

МОИ



КНИГА-ПОБЕДИТЕЛЬ
конкурса рукописей
учебной, научно-технической
и справочной литературы по энергетике,
посвященного 90-летию МЭИ
и 100-летию плана ГОЭЛРО

Книга издана
при поддержке
ООО «Газпром энергохолдинг»



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МЭИ»

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕПЛОФИЗИКА

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Учебник

по курсу «Экспериментальное исследование
теплофизических свойств веществ»
для студентов, обучающихся по направлению
14.03.01 «Ядерная энергетика и теплофизика»

Москва
Издательство МЭИ
2021

УДК 536
ББК 22.36
Э 413

*Утверждено учебным управлением НИУ «МЭИ»
в качестве учебного издания*

Подготовлено на кафедре инженерной теплофизики

Рецензенты: д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник (ОИВТ) РАН
Н.Г. Разуванов;
д-р техн. наук, проф. каф. теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича НИУ «МЭИ» А.А. Сухих

Авторы: В.В. Буринский, В.П. Железный, Я.И. Листратов,
Ю.В. Семенюк, Е.Е. Устюжанин

Э 413 Экспериментальная теплофизика. Методы исследования теплофизических свойств веществ: учебник / В.В. Буринский, В.П. Железный, Я.И. Листратов и др. – М.: Издательство МЭИ, 2021. – 440 с.

ISBN 978-5-7046-2432-5

Рассматриваются вопросы, охватывающие практически весь спектр экспериментальных методов исследования теплофизических свойств веществ и смесей, а также практических способов и средств их реализации.

Излагаются особенности исследований веществ в различных агрегатных состояниях (твердое, жидкое, газообразное) и в широких диапазонах параметров состояния – от сверхнизких до высоких давлений и от криогенных до высоких температур.

Для студентов Института тепловой и атомной энергетики НИУ «МЭИ», обучающихся по направлению 14.03.01 «Ядерная энергетика и теплофизика».

УДК 536
ББК 22.36

ISBN 978-5-7046-2432-5

© Национальный исследовательский
университет «МЭИ», 2021

Содержание

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 11 |
| 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДАХ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ | 15 |
| 1.1. Функции эксперимента..... | 16 |
| 1.2. Общие черты методов проведения экспериментальных исследований..... | 16 |
| 1.3. Определения и термины экспериментальной теплофизики..... | 18 |
| 1.4. Оценка неопределенностей измерений..... | 20 |
| 1.5. Этапы экспериментального исследования теплофизических свойств веществ | 22 |
| 1.6. Структурная схема экспериментальной установки..... | 24 |
| 1.7. Проведение экспериментальных исследований теплофизических свойств веществ | 26 |
| Контрольные вопросы и задания..... | 29 |
| 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ | 15 |
| 2.1. Термодинамические свойства веществ | 30 |
| 2.2. Калорические свойства веществ | 31 |
| 2.3. Транспортные свойства веществ | 33 |
| 2.4. Поверхностные свойства веществ | 34 |
| 2.5. Электрофизические свойства веществ | 35 |
| Контрольные вопросы и задания..... | 35 |
| 3. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ..... | 36 |
| 3.1. Исследование давления насыщенных паров при сублимации..... | 53 |
| 3.1.1. Метод испарения с открытой поверхности (метод Ленгмюра) | 55 |
| 3.1.2. Эффузионный метод (метод Кнудсена)..... | 59 |
| Контрольные вопросы и задания | 63 |
| 3.2. Методы определения температуры плавления..... | 64 |
| 3.2.1. Определение температуры плавления при атмосферном давлении..... | 65 |
| 3.2.2. Методы определения P–T зависимости при плавлении в широких диапазонах параметров состояния..... | 72 |
| Контрольные вопросы и задания..... | 75 |

| | |
|--|------------|
| 3.3. Методы исследования температуры кипения и давления насыщения чистых веществ | 76 |
| 3.3.1. Статические методы исследования температуры кипения и давления насыщенного пара чистых веществ | 76 |
| 3.3.2. Динамические методы исследования температуры кипения и давления насыщенного пара чистых веществ | 84 |
| 3.4. Методы исследования фазовых равновесий в растворах | 91 |
| 3.4.1. Аналитические методы исследования фазовых равновесий | |
| 3.4.2. Синтетические методы исследования фазовых равновесий | |
| 3.4.3. Важные замечания к методам исследования фазовых равновесий растворов | 118 |
| Контрольные вопросы и задания | 121 |
| 4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ | 123 |
| 4.1. Методы исследования плотности жидкости при нормальных условиях | 124 |
| 4.1.1. Измерение плотности жидкости методом гидростатического взвешивания | 124 |
| 4.1.2. Измерение плотности жидкости методом пикнометра | 129 |
| 4.1.3. Измерение плотности жидкости методом ареометра | 133 |
| 4.2. Методы исследования плотности твердых тел при нормальных условиях | 136 |
| 4.2.1. Метод гидростатического взвешивания для определения плотности твердых тел | 137 |
| 4.2.2. Метод пикнометра для определения плотности твердых тел | 138 |
| 4.2.3. Метод ареометра для определения плотности твердых тел | 140 |
| 4.2.4. Метод Лермантова для определения плотности пористых материалов | 141 |
| 4.3. Методы определения плотности веществ в широкой области параметров состояния | 143 |
| 4.3.1. Классификация методов изучения $P-V-T$ зависимости ... | 146 |
| 4.3.2. Метод пьезометра переменного объема | 147 |
| 4.3.3. Метод пьезометра постоянного объема | 152 |
| 4.3.4. Метод последовательного расширения (метод Барнетта) | 155 |
| 4.3.5. Методы исследования критических явлений | 159 |
| Контрольные вопросы и задания | 172 |

| | |
|---|-----|
| 5. КАЛОРИМЕТРИЯ..... | 175 |
| 5.1. Основные понятия калориметрии. | |
| Теория и методы калориметрии | 175 |
| 5.1.1. Типы калориметров..... | 176 |
| 5.1.2. Основные элементы калориметров..... | 177 |
| 5.1.3. Тепловое значение калориметра | 179 |
| 5.1.4. Основное уравнение калориметрической системы | 181 |
| 5.1.5. Характеристики калориметрического исследования | 182 |
| 5.1.6. Примеры калориметрических устройств..... | 190 |
| 5.2. Методы исследования теплоемкости веществ..... | 207 |
| 5.2.1. Прямые методы измерения изобарной теплоемкости веществ..... | 208 |
| 5.2.2. Методы исследования изохорной теплоемкости веществ | 224 |
| 5.3. Исследование процессов дросселирования веществ..... | 230 |
| 5.3.1. Экспериментальное исследование изотермического дросселирования..... | 231 |
| 5.3.2. Экспериментальное исследование адиабатного дросселирования..... | 233 |
| 5.4. Экспериментальное исследование теплот фазовых переходов.. | 235 |
| 5.4.1. Экспериментальные методы определения теплоты плавления | 236 |
| 5.4.2. Экспериментальные методы определения теплоты парообразования..... | 240 |
| Контрольные вопросы и задания..... | 246 |
| 6. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ | 249 |
| 6.1. Основные понятия и определения | 249 |
| 6.2. Выбор экспериментального метода исследования поверхностного натяжения жидкостей | 252 |
| 6.3. Метод максимального давления в пузыре | 254 |
| 6.4. Метод взвешивания капель | 257 |
| 6.5. Метод отрыва кольца | 259 |
| 6.6. Метод висящей капли и метод лежащей капли | 261 |
| 6.7. Метод капиллярного поднятия | 262 |
| 6.8. Динамические методы измерения поверхностного натяжения жидкостей | 267 |
| 6.8.1. Метод колеблющейся струи | 268 |
| 6.8.2. Метод капиллярных волн | 269 |
| 6.9. Методы исследования краевых углов смачивания..... | 269 |
| Контрольные вопросы и задания..... | 271 |

| | |
|--|-----|
| 7. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЯЗКОСТИ ВЕЩЕСТВ | 273 |
| 7.1. Общие характеристики методов измерения вязкости веществ.. | 273 |
| 7.2. Метод капилляра для измерения вязкости веществ..... | 277 |
| 7.2.1. Теоретические основы метода капилляра для измерения вязкости веществ..... | 277 |
| 7.2.2. Поправки к показаниям капиллярных вискозиметров..... | 281 |
| 7.3. Типы вискозиметров..... | 290 |
| 7.3.1. Вискозиметр Ренкина..... | 290 |
| 7.3.2. Вискозиметр Оствальда | 292 |
| 7.3.3. Вискозиметр с висячим уровнем..... | 294 |
| 7.3.4. Вискозиметр Тимрота | 295 |
| 7.3.5. Вискозиметр Голубева | 296 |
| 7.3.6. Реактивный метод..... | 298 |
| 7.3.7. Метод истечения через пористую среду | 300 |
| 7.3.8. Метод падающего груза..... | 301 |
| 7.3.9. Метод катящегося шарика | 303 |
| 7.3.10. Ротационные методы измерения вязкости | 304 |
| 7.3.11. Метод вращения цилиндров | 305 |
| 7.3.12. Нестационарные методы исследования вязкости жидкостей и газов..... | 306 |
| Контрольные вопросы | 310 |
| 8. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВЕЩЕСТВ | 312 |
| 8.1. Закон Фурье. Дифференциальное уравнение теплопроводности | 312 |
| 8.2. Способы определения количества теплоты, подведенной к измерительной ячейке | 321 |
| 8.2.1. Метод непосредственного определения мощности..... | 321 |
| 8.2.2. Калориметрический метод определения подведенной мощности | 322 |
| 8.3. Стационарные методы исследования теплопроводности..... | 323 |
| 8.3.1. Метод продольного теплового потока..... | 324 |
| 8.3.2. Метод плоского горизонтального слоя | 326 |
| 8.3.3. Метод коаксиальных цилиндров..... | 329 |

| | |
|--|-----|
| 8.3.4. Метод нагретой проволоки (нити) | 331 |
| 8.3.5. Метод сферического слоя | 336 |
| 8.3.6. Термоэлектрический метод | 337 |
| 8.4. Введение поправок и учет погрешностей при измерении теплопроводности стационарными методами | 341 |
| 8.4.1. Исключение утечек теплоты в радиальном направлении в методе плоского слоя | 342 |
| 8.4.2. Учет лучистого теплообмена | 346 |
| 8.4.3. Учет конвективной составляющей теплообмена | 347 |
| 8.4.4. Учет эксцентриситета рабочих поверхностей измерительной ячейки | 349 |
| 8.4.5. Учет температурного скачка на внутренних поверхностях измерительной ячейки | 349 |
| 8.4.6. Влияние термодиффузии на теплопроводность газовых смесей | 353 |
| 8.4.7. Учет влияния контактного сопротивления в методе плоского слоя | 355 |
| 8.5. Нестационарные методы исследования теплопроводности | 356 |
| 8.5.1. Нестационарный метод нагретой нити | 357 |
| 8.5.2. Методы регулярного теплового режима | 360 |
| 8.6. Метод ударных волн для исследования теплофизических свойств веществ при высоких температурах и давлениях | 371 |
| Контрольные вопросы и задания | 377 |
| 9. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ | 378 |
| 9.1. Основные понятия и определения | 378 |
| 9.2. Законы Фика | 382 |
| 9.3. Методы экспериментального исследования взаимной диффузии | 385 |
| 9.3.1. Нестационарные методы исследования взаимной диффузии | 386 |
| 9.3.2. Квазистационарные методы исследования взаимной диффузии | 387 |
| 9.3.3. Стационарные (проточные) методы исследования взаимной диффузии | 391 |
| 9.4. Методы определения коэффициентов молекулярной диффузии в системе жидкость–жидкость | 392 |

| | |
|---|-----|
| 9.4.1. Метод пористой диафрагмы..... | 393 |
| 9.4.2. Кондуктометрический метод..... | 394 |
| 9.4.3. Оптические (интерференционные) методы | 396 |
| 9.5. Самодиффузия. Методы определения | |
| коэффициентов самодиффузии..... | 403 |
| 9.5.1. Метод меченых атомов | 404 |
| 9.5.2. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) | 405 |
| Контрольные вопросы и задания..... | 412 |
| 10. ОСНОВЫ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ | |
| ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ | 414 |
| 10.1. Методы регулярного теплового режима первого рода | |
| для комплексного исследования теплофизических свойств | |
| веществ (метод двух α и двух Bi)..... | 415 |
| 10.2. Методы непрерывного нагревания образца с переменной | |
| скоростью | 416 |
| Контрольные вопросы и задания | 417 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 419 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ | |
| ТЕРМОДИНАМИКИ..... | 424 |

ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс в современном технократическом обществе характеризуется качественным скачком в познании природы и в использовании ее законов. Этот скачок неразрывно связан с превращением науки в непосредственную силу общества. В настоящее время природа оказалась не в состоянии удовлетворить новые потребности развивающегося производства. Новые задачи, которые поставлены перед человечеством, ориентированы не только на более эффективные использования сырья, материалов и энергетических ресурсов, но и на замену озоноразрушающих веществ, сокращение эмиссии парниковых газов, сокращение углеродоемкости выпускаемой продукции и т. п. Существенно расширяются диапазоны параметров состояния, в которых используются технически важные вещества и материалы. В последнее время в науке и технике находят применение все возрастающее количество различных веществ и многокомпонентных материалов, свойства которых отличаются исключительным разнообразием. Все это привело к заметному увеличению объема как теоретических, так и экспериментальных исследований теплофизических свойств веществ (ТФСВ) в широких диапазонах параметров их применения.

Следует заметить, что ранее технический процесс опирался исключительно на использование материалов, относящихся к природным ресурсам; в настоящее время в промышленности требуются материалы, которые обладают специфическим сочетанием различных свойств; например, востребованы материалы, обладающие одновременно большой прочностью и малой плотностью. Материалы, которые обладают комбинацией подобных свойств, не встречаются в естественных условиях, поэтому каждый год промышленностью синтезируется и производится огромное количество новых рабочих тел, теплоносителей, масел, нефтепродуктов, растворителей, газовых конденсатов, сплавов, ракетных топлив, композиционных материалов и т. п. Появляются новые классы веществ, например, наноматериалы, нанофлюиды и ионные жидкости.

На настоящем этапе развития производительных сил возникла необходимость: а) качественно совершенствовать технологические процессы, в том числе повышать эффективность различ-

ного энергетического оборудования, б) снижения антропогенного влияния на окружающую среду. Успешное решение указанных задачи в значительной мере зависят от качества данных о теплофизических свойствах рабочих тел, теплоносителей и т.п.

Во многих крупных научно-исследовательских организациях, связанных с техникой, ведется опытное изучение ТФСВ. В этих организациях накоплен большой опыт изучения ТФСВ, но он остается недостаточно обобщенным к настоящему времени. К настоящему моменту многие имеющиеся опытные данные о ТФСВ не прошли этап, который связан, во-первых, с независимой оценкой неопределенности этих результатов. Во-вторых, в литературе недостаточно освещены методические проблемы, связанные с проведением указанных экспериментальных исследований ТФСВ.

Большая часть информации о методах исследования ТФСВ содержится в немногочисленных монографиях, посвященных изучению фазовых равновесий [41], плотности [60], [25], calorических свойств [36], [39], [57], поверхностного натяжения [1], [2], вязкости [14], [15], теплопроводности [16], [59], диффузии [34], [35], [54] и параметров критической точки [4]. Эти очень ценные источники информации ориентированы в большей мере на подготовленных специалистов, чем на студентов и аспирантов; именно поэтому авторы сочли возможным предложить настоящий учебник вниманию читателей.

Материал учебника сформировался в результате многолетнего опыта авторов, которые вели курс «Экспериментальные исследования теплофизических свойств веществ» в Национальном Исследовательском Университете «МЭИ» для студентов направления 14.03.01 «Ядерная энергетика и теплофизика» и профилю «Теплофизика», а также курс «Экспериментальная теплофизика» в Одесской национальной академии пищевых технологий для студентов специальности 144 «Теплоэнергетика» в области знаний 14 «Электрическая инженерия».

Настоящий учебник нацелен также на подготовку студентов и аспирантов, обучающихся в вузах Украины по новой специальности «Прикладная физика и наноматериалы», и студентов, обучающихся в вузах России по направлению подготовки 210600 «Нанотехнология» и специальности 210602 «Наноматериалы».

В учебнике нашел отражение накопленный опыт, связанный с исследованием ТФСВ; эти исследования выполнены, во-первых, авторами и их коллегами: а) на кафедре инженерной теплофизики НИУ «МЭИ» и б) кафедре теплофизики и прикладной экологии Одесской национальной академии пищевых технологий. Во-вторых, в учебнике учтен соответствующий опыт других отечественных и зарубежных научных коллективов.

Дисциплина «Экспериментальные методы исследования теплофизических свойств веществ» ориентирована на методы изучения ТФСВ в различных агрегатных состояниях. В учебнике рассматриваются теоретические основы, которые используются при формировании указанных методов, а также излагаются методические аспекты проведения экспериментов, которые связаны с изучением фазовых равновесий и ряда свойств, включая плотность, вязкость, поверхностное натяжения и теплопроводность. Учебник способствует подготовке студентов к научной деятельности экспериментального характера; он прививает навыки самостоятельного решения конкретных задач, которые связаны с изучением ТФСВ в рамках таких форм, как курсовое проектирование, научно-исследовательская работа и выпускная квалификационная работа. Предлагаемый учебник может быть полезен как для магистров смежных специальностей, так и аспирантов, характер научной работы которых связан с теплофизическим экспериментом.

Изучение материала, изложенного в учебнике, предполагает знакомство читателя с такими курсами, как: физика, техническая термодинамика, тепломассообмен, теплотехнические приборы и измерения, метрология и др.; поэтому в учебнике отсутствует описание некоторых законов и понятий, которые применяются при разработке экспериментальных методов изучения ТФСВ. Вместе с тем читатель найдет в учебнике некоторые фрагменты указанных выше дисциплин, однако они изложены только в объеме, необходимом для пояснения рассматриваемых экспериментальных методов изучения ТФСВ.

Содержание учебника базируется на обширном материале, который представлен в оригинальных источниках, и на богатом опыте ряда известных ученых, внесших весомый вклад в создание и укрепление теплофизической школы; среди них: академик Кириллин В.А., академик Шейндлин М.Е., академик Скрипов В.П., чл.-корр. Шпиль-

райн Э.Э., чл.-корр. Григорьев Б.А., проф. Тимрот Д.Л., проф. Анисимов М.А., проф. Шиманский Ю.И., проф. Голубев И.Ф., проф. Варгафтик Н.Б., проф. Геллер В.З. и проф. Ривкин С.Л.

Библиография учебника содержит наименования более 80 публикаций, в которых подробно освещены темы, рассматриваемые в учебнике. В списке представлены книги, учебники, оригинальные статьи и методические пособия; последние ориентированы на лекционную форму обучения, а также на лабораторные работы в рамках указанных учебных курсов.

По-видимому, было бы целесообразно дополнить учебник приложением, которое содержит подробное описание оригинальных экспериментальных установок, связанных с исследованием ТФСВ, однако объем учебника не позволяет поместить такого рода информацию.

Авторы заранее благодарят читателей за критику настоящего учебника и постараются учесть замечания в своей дальнейшей работе.

1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДАХ ИЗУЧЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Дисциплина «*Экспериментальные исследования теплофизических свойств веществ*» посвящена изучению методических основ измерения теплофизических свойств веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. В данном курсе рассматривается связь между теоретическими основами поведения веществ и растворов при различных термодинамических параметрах и существующими методами экспериментального определения их теплофизических свойств.

Данная дисциплина относится к направлению подготовки студентов по специальности 14.03.01 «Ядерная энергетика и теплофизика» и профилю «Теплофизика». В рамках данного курса студенты изучают методические основы экспериментальных исследований таких теплофизических свойств веществ (ТФСВ), как давление насыщенных паров, удельный объем – v , энтальпия – h , теплоемкость в изобарном процессе – C_p и изохорном процессе – C_v , теплоты фазовых переходов; теплопроводность – λ , вязкость – η и другие свойства. Экспериментальные исследования, связанные с измерением указанных свойств, относятся к одному из направлений экспериментальной физики.

Слово «*эксперимент*» происходит от латинского «*experimentum*». Под этим понятием подразумевается целенаправленное воздействие экспериментатора на изучаемый объект, в результате которого от объекта получается информация в виде отдельных сигналов, характеризующих изучаемое свойство объекта. То есть, под экспериментом понимают изучение природных явлений путем научного опыта при точно учитываемых условиях, которые дают возможность следить за ходом исследуемого процесса и повторять его каждый раз при воспроизводстве тех же условий.

Сигнал, получаемый в результате воздействия на объект, является характеристикой информативности. Всё, кроме воздействия на объект и получаемого от него сигнала, называется *фоном*, шумом или помехами. Снижение уровня шума вызывает уве-

личение относительной информативности эксперимента. Задача экспериментатора состоит в том, чтобы понизить величину шумовых эффектов и повысить тем самым уровень информативности ответных сигналов.

1.1. Функции эксперимента

Существует несколько функций эксперимента [23], среди них:

1. Обеспечение исследователей, которые занимаются теоретическим изучением (Т) свойства вещества, первичной информацией (Э_I) об изучаемом свойстве вещества или объекта

$$\text{Э}_I \rightarrow \text{T}. \quad (1.1)$$

2. Теоретическая обработка (Т) результатов исследования.

Теория позволяет уложить полученные экспериментальные данные в рамки уже существующих представлений или существенно изменить эти представления. Возможно также появление новой теории.

3. Появление новой теории приводит к формированию научного запроса на проведение более точных экспериментальных исследований (Э_{II})

$$\text{Э}_I \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{Э}_{II}. \quad (1.2)$$

Помимо получения информации, необходимой для развития теории, еще одной функцией экспериментального исследования является обеспечение справочной информацией, связанной с ТФСВ; эти справочные данные ориентированы на проектные организации и промышленность.

1.2. Общие черты методов проведения экспериментальных исследований

Эксперименты, проводимые различными учеными, существенно отличаются по своим целям, задачам, используемым приборам, объектам исследования и т.д., однако в этих экспериментальных исследованиях имеются *общие черты* [63]:

- желание исключить влияние внешних переменных;

- стремление повысить точность измерительных приборов и снизить неопределенность (погрешность) полученных данных;
- каждый исследователь стремится уменьшить число переменных в эксперименте;
- для проведения любого эксперимента необходимо выбрать метод проведения эксперимента;
- обнаружение неполадок и проверка приемлемости получаемых результатов;
- в процессе любого эксперимента необходимо анализировать полученные результаты и давать их интерпретацию; без этого этапа весь процесс экспериментального исследования не имеет смысла.

Нередко инженер выполняет дорогостоящий, но плохо организованный эксперимент вследствие того, что допускает принципиальную ошибку; последняя связана, во-первых, с тем, что во время эксперимента инженер не анализирует свои действия и не сверяет их с теми действиями, которые включены в выбранный метод проведения данного эксперимента. Во-вторых, инженер не анализирует результаты, которые дает каждый этап эксперимента.

Немногие инженеры задают себе важные вопросы, например: а) почему именно данный прибор установлен в том или ином месте экспериментальной установки? б) почему вместо него не используется какой-либо другой прибор?

Рассмотрим простой вариант: железо-константановая термопара установлена на трубе, в которой протекают какие-либо процессы в веществе при температурах 500–700 °С. Данная термопара выбрана для измерения температуры указанного вещества. В данном случае специалист не ставит вопрос: «Почему здесь установлена термопара?», так как ему известен соответствующий ответ: «Для того, чтобы измерить температуру вещества».

Профессионала должны интересовать следующие вопросы:

- может ли коррозия трубы влиять на показания железо-константановой термопары и на погрешность измерения температуры?
- правильно ли выбрано место заделки термопары?
- какова необходимая погрешность измерения температуры и можно ли уменьшить погрешность температуры, которую определяют с помощью упомянутой термопары?

- правильно ли подобран вторичный прибор, подключенный в цепь железо-константановой термопары?

Известен подход, когда инженер, во-первых, случайным образом выбирает приборы и не обращает внимания на их класс точности; во-вторых, он не учитывает скорость изменения во времени исследуемого свойства, в-третьих, инженер произвольно составляет метод эксперимента по определению заданного свойства и игнорирует возможность появления систематических погрешностей. При таком подходе экспериментальные данные, полученные в исследовании, неизбежно содержат большую погрешность.

Полученные в результате исследования экспериментальные данные могут представляться в словесной форме (это самый неэффективный способ представления результатов), а также в виде таблиц, графиков, фотографий, уравнений и т.п.

1.3. Определения и термины экспериментальной теплофизики

Для проведения эксперимента необходимы:

- измерительные приборы;
- испытательная аппаратура;
- образец для эксперимента.

Испытательная аппаратура (instruments) – это все то, что необходимо для проведения эксперимента, включая измерительные приборы и объект исследования.

Измерительные приборы (test apparatus) – воспринимают, считывают, вычисляют, измеряют, наблюдают, а затем записывают, хранят, корректируют и показывают все измеряемые параметры.

Образец для испытаний (исследований) (test piece) – представляет собой объект, подвергаемый испытаниям, который при необходимости можно заменить другим. В рамках проводимого исследования образец может находиться в жидком, газообразном или твердом состоянии, или в состоянии межфазного равновесия.

План эксперимента – это общий термин, который определяет набор инструкций по проведению эксперимента, где указывается последовательность работы, характер и величины изменения переменных, даются указания о проведении повторных экспериментов.

Методика проведения эксперимента – это порядок, в котором исследователь производит необходимые действия с помощью испытательной аппаратуры (иногда термин «методика проведения эксперимента» используют как синоним термина «экспериментальный метод»).

Репликация означает повторение эксперимента, то есть возвращение его к первоначальным условиям.

Переменная – любая физическая величина, варьируемая в эксперименте. Переменная величина бывает *независимой*, если ее изменение независимо от других величин, и *зависимой*, если она изменяется при изменении одной из независимых переменных (например, удельный объем вещества зависит от давления и температуры в P – V – T эксперименте). Если некоторая переменная изменяется случайным образом и ее нельзя контролировать, то она называется *внешней переменной* (колебания частоты тока, атмосферное давление и т.д.).

Измерение независимых, зависимых, а часто и внешних переменных осуществляется с помощью приборов.

В контролируемом эксперименте влияние внешних переменных должно быть исключено. Исключение этих переменных при выполнении контролируемого эксперимента является одним из основных принципов научного экспериментального исследования.

«Наилучшее» значение всегда можно сделать еще лучшим, применяя дорогие измерительные приборы, производя многократные измерения или привлекая более квалифицированный персонал. Но надо не забывать о чувстве меры и цели проводимых измерений.

В результате серии испытаний получают *экспериментальный отсчет (точку)*. При этом имеется в виду некоторая фактическая точка на реальном или мнимом графике, изображающем результаты эксперимента.

Термин *данные* относится ко всем символическим продуктам проведенного эксперимента. Данные бывают *необработанные* – это информация, записанная в символическом виде, полученная непосредственно с измерительных приборов. *Обработанные данные* – это та же информация после выполнения над ней некоторых математических операций.

Полученные данные обладают *погрешностью*, которая может выражаться числом (*абсолютная погрешность* – $0,5^{\circ}\text{C}$,

12 об/мин) или в процентах (*относительная погрешность*). Кроме того, погрешности в измерениях бывают *систематические* и *случайные*.

Систематическая погрешность представляют собой фиксированную величину отклонений отсчета относительно известного или калиброванного значения. Таким образом, систематическая ошибка имеет постоянную величину и может быть учтена.

Случайная погрешность варьируется при повторных измерениях. С помощью статистических методов можно определить средние значения измеряемой величины и случайной погрешности.

Неопределенность (неточность значения) представляет собой оценку ошибки результата измерения. Под неопределенностью подразумевается «ошибка, какой она будет, если бы ее удалось измерить путем калибровки».

1.4. Оценка неопределенностей измерений

Оценка неопределенностей данных, полученных в эксперименте, должна выполняться в соответствии с методом, изложенным в [43], [17].

В нормативных документах [43], [17] рекомендуют использовать следующую терминологию:

- *неопределенность измерений* – параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине;
- *стандартная неопределенность* – неопределенность результата измерений, выраженная в виде стандартного отклонения;
- *оценивание неопределенности по типу A* (U_A) – метод оценивания неопределенности путем статистического анализа ряда наблюдений; в этом случае результат определяют как среднее арифметическое (\bar{x}), и стандартную неопределенность измерений входной величины (x) вычисляют по формуле

$$U_{A,x} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} ; \quad (1.3)$$

- *оценивание неопределенности по типу Б (U_B)* – метод оценивания неопределенности, отличный от статистического анализа ряда наблюдения (например, на основе данных поверки, калибровки, сведений изготовителя о приборе и т. п.). Неопределенности этих данных обычно представляют в виде границ отклонения значения величины от ее оценки (Θ). Наиболее распространенный способ формализации неполного знания о значении величины (x) заключается в постулировании равномерного закона распределения возможных значений этой величины. При этом стандартную неопределенность, вычисляемую по типу Б для симметричных границ, определяют по формуле

$$U_{B,x} = \frac{\Theta_x}{\sqrt{3}}; \quad (1.4)$$

- *суммарная стандартная неопределенность (U_C)* – стандартная неопределенность результата измерений, полученного через значения других величин, равная положительному квадратному корню суммы членов, причем члены являются дисперсиями или ковариациями этих других величин, взвешенными в соответствии с тем, как результат измерений изменяется при изменении этих величин; в случае некоррелированных оценок суммарную стандартную неопределенность (U_C) вычисляют по формуле

$$U_C = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 U^2(x_i)}; \quad (1.5)$$

- *расширенная неопределенность (U)* – величина, определяющая интервал вокруг результата измерений, в пределах которого, как можно ожидать, находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могли бы быть приписаны измеряемой величине.

$$U = k \cdot U_C, \quad (1.6)$$

где k – коэффициент охвата, в общем случае выбирают в соответствии с формулой

$$k = t_p \cdot v_{eff}, \quad (1.7)$$

где $t_p \cdot v_{eff}$ – квантиль распределения Стьюдента с эффективным числом степеней свободы v_{eff} и доверительной вероятностью $p = 0,95$. Значения коэффициента $t_p \cdot v_{eff}$ приведены в [43].

Эффективное число степеней свободы определяют по формуле

$$v_{eff} = \frac{U_C^4}{\sum_{i=1}^m \frac{U^4(x_i)}{v_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^4}, \quad (1.8)$$

где U_C – суммарная стандартная неопределенность; $U(x_i)$ – соответствующая неопределенность от i -ой входной величины (x_i); v_i – число степеней свободы при определении i -й входной величины.

1.5. Этапы экспериментального исследования теплофизических свойств веществ

Экспериментальное исследование может быть разделено на ряд этапов, выполнение которых должно согласовываться между собой и подчиняться общей цели. Рассмотрим эти *этапы* [23], [63], [7].

1. *Формулирование задачи исследования.* На этом этапе необходимо определить, что необходимо измерить, в каких интервалах параметров состояния, каким методом, с какой неопределенностью и т. д.

2. *Разработка планов эксперимента* позволяет избежать искажения результатов исследований, вызванных неконтролируемыми факторами и построить стратегию исследования, основанную на последовательности четких логически осмысленных операций.

3. *Техническая подготовка к эксперименту* заключается в создании испытательной аппаратуры и подборе измерительных приборов. Испытательная аппаратура должна обеспечивать осуществление требуемых режимов исследования в назначенных диапазонах параметров, с такой степенью воспроизведения дан-

ных, которая не вносила бы дополнительных погрешностей в измерения. На этапе технической подготовки к проведению эксперимента производятся также отладка и градуировка измерительных систем.

4. *Проведение эксперимента* заключается в строгом соблюдении *метода проведения исследований*, создании условий для установления термодинамического равновесия образца в измерительной ячейке или поддержки стационарных (или нестационарных) процессов изменения параметров. В случае нестационарных методов обеспечивается одновременная регистрация показаний приборов.

5. *Обработка и анализ результатов измерений* заключается в переводе измеренных приборами сигналов или показаний в размерные величины. На этом этапе также проводится вычисление оценок математического ожидания измеряемых величин и рассчитываются оценки дисперсии измеряемой величины (анализ неопределенностей).

6. *Оценка качества полученных результатов* является завершающим этапом исследования теплофизических свойств. Этап предусматривает сравнение полученных данных с данными других авторов, с существующими теоретическими моделями или закономерностями и т.д.

Представляют интерес слова Хилберта Шенка [63]:

«Экспериментальная работа, как ни один другой вид деятельности, требует от исследователя огромного искусства и изобретательности, хотя в современном мире есть и другие виды научной и технической деятельности, которые могут давать большое моральное удовлетворение...

Сложность экспериментальной работы состоит в том, что ни один инженер не в состоянии определить, какой план эксперимента является наилучшим. В то время, как математические или теоретические выводы («открытия») обычно являются либо верными, либо ошибочными, эксперимент можно квалифицировать только как лучший или худший и то лишь путем сравнения с некоторыми другими экспериментами. Можно найти немного инженерных профессий, представители которых испытывали бы чувства, сравнимые с чувством удовлетворения экспериментатора, когда созданная им установка дает результаты, которые имеют необходимую точность и согласуются с положениями теории...»

1.6. Структурная схема экспериментальной установки

Применяемые для исследования теплофизических свойств веществ экспериментальные установки имеют различные схемы и конструкции. Однако все установки имеют много общих черт, что позволяет представить их общую структурную схему, изображенную на рис. 1.1.

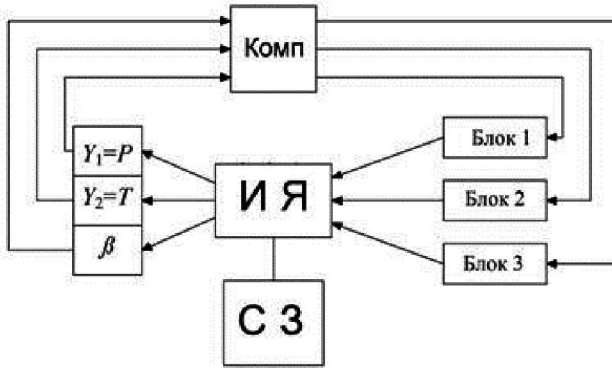


Рис. 1.1. Структурная схема экспериментальной установки

Типичная структура экспериментальной установки, предназначенной для исследования ТФСВ, состоит из нескольких компонентов (рис. 1.1), среди них:

- 1) *измерительная ячейка (ИЯ)*, представляющая собой некоторый объем, в котором содержится исследуемое вещество;
- 2) средства измерения, с помощью которых определяются первичные параметры, $\beta = (\beta_1, \beta_2 \dots)$, необходимые для определения искомого свойства, параметры отнесения ($Y_1 = P, Y_2 = T$) для искомого свойства;
- 3) блоки (1, 2 и 3) представляют собой вспомогательные системы, которые регулируют условия для вещества в ИЯ, в том числе, например, поддерживают постоянной температуру ячейки;
- 4) компьютер (Комп);
- 5) система заполнения (СЗ).

Любая экспериментальная установка, предназначенная для исследования теплофизических свойств веществ, состоит из измерительной ячейки и нескольких систем.

ИЯ – это основной элемент экспериментальной (теплофизической) установки, в котором содержится исследуемое вещество (протекает исследуемый процесс) и в котором это вещество (или процесс) подвергается целенаправленному воздействию. ИЯ является индивидуальным элементом экспериментальной установки. Её индивидуальность определяется:

- объектом исследования, то есть химической природой вещества, его агрегатным состоянием;
- свойством объекта исследования, которое изучается в эксперименте;
- методом исследования свойства, изучаемого в эксперименте.

Экспериментальный метод – это практическая реализация в экспериментальной установке (измерительной ячейки) определенных физических и термодинамических моделей, а также моделей теплообмена.

Вторая группа компонентов экспериментальной установки – это универсальные (часто унифицированные) элементы экспериментальных стендов, которые имеются во многих установках. Эти элементы получили название *систем*.

Система – это совокупность элементов экспериментальной установки, которые обеспечивают нормальное функционирование измерительной ячейки:

- при её подготовке к эксперименту;
- в ходе проведения эксперимента;
- при обработке полученных экспериментальных данных.

Например, системы, предназначенные для подготовки установки к проведению исследований:

- система подготовки исследуемого вещества; её функции – определение состава вещества или раствора, очистка образца;
- обеспечение определенного фазового состояния образца.

Многие экспериментальные установки имеют систему заправки исследуемым образцом. Они обеспечивают заправку определенного количества вещества и сохранение его в измерительной ячейке.

Более универсальными являются системы, поддерживающие в измерительной ячейке определенные термодинамические условия:

- система создания и поддержания температуры, изменения температуры по определенному закону;

- система создания и поддержания давления;
- специальные системы, характерные для определенных установок (постоянство расхода при измерении теплоёмкости или вязкости, измерение времени истечения вещества через капилляр при исследовании вязкости и т.п.).

Задача этой группы систем состоит в поддержании параметров состояния неизменными.

Не менее важное значение имеют системы измерения, сбора и обработки данных, то есть информационно-измерительные системы (ИИС).

Функции информационно-измерительных систем:

- количественная регистрация данных об ответной реакции объекта на осуществлённое воздействие;
- запись полученных данных;
- аналитическая и статистическая обработка экспериментальных данных.

1.7. Проведение экспериментальных исследований теплофизических свойств веществ

Материал, представленный в настоящем учебнике, знакомит читателя:

- с наиболее известными методами экспериментального определения ТФСВ;
- со схемами экспериментальных установок, которые предназначены для реализации широко применяемых методов измерения ТФСВ;
- с источниками методических погрешностей, которые могут возникать при проведении эксперимента и способами их устранения.

В экспериментальном исследовании ТФСВ определяющую роль имеет фигура исследователя (экспериментатора), который:

- выбирает метод исследования некоторого свойства Y ; этот метод адаптирован к данному объекту исследования и параметрам состояния вещества;
- проектирует и создает экспериментальную установку (ЭУ), предназначенную для реализации указанного метода изучения свойства (рис. 1.1);

- выполняет ряд действий в строгом соответствии с выбранным методом изучения свойства Y ;
- получает численные данные об изучаемом свойстве;
- выполняет аналитическую обработку полученных данных и оценивает неопределенность полученных данных;
- анализирует полученную информацию и формирует новые выводы.

С учетом изложенного, в традиционном простейшем эксперименте в непосредственном взаимодействии находятся (рис. 1.2), во-первых, исследователь (И), который осуществляет изучение свойства, Y , объекта исследования; во-вторых, образец исследуемого вещества (раствора), который находится при определенных термодинамических параметрах в измерительной ячейке (ИЯ), входящей в структуру экспериментальной установки (ЭУ); в-третьих, измерительная система (ИС).

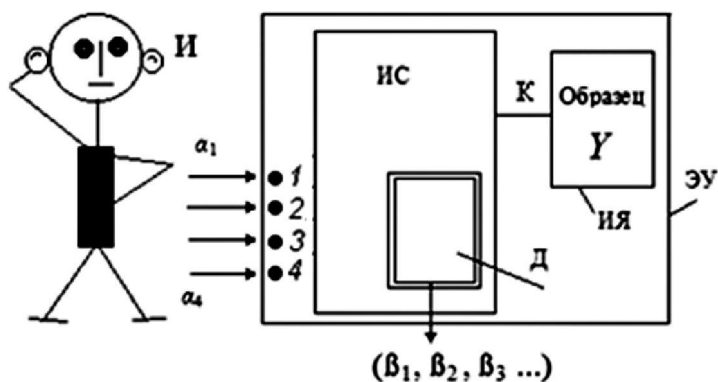


Рис. 1.2. Схема, поясняющая метод экспериментального исследования ТФСВ:

ЭУ – экспериментальная установка; Д – дисплей; ИЯ – измерительная ячейка, содержащая вещество; ИС – измерительная система; К – зона контакта измерительной ячейки и ИС, α – действия исследователя; β – первичные сигналы от установленных датчиков (приборов); 1–4 – тумблеры, вентили, переключатели; И – исследователь (экспериментатор)

В простейшем эксперименте ИС представляет собой датчик измерительного прибора и дисплей компьютера (Д) (устройство для снятия первичной необработанной информации, шкала

со стрелкой и т.п.). В проводимом эксперименте измерительная система и образец обычно имеют зону контакта (К). Таким образом, в зоне контакта происходит термодинамическое взаимодействие исследуемого образца и датчиков. В процессе эксперимента ИС позволяет исследователю фиксировать первичный сигнал, получаемый от датчика (β).

Измерительная система может иметь несколько датчиков, каждый из которых генерирует первичный сигнал β_i . На определенном этапе эксперимента с помощью дисплея экспериментатор считывает фиксируемые датчиком сигналы $\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots)$, подставляет значения β в расчетное уравнение и получает значение искомого свойства Y .

В рамках выполняемого теплофизического эксперимента рассматриваются действия $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots)$ которые выполняются исследователем при реализации выбранного метода измерения свойства Y .

В конструкции экспериментальной установки (см. рис. 1.2) имеются тумблеры, вентили и переключатели (1–4), с помощью которых исследователь осуществляет действия α , реализуя соответствующий экспериментальный метод.

Примечание:

В литературе также рассматриваются другие формулировки, касающиеся термина «экспериментальный метод исследования теплофизического свойства вещества» (ЭМИ ТФСВ). Так, в работах [8, 9, 28, 52, 65] теплофизиков НИУ «МЭИ» используется следующая формулировка: «экспериментальный метод определения/исследования теплофизического свойства Y представляет собой действия ($\alpha_1, \alpha_2, \dots$), которые выполняются исследователем с помощью экспериментальной установки; в числе действий, α , имеются измерения первичных данных (β_1, β_2, \dots), которые подставляются в расчетное уравнение $Y = f(\beta_1, \beta_2, \dots)$, используемое для вычисления искомого свойства Y ».

В данную формулировку ЭМИ ТФСВ включен ряд признаков, по которым квалифицируются методы определения ТФСВ; среди этих признаков (рис. 1.2) имеются:

1) действия α , например, в методе пьезометра переменного объема (см. ниже) осуществляются действие α_1 (создание условий с заданной температурой вещества в ячейке), действие/измерение α_2 (измерение массы вещества, выпущенного из пьезометра), действие/измерение α_3 (измерение объема вещества),

2) первичные данные β , например, β_1 (M – масса выпущенного вещества) и β_2 (V – объема вещества),

3) установка, с помощью которой реализуют метод, предназначенный для определения свойства/плотности $Y=M/V$.

В источниках [8, 28, 52, 65] даны примеры применения указанной формулировки при исследовании таких свойств, как удельный объем v , теплопроводность λ , вязкость η и др.

Контрольные вопросы и задания

1. Приведите примеры шумовых эффектов возникающих при исследовании теплофизических свойств веществ.

2. Приведите примеры из курса физики, термодинамики или теплообмена, демонстрирующие функции эксперимента.

3. Укажите общие черты методов проведения экспериментального исследования.

4. Укажите отличия в понятиях «испытательная аппаратура» и «измерительные приборы».

5. Укажите различие в понятиях «план эксперимента» и «метод экспериментального исследования».

6. Приведите примеры независимых термодинамических величин.

7. Приведите примеры зависимых термодинамических величин.

8. Приведите примеры внешних переменных в теплофизическом эксперименте.

9. На примере укажите отличие в понятиях «обработанные» и «необработанные» данные

10. Укажите способы устранения систематической погрешности измерения на примере измерения термодинамических параметров.

11. Можно ли уменьшить влияние случайных погрешностей? Если – да, то как?

12. Укажите различие между понятиями «формулирование задачи исследования» и «разработка планов эксперимента».

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Понятие «*теплофизические свойства веществ*» является комплексным. Под ним подразумевают термодинамические, транспортные и другие свойства веществ [64]; эти свойства используются при описании, например, процессов преобразования одного вида энергии в другой. В зависимости от процессов, в которых участвуют исследуемые вещества (объекты исследования), рассмотрим классификацию теплофизических свойств [8, 51, 64].

2.1. Термодинамические свойства веществ

К *термодинамическим свойствам вещества* относятся *термические и калорические свойства веществ* [64]. *Термические* свойства включают интенсивные (не зависящие от размеров системы) свойства вещества, которое находится в условиях *термодинамического равновесия*. Так, к этим свойствам относятся: давление P , температура T , плотность ρ , удельный объем v и, концентрация x . Интенсивные свойства могут быть измерены, если в веществе созданы равновесные условия. В зависимости от поставленной задачи некоторые свойства вещества рассматриваются как *параметры состояния*; например, при измерении плотности ρ газа методом пьезометра постоянного объема в качестве *параметров состояния* выбираются давление P и температуру T исследуемого газа.

Термические свойства объекта связаны между собой; например, термические свойства смеси связаны уравнением состояния [64] в виде

$$f(P, v, T, x) = 0, \quad (2.1)$$

где x – состав смеси.

При экспериментальном определении термических свойств необходимо, чтобы некоторые из параметров были зафиксированы. Например, это могут быть P и x для смеси; в этом случае P и x рассматривают в качестве независимых параметров состояния, их легко измерять, а также поддерживать постоянными в процессе экс-

перимента. Другие термические свойства, например, удельный объем v можно представить в виде зависимостей от давления P и температуры T ; так, на основании полученных опытных данных по термическим свойствам смеси можно разработать *уравнение состояния* в форме

$$v = F(P, T, x). \quad (2.2)$$

К термическим свойствам также относятся некоторые комбинации из термических свойств [51, 64], в том числе следующие комбинации P , v , T – свойств:

- *фактор сжимаемости*

$$Z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T}, \quad (2.3)$$

- *изотермический коэффициент сжимаемости*

$$\alpha_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T, \quad (2.4)$$

- *изобарный коэффициент расширения*

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad (2.5)$$

где v – объем, заданный уравнением (2.2), P , T – аргументы,

- *изохорный коэффициент давления*

$$\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v. \quad (2.6)$$

Четвертым независимым параметром состояния иногда рассматривают *агрегатное состояние вещества* или фазу Φ (жидкая или газообразная фазы).

2.2. Калорические свойства веществ

Калорические свойства проявляются в ряде процессов, в том числе в процессе преобразования теплоты, подводимой к рабочему веществу, в механическую энергию [64]. Так, калорические свойства связаны с количеством теплоты, которое объект исследования воспринимает или отдает в процессах преобразования энергии; поэтому эти свойства зависят, во-первых, от *процесса*,

в котором участвует объект исследования. Во-вторых, калорические свойства связаны не только с параметрами состояния, но и с определенными производными от параметров состояния. Калорические свойства можно подразделить на две группы [64] в зависимости от порядка производных.

1. Первая включает ряд ТФСВ, содержащих первую производную от термического свойства, например, производную $-(\partial P/\partial T)_v$. В данную группу входят:

а) *удельная внутренняя энергия u* , которая рассчитывается с использованием формулы [64]

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P. \quad (2.7)$$

б) *внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S , термодинамический потенциал Гельмгольца, термодинамический потенциал Гиббса* и т.д.

в) дифференциальный дроссель-эффект

$$\alpha = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h, \quad (2.8)$$

который является функцией параметров состояния

$$\alpha = f_1(P, T, x); \quad (2.9)$$

г) *теплоты фазового перехода* [64], так, при фазовом переходе (жидкость – пар) рассматривают разность энтальпий, $\Delta H = H'' - H'$, в виде

$$\Delta H = f_1(T_S, x, \Phi), \quad \Delta H = f_2(P_S, x, \Phi), \quad (2.10)$$

где $P_S = f_1(T_S, x)$ – давление насыщения при температуре T_S .

2. Во вторую группу включены ТФСВ, содержащие вторую производную от термических свойств, например, производную

$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$. В данную группу входят:

а) *изохорная и изобарная теплоёмкости (C_v, C_p)* вещества,

б) *теплоёмкость в политропном процессе C_m* ,

в) *теплоёмкость вдоль линии насыщения C_s* .

Относящиеся ко второй группе калорические свойства, C , в общем случае являются функциями нескольких параметров состояния

$$C = F(P, T, x, \Phi). \quad (2.11)$$

Термодинамические свойства называются ортобарическими, если они отвечают следующим условиям: а) свойства относятся к различным фазам вещества, б) указанные фазы имеют одинаковые параметры (P, T). Например, являются ортобарическими: а) изобарная теплоемкость $C_p'(T_s)$ жидкой фазы и изобарная теплоемкость $C_p''(T_s)$ газовой фазы при одинаковой температуре, T_s , б) энтальпии ($H''(T_s), H'(T_s)$) при одинаковой температуре, T_s .

2.3. Транспортные свойства веществ

Транспортные свойства веществ (коэффициенты переноса) – это свойства, проявляющиеся в процессах переноса теплоты, импульса и массы в веществе. Если в веществе имеется градиент какого-нибудь свойства, то возникает перенос, например: а) импульса и б) теплоты. Уравнения, описывающие эти свойства переноса, имеют сходные структуры.

1. Теплопроводность λ характеризует процесс переноса теплоты в веществе, в котором имеется неоднородное распределение температуры; она может быть определена из закона Фурье

$$\mathbf{q} = -\lambda \text{grad}T, \quad (2.12)$$

где \mathbf{q} – плотности теплового потока, $\text{grad}T$ – градиент температуры T .

2. Вязкость η характеризует перенос импульса; этот процесс обусловлен, во-первых, молекулами вещества, которые хаотически движутся из одного слоя в другой. Во-вторых, перенос импульса реализуется в веществе, в котором имеется неоднородное распределение скорости w . Значение вязкости может быть рассчитано с использованием закона Ньютона

$$F = -\eta \frac{dw}{dn} S, \quad (2.14)$$

где $\frac{dw}{dn}$ – градиент скорости, S – площадь элемента, через который переносится импульс.

Различают динамический η и кинематический ν коэффициенты вязкости, которые связаны между собой соотношением

$$\nu = \rho/\eta. \quad (2.13)$$

К свойствам переноса относится *диффузия* (массоперенос), которая характеризует перенос компонента A в смеси, если в последней имеется неоднородное распределение концентрации, c_A , компонента A по объему смеси; этот процесс переноса обусловлен перемещением диффундирующих частиц. Механизм этих перемещений может быть самым разнообразным. Различают такие свойства, как:

а) D – *концентрационная диффузия* или перенос массы за счет градиента концентрации компонента A в смеси; это свойство может быть рассчитано с использованием первого закон Фика

$$\Pi = -D \cdot \text{grad}(c_A) \cdot S, \quad (2.15)$$

где Π – поток частиц, c_A – концентрация компонента A .

б) K_m – *термодиффузия* или перенос массы за счет градиента температуры в смеси, которая включает компонент в виде молекул A ; этот процесс переноса обусловлен тем, что поток горячих молекул A , направленный в холодную область объекта, превышает обратный поток молекул A ,двигающихся из холодной области;

в) *самодиффузия* или перенос массы за счет градиента концентрации изотопа A в образце, который включает компонент в виде изотопа A ; этот процесс переноса приводит к выравниванию изотопного состава по объему образца.

2.4. Поверхностные свойства веществ

Молекулы вещества, находящиеся внутри объема жидкости и на поверхности, находятся в различных энергетических условиях. Необходимым общим условием стабильного существования поверхности раздела между двумя фазами является положительное значение её свободной энергии. Если значение свободной поверхностной энергии было бы равным нулю или отрицательным, произошло бы полное диспергирование одного материала в другом, одной фазы в другой.

К поверхностным свойствам относятся *поверхностное натяжение* σ , которое характеризует энергию, необходимую для

образования единицы поверхности раздела фаз и краевой *угол смачивания* Θ , который является количественной характеристикой смачиваемости.

2.5. Электрофизические свойства веществ

Появление этой группы теплофизических свойств связано с развитием новых областей техники, таких как:

- обеспечение рабочих режимов радиоэлектронной аппаратуры;
- прямое преобразование электрической энергии;
- выбор рабочих веществ для лазерной техники.

К свойствам данной группы относятся: *удельное электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.*

Контрольные вопросы и задания

1. По каким признакам классифицируют свойства веществ?
2. В чем заключаются принципиальные отличия между термическими и калорическими свойствами веществ?
3. Укажите общие черты транспортных свойств.
4. Для исследования каких процессов важно знать поверхностные свойства веществ?
5. Можно ли измерить теплоемкость, не нарушая термодинамическое равновесие?
6. Можно ли определить калорические свойства расчетными методами?
7. Назовите известные вам термические свойства.
8. Назовите известные вам калорические свойства.
9. В чем заключается сходство уравнений, описывающих транспортные свойства?
10. Зависят ли от параметров состояния функции процесса?
11. К какой группе свойств принадлежит изобарный коэффициент расширения?
12. Какое явление описывает закон Фика?
13. Что может быть движущей силой процесса массопереноса?
14. Все ли калорические свойства можно измерить экспериментально? Ответ обоснуйте.

3. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Рассмотрим основные понятия и определения, которые применяются в термодинамике фазовых равновесий [26, 27, 51, 55, 64, 73].

Фазы – совокупность одинаковых по химическому составу, химическим и физическим свойствам частей термодинамической системы, которые разделены межфазными границами. Фазы бывают *твердыми, жидкими и газообразными*. Твердые и жидкие фазы называются *конденсированными*. Системы, состоящие из конденсированных фаз, называются *конденсированными системами*.

Фазовое превращение (фазовый переход) – процесс перехода веществ из одной фазы в другую, при котором не происходит химических реакций. Такими переходами являются, например, испарение, сублимация и плавление. Основными характеристиками фазовых переходов чистых веществ являются температура и теплота фазового перехода.

Фазовое равновесие – равновесное состояние термодинамической системы, которая состоит из двух или большего числа фаз.

Термодинамическая система – тело (совокупность тел), способное (способных) обмениваться с другими телами (между собой) энергией и (или) веществом.

Смешиваемость – способность жидкостей или газов растворяться друг в друге, при этом компоненты находятся в одинаковом агрегатном состоянии.

Растворимость – способность вещества образовывать с другими веществами (в одинаковых или разных агрегатных состояниях) однородные системы – растворы, в которых вещество находится в виде отдельных частиц (атомы, ионы и др.).

Компоненты (независимые составные части раствора) – вещества (*A, B...*), с помощью которых можно определить состав всех фаз этой равновесной термодинамической системы. Число *K* независимым компонентам раствора [27] связано с числом *n* ве-

ществ, которые входят в раствор, и числом уравнений X , которые описывают концентрации компонентов в растворе, следующей зависимостью

$$K = n - X. \quad (3.1)$$

Термодинамическая степень свободы (степень свободы) – параметр системы, который можно произвольно изменять и который определяет состояние термодинамической системы.

Число степеней свободы – c – количество параметров состояния термодинамической системы, которые могут быть произвольно изменены в определенных пределах без изменения количества и природы фаз, входящих в систему.

Если гетерогенная термодинамическая система находится в состоянии фазового равновесия, то число степеней свободы c определяется по правилу фаз Гиббса: $c = K - \varphi + f$ здесь φ – число фаз, f – число внешних факторов, влияющих на равновесие.

Рассмотрим вариант равновесия в термодинамической системе, в которой внешними факторами f являются температура и давление [30]. В этом случае число степеней свободы – c можно представить в виде

$$c = K - \varphi + 2. \quad (3.2)$$

Правило фаз показывает, какое число независимых переменных (температура, давление, концентрация) можно изменить, чтобы не нарушить состояние термодинамического равновесия в системе. Например, для однокомпонентной термодинамической системы при числе фаз ($\varphi = 3$) число степеней свободы равняется нулю. Это означает, что ни одного параметра состояния системы нельзя изменить, иначе нарушится состояние равновесия.

Смесевые системы принято классифицировать по числу компонентов (*одно-, двухкомпонентные* и т. д.), по числу фаз (*одно-, двухфазные* и т. д.) и числу степеней свободы (*инвариантные, моно-, бивариантные* и т. д.). Характеристики систем с фазовыми переходами принято отображать в виде графической зависимости состояния системы от внешних условий, которая именуется *фазовой диаграммой состояния*. Так, для чистого вещества типичная фазовая диаграмма (рис. 3.1) содержит несколько линий равновесия, в том числе функцию $P(T)$, которая отмечена линией tk

и отвечает равновесию жидкости (фаза 1) и пара (фаза 2). Эта функция также именуется как кривая упругости или кривая парообразования.

Фазовая диаграмма состояния (рис. 3.1) представляет собой ($P-T$) проекцию термодинамической поверхности $P(v, T)$ для чистого вещества. На этой диаграмме любая точка (*фигуративная точка*) соответствует состоянию системы с определенными (P, T) параметрами.

Каждой фазе вещества соответствует участок, называемый *полем фазы* (рис. 3.1). Так, каждая (P, T) точка, лежащая правее линии btk , относится к *полю газа*. (P, T) точки, лежащие выше линии bt и выше линии ta , соответствуют полю твердой фазы. Точки, лежащие между линией tk и линией ta , соответствуют полю жидкости. В рассматриваемой системе возможны три линии фазовых равновесий:

- а) линия tk или $P(T)$ – зависимость, отвечающая давлению насыщенного пара;
- б) линия bt или $P(T)$ – зависимость, отвечающая давлению насыщенного пара над твердым телом (фаза 3);
- в) линия ta или $P(T)$ – зависимость, отвечающая давлению жидкости над твердым телом.

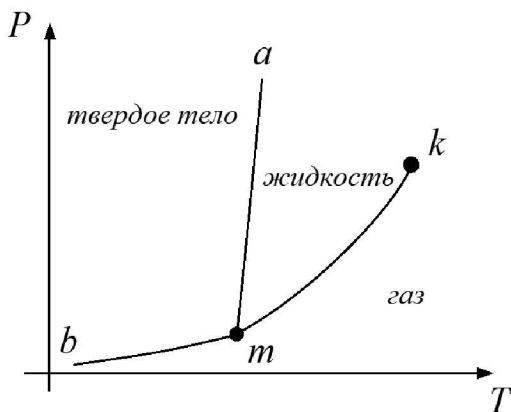


Рис. 3.1. Фазовая диаграмма состояния чистого вещества:

k – критическая точка; m – тройная точка; mk – линия равновесия жидкость – пар; btm – линия равновесия газ – твердое тело (кривая сублимации); ta – линия равновесия жидкость – твердое тело (кривая плавления)

Эти кривые имеют единую точку пересечения m , которую называют *тройной точкой*; последняя соответствует равновесию между тремя фазами. В тройной точке система является трехфазной, и количество степеней свободы равняется нулю. Три фазы могут находиться в равновесии лишь при однозначно определенных (P, T) параметрах, относящихся к точке m . Линия bm продолжается вниз при понижении температуры (рис. 3.1), а кривая mk , представляющая давления насыщенного пара над жидкостью, заканчивается в *критической точке* k ; выше критической температуры газ и жидкость не могут существовать как отдельные фазы. Внутри каждой из областей диаграммы (bma , amk , bmk) система является однофазной; число степеней свободы системы равняется двум (система является *бивариантной*), т.е. можно одновременно изменять (P, T) параметры, при этом количество фаз в системе не изменяется: $c = 1 - 1 + 2 = 2$. На каждой из линий равновесия количество фаз в системе равняется двум; в соответствии с правилом фаз соответствующая система является *моновариантной*, т.е. для каждого значения температуры есть лишь одно значение давления, при котором система будет двухфазной: $c = 1 - 2 + 2 = 1$.

Функция $P(T)$, отражающая линию фазового перехода, может быть представлена в дифференциальной форме как *уравнение Клапейрона–Клаузиуса* [26, 51, 64].

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{T \Delta V_{\text{ФП}}}, \quad (3.3)$$

где $\Delta H_{\text{ФП}}$ – молярный тепловой эффект фазового перехода; $\Delta V_{\text{ФП}} = V_2 - V_1$ – изменение молярного объема вещества при переходе из фазы 1 в фазу 2; V_1, V_2 – молярные объемы фаз 1 и 2.

При некоторых граничных условиях (молярный объем газа является намного большим, чем молярный объем того же вещества в жидком или твердом состояниях, $V_{\text{Г}} \gg V_{\text{Ж}}$, $V_{\text{Г}} \gg V_{\text{Т}}$ уравнение (3.3) имеет вид

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{TV_{\text{Г}}}. \quad (3.4)$$

Если использовать уравнение состояния идеального газа и принять условие – $\Delta H_{\text{ФП}} \neq 0$, то можно проинтегрировать уравнение (3.4) и получить:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.5)$$

Если выбрать конечные смещения ΔP , ΔT на линии фазового равновесия в узкой окрестности некоторой (P, T) точки, то из уравнений (3.3), (3.4) можно получить связь между смещениями – ΔP , ΔT в виде

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{T \Delta V_{\text{ФП}}}, \quad \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{ФП}}}{T V_{\text{Г}}}, \quad (3.6)$$

где $\Delta V_{\text{ФП}}$ и $\Delta H_{\text{ФП}}$ – термический и тепловой эффекты фазового перехода в фиксированной (P, T) точке.

Уравнения (3.3), (3.4), (3.5), (3.6) показывают взаимосвязь между свойствами и эффектами, которые относятся к линиям фазовых переходов. Эти уравнения используются при разработке экспериментальных методов, ориентированных на определение ряда указанных свойств и эффектов. Данные уравнения дают возможность исследовать, во-первых:

- зависимости $P(T)$, отражающие линии фазовых переходов;
- эффекты изменения свойств $\Delta V_{\text{ФП}}$ и $\Delta H_{\text{ФП}}$;
- смещения ΔP и ΔT на линиях фазового равновесия.

Во-вторых, с помощью уравнения (3.5) можно выполнить ряд расчетов, в том числе:

- рассчитать тепловой эффект $\Delta H_{\text{ФП}}$, когда известны (P, T) данные для двух точек на линии фазового перехода (полученное значение $\Delta H_{\text{ФП}}$ является средней величиной для фиксированного интервала $\Delta T = T_2 - T_1$, относящегося к линии фазового перехода);
- вычислить давление насыщенного пара $P(T)$ при произвольной температуре, когда известны (P_0, T_0) данные и соответствующий тепловой эффект $\Delta H_{\text{ФП}}$ для фиксированной точки на линии фазового перехода.

В-третьих, с помощью уравнений (3.3), (3.4), (3.5), (3.6) можно исследовать зависимости $P(T)$, отражающие линии фазового перехода. Так, для однокомпонентных систем при переходе

«пар – твердое вещество» измерения показывают, что эффекты – $\Delta V_{\text{ФП}}$ и $\Delta H_{\text{ФП}}$ отвечают условиям $\Delta V_{\text{ФП}} > 0$ и $\Delta H_{\text{ФП}} > 0$. Эти условия и уравнения (3.3), (3.6) показывают, что производная dP/dT является положительной. Это позволяет объяснить поведение $P(T)$ зависимости: линия bt наклонена вправо (увеличение температуры всегда увеличивает давление насыщенного пара).

Для однокомпонентных систем и перехода «пар – жидкость» измерения показывают, что эффект $\Delta H_{\text{ФП}}$ отвечает условию $\Delta H_{\text{ФП}} > 0$.

Молярный объем жидкой фазы V_p может быть больше или меньше молярного объема твердой фазы V_m . Следовательно, величина производной dP/dT для кривой плавления может быть, как положительной, так и отрицательной. Эти условия и уравнение (3.3) показывают: если $\Delta V > 0$, то $dP/dT > 0$, и температура плавления $T = f(P)$ повышается с увеличением давления. Если $\Delta V < 0$, то функция $T = f(P)$ уменьшается при повышении давления.

Большинство веществ (нормальные вещества), у которых кривая плавления $P(T)$ имеет положительную производную в тройной точке, соответствует линии ta на рис. 3.1 и является характерной для широкого класса веществ.

Однако известны и другие вещества, у которых кривая плавления $P(T)$ имеет отрицательную производную в тройной точке. Примерами таких (аномальных) веществ являются вода (рис. 3.2) и висмут.

Плотность воды выше плотности льда, и плавление сопровождается уменьшением объема ($\Delta V < 0$), поэтому кривая плавления $P(T)$ наклонена влево (рис. 3.2).

Практика показывает, что невозможно создать абсолютно чистые вещества, так как любое вещество обязательно содержит *примеси*. Поэтому любая гомогенная система является многокомпонентной. Если примеси, которые содержатся в веществе, не влияют на изучаемое свойство, то можно рассматривать эту термодинамическую систему как однокомпонентную (в границах неопределенности определения данного свойства системы). Если же примеси, содержащиеся в веществе, влияют на изучаемое свойство, то такую систему считают *раствором*.

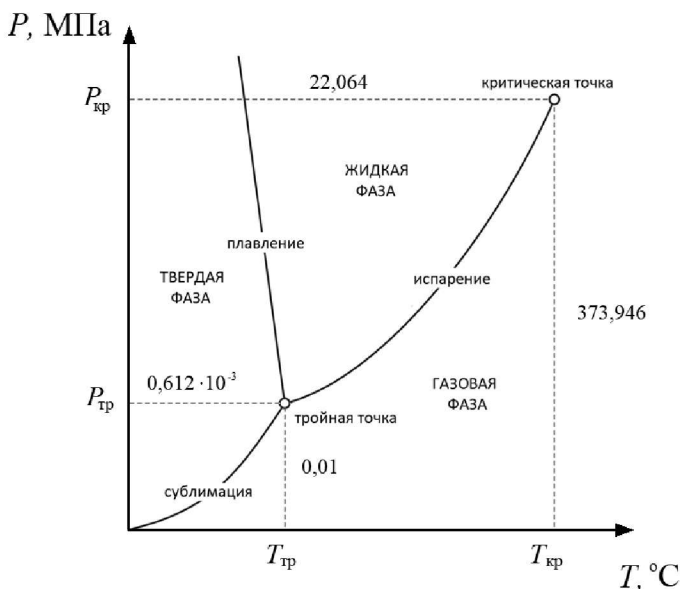


Рис. 3.2. Фазовая диаграмма для воды в окрестности тройной точки

Раствор – гомогенная термодинамическая система, которая состоит из двух или больше компонентов. Концентрации компонентов, образующих раствор, могут непрерывно изменяться в определенных граничных условиях, при этом скачкообразное изменение свойств отсутствует.

Раствор может быть твердым, жидким или газообразным. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы. С точки зрения терминологии, один из компонентов раствора называют растворителем, остальные компоненты представляют собой растворенные вещества. *Растворителем* считают компонент, концентрация которого существенно превышает концентрации других компонентов раствора. Иногда растворителем именуют компонент раствора, который кристаллизуется первым при охлаждении данной системы.

В качестве основных/внешних параметров состояния раствора рассматриваются температура, давление и концентрация. Важнейшей характеристикой раствора является его *состав*, который определяют с помощью такого термина, как *концентрация*.

Для обозначения состава используется несколько величин, в том числе:

– *массовая концентрация* (массовая доля) w , которая представляет собой отношение массы компонента к массе всей многокомпонентной термодинамической системы;

– *мольная концентрация* (мольная доля) x , которая представляет собой отношение числа молей компонента к общему числу молей компонентов термодинамической системы;

– *объемная концентрация* (объемная доля) φ , которая представляет собой отношение парциального объема компонента к объему многокомпонентной термодинамической системы;

– *моляльная концентрация* (моляльность), которая представляет собой число молей растворенного вещества, приходящихся на 1 кг растворителя.

Концентрация компонента в растворе может изменяться от нуля до определенного максимального значения, которое называют *растворимостью компонента*. Раствор, который содержит максимальную концентрацию компонента, называется *насыщенным раствором*. На растворимость влияют внешние параметры состояния (температура, давление, концентрации компонентов), которые определяют устойчивое равновесие раствора, а также могут сдвигать равновесие фаз в соответствии с *принципом Ле Шателье–Брауна* [27].

В трактовке, приведенной в [27], принцип Ле Шателье–Брауна имеет следующую формулировку: каждое изменение одного из внешних параметров состояния (температура, давление, ...) вызывает процесс, который направлен на компенсацию указанного изменения внешнего параметра.

Образование раствора – это сложный физико-химический процесс, который всегда сопровождается увеличением энтропии системы [27]. При образовании растворов часто наблюдаются выделение или поглощение теплоты. В частном случае можно увеличить температуру T , которая является внешним параметром для некоторого состояния равновесия. В этом случае согласно принципу Ле Шателье–Брауна в растворе возникнет процесс, идущий с поглощением теплоты. Этот отрицательный тепловой эффект направлен на увеличение температуры рассматриваемого раствора.

Теория растворов [27] объясняет упомянутые явления и содержит два подхода: химический и физический. Последний подход или *физическая теория растворов* рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя без взаимодействия между ними. В этом процессе существенно меняется (увеличивается) энтропия системы. В этих граничных условиях отсутствуют любые тепловые или объемные эффекты ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$), и данные растворы называют *идеальными*.

Химическая теория рассматривает процесс растворения как образование смеси нестойких химических соединений переменного состава. Этот процесс приводит к тепловым эффектам, а также сопровождается изменением объема системы. Современная термодинамика растворов базируется на синтезе этих двух подходов.

В общем случае при растворении происходит изменение свойств и растворителя и растворенного вещества. Применительно к раствору рассматривают [27]:

- взаимодействие частиц между собой по *Ван-дер-Ваальсовому типу* (все виды растворов);
- взаимодействием частиц между собой по *ион-дипольному типу* (растворы электролитов в полярных растворителях);
- специфические взаимодействия частиц между собой и образование водородных связей;
- специфические взаимодействия частиц между собой и образование донорно-акцепторных связей.

Задачи, посвященные расчету свойств растворов с учетом всех указанных типов взаимодействия, являются сложными. В многокомпонентных системах, имеющих высокую концентрацию, реализуется сильное взаимодействие частиц, и создается сложная структура раствора [27], поэтому количественная теория разработана лишь для *идеальных растворов*, к которым можно отнести газовые растворы и растворы неполярных жидкостей; в этих растворах энергия взаимодействия разнородных частиц близка к энергии взаимодействия одинаковых частиц. Также идеальными считают и бесконечно разбавленные растворы, где взаимодействие частиц растворителя и частиц растворенного вещества является незначительно малым. Свойства таких растворов зависят лишь от концентрации, но не от вида растворенного вещества.

Газообразное состояние вещества характеризуется, во-первых, слабым взаимодействием между частицами и, во-вторых, большими расстояниями между частицами. При этих граничных условиях газы смешиваются в любых соотношениях.

Ситуация существенно изменяется, если в растворе создается такое большое давление, при котором плотность газов приближается к плотности жидкостей [27]. При этих граничных условиях реализуются системы с *ограниченной растворимостью*.

Газовые смеси описываются *законом Дальтона* [27]: общее давление газовой смеси равняется сумме парциальных давлений всех газов, которые входят в нее.

Растворимость газов в жидкостях зависит от ряда факторов, в том числе:

- от химического состава газовых компонентов;
- химического состава растворителя;
- параметров состояния раствора (давление, температура, концентрации компонентов).

Задачи, которые связаны с расчетом свойств термодинамических систем, содержащих электролиты и жидкий растворитель, обычно являются более сложными.

Применительно к растворимости газов, выполненные эксперименты показывают, что в 1 л воды при $t = 18^\circ\text{C}$ и $P = 0,1$ МПа можно растворить 0,017 л азота. В таком же объеме воды можно растворить: 748,8 л аммиака, 4278 л хлористого водорода.

Указанная высокая растворимость газов в жидкостях обусловлена такими факторами [27], как:

- образование химического соединения при растворении аммиака в воде;
- диссоциация при растворении хлористого водорода в воде, то есть образование ионов в растворе.

Газы, молекулы которых являются неполярными, как правило, растворяются лучше в неполярных жидкостях [27]. Газы, молекулы которых являются полярными, имеют высокую растворимость в полярных жидкостях [27].

Зависимость растворимости газов от давления выражается *законом Генри–Дальтона*: растворимость газа в жидкости линейно зависит от давления P , которое относится к раствору

$$C = kP, \quad (3.7)$$

где C – концентрация газа в жидкости; k – коэффициент пропорциональности, который зависит от вида газа и жидкости.

Закон Генри-Дальтона выполняется лишь для разбавленных растворов при небольших давлениях, когда газы можно считать идеальными. Газы, которые активно взаимодействуют с растворителем, не подчиняются этому закону [27].

Растворимость газов в жидкостях зависит от температуры и определяется законом Клапейрона – Клаузиуса [27] для раствора

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.8)$$

где x_1, x_2 – мольные доли газа в растворе, ΔH – тепловой эффект растворения 1 моля газа в его насыщенном растворе, T_1, T_2 – температуры, которые относятся к двум состояниям раствора.

Для ряда термодинамических систем при растворении газа в жидкости тепловой эффект отвечает неравенству $\Delta H > 0$, поэтому растворимость уменьшается с повышением температуры (в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна).

Наряду с этой зависимостью растворимость газа в жидкости является функцией концентрации другого компонента в данном растворе.

Зависимость растворимости газов в электролитах [33] выражают *формулой Сеченова*:

$$\frac{x_0}{x} = kC, \quad (3.9)$$

где x_0 – растворимость газа в чистом растворителе, x – растворимость газа в растворе электролита, имеющего концентрацию C , k – коэффициент пропорциональности, который зависит от ряда факторов, включая химический состав газа и электролита.

Для ряда термодинамических систем характерно, что две жидкости смешиваются в любых соотношениях (в этом случае говорят, что жидкости *неограниченно взаимно растворимы*) [33]. Для других термодинамических систем возможны следующие типы межфазного поведения:

- две жидкости не смешиваются или являются практически нерастворимыми одна в другой;

- две жидкости имеют ограниченную взаимную растворимость.

Растворы, в которых имеется ограниченная растворимость, подразделяются [27]:

- на термодинамические системы с верхней критической температурой растворения;
- термодинамические системы с нижней критической температурой растворения;
- термодинамические системы с верхней и нижней критическими температурами растворения;
- термодинамические системы без критических температур растворения.

Диаграммы указанных типов представлены на рис. 3.3. На каждой из диаграмм есть зона существования одной фазы (*гомогенная зона*) и зона сосуществования двух насыщенных растворов (*гетерогенная зона*); в гетерогенной зоне два указанных раствора сосуществуют и не смешиваются друг с другом. Кривая, разделяющая эти зоны, называется *кривой расслоения*.

Температура в точке *K* *фазовых диаграмм* называется критической температурой растворения. При этой температуре, а также, например, выше нее (рис. 3.3, 1) жидкости смешиваются неограниченно, т.е. в любых соотношениях. К ограниченно смешивающимся жидкостям относятся, например, следующие растворы: вода–анилин, вода–фенол и метанол–гексан. Рассмотрим подробнее диаграмму первого типа (рис. 3.3, 1). Если при постоянной температуре t_1 к компоненту *A* постепенно прибавлять компонент *B*, то система остается однофазной до тех пор, пока не будет достигнута точка *a* (рис. 3.3, 1); в этой точке смесь расслаивается с образованием двух фаз:

- насыщенный раствор компонента *B* в компоненте *A*; этот раствор имеет состав X_1 ;
- насыщенный раствор компонента *A* в компоненте *B*; этот раствор имеет состав X_2 .

При дальнейшем добавлении компонента *B* количество второй фазы увеличивается, пока не будет достигнута точка *b*. В этой точке исчезает насыщенный раствор компонента *B* в компоненте *A*, и остается только насыщенный раствор компонента *A* в компо-

ненте B ; т.е система снова становится однофазной. На изотермическом участке $a-b$ фазовой диаграммы насыщенные растворы находятся в равновесии. Состав их остается постоянным, изменяются только количества каждого из растворов. При повышении температуры взаимная растворимость компонентов возрастает, а область гетерогенного состояния уменьшается. Выше критической температуры жидкости растворяются неограниченно одна в другой.

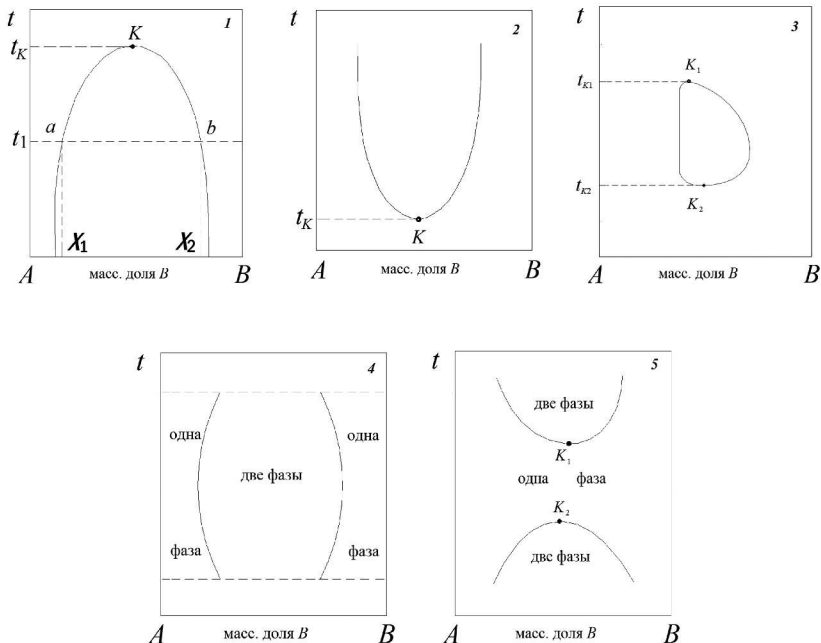


Рис. 3.3. Термодинамические системы с ограниченной растворимостью компонентов:

1 – системы «С» верхней критической температурой; 2 – системы «С» нижней критической температурой; 3, 5 – системы «С» верхней и нижней критическими температурами; 4 – системы без критических температур

Второй тип диаграмм характерен для того случая, когда взаимная растворимость компонентов уменьшается с повышением температуры (рис. 3.3, 2).

Для растворов третьего типа имеется две области: а) в первой взаимная растворимость компонентов увеличивается с повышением температуры, б) во второй области взаимная растворимость компонентов уменьшается с повышением температуры (рис. 3.3, 3 и 5).

Во многих растворах не реализуются ни нижняя, ни верхняя критические температуры растворения. В таком случае кривая растворимости остается незамкнутой (рис. 3.3, 4).

Растворимость твердых веществ в жидкостях зависит от ряда факторов, в том числе: от химического состава компонентов; от температуры и давления раствора.

Данные о растворимости твердых тел полностью базируются на полученных экспериментальных данных. Качественно растворимость для этих систем описывается эмпирическим правилом «подобное растворяется в подобном». Например, полярные твердые компоненты хорошо растворяются в полярных растворителях, а твердые вещества, молекулы которых являются неполярными, растворяются, как правило, лучше в неполярных жидкостях.

Зависимость растворимости C от температуры отображают графически в виде кривых растворимости. На рисунке 3.4 приведены зависимости растворимости C некоторых солей в воде.

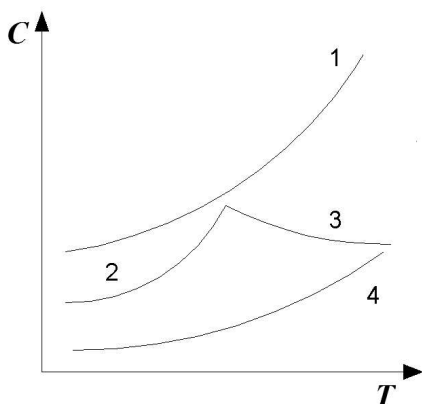


Рис. 3.4. Растворимость некоторых солей в воде:
1 — KNO₃, 2 — Na₂SO₄·10H₂O, 3 — Na₂SO₄, 4 — Ba(NO₃)₂

Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть положительной или отрицательной, то при увеличении температуры растворимость может увеличиваться или

уменьшаться в соответствии с принципом Ле Шателье–Брауна. Эксперимент по определению зависимости между давлением и температурой на линиях *кипения, плавления и сублимации* сводится к двум прямым измерениям: давления P и температуры T . Изучение фазовых равновесий может быть отнесено к категории простых экспериментов, но подобные эксперименты требуют создания специальных условий, которые именуются *условиями равновесного существования фаз*.

Остановимся на некоторых вопросах равновесия и устойчивости фаз. Для этой цели рассмотрим каждую фазу как открытую систему с определенным *химическим потенциалом* φ , который для однокомпонентной системы имеет вид

$$\varphi = u - Ts + Pv. \quad (3.10)$$

Зависимости потенциала φ от давления и температуры для двух фаз представлены на рис. 3.5 и 3.6.

При равенстве химических потенциалов (φ_1, φ_2) двухфазная термодинамическая система будет находиться в равновесии. При заданных P и T фаза – φ_2 является более устойчивой при условии $\varphi_2 > \varphi_1$. В соответствии с этим участки изотерм и изобар (рис. 3.5), изображенные сплошными линиями, относятся к состояниям устойчивого равновесия. Участки, изображенные пунктирными линиями, относятся к метастабильным состояниям.

Фазовые переходы первого рода [26, 27] характеризуются следующими первыми производными от химического потенциала

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_T = v, \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_P = -s. \quad (3.11)$$

Эти производные испытывают скачок в точке фазового перехода, изменяя свое значение от v_1 и s_1 в одной фазе до v_2 и s_2 в другой фазе (рис. 3.5 и 3.6). К таким фазовым переходам принадлежат плавление, сублимация и кипение. Эти фазовые переходы описываются уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

Эренфест назвал *фазовыми переходами второго рода* [27] такие переходы, при которых первые производные от химического потенциала не претерпевают скачков. То есть в точке фазового перехода величины v и s равны между собой в обеих сосуществу-

ющих фаз, а вторые производные от химического потенциала φ по давлению и температуре изменяются скачком

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{c_P}{T}. \quad (3.12)$$

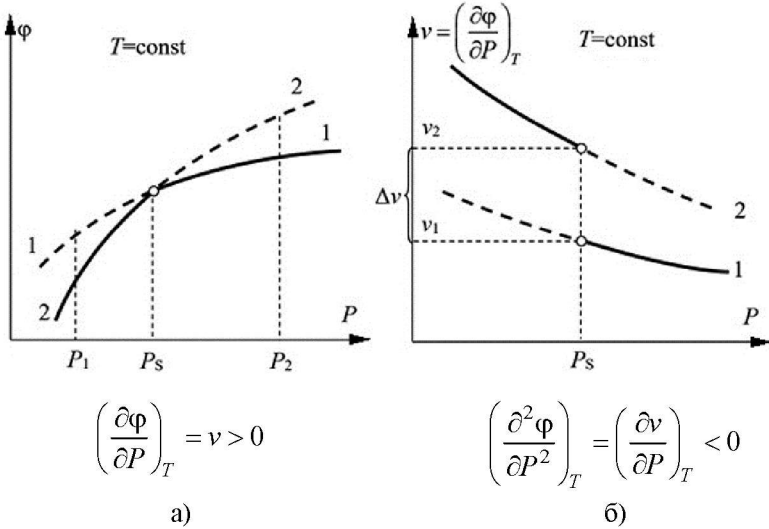


Рис. 3.5. Изотермы химического потенциала (а) и удельного объема (б) (фазовый переход первого рода)

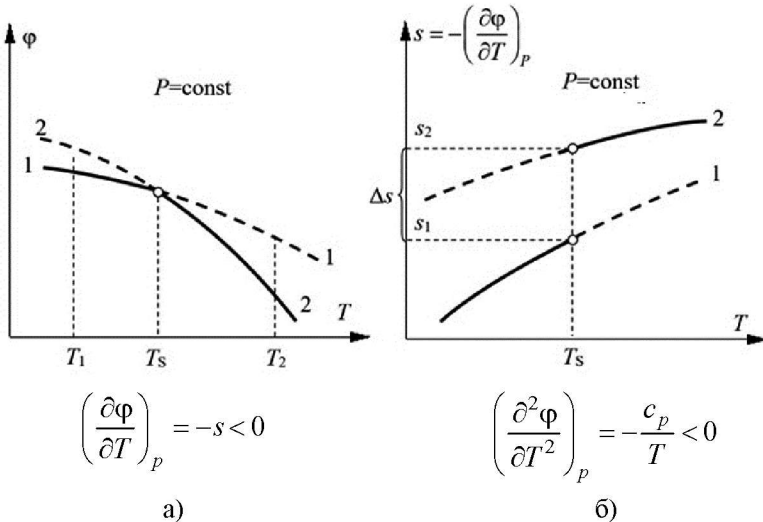


Рис. 3.6. Изобары химического потенциала (а) и энтропии (б) (фазовый переход первого рода)

Для этого случая характер изменения химических потенциалов фаз на изобарах показан на рис. 3.7. Примером фазового перехода второго рода является переход жидкость-пар в критической точке.

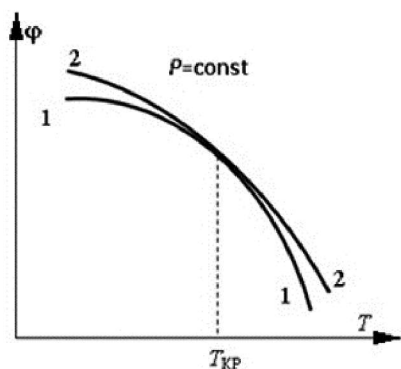


Рис. 3.7. Изобары химического потенциала: фазовый переход второго рода и критическая точка

Контрольные вопросы и задания

1. Приведите классификацию (с предоставлением определения каждого типа) фазовых переходов.
2. Приведите примеры фазовых переходов первого и второго рода.
3. Как определить максимально возможное количество сосуществующих фаз?
4. В чем заключается одна из основных сложностей экспериментального исследования фазовых равновесий?
5. Дайте определение химического потенциала.
6. Как с помощью химического потенциала исследовать устойчивость фаз?
7. Дайте определение равновесного фазового перехода.
8. Почему фаза является открытой системой? Запишите для фазы объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики.
9. Сформулируйте условия установления термодинамического равновесия для однокомпонентной двухфазной системы.
10. Сформулируйте условия установления термодинамического равновесия для двухкомпонентной двухфазной системы.

11. Какая фаза (жидкость или пар) будет термодинамически устойчивой при постоянных температуре и давлении, когда давление превышает давление насыщенного пара?

12. Прокомментируйте графики на рис. 3.5–3.7; какие фазы обозначены цифрами «1» и «2»? какие фазовые переходы происходят при изменении температуры от T_1 до T_2 и при изменении давления от P_1 до P_2 ?

13. Сформулируйте правило фаз Гиббса.

14. Что можно рассчитывать, применив уравнение Клапейрона–Клаузиуса?

15. Назовите типы растворов.

16. Дайте характеристику моделям растворов, укажите их преимущества и недостатки.

17. Приведите способы выражения концентрации.

18. Сформулируйте принцип Ле Шателье–Брауна.

19. Запишите выражение для химического потенциала.

3.1. Исследование давления насыщенных паров при сублимации

Сублимацией называется переход вещества из твёрдой фазы в газообразную. Процесс сублимации протекает при нагревании вещества при давлении, которое меньше, чем давление в тройной точке (рис. 3.1). Связь между параметрами, характеризующими фазовый переход 1 рода, определяется уравнением Клапейрона–Клаузиуса [54]

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}, \quad (3.13)$$

где λ – теплота сублимации.

Поскольку удельный объём конденсированной фазы намного меньше удельного объёма пара, а давление насыщенного пара мало, то к пару применимы законы идеального газа. В этом случае уравнение Клапейрона–Клаузиуса может быть преобразовано к виду

$$\frac{dP}{P} = \frac{\lambda \cdot dT}{R \cdot T^2} \quad \text{или} \quad \ln P = \frac{\lambda}{R \cdot T^2} dT. \quad (3.14)$$

Считая, что в широком интервале температур $\lambda = \text{const}$, после интегрирования (3.14) получим

$$\ln P = -\frac{A}{T} + B, \quad (3.15)$$

где $A = \lambda/R$.

Исследования показывают, что уравнение прямой (3.15) справедливо в широком диапазоне температур (рис. 3.8). Таким образом, для определения теплоты сублимации необходимо исследовать температурную зависимость давления насыщенного пара при сублимации.

При этом для получения коэффициентов уравнения (3.15) достаточно иметь всего два экспериментально определенных значения давления насыщенных паров на линии сублимации (точки 1 и 2 на рис. 3.8):

$$A = \text{tg}\varphi = \frac{\ln P_1 - \ln P_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad B = \frac{T_1 \cdot \ln P_1 - T_2 \cdot \ln P_2}{T_1 - T_2}. \quad (3.16)$$

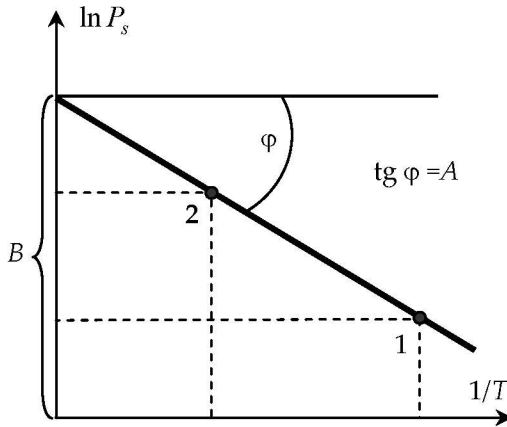


Рис. 3.8. Температурная зависимость давления насыщенного пара в полулогарифмических координатах

Давление насыщенного пара при сублимации очень мало. Поэтому исследования зависимости $P_s = f(T)$ путем проведения прямых измерений давления и температуры на линии сублимации

практически невозможны. Погрешность измерения столь низких давлений слишком велика, что обязательно приведет к недопустимо низкому уровню точности расчета теплоты сублимации. В таких ситуациях необходимо использовать не прямые, а *косвенные методы измерения*. В этих методах измеряют некоторое свойство x на первом этапе, а на втором этапе вычисляют давление P_s по известной физической зависимости $P_s(x)$.

Из существующих методов определения давления насыщенного пара при сублимации стоит выделить следующие [4]: метод Ленгмюра; метод Кнудсена; метод изотопного обмена; метод струи. Остановимся на некоторых из перечисленных методов более подробно.

3.1.1. Метод испарения с открытой поверхностью (метод Ленгмюра)

Метод Ленгмюра основан на известном соотношении кинетической теории газов, устанавливающем связь между скоростью испарения вещества и давлением его паров

$$G = P \sqrt{\frac{\mu}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}}, \quad (3.17)$$

где G – скорость испарения (масса вещества, испаряющаяся за единицу времени с единицы поверхности); P – давление пара; μ – молекулярная масса вещества.

Очевидно, что в случае равновесия фаз скорость испарения равна скорости конденсации. Соотношение (3.17) получено в предположении, что все молекулы, попадающие на поверхность твердой фазы, конденсируются. Если же полной конденсации не происходит, то это должно быть учтено в уравнении (3.17) введением *коэффициента испарения α*

$$G = \alpha \cdot P \sqrt{\frac{\mu}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}}, \quad (3.18)$$

где коэффициент α определяется как отношение фактической скорости испарения к скорости, вычисленной по формуле (3.17). В проведенных ранее исследованиях значения α принималось равным единице. Однако последующие исследования показали, что этот коэффициент зависит от нескольких факторов:

- степени обработки поверхности и ее чистоты;
- размеров кристаллов твердой фазы;
- различия молекулярного состава пара и конденсированной фазы.

Все эти факторы обуславливают различие между действительной и теоретической скоростью испарения. Поправочный коэффициент α получил название *коэффициента Ленгмюра* [4].

Располагая значением скорости испарения при данной температуре, можно с помощью формулы (3.18) определить величину давления насыщенного пара. Однако для этого необходимо знать величину коэффициента α , которая может быть определена в тарировочных экспериментах, либо следует проводить эксперименты таким образом, чтобы значение α равнялось единице.

Метод экспериментального исследования давления насыщенного пара при сублимации включает следующие действия.

1. С целью повышения надежности и уменьшения погрешности измерения массы испарившегося при сублимации вещества необходимо изготовить несколько образцов, которые обладают идентичным составом и высокой чистотой поверхностей.

2. Образец необходимо разместить в среде с давлением P_0 (вакуум) и установить заданную температуру опыта. Это есть *начальный этап* (выход установки на определенное термодинамическое состояние вещества), в котором добиваются установления постоянных значений параметров G , P_0 и T (рис. 3.9).

3. В *главном периоде опыта*, который начинается в момент t_0 (рис. 3.9), производятся измерения величин G , P_0 и T . Зафиксированная в эксперименте температура является параметром отнесения. Значение коэффициента Ленгмюра определяется расчетом или с помощью тарировочного эксперимента.

На точность проведенного эксперимента влияет прежде всего погрешность определения величины G , которая может быть рассчитана по формуле [4]

$$G = \frac{\Delta M}{(\tau_k - \tau_0) \cdot F}, \quad (3.19)$$

где τ_k – время конца проведения опыта; F – площадь поверхности испарения; ΔM – количество вещества, которое испарилось.

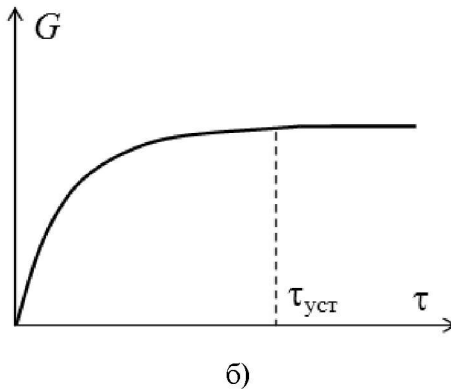
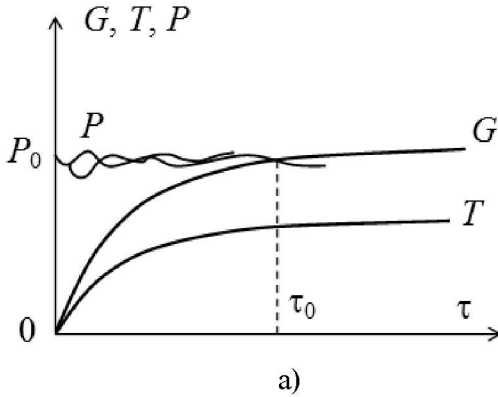


Рис. 3.9. Зависимость температуры, давления и расхода от времени в методе Ленгмюра

Величина ΔM может быть определена как разность масс образца до и после проведения эксперимента. В этом методе относительная погрешность определения скорости испарения δG существенно зависит от отношения $\tau_{уст}/\tau_0$ (рис. 3.9 б). При $\tau_{уст}/\tau_0 = 50$ погрешность определения скорости испарения не пре-

вышает $\delta G = 1\%$. Отметим, что G является массой вещества, которая испаряется с единицы площади образца. Однако истинную площадь испарения измерить весьма трудно, поскольку она может значительно отличаться от геометрической площади образца.

Существуют и другие способы определения массы вещества, которое испарилось в процессе эксперимента. Один из них заключается в измерении разности массы мишени, на которую сконденсировалось исследуемое вещество за определенный интервал времени и массы этой мишени перед опытом. Этот способ определения ΔM считается более точным, поскольку измерения массы могут осуществляться на высокоточных аналитических весах. Однако в этом случае основная задача заключается в том, чтобы собрать на мишени всё количество испарившегося вещества. С этой целью мишень охлаждается какой-нибудь криогенной жидкостью (чаще всего применяется жидкий азот). Кроме того, материал подложки должен быть таким, чтобы все молекулы, которые попали на ее поверхность, остались на ней в конденсированном состоянии.

Для определения количества вещества на мишени можно:

- взвешивать мишень до и после опыта;
- определять толщину пленки вещества на мишени интерферометрическим методом. Этот метод позволяет: а) уменьшить время экспозиции; б) обеспечить более высокую точность определения ΔM , поскольку основным источником погрешности является возможная неравномерность толщины пленки исследуемого вещества на поверхности мишени;
- использовать *метод радиоактивных изотопов*, в котором измеряют радиоактивность мишени; в этом случае:
 - а) вводят радиоактивный изотоп в исследуемый образец металлургическим путем;
 - б) конденсируют пар на мишени;
 - в) мишень помещают в установку, имеющую счетчик импульсов. Давление насыщенного пара при сублимации определяют по соотношению

$$P = \frac{I_M}{I_{\text{обр}} \cdot F \cdot \tau \cdot k} \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}{\mu}}, \quad (3.20)$$

где I_M – активность мишени, импульсов/с; $I_{обр}$ – активность образца; S – площадь поверхности образца; τ – время; k – коэффициент, учитывающий отношение испарившихся молекул к количеству молекул, попавших на мишень; μ – молекулярная масса.

Схема измерительной установки, реализующая метод Ленгмюра показана на рис. 3.10.

Нагрев образца осуществляется с помощью индукционного нагрева. Температура образца, как правило, измеряется термопарой. Образец и охлаждаемая жидким азотом мишень находятся в вакуумной камере.

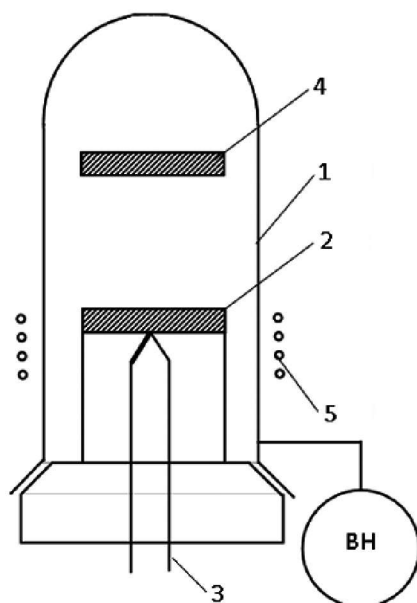


Рис. 3.10. Схема установки, реализующей метод Ленгмюра:

1 – вакуумная камера; 2 – образец исследуемого вещества; 3 – термопара; 4 – мишень; 5 – нагреватель (индуктор), питается от высокочастотного генератора; ВН – вакуумный насос

3.1.2. Эффузионный метод (метод Кнудсена)

Методом испарения с открытой поверхности невозможно изучить температурную зависимость давления при равновесных состояниях термодинамической системы (твёрдое тело – насы-

щенный пар). В этом отношении *эффузионный метод* имеет определенные преимущества.

Эффузия представляет собой истечение пара через малое отверстие в камере в молекулярном режиме (рис. 3.11). Кнудсен показал, что скорость ($M_{\text{эф}}$) истечения пара через отверстие малых размеров определяется следующим соотношением

$$M_{\text{эф}} = (P_1 - P_2) \sqrt{\frac{\mu}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}}, \quad (3.21)$$

где $P_1 - P_2$ – перепад давления по обе стороны отверстия в эффузионной камере.

Если истечение пара из отверстия эффузионной камеры осуществляется в вакуум, то $P_2 \approx 0$. В этом случае можно записать

$$M_{\text{эф}} = P \sqrt{\frac{\mu}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}}. \quad (3.22)$$

Таким образом, для реализации этого метода необходимо создать герметичную оболочку (эффузионная камера с одним отверстием небольшого диаметра), в которую помещают исследуемый образец. При определенной температуре в паровой фазе установится равновесное давление P насыщенного пара над твердым телом. При реализации метода измеряют количество $M_{\text{эф}}$ вещества, прошедшее через отверстие эффузионной камеры, и вычисляют искомое давление P , используя уравнение (3.22).

Преимущество этого метода заключается в том, что результаты опыта не зависят от качества поверхности исследуемого образца и скорости процессов его испарения и конденсации.

Формула Кнудсена выведена из следующих предположений:

- внутри эффузионной камеры с давлением P не происходит взаимных столкновений молекул газа;
- отверстие диафрагмы эффузионной камеры имеет бесконечно тонкие стенки и не оказывает сопротивление потоку пара;
- истечение пара из эффузионной камеры не нарушает равновесия в термодинамической системе «пар – конденсированная фаза».

На практике в процессах сублимации строго выполняется только первое условие, ибо оно справедливо при давлениях

$P < 0,1$ мм рт. ст. Поскольку отверстие эффузионной камеры конечно, то в расчетную формулу (3.22) вводится поправочный коэффициент K (множитель Клаузинга), который учитывает сопротивление, возникающее при истечении пара в отверстие камеры

$$\text{при } l/r \leq 1,5 \quad K = \frac{1}{1 + 0,5 \frac{l}{r}}, \quad (3.23)$$

$$\text{при } l/r > 1,5 \quad K = \frac{1 + 0,4}{1 + 0,95 \frac{l}{r} - 0,15 \left(\frac{l}{r}\right)^2}, \quad (3.24)$$

где l – толщина стенки отверстия; r – радиус отверстия.

С учетом коэффициента K формуле Кнудсена примет вид

$$M_{\text{эф}} = K \cdot P \sqrt{\frac{\mu}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}}. \quad (3.25)$$

Для обеспечения термодинамического равновесия внутри эффузионной камеры площадь эффузионного отверстия должна быть значительно меньше площади поверхности стенки эффузионной камеры (площадь испаряющегося образца). Есть разные методы введения поправочного коэффициента, учитывающего конечную площадь отверстия, но в прикладных целях формула (3.25) имеет приемлемую точность, если выполняется условие $S_{\text{отв}}/S_{\text{обр}} < 0,01$.

Для определения давления насыщенного пара P необходимо измерить скорость испарения вещества $M_{\text{эф}}$. С этой целью используются те же методы измерения $M_{\text{эф}}$, что и в методе Ленгмюра:

- весовой метод (взвешивание эффузионной камеры до и после опыта);
- улавливание струи пара на мишени и определение количества вещества, которое сконденсировалось, а именно: взвешивание мишени; определение толщины пленки конденсата; применение изотопного метода.

Отметим, что при проведении исследования давления насыщенных паров методом Кнудсена проявляются краевые эффекты, которые связаны с соударениями молекул о стенки отвер-

ствия, а также вызваны дифракцией атомов и молекул в указанном отверстии. Эти эффекты сказываются на равномерности толщины плёнки сконденсировавшегося на мишени вещества. Чтобы снизить данные эффекты, на пути молекул, проходящих через отверстие эффузионной камеры, ставят *коллиматор*, который вырезает из всего потока газа только его часть; последняя не содержит краевых эффектов.

Различают *интегральный вариант* метода Кнудсена, когда в расчете учитывают все вещество, прошедшее через эффузионное отверстие, и *дифференциальный метод*, в котором учитывают часть вещества, выделенную коллиматором.

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 3.11. В случае применения дифференциального метода расчетная формула (3.25) примет вид

$$M_{\text{эф}} = K \cdot P \frac{d^2}{d^2 + 4 \cdot h^2} \sqrt{\frac{\mu}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T}} \quad (3.26)$$

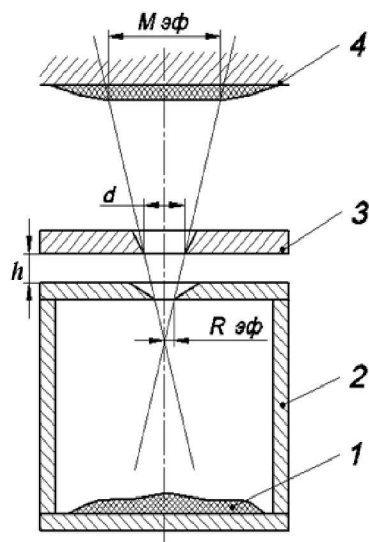


Рис. 3.11. Схема установки, реализующей метод Кнудсена:

- 1 – исследуемое вещество; 2 – эффузионная камера; 3 – коллиматор;
4 – мишень, h – расстояние от эффузионного отверстия до коллиматора;
 d – диаметр коллиматора

Требования к установкам, реализующим метод Кнудсена:

- отсутствие химических реакций между конструкционными материалами и исследуемым веществом;
- конструкционные материалы должны иметь низкие значения давления насыщенного пара в исследуемом интервале температур;
- диффузионная камера должна быть герметичной, чтобы истечение пара происходило только через эффузионное отверстие;
- необходимо обеспечить равномерное поле температур в объеме эффузионной камеры, чтобы избежать конденсации пара на внутренней её поверхности;
- давление остаточных газов в эффузионной камере при проведении эксперимента не должно превышать 10^{-4} мм рт. ст.

Контрольные вопросы и задания

1. Изобразите фазовую диаграмму для чистого вещества и отметьте на ней кривую сублимации.
2. Дайте определение термина «сублимация».
3. Изобразите на графике, как меняется давление насыщенного пара на кривой сублимации в полулогарифмических координатах.
4. В чем заключаются трудности измерения давления насыщенного пара на кривой сублимации?
5. В чем заключается физический смысл коэффициента Ленгмюра?
6. Укажите источники методических погрешностей при определении скорости испарения вещества в методе Ленгмюра.
7. В чем заключается преимущество метода Кнудсена перед методом Ленгмюра?
8. Укажите источники методических погрешностей в методе Кнудсена.
9. Для чего вводится множитель Клаузинга в формулу для вычисления скорости испарения?
10. Сформулируйте требования к конструкции эффузионных камер.
11. Для чего используется коллиматор в методе Кнудсена?

3.2. Методы определения температуры плавления

Отличие термодинамических свойств двух фаз вещества (жидкой и твердой) при плавлении гораздо меньше, чем различие свойств двух сосуществующих в равновесии фаз при сублимации. При плавлении исследуемого образца плотность изменяется незначительно. Это объясняется тем, что жидкость согласно теоретическим взглядам Я.И. Френкеля [55] вблизи температуры плавления может рассматриваться как квазикристаллическая фаза. Данная теория удовлетворительно согласуется с экспериментом при температурах, близких к линии плавления.

Плавление относится к фазовым переходам первого рода, поэтому описывается уравнением Клапейрона–Клаузиуса. Поскольку плотности твердого тела и жидкости незначительно отличаются, производная dP_s/dT приобретает большие абсолютные значения. Зависимости $P_s(T)$ могут различаться не только в количественном отношении, но и в качественном (рис. 3.2): если $dP_s/dT > 0$, то вещества являются нормальными; если $dP_s/dT < 0$, то вещества являются аномальными (вода, висмут).

Существуют две группы методов исследования фазового перехода твердое тело–жидкость:

- методы, в которых не изучается зависимость $T_{\text{плав}}(P)$ (в этом случае метод исследования сводится к определению температуры плавления при одном значении давления);
- методы, в которых измерения температуры плавления проводятся в широком диапазоне давлений, т.е. исследуется зависимость $P_s(T)$.

Следует отметить, что при исследовании фазового перехода твердое тело–жидкость возможности применения уравнения Клапейрона–Клаузиуса оказываются ограниченными, поскольку:

- зависимость температуры плавления от давления выражена слабо;
- малое отличие плотностей сосуществующих фаз приводит к тому, что знаменатель становится близким к нулю, и погрешность расчета производной резко возрастает;

- не выполняется предположение, которое вводилось при исследовании сублимации (плотность насыщенного пара может рассчитываться по уравнению состояния идеального газа).

Таким образом, чтобы исследовать фазовый переход твердое тело–жидкость, необходимо проводить измерения параметров состояния в широких диапазонах изменения.

3.2.1. Определение температуры плавления при атмосферном давлении

Температура плавления (обычно совпадает с температурой кристаллизации) – это температура, при которой твёрдое кристаллическое тело совершает переход в жидкое состояние и наоборот. При температуре плавления вещество может находиться как в жидком, так и в твёрдом состоянии. При подведении дополнительного тепла вещество перейдёт в жидкое состояние. Пока всё вещество в рассматриваемой термодинамической системе не расплавится, температура не будет изменяться.

Температура плавления (кристаллизации) считается важным теплофизическим свойством вещества. Температура кристаллизации совпадает с температурой плавления только для чистого вещества. На этом свойстве основаны специальные калибраторы, которые реализуют реперные точки при калибровке термометров. Информация о температуре плавления необходима для разработки таблиц справочных данных для технически важных веществ.

Твердые растворы не имеют температуры плавления/отвердевания и совершают переход в некотором диапазоне температур (температура появления жидкой фазы называется точкой солидуса, температура полного плавления – точкой ликвидуса). Аморфные (некристаллические) вещества, как правило, не обладают чёткой температурой плавления. С ростом температуры вязкость таких веществ уменьшается, и материал становится более текучим.

Поскольку при плавлении объём тела изменяется незначительно, давление незначительно влияет на температуру плавления. Температуру плавления при нормальном атмосферном давлении (101325 Па или 760 мм ртутного столба) называют *точкой плавления*.

Определение температуры плавления веществ *методом термограмм* является достаточно простым [25]: нагревают образец исследуемого вещества до состояния плавления, погружают в него термометр и определяют температуру $T_{\text{плав}}$. В этом случае могут возникнуть погрешности по нескольким причинам:

- из-за погрешности фиксации момента равновесия между жидкостью и твердой фазой;
- процесс плавления может занимать незначительный промежуток времени, поэтому возникают проблемы с фиксацией температуры плавления, поскольку термометр обладает определенной инерционностью.

При проведении эксперимента по определению температуры плавления следует иметь в виду, что объект исследования может оказаться химически активным соединением, которое взаимодействует с окружающей средой и конструкционными материалами измерительной ячейки. Следовательно, измерения температуры плавления необходимо проводить в закрытом сосуде и в среде инертного газа. Но поддержание в герметичной ячейке давления на уровне атмосферного связано с определенными конструктивными сложностями (необходимо устанавливать клапан, через который производится сброс избыточного давления). Кроме того, обеспечение возможности визуального наблюдения через смотровые окна тоже приводит к усложнению конструкции экспериментальной установки.

Для определения температуры плавления веществ чаще всего применяется *метод термограмм*. Схема установки, реализующей этот метод, изображена на рис. 3.12.

Измерительная ячейка представляет собой тигель, в котором находится исследуемое вещество (образец). Если это вещество может взаимодействовать с окружающей средой, то тигель помещают в защитную оболочку – камеру, заполненную инертным газом. Внутри измерительной ячейки устанавливают термометр (обычно термопару, основным преимуществом которой является малая инерционность). В установке также имеется устройство для программируемого изменения температуры (нагреватель). Для подачи и удержания инертного газа в оболочке предусмотрен вентиль. С его помощью поддерживается постоянное давление, которое измеряется манометром.

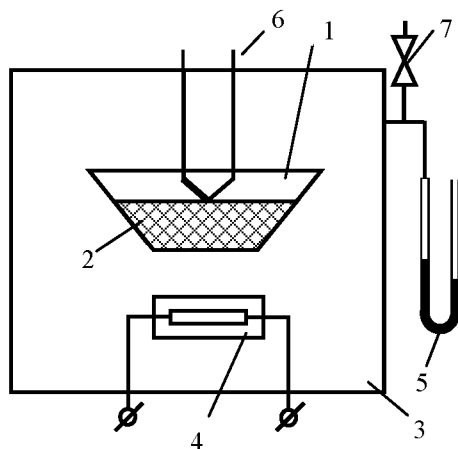


Рис. 3.12. Схема установки для исследования температуры плавления:

1 – тигель; 2 – исследуемое вещество; 3 – оболочка для инертного газа; 4 – нагреватель; 5 – манометр (разделитель) 6 – термометр; 7 – вентиль для подачи инертного газа

Метод проведения исследования заключается в непрерывном нагревании тигля с исследуемым веществом. В процессе нагревания необходимо снимать термограмму, то есть исследовать зависимость $T = f(\tau)$. Типичные термограммы показаны на рис. 3.13.

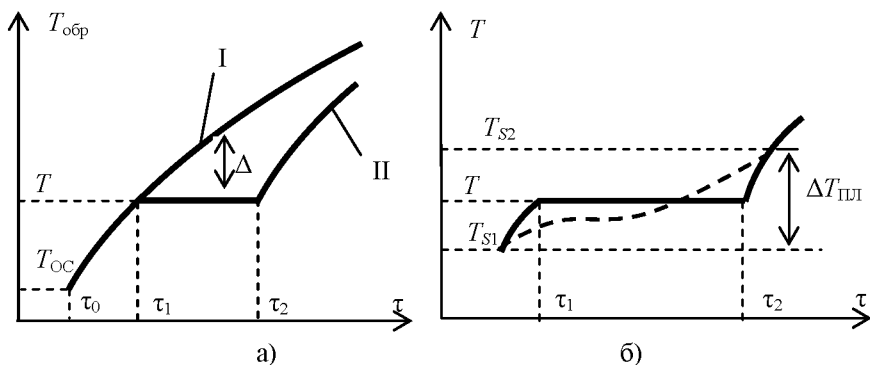


Рис. 3.13. Типичный вид термограмм при исследовании температуры плавления: а) вещество без примесей; б) вещество с примесями
I – фазовый переход в образце не происходит, II – в образце происходит фазовый переход; T_{oc} – температура окружающей среды

С увеличением температуры становится более интенсивным теплообмен между исследуемым веществом и окружающей средой. Поэтому часть выделенной нагревателем энергии теряется за счет конвекции и излучения. Этого можно избежать, если использовать систему поддержания адиабатных условий. Недостатком такой схемы экспериментальной установки является ее сложность. Энергия, затраченная в эксперименте за время полного плавления образца, равна

$$q \cdot (\tau_2 - \tau_1) = \lambda \cdot m_{\text{обр}} + Q_{\text{пот}}, \quad (3.27)$$

где q – мощность нагревателя; $(\tau_1 - \tau_2)$ – интервал время фазового перехода; λ – теплота плавления; m – масса образца; $Q_{\text{пот}}$ – тепловые потери.

Участок термограммы от τ_1 до τ_2 , на котором температура остается неизменной, отражает фазовый переход. После достижения температуры плавления не будет происходить дальнейший рост температуры (рис. 3.13а) до тех пор, пока всё имеющееся количество образца не расплавится. Затем температура исследуемого образца будет снова увеличиваться.

Участок термограммы, отражающий фазовый переход, может являться не строго горизонтальным, а наклонным (см. штриховую линию на рис 3.13б); на этом участке отсутствуют резкие изломы в начале и в конце процесса плавления, поскольку:

- при проведении исследований температуры плавления следует учитывать тепловую инерцию установленного термометра (этот датчик температуры будет фиксировать начало процесса плавления образца с задержкой во времени);
- наличие каких-либо примесей в исследуемом образце может существенно изменить характер термограммы.

В последнем случае не наблюдается четко выраженный горизонтальный участок термограммы, поскольку температуры начала и конца плавления отличаются друг от друга (рис. 3.13б). Термометр фиксирует два значения температуры: T_{s1} – температура в начале плавления образца (значение, занижено вследствие примесей) и T_{s2} – температура в конце плавления образца. В итоге под температурой плавления принимается среднее значение температуры на участке термограммы, которая отражает фазовый переход.

Для уменьшения влияния примесей целесообразно проводить опыт в прямом и обратном направлениях. В опыте, когда температура образца уменьшается, измеряют *температуру кристаллизации* (затвердевания), которая может быть равна температуре плавления только в том случае, если вещество не содержит примесей. Следует иметь в виду, что при понижении температуры образца возможен переход в метастабильное состояние (переохлаждение жидкой фазы), что затрудняет фиксацию фазового перехода жидкость – твердая фаза.

Метод термограмм нашел широкое применение в металлургии. Его основным недостатком является неточная фиксация фазового перехода.

Для частичного устранения «шумовых эффектов» при измерении температуры плавления рекомендуется применять *дифференциальный метод термического анализа* (ДТА). В этом методе используют высокую чувствительность дифференциальной термопары. Именно дифференциальная термопара должна «сигнализировать» о появлении в нагреваемом образце жидкой фазы, а при охлаждении – первых кристаллов твердой фазы.

Схема установки, реализующей метод ДТА, показана на рис. 3.14.

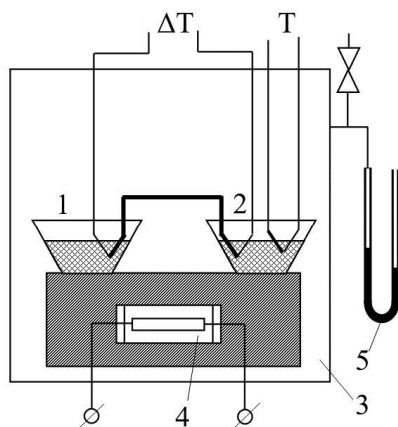


Рис. 3.14. Схема установки для проведения ДТА:

- 1 – тигель с исследуемым веществом; 2 – тигель с эталонной веществом;
3 – камера, заполненная инертным газом; 4 – нагреватель; 5 – манометр (разделитель)

В экспериментальной установке, реализующей метод ДТА, есть *два одинаковых тигля*. Один тигель заполняют исследуемым веществом, а другой – *эталонным веществом*. Эталонное вещество подбирается таким, чтобы в нем не происходили фазовые переходы в исследуемом диапазоне температур. Оба тигля располагают в среде, температуру которой также необходимо изменять. При проведении эксперимента необходимо обеспечить одинаковые условия теплообмена между тиглями и окружающей средой. Для этого оба тигля устанавливают на массивном блоке, температура которого изменяется по линейному закону с помощью нагревателя 4. Камера (оболочка) 3 служит для обеспечения одинаковых условий теплообмена с окружающей средой.

Разность ΔT между температурами тиглей измеряют *дифференциальной термопарой*. Если величина ΔT становится отличной от нуля, то это свидетельствует об изменении агрегатного состояния исследуемого вещества. Резкое изменение величины ΔT свидетельствует о начале процесса плавления, когда температура образца не меняется, в то время как температура тигля с эталонным веществом продолжает увеличиваться. Для определения температуры плавления образца используется *абсолютная термопара*. Обычно исследования температуры плавления проводят как при нагреве, так и при охлаждении тиглей.

В эксперименте измеряют величины $T_{эт}$, ΔT , $\Delta T_{кр}$, которые отвечают формулам

$$T_{эт} - \Delta T = T_{обр}; \quad \Delta T_{кр} = T' - T'' \neq 0, \quad (3.28)$$

где T'' – температура плавления, T' – температура кристаллизации.

Термограммы, полученные в эксперименте, показаны на рис. 3.15.

Информация о значении $\Delta T_{кр}$ позволяет осуществлять *криоскопическую оценку* степени чистоты вещества. В этом случае в одном тигле размещают эталон («абсолютно» чистое вещество), а в другом – исследуемый образец, который проверяют на наличие примесей («загрязненное» вещество).

Рассмотренный метод ДТА может применяться и в другом конструктивном оформлении (рис. 3.16).

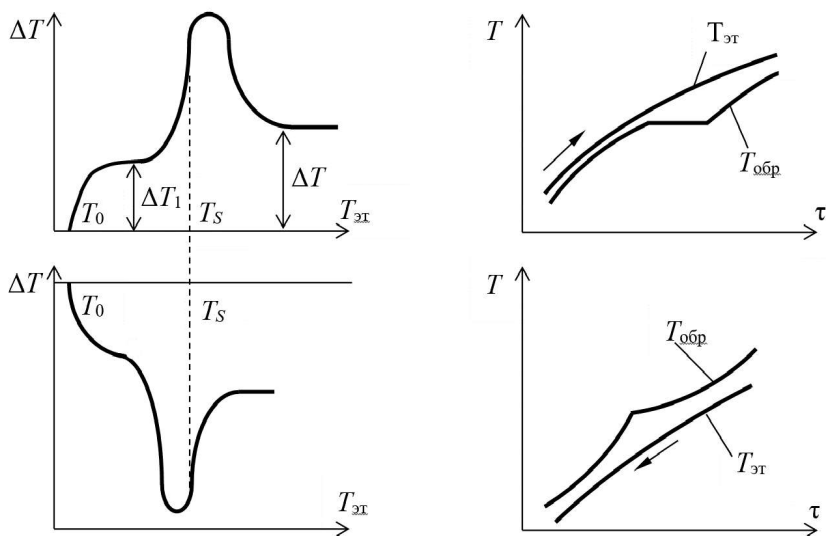


Рис. 3.15. Термограммы к методу ДТА

В этом оформлении используют термостатирующую жидкость термостата 1 вместо эталонного вещества. В данной конструкции один спай дифференциальной термопары 3 располагается в термостате, а другой – внутри ампулы с исследуемым веществом 2. Метод проведения исследования температуры плавления твердого тела идентичен методу, описанному выше.

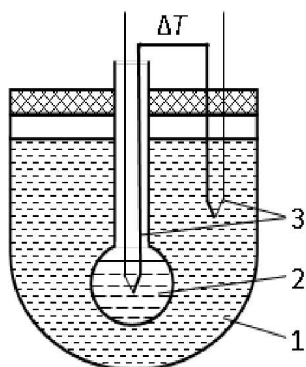


Рис. 3.16. Реализация метода ДТА в жидкостном термостате:
1 – термостат; 2 – ампула; 3 – дифференциальная термопара

3.2.2. Методы определения P – T зависимости при плавлении в широких диапазонах параметров состояния

При решении некоторых технологических задач необходимо иметь информацию о зависимости температуры плавления в широком интервале параметров состояния. Запрос на эту информацию может возникнуть в физике высоких давлений, кузнечно-прессовых технологиях, в химической и нефтегазовых отраслях и др. Существует несколько методов измерения температуры плавления в широких диапазонах параметров состояния.

Например, в *методе запаянной ампулы* [25] измерительная ячейка представляет собой толстостенную стеклянную запаянную трубку переменного диаметра 1 (рис. 3.17), которая может выдерживать высокие давления. Верхний конец ампулы заполнен воздухом 2. В левой части ампулы находится образец исследуемого вещества 3. В качестве манометрической жидкости (разделителя) (между воздухом и исследуемым веществом) используется ртуть.

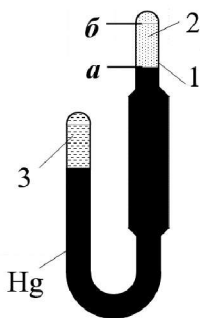


Рис. 3.17. Запаянная стеклянная ампула:

1 – трубка переменного диаметра; 2 – воздух; 3 – исследуемое вещество

После того, как измерительная ячейка собрана, ее нижнюю часть опускают в термостат, температура которого несколько выше предполагаемой температуры плавления исследуемого образца в твердой фазе. По мере увеличения температуры образец начинает плавиться. Далее, измерительную ячейку еще глубже опускают в термостат. В результате ртуть в широкой части прибора нагревается и расширяется, сжимая воздух в верхней части трубки.

Возросшее давление сжатого газа через ртуть передается к исследуемому веществу. При удачном подборе температуры термостата исследуемое вещество вновь переходит в твердую фазу. Участок трубки *a-b* предварительно откалиброван в единицах давления. Тем самым трубка на участке *a-b* является воздушным манометром и давление определяется по положению в ней мениска ртути.

Для успешного проведения исследования необходимо предварительно подготовить несколько ампул с различной степенью заполнения исследуемым веществом и воздухом.

Недостаток метода: можно исследовать $T_{\text{плав}}$ в сравнительно небольшом интервале давлений.

Обычно исследования $T_{\text{плав}}$ в широких интервалах параметров состояния проводят в *пьезометрах постоянного объема*. Схема установки приведена на рис. 3.18.

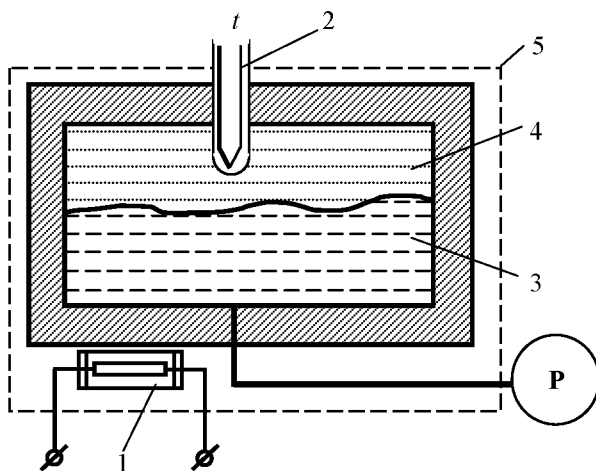


Рис. 3.18. Схема установки для исследования температуры плавления методом пьезометра постоянного объема:

- 1 – нагреватель; 2 – термометр; 3 – манометрическая жидкость;
- 4 – исследуемое вещество; 5 – термостат; Р – система создания и измерения давления

Метод проведения исследования заключается в непрерывном повышении давления в пьезометре, который находится при постоянной температуре термостата. При фазовом переходе

давление в пьезометре перестает изменяться, т.е сохраняется практически неизменным. Температура термостата и давление в пьезометре, измеренные в момент фазового перехода, принимаются за равновесные параметры на линии плавления.

Преимущества метода: отсутствуют ограничения по уровню температур и давлений в измерительной ячейке.

Опыт может проводиться по двум методам.

1. При заданной температуре осуществляется непрерывное повышение давления. При наступлении фазового перехода (затвердевании) обычно происходит уменьшение давления вследствие изменения объема вещества. После того, как значительное количество вещества затвердеет, прекращается повышение давления. Система медленно приходит в состояние термодинамического равновесия. Таким образом, опыт заключается в снятии барограммы (рис. 3.19) и фиксации равновесия в измерительной ячейке. Как правило, температура равновесия может считаться достигнутой, если в течение (20–30) мин давление и температура остаются неизменными.

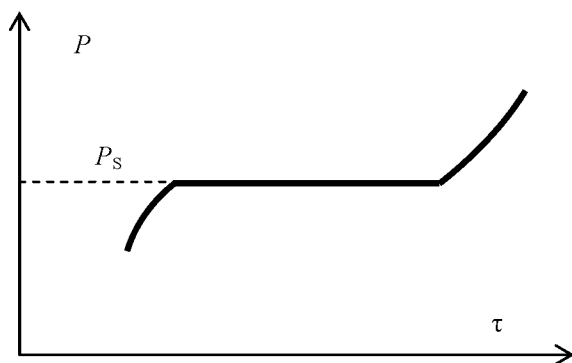


Рис. 3.19. Барограмма

Эксперимент проводят как при затвердевании образца, так и при его плавлении.

2. Образец находится при постоянном избыточном давлении в твердой фазе. Температуру в термостате устанавливают на (2–3) К выше температуры исследуемого образца в твердой фазе. Благодаря этому происходит медленный разогрев образца, темпе-

ратура которого медленно повышается до тех пор, пока не будет достигнута температура плавления вещества. В этот момент прекращается рост температуры в измерительной ячейке. После полного расплавления исследуемого образца температура в измерительной ячейке вновь начнет повышаться.

Рассмотренный метод предусматривает изучение термограммы, которая должна иметь горизонтальный участок. Температура, соответствующая горизонтальному участку термограммы, является искомой температурой плавления. Следует обратить внимание, что наличие примесей в исследуемом веществе может существенно изменить характер термограммы, на которой не будет ярко выраженного горизонтального участка. Для уменьшения влияния примесей опыт часто проводят в обратном направлении, т.е. осуществляют охлаждение жидкости до ее полного затвердевания. Тем самым определяют температуру затвердевания, которая для чистого вещества должна совпадать с температурой плавления.

Достоинство метода: практически нет ограничений по диапазону температур и давлений в измерительной ячейке.

Контрольные вопросы и задания

1. К какому роду фазовых переходов относится процесс плавления и почему?
2. Укажите источники методических погрешностей в методе термограмм.
3. О чем свидетельствует разность температур плавления и кристаллизации?
4. Как можно осуществить криоскопическую оценку степени чистоты вещества?
5. Какие преимущества имеет метод дифференциального термического анализа по сравнению с методом термограмм?
6. Каким образом измеряется давление в опыте по методу запаянной стеклянной ампулы?
7. Какие параметры состояния исследуемого вещества могут поддерживаться постоянными в экспериментах с использованием пьезометра постоянного объема?

3.3. Методы исследования температуры кипения и давления насыщения чистых веществ

Применительно к фазовому переходу жидкость-пар уравнение Клапейрона–Клаузиуса может быть записано в следующем виде

$$\frac{dP_s}{dT} = \frac{r}{T \cdot (v'' - v')}, \quad (3.29)$$

где P_s – давление насыщения, v' и v'' – удельные объемы жидкости и пара на линии насыщения; r – удельная теплота парообразования.

Поскольку $v'' > v'$ и $dP_s/dT > 0$, то давление P_s увеличивается с ростом температуры в соответствии с уравнением (3.29).

Существующие методы исследования температурной зависимости давления насыщенного пара $P_s = f(T)$ чистых веществ подразделяются на *статические* и *динамические*.

В *статических методах* исследуемое вещество в двухфазном состоянии выдерживается в измерительной ячейке при постоянной температуре до установления равновесного состояния, в котором измеряется давление насыщенного пара.

Динамические методы основаны на том, что жидкость закипает при равенстве давлений насыщенного пара и внешнего давления. В этот момент измеряют давление и температуру в измерительной ячейке.

В данном случае важно различать *статическое* и *динамическое фазовые равновесия* [41].

При *статическом равновесии* потенциалы сосуществующих фаз равны, нет механических перемещений и переноса масс вещества из одной части системы в другую.

При *динамическом равновесии* происходит механическое перемещение масс вещества внутри измерительной ячейки. Имеет место процесс развитого пузырькового кипения.

3.3.1. Статические методы исследования температуры кипения и давления насыщенного пара чистых веществ

Для реализации статических методов [41] необходимо иметь герметичную измерительную ячейку (рис. 3.20) с исследуе-

мым веществом, систему поддержания постоянной температуры, а также датчики давления и температуры. Этот метод предусматривает ряд действий:

- заполнение ячейки веществом;
- вывод ячейки на заданный уровень температуры;
- установление термодинамического равновесия;
- измерение температуры T и давления P вещества.

Преимуществами статического метода измерения давления насыщенных паров следует считать:

- простоту конструкции экспериментальной установки;
- достаточно высокую точность определения температуры и давления исследуемого образца.

Когда образец исследуемого вещества находится в окрестности тройной точки, относительная неопределенность определения давления насыщенных паров увеличивается.

Недостатки статического метода проявляются при следующих условиях:

- при использовании ртути как среды, передающей давление (рис. 3.20), нижняя граница температуры T обусловлена температурой кристаллизации ртути;

- при использовании ртути как среды, передающей давление (рис. 3.20), необходимо учитывать парциальное давление насыщенного пара ртути при температурах выше $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- в экспериментах при достаточно высоких давлениях необходимо применять толстостенные стеклянные трубки, имеющие небольшой внутренний диаметр (при конструировании соответствующей установки следует учитывать предел прочности стекла на растяжение);

- при применении трубок небольшого диаметра нужно также учитывать погрешность, которая связана с поверхностным натяжением σ ртути. В этом случае нужно вводить поправку, определяемую в соответствии с *формулой Лапласа* [1]

$$\Delta P = 2\sigma / R, \quad (3.30)$$

где ΔP – разность давлений над плоской и искривленной поверхностями исследуемой жидкости; R – радиус кривизны поверхности мениска жидкости.

Чтобы устранить указанные недостатки, следует вынести ртуть из зоны термостатирования и исключить ее контакт с исследуемой жидкостью (рис. 3.20 б).

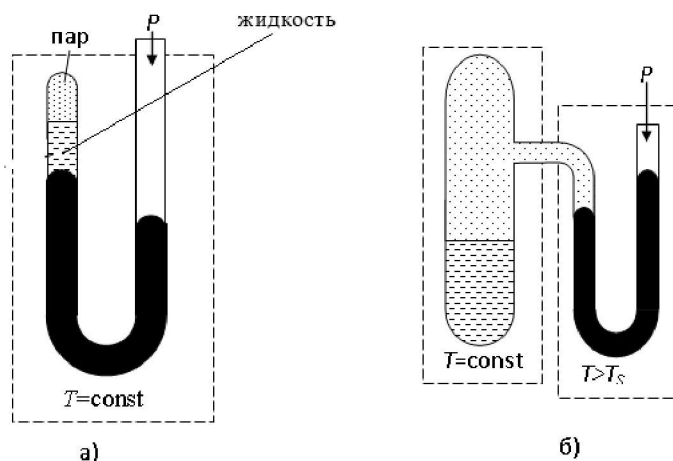


Рис. 3.20. Схемы экспериментальных установок для исследования давления насыщенного пара чистых веществ:
а) измерительная ячейка, б) модернизированная ячейка

При такой модернизации схемы установки возможна реализация двух вариантов.

1. Температура образца ниже температуры окружающей среды. В этом случае ртутный разделитель (при низких давлениях он является манометром) можно вынести за пределы термостата. Переконденсации пара исследуемого вещества из ячейки в разделитель происходить не будет.

2. Температура образца выше температуры окружающей среды. В этом случае будет происходить переcondенсация пара исследуемого вещества в ртутный разделитель. Чтобы предотвратить переcondенсацию пара исследуемой жидкости, разделитель (мембранный, сильфонный и т. д.) должен находиться в зоне термостатирования.

В широких диапазонах давления и температуры статический метод можно реализовать в *пьезометрах*, которые бывают двух типов: *пьезометр постоянного объема* и *пьезометр переменного объема*.

Рассмотрим установку, которая реализует *метод пьезометра постоянного объема* [25] (рис. 3.21). Все элементы измерительной ячейки (пьезометр, разделитель, соединительные коммуникации и «горячий клапан») находятся при неизменной температуре термостата. Общий объем, который занимает исследуемое вещество, равен сумме объемов пьезометра $V_{\text{пьезом}}$, разделителя $V_{\text{разд}}$, соединительных коммуникаций $V_{\text{коммун}}$ и «горячего клапана» $V_{\text{гор.вент.}}$:

$$V_{\Sigma} = V_{\text{пьезом}} + V_{\text{разд}} + V_{\text{коммун}} + V_{\text{гор.вент.}} = \text{const} . \quad (3.31)$$

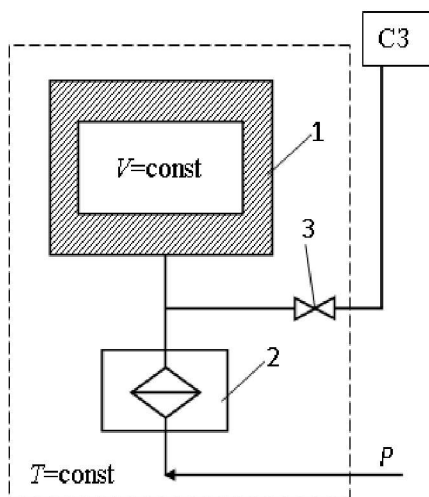


Рис. 3.21. Схема установки для исследования давления насыщенного пара чистых веществ методом пьезометра постоянного объема:

- 1 – сосуд высокого давления с известным объемом (пьезометр),
- 2 – разделитель, 3 – «горячий» клапан (т.е. клапан, находящийся при температуре термостата), СЗ – система заправки.

Следует учитывать, что изменение положения мембраны разделителя хоть незначительно, но влияет на величину V_{Σ} и, строго говоря, может нарушать состояние термодинамического равновесия в измерительной ячейке. Особенно это необходимо учитывать при исследованиях фазовых равновесий в окрестности критической точки. При исследованиях в других интервалах па-

раметров состояния можно считать, что эти отклонения достаточно малы и, соответственно, принимать $V_{\Sigma} = \text{const}$.

Рассмотрим $P-v$ диаграмму (рис. 3.22) и сформулируем условие оптимального заполнения измерительной ячейки исследуемым веществом

$$v' < \frac{V_{\Sigma}}{m} < v'' \quad (3.32)$$

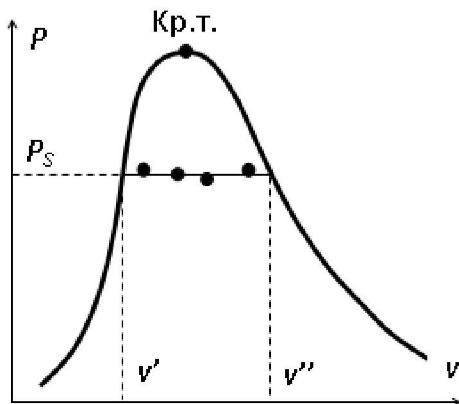


Рис. 3.22. $P-v$ диаграмма чистого вещества

Из приведенного рисунка следует, что без соблюдения условия оптимального заполнения пьезометра образцом давление насыщенного пара невозможно исследовать во всем диапазоне температур существования двухфазной системы.

Чтобы исследовать давление насыщенного пара в широком диапазоне температур (вплоть до $T_{кр}$), необходимо выполнить условие оптимального заполнения, в соответствии с которым

$$M_{\text{запр}} = \frac{V_{\Sigma}}{v_{кр}}, \quad (3.33)$$

где $M_{\text{запр}}$ – масса вещества; $v_{кр}$ – критический удельный объем.

В пьезометрах переменного объема [25, 60] есть возможность изменять объем исследуемого вещества в пьезометре 1 (рис. 3.23). Внутренний объем сосуда 2 высокого давления заполня-

ется средой (обычно используется ртуть). В процессе эксперимента исследователь может изменять уровень ртути в узкой части пьезометра 1, тем самым изменяя давление P и объем исследуемого образца.

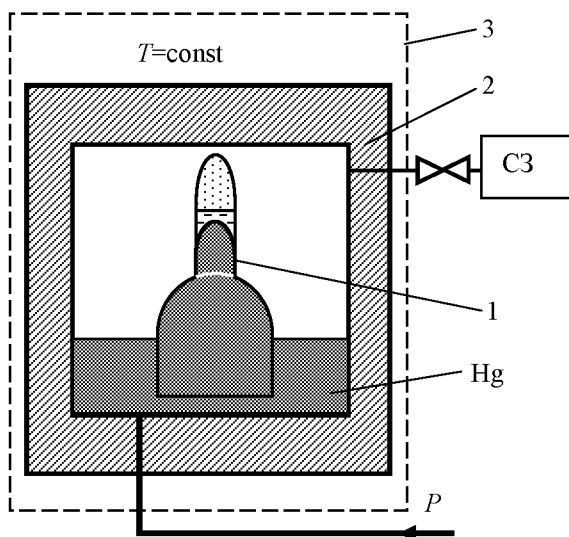


Рис. 3.23. Схема установки, реализующей метод пьезометра переменного объема:

1 – пьезометр (стеклянная толстостенная трубка) 2 – сосуд высокого давления; 3 – термостат; СЗ – система заполнения

Исследование давления насыщенных паров методом пьезометра переменного объема предусматривает выполнение следующих действий.

- Предварительно очищают пьезометр от загрязнений; для этого ртуть опускают ниже края пьезометра, затем измерительную ячейку заполняют каким-либо растворителем. После промывки ячейки растворитель эвакуируют (иногда используют переконденсацию растворителя в баллончик). Затем пьезометр промывают исследуемым веществом, которое затем тщательно удаляют вакуумированием.

- Заполняют пьезометр исследуемым веществом (обычно кристаллизация образца в верхней части пьезометра)

$$m_3 = V_{\text{пвез}} \rho_0, \quad (3.34)$$

где $V_{\text{пвез}}$ – объем рабочей части пьезометра; ρ_0 – плотность исследуемого вещества при параметрах заполнения – (P_0, T_0) .

- С помощью среды, передающей давление, поднимают уровень ртути в пьезометре и фиксируют объем вещества в нём.

В рамках метода пьезометра переменного объема можно реализовать два метода исследования давления насыщенных паров веществ:

1) если в установке предусмотрено визуальное наблюдение за двухфазным образцом, то давление насыщенных паров измеряют при любом фиксируемом значении температуры (после установления термодинамического равновесия);

2) если в установке отсутствуют смотровые окна, через которые можно наблюдать за образцом, то при фиксированной температуре с помощью среды, передающей давление, сжимают исследуемое вещество, находящееся в пьезометре. Степень сжатия α может быть рассчитана по формуле

$$\alpha = \frac{V_{\text{пвез}}}{V}. \quad (3.35)$$

Таким образом, данный метод предусматривает постепенное увеличение давления в измерительной ячейке при неизменной температуре термостата (рис. 3.24). Появление горизонтального участка на барограмме $P = \text{const}$ свидетельствует о фазовом переходе.

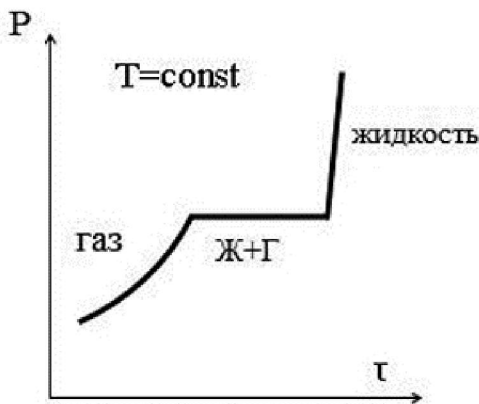


Рис. 3.24. Типичный вид барограммы

Следует заметить, что чем ближе температура и давление к параметрам критической точки, тем сложнее проводить исследования, потому что размер горизонтального участка на барограмме уменьшается.

Отметим также, что пьезометр и другие элементы установки конструируют таким образом, чтобы можно было осуществлять визуальное наблюдение за поведением вещества в пьезометре.

Остановимся несколько подробнее на характерных чертах статического метода исследования давления насыщенного пара.

1. Возможность получения в эксперименте значений давления насыщенных паров, максимально приближенных к истинно равновесным. Однако следует иметь в виду, что температура по высоте и объему термостата может быть не постоянной, а переменной. Колебания температуры определяются *качеством термостатирования*, а также *неоднородностью температурного поля по объему термостата*. Градиент температуры по высоте измерительной ячейки может привести к нарушению термодинамического равновесия.

2. Статический метод требует длительного времени для установления равновесного состояния термодинамической системы. Чем меньше отличаются плотности сосуществующих фаз, тем дольше устанавливается термодинамическое равновесие. Особенно значимо время установления равновесия в окрестности критической точки.

3. Установки, которые реализуют статический метод, существенно зависят от массы заправки ($M_{\text{запр}}$) исследуемого вещества. Для измерения давления насыщенных паров в широком интервале температур существования жидкой фазы следует выполнять условие критического заполнения.

4. Неопределенность данных, полученных статическим методом, обусловлена не только техническими возможностями установки, но и классом точности приборов, применяемых для измерения давления и температуры. Следует также учитывать погрешность отнесения (δP_T) к температуре

$$\delta P_T = \frac{1}{P} \cdot \frac{dP}{dT} \cdot \Delta T, \quad (3.36)$$

где ΔT – абсолютная погрешность измерения температуры.

Из уравнения (3.36) следует, что, во-первых, δP_T увеличивается с приближением к критической точке. Во-вторых, необходимо уменьшать неопределенность измерения температуры T .

5. Величина давления P определяется не температурой термостата, а температурой T границы раздела фаз исследуемого образца. Между тем, температура по высоте измерительной ячейки может быть неодинаковой, например, вследствие некачественного термостатирования.

3.3.2. Динамические методы исследования температуры кипения и давления насыщенного пара чистых веществ

Недостатком статических методов исследования давления насыщенного пара веществ на линии кипения является значительное время проведения эксперимента, что продиктовано длительностью установления термодинамического равновесия в измерительной ячейке.

Динамические методы исследования фазовых равновесий сводятся к осуществлению фазового перехода при заданном давлении с фиксацией температуры наблюдаемого фазового перехода [4]. При этом следует помнить, что динамические методы являются неравновесными. Это замечание следует учитывать при выборе режимов кипения для того, чтобы этот процесс можно было рассматривать как квазиравновесный.

Рассмотрим несколько схем установок, которые реализуют динамический метод исследования давления насыщенных паров.

Схема установки, реализующей *метод точек кипения*, приведена на рис. 3.25 [67].

В пространство над исследуемой жидкостью в сосуде 4 через вентиль 2 подают инертный газ. Его давление измеряется манометром 1. С помощью нагревателя 5 исследуемую жидкость нагревают до температуры кипения. Момент начала кипения определяют визуально или с помощью термопары, установленной в жидкости. Температура насыщения, соответствующая заданному давлению, измеряется термометром 3. Поскольку может произойти перегрев кипящей жидкости, температуру необходимо измерять в паровом объеме

образца. Сосуд 4 находится в термостате 6, температуру которого с целью предотвращения перегрева пара исследуемого вещества поддерживают на 1–2 градуса ниже, чем температура пара в измерительной ячейке 4. После того как зафиксирована температура насыщения, измеряют давление инертного газа и переходят к режиму кипения при другом давлении.

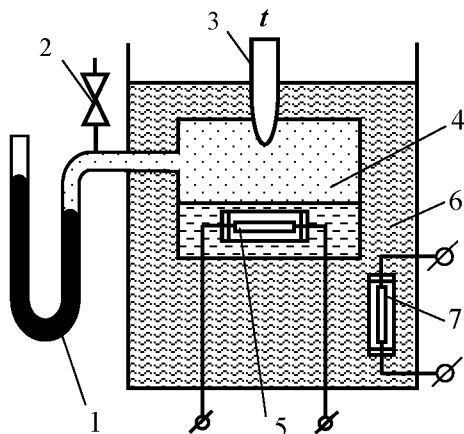


Рис. 3.25. Схема установки, реализующей метод точек:

1 – манометр; 2 – вентиль; 3 – термометр; 4 – сосуд с исследуемым веществом; 5 – нагреватель; 6 – термостат; 7 – нагреватель термостата

Метод точек кипения не применяется при высоких давлениях, поскольку в этом случае присутствие инертного газа в паровой фазе образца может значительно влиять на давление насыщенного пара исследуемого вещества.

Следует заметить, что точное измерение температуры кипения – достаточно сложная задача. Чтобы показать, почему это так, рассмотрим, как меняется температура исследуемого образца по высоте измерительной ячейки (рис. 3.26).

Известно, что весь объем кипящей жидкости несколько перегрет относительно значения равновесной температуры кипения [41]. При кипении жидкости в измерительной установке по высоте исследуемого образца будет существовать градиент температур.

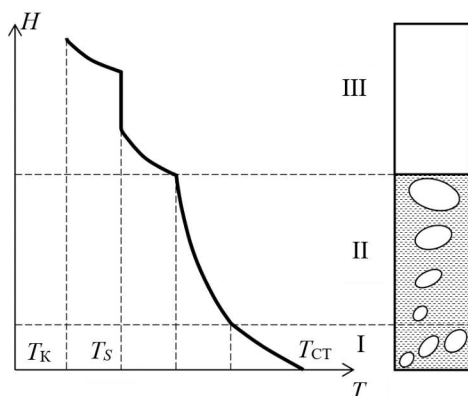


Рис. 3.26. Изменение температуры по высоте измерительной ячейки

На нижней поверхности измерительной ячейки образуется микропузырек пара, температура которого значительно превышает температуру кипения, поскольку этот пар находится под дополнительным гидростатическим давлением. При достижении определенного размера (*отрывного диаметра*) пузырек всплывает. С увеличением объема пузырька при всплытии его температура уменьшается. Это происходит за счет работы расширения в паровом объеме пузырька. При выходе из жидкости пузырек лопается, выполняется «*работа выхода*», при этом температура пара снова снижается.

В процессе эксперимента необходимо измерить равновесную температуру кипения T_s . Если измерять температуру в жидкости, то получим $T > T_s$, потому что жидкость перегрета. Если измерять температуру в паровой фазе, то на поверхности термометра образуется пленка конденсата, поскольку термометр имеет тепловой контакт с окружающей средой, и температура термометра в определенной степени также будет отличаться от T_s . Чтобы это отличие было незначительным, применяют ряд мер:

- мощность нагревателя устанавливают на минимальном уровне;
- ограничивают, насколько возможно, оттоки теплоты по гильзе термометра;
- учитывают, что температура, измеренная в паровой фазе, будет не «*температурой кипения*» T' , а «*температурой конденсации*» T'' .

Эти температуры совпадают лишь для чистых веществ; поскольку абсолютно чистых веществ практически не бывает, то реализуется условие $T' \neq T''$ в большинстве случаев. Разность $\Delta T_{\text{эбул}} = T'' - T'$ называется *эбулиометрической степенью чистоты*. По значению $\Delta T_{\text{эбул}}$ можно судить о концентрации характерных примесей в исследуемом веществе.

Одним из характеристических параметров веществ является *температура нормального кипения*, которую можно измерить *гипсометром*. Схема гипсометра [41] приведена на рис. 3.27.

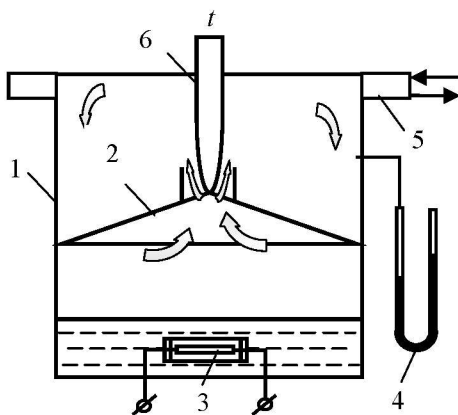


Рис. 3.27. Схема гипсометра:

- 1 – паровой объем; 2 – паровой канал; 3 – нагреватель; 4 – разделитель;
5 – холодильник; 6 – термометр

Для контроля за устойчивостью давления в гипсометре используют гидростатический разделитель 4. Термометр располагают в паровом канале, чтобы обеспечивалось его интенсивное омывание потоком пара. В процессе опыта измеряется атмосферное давление $P_{\text{атм}}$, к которому прибавляется поправка на показания манометра (разделителя) и определяется температура кипения T_s при атмосферном давлении. В процессе проведения исследований с целью уменьшения перегрева жидкости мощность нагревателя устанавливается на минимальном уровне.

Значительный вклад в разработку и совершенствование методов точного измерения температуры кипения жидкостей (эбу-

лиометрию – от латинского слова «ebullio» – кипеть, вскипать) внесли Свентославский и его школа. Рассмотрим несколько конструкций разработанных эбулиометров.

Схема эбулиометра Котреля [1] показана на рис. 3.28.

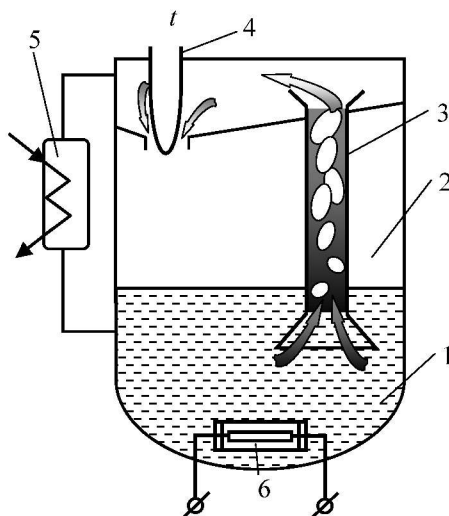


Рис. 3.28. Эбулиометр Котреля:

1 – кипящая жидкость 2 – паровой объем; 3 – насос Котреля;
4 – гильза для термометра; 5 – холодильник; 6 – нагреватель

Парожидкостная смесь поднимается по насосу Котреля, омывает гильзу термометра и стекает обратно в зону кипения. Насыщенный пар конденсируется в холодильнике.

Для того чтобы приблизить измеренную в опыте температуру кипения образца к равновесной температуре сосуществующих фаз, в приборе используется режим снарядного кипения. Это достигается за счет подъема парожидкостной смеси в насосу Котреля, при этом достигается понижение уровня перегрева образца исследуемого вещества, поскольку кипящая жидкость охлаждается при подъеме в насосу Котреля.

Свентославский предложил несколько типов эбулиометров, в основу конструкции которых положено использование насоса Котреля. Неопределенность измерения температуры кипения для этих приборов может достигать (0,01–0,001) К. Схема конструкции эбулиометра Свентославского [41] показана на рис. 3.29.

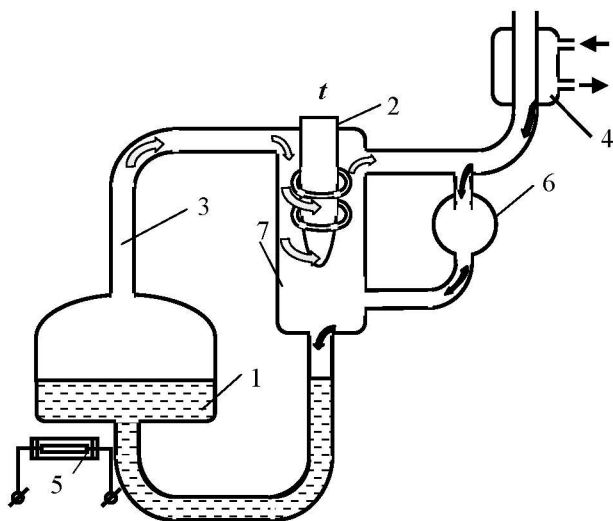


Рис. 3.29. Принципиальная схема эбулиометра Свентославского:

1 – сосуд с кипящей жидкостью; 2 – гильза термометра; 3 – насос Котреля; 4 – холодильник; 5 – нагреватель; 6 – счетное устройство; 7 – термометрический карман

Метод является достаточно простым. Сосуд 1 заполняется полностью исследуемой жидкостью. Диаметр насоса Котреля 3 примерно 7 мм. Прибор полностью закрыт и теплоизолирован от окружающей среды. Жидкость, поступающая из сосуда 1 в термометрический карман 7, может быть слегка перегрета. Этот перегрев устраняется за счет испарения с поверхности гильзы 2, которая выполнена в виде спирального ребра. Для улучшения условий теплообмена с термометром в гильзу 2 заливают ртуть, поверхность которой покрыта слоем масла для устранения испарения ртути. Пары исследуемого вещества конденсируются в холодильнике 4, после чего жидкость стекает в сосуд 1. Счетчик капель 6 позволяет контролировать интенсивность процесса кипения. Применяемый тип счетчика отличается тем, что он не создает жидкой пробки и, следовательно, не вызывает пульсаций давления в различных частях эбулиометра. Рекомендуемая интенсивность процесса кипения должна быть такой, чтобы конденсировалось 8–25 капель в минуту. При работе с органическими жидко-

стями количество капель может быть несколько большим. Перегрев жидкости можно снизить путем внесения центров парообразования в сосуд 1 (засыпают толченое стекло в сосуд 1).

Во время работы эбулиометры должны быть защищены от потоков воздуха, а потери тепла должны быть сведены к минимуму путем применения хорошей изоляции.

Дифференциальный эбулиометр Свентославского (рис. 3.30) дает возможность одновременно определять степень чистоты вещества и измерять температуры кипения и конденсации.

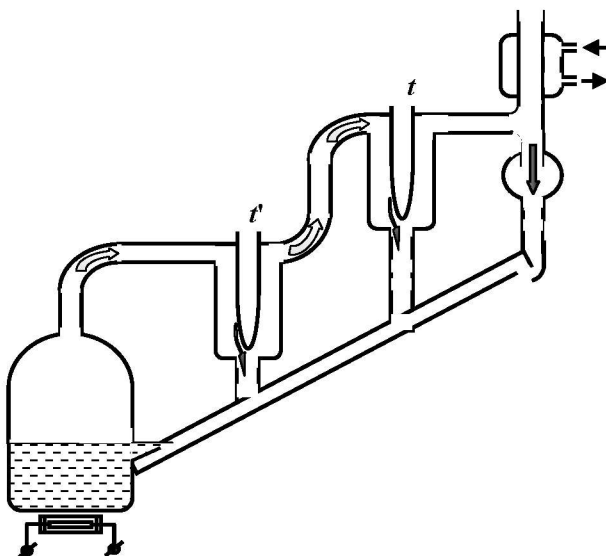


Рис. 3.30. Дифференциальный эбулиометр Свентославского

Для измерения эбулиометрической разницы температур $\Delta T_{\text{эбул}} = T'' - T'$ можно использовать термометр Бекмана или дифференциальную термопару. При эбулиометрической оценке степени чистоты вещества можно повысить чувствительность прибора, размещая термометрические карманы для термометров на значительном расстоянии друг от друга. В этом случае в большей степени проявится ректификационный процесс в трубке, через которую проходят пары вещества. Чтобы можно было использовать полученные значения как критерий чистоты, необходимо предварительно тарировать применяемые приборы.

3.4. Методы исследования фазовых равновесий в растворах

Информация о фазовых равновесиях растворов является очень востребованной в различных отраслях промышленности. В учебнике под термином «исследование фазовых равновесий» понимается установление зависимости давления P от температуры T и концентрации x компонентов, которые входят в ту или иную фазу раствора при следующих фазовых переходах [42]: жидкость–жидкость (LLE); пар – жидкость – жидкость ($VLLE$); газ – жидкость (GLE).

Исследование фазовых равновесий бинарного раствора имеет целью получение информации не только о давлении и температуре, но и о составах пара и жидкости. Концентрацию x_i для i -го компонента раствора определяют как

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i}, \quad (3.37)$$

где N_i – количество молей i -го компонента смеси.

Термодинамическое поведение растворов при высоких давлениях является достаточно сложным, поскольку их свойства существенно отличаются от соответствующих свойств идеальных растворов. Поэтому экспериментальное исследование фазовых равновесий часто является единственным приемлемым методом определения свойств растворов при высоких давлениях и температурах. Одной из основных целей таких исследований является построение фазовых диаграмм. Некоторые типы указанных диаграмм для двухфазных (жидкость – пар) бинарных растворов показаны на рис. 3.31 и 3.32.

В чистом веществе при заданном давлении температура начала кипения и конца кипения совпадают между собой. Бинарный раствор имеет два предельных состояния насыщения (рис. 3.31): точка 1 – *начало кипения* и точка 2 – *конец кипения*. Совокупность точек начала кипения (линия 3) называется *кривой кипения*; совокупность точек конца кипения (линия 4) называется *кривой точек росы (кривая конденсации)*. Эти линии также принято называть *пограничными кривыми*.

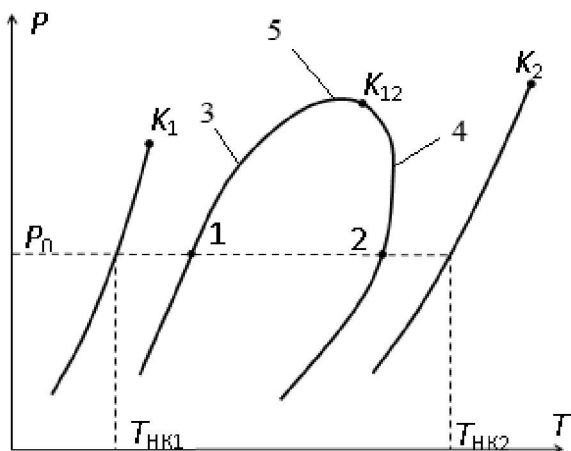


Рис. 3.31. Фазовая диаграмма P - T бинарной азеотропной смеси:
 1 – начало кипения; 2 – конец кипения; 3 – кривая кипения;
 4 – кривая конденсации; 5 – азеотропная точка

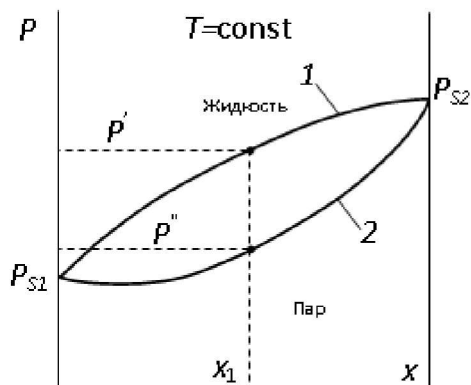


Рис. 3.32. Фазовая диаграмма P - x бинарной зеотропной смеси:
 1 – кривая жидкости; 2 – кривая пара

В большинстве случаев концентрация y паровой фазы и концентрация x жидкой фазы не совпадают между собой, т.е $x \neq y$. Исключение составляет *азеотропные* смеси, у которых состав пара равен составу жидкости [41]. Вторым квалификационным

признаком азеотропии является наличие точки экстремума в P - x или T - x диаграммах. Обычно азеотропный состав смеси изменяется с увеличением давления, что в ряде случаев приводит к образованию *тангенциальных азеотропов*.

Кроме того, зеотропные смеси могут образовывать *квазиа-зеотропы* (присутствует только один квалификационный признак азеотропии – составы жидкости и пара очень близки в широком интервале концентраций).

Характерные типы фазовых диаграмм показаны на рис. 3.33.

Для исследования фазовых равновесий растворов могут применяться различные экспериментальные методы [42]. Но ни один из этих методов не является универсальным для применения ко всем рассматриваемым явлениям.

Поэтому классификация методов изучения фазовых равновесий достаточно сложна. Например, методы измерения фазовых равновесий растворов можно классифицировать следующим образом:

- статический метод;
- метод точек кипения и росы;
- динамические методы: дистилляционный; циркуляционный; метод потока.

Следует заметить, что термины «*статический*» или «*динамический*» могут относиться к различным методам изучения фазовых равновесий. Причем каждый из применяемых методов имеет свои достоинства и недостатки.

На рисунке 3.34 представлена более подробная *классификация* методов исследования фазовых равновесий смесей при высоких давлениях.

В соответствии с этой классификацией существуют два основных класса методов исследования фазовых равновесий: *аналитические* (когда состав сосуществующих фаз измеряется с использованием каких-либо приборов) и *синтетические* (состав раствора известен и в процессе эксперимента не исследуется, а фиксируются параметры появления новой фазы).

Фазовые равновесия для, примерно, 60% всех систем были изучены синтетическим методом [37], в то время как 40% систем были исследованы аналитическим методом. Ознакомимся подробнее с методами изучения фазовых равновесий растворов.

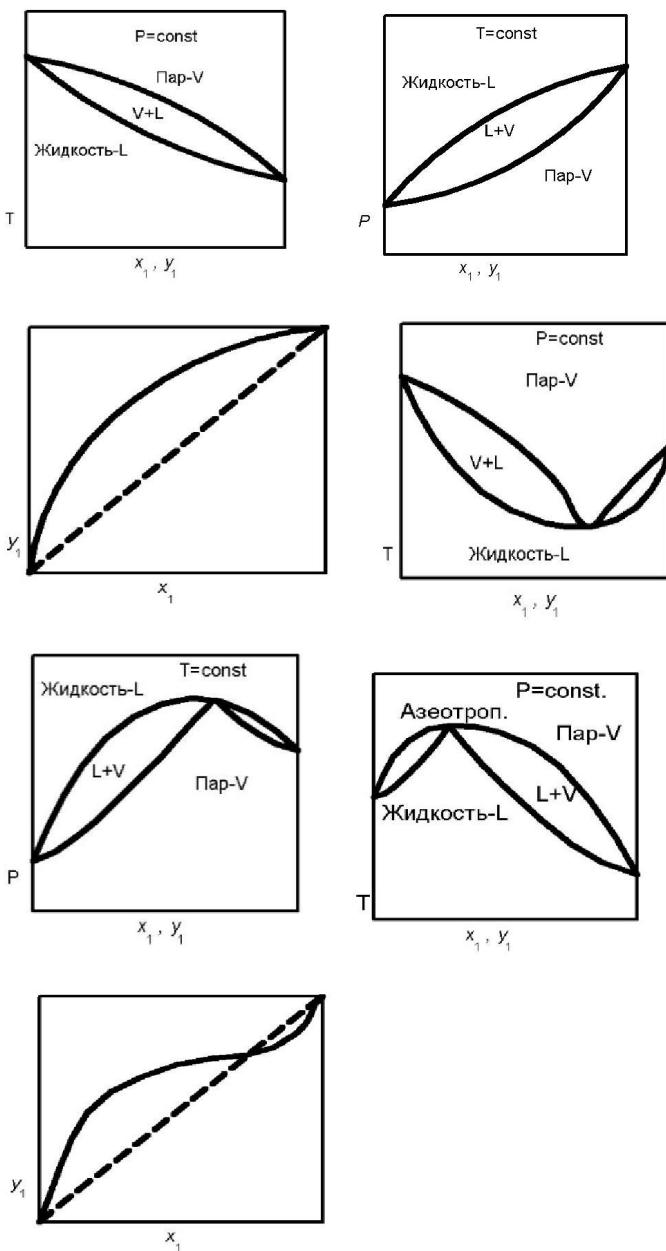


Рис. 3.33. Фазовые диаграммы зеотропных и азеотропных бинарных растворов

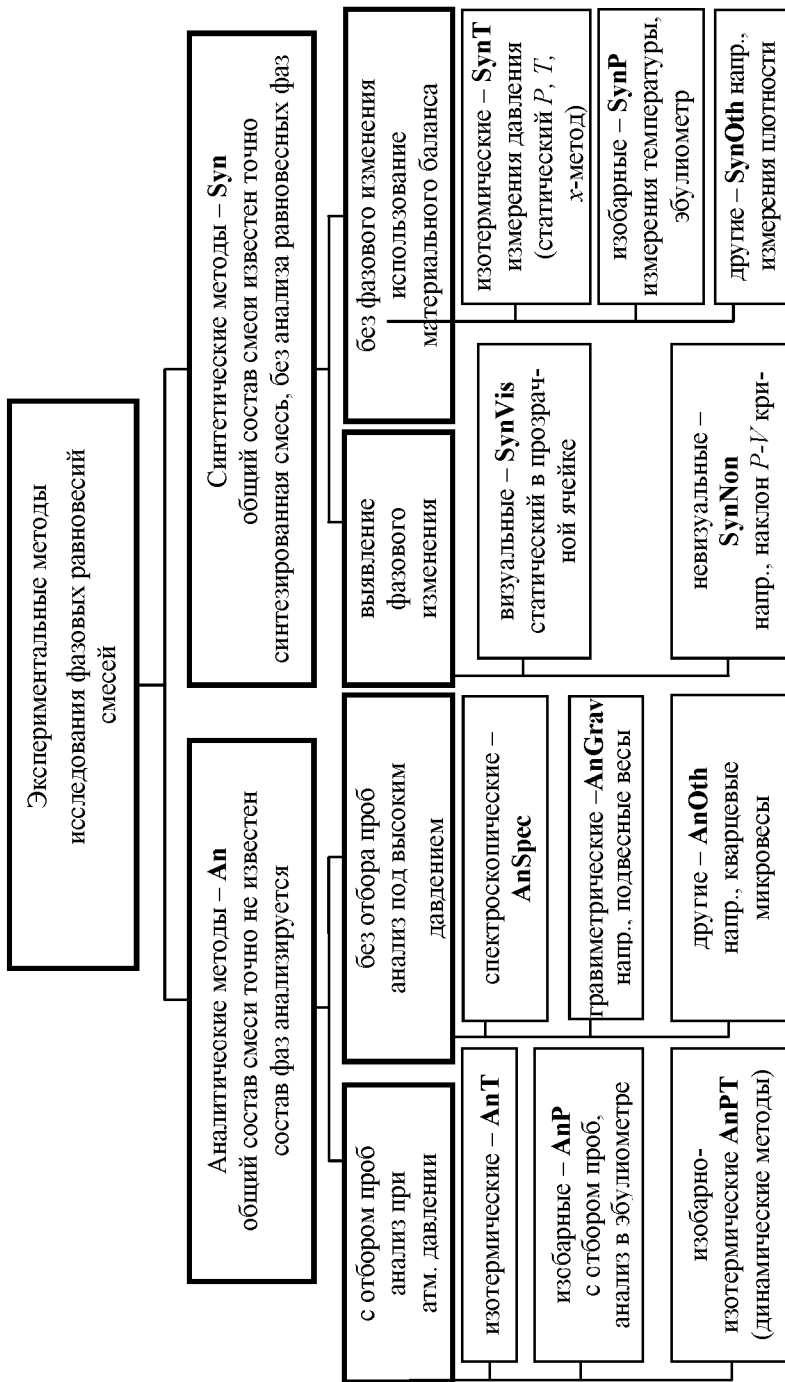


Рис. 3.34. Классификация методов исследования фазовых равновесий

3.4.1. Аналитические методы исследования фазовых равновесий

При реализации аналитических методов (обозначим их как *An*) для определения составов сосуществующих фаз необходимо использовать специальное оборудование (как правило, хроматографы). При проведении исследований фазовых равновесий этим методом не нужно точно знать состав приготовленного и заправленного в измерительную ячейку раствора. В процессе проведения исследований необходимо варьировать параметры (давление или температуру) с целью появления новой (или новых) фаз раствора. Добившись установления термодинамического равновесия в измерительной ячейке, нужно взять пробу из каждой фазы с целью определения состава аналитическим методом. Аналитические методы могут быть классифицированы в зависимости от достижения равновесия в измерительной ячейке – изотермические методы (*AnT*), изобарно-изотермические методы (*AnPT*) и изобарные методы (*AnP*).

Иногда измерительные ячейки, используемые для реализации аналитических методов, оснащены одним или несколькими окнами для визуального наблюдения за исследуемым образцом – методы (*Vis*).

Аналитический метод без отбора проб может быть реализован с помощью физико-химических методов анализа состава фаз в измерительной ячейке под давлением. Это может быть спектроскопический метод (*AnSpec*), гравиметрический метод (*AnGrav*) с использованием кварцевых кристаллических микровесов. В этих методах исключены проблемы, связанные с отбором проб из измерительных ячеек, которые находятся под давлением. Главное преимущество аналитических методов исследования фазовых равновесий растворов заключается в том, что они могут быть использованы для мультикомпонентных термодинамических систем.

Аналитические методы могут реализовываться в установках, в которых раствор находится в условиях статического термодинамического равновесия (*статические аналитические методы*), или в установках, в которых раствор с помощью насоса циркулирует через измерительную ячейку (*динамические или циркуляционные аналитические методы*).

Следует заметить, что отбор проб через капилляры может привести к определенному разбросу получаемых экспериментальных данных о концентрации фаз вследствие преждевременного вскипания пробы или конденсации малолетучих компонентов в соединительных магистралях. Циркуляция одной или нескольких фаз по контуру измерительной ячейки позволяет несколько уменьшить этот негативный эффект за счет того, что пробоотборники могут заполняться без изменения давления (изобарно). Однако циркуляционные методы не следует применять в диапазоне параметров, близких к критической точке, где небольшие изменения температуры и давления имеют сильное влияние на фазовое поведение образца и где подвод энергии (за счет циркуляции образца) способен нарушить термодинамическое равновесие системы.

Рассмотрим схему установки, реализующей *аналитический изотермический* метод (AnT) (см. рис. 3.35). Иногда этот метод также называют *статическим*.

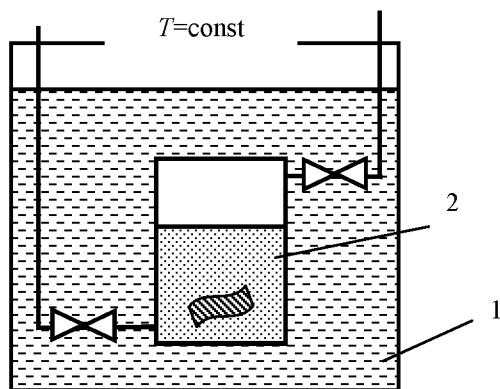


Рис. 3.35. Аналитический или статический метод (AnT) исследования фазовых равновесий растворов:
1 – термостат; 2 – вакуумированный сосуд

Метод проведения исследования фазовых равновесий бинарных растворов включает ряд действий, в том числе:

- 1) раствор заправляют в герметичный вакуумированный сосуд 2, который помещают в термостат 1;
- 2) поддерживая неизменной определенную температуру в термостате, дожидаются установления термодинамического рав-

новесия в растворе (критерием установления термодинамического равновесия в растворе является неизменность давления и температуры в измерительной ячейке в течение 30–60 минут);

3) осуществляют отбор проб обеих фаз и анализируют их составы.

Эксперимент только кажется простым. Его сложность заключается в том, что отбор проб для анализа состава фаз вызывает нарушение термодинамического равновесия образца раствора. Кроме того, концентрация паровой фазы отклоняется от равновесной концентрации ввиду полимолекулярной сорбции компонентов раствора на поверхности измерительной ячейки и соединительных капилляров.

Отбор даже незначительной пробы из определенной фазы раствора вызывает уменьшение давления, нарушает равновесие образца в измерительной ячейке. Для уменьшения объема отбираемых проб можно использовать капилляры или специальные клапаны для отбора проб, которые могут быть элементами хроматографов.

Для исследования растворимости газов в малолетучих жидкостях (полимерах, маслах) иногда используют *метод материальных потерь (AnTMa)*. Схема установки, реализующей этот метод, приведена на рис. 3.36.

Основным рабочим узлом установки является измерительная ячейка, состоящая из камеры смешивания 4, «горячего» вентиля V и мембранного нуля-индикатора 6. В камеру смешивания введен капилляр 5, через который отбираются пробы жидкой фазы раствора. Для ускорения установления термодинамического равновесия в исследуемом растворе он перемешивается магнитной мешалкой 3. Компенсирующее давление в полости над мембранным нуля-индикатором 6 создается азотом из баллона 20 и передается через газожидкостный разделитель 18 на грузопоршневой манометр 19. Давление в волюмометре измеряется дифференциальным ртутным манометром 26.

Метод проведения исследования фазовых равновесий предусматривает выполнение следующих действий. Предварительно вакуумированная камера смешивания 4 заполняется жидкостью-растворителем, после чего в нее заправляется второй компонент (газ или смесь газов) из баллончиков 16.

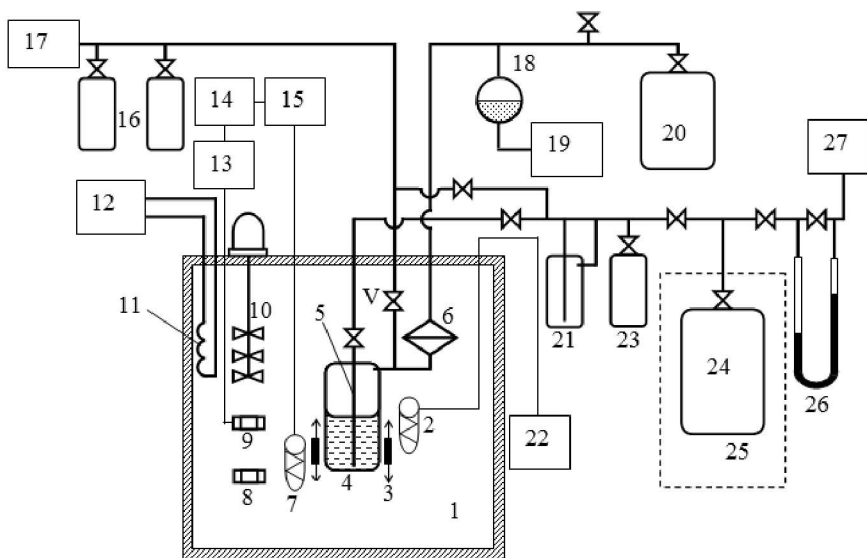


Рис. 3.36. Схема экспериментальной установки, реализующей аналитический метод материальных потерь:

1 – термостат; 2 – платиновый термометр сопротивления; 3 – магнитная мешалка; 4 – камера смешивания; 5 – капилляр; 6 – мембранный нуль-индикатор; 7 – датчик системы регулирования температуры; 8 – основной нагреватель; 9 – регулируемый нагреватель; 10 – мешалка; 11 – теплообменник; 12 – вспомогательный термостат; 13 – тиристорный усилитель; 14 – автоматический регулятор температуры; 15 – мост постоянного тока; 16 – заправочные баллончики; 17 и 27 – вакуумные системы; 18 – разделитель; 19 – грузопоршневой манометр; 20 – баллон с азотом; 21 – лабиринтовая ловушка; 22 – потенциометр; 23 – сборный баллончик; 24 – мерный сосуд; 25 – воздушный термостат; 26 – дифференциальный ртутный манометр; V – «горячий» вентиль

После того как исследуемый раствор в камере смешивания 4 достигает равновесного состояния (критерием установления равновесного состояния являются неизменные температура в термостате и давление в камере смешивания), через капилляр 5 осуществляется отбор жидкой фазы раствора. При этом раствор поступает в вакуумированную волюмометрическую систему, состоящую из ловушки 21, мерного сосуда 24 и дифференциального ртутного манометра 26. Благодаря конструкции ловушки жидкость-растворитель полностью задерживается в ней, а растворен-

ный газ (или газовая смесь) практически весь испаряется в волюмометр. Таким образом, происходит полное разделение пробы исследуемой смеси: в ловушке 21 остается нелетучий компонент – жидкость-растворитель, а волюмометр заполняется вторым компонентом – газом, который десорбируется из отобранной пробы раствора. Масса жидкости-растворителя определяется по результатам взвешивания ловушки 21, а масса газа рассчитывается из уравнения состояния идеального газа по полученным данным о давлении и температуре в волюмометре.

В *аналитических изобарно-изотермических методах (AnPT)* исследования фазовых равновесий, которые часто называют *динамическими (циркуляционными)* методами, один или несколько потоков жидкости перекачивается непрерывно в термостатируемую равновесную камеру смешения.

В типичной установке, реализующей *метод непрерывного потока (AnPTCon)*, разогретые компоненты раствора подаются насосами высокого давления в камеру смешения (измерительная ячейка), где достигается фазовое равновесие раствора при заданных температуре и давлении. Потоки обеих фаз раствора циркулируют в измерительной ячейке непрерывно.

Методы непрерывного потока имеют то *преимущество*, что отбор образцов не нарушает равновесия в измерительной ячейке. Если необходимо получить много проб, время выполнения эксперимента может быть продлено. Причем измерения при высоких температурах возможны без термического разложения или реакции полимеризации ввиду кратковременного пребывания компонентов раствора в аппарате. Таким образом, методы непрерывного потока имеют *преимущество* при работе с *термочувствительными растворами*. Кроме того, методы *AnPTCon* рекомендуются использовать в случае растворов, для которых время, необходимое для достижения фазового равновесия, достаточно мало.

В *аналитических методах частичного потока (AnPTSem)* предусматривается циркуляция только одной фазы, в то время как другая остается в равновесном состоянии. Методы частичного потока иногда называют «*методами одного прохода*», «*методами газонасыщения*» или «*методами газовой циркуляции*».

Основные ошибки всех циркуляционных методов связаны с возможным отсутствием термодинамического равновесия. Другая проблема заключается в частичной конденсации вещества из потока насыщенного пара в трубопроводе, особенно после расширительного вентиля. Эти нежелательные факторы приводят к разбросу получаемых экспериментальных результатов.

Аналитические хроматографические методы (AnPTChro) предусматривают определение состава растворенного вещества в хроматографической колонке. Кроме того, хроматографические методы позволяют исследовать как равновесные свойства, так и коэффициенты диффузии в одном эксперименте.

В *аналитических изобарных методах (AnP)* температура кипения раствора измеряется в изобарных условиях, а фазовый состав определяется после отбора проб и их анализа. Как правило, изобарные эксперименты проводятся в эбулиометрах, которые состоят из одноступенчатого парового котла (куба) и насоса Котреля для подачи парожидкостной смеси на чувствительную часть термометра. В отличие от более часто используемого синтетически-изобарного метода (*SynP*), поток пара отделен от потока жидкой фазы раствора. В процессе исследования составы жидкой и паровой фаз изменяются и со временем достигают устойчивого состояния. Эти значения концентраций не должны существенно отличаться от истинных равновесных значений. Как правило, аналитические изобарные методы используются для изучения фазовых равновесий при низком давлении. В литературе эти методы часто называют «динамическими» или «циркуляционными» *VLE* методами. Рассмотрим схему установки, которая реализует еще один вид изобарных методов – так называемый *дистилляционный метод*.

Дистилляционный метод предусматривает отбор небольшой пробы *конденсата* (пара, который сконденсировался) из раствора заданной концентрации при постоянном давлении. Схема установки, реализующей дистилляционный метод, показана на рис. 3.37а.

Фазовая диаграмма, которая демонстрирует методику проведения исследования, приведена на рис. 3.37б, где x_1 и y_1 – концентрации одного из компонентов, соответственно, в равновесных жидкой и паровой фазах раствора при заданных давлении и температуре.

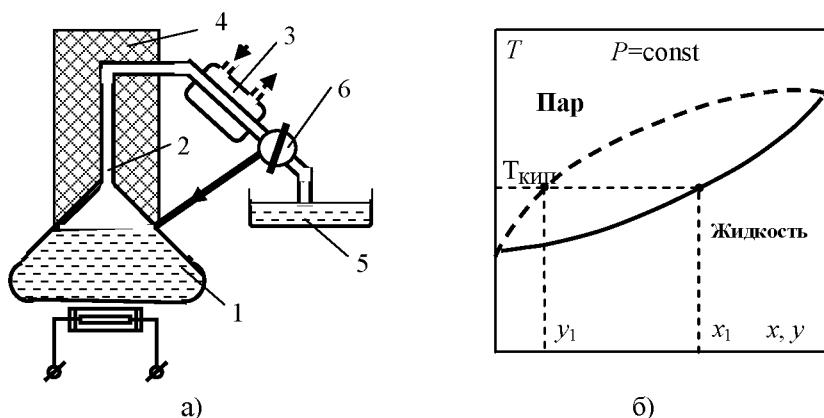


Рис. 3.37. Аналитический динамический (дистилляционный) метод исследования фазовых равновесий растворов:
 а) схема установки; б) фазовая диаграмма раствора

1 – перегонный куб; 2 – паропроводящая трубка; 3 – холодильник;
 4 – теплоизоляция; 5 – сборник конденсата; 6 – трехходовой кран

Метод проведения исследования фазовых равновесий растворов включает ряд действий, в том числе:

- подготовка раствора, концентрация которого задается очень точно весовым методом;
- нагрев образца раствора до температуры кипения;
- перенаправление пара в холодильник 3 (переключение трехходового крана), где раствор конденсируется и стекает в сборник конденсата;
- измерение температуры кипения $T_{кип}$;
- отбор проб кипящей жидкости и конденсата для определения их концентрации.

Рассмотрим характерные источники погрешностей, которые могут возникать при проведении исследований фазовых равновесий растворов.

1. Предполагается, что *концентрация раствора не изменяется* при образовании пара, а затем конденсата. На самом деле концентрация раствора при кипении в перегонном кубе 1 (рис. 3.37) изменяется. Для уменьшения этого изменения необходимо, чтобы масса конденсата была намного меньше массы раствора

$$m_k \ll m_p. \quad (3.38)$$

Наряду с условием (3.38) необходимо выбирать такой метод определения состава конденсата y_1 , чтобы он был пригоден для анализа пробы небольшой массы.

2. Предполагается, что *состав пара от куба до сборника конденсата не изменяется*. Но с продвижением пара по пароотводящей трубке происходит повторная ее дистилляция. Пар при столкновении со стенками пароотводящей трубки будет конденсироваться. Если температура стенки меньше температуры кипения $T_{ст} < T_{кип}$, то после охлаждения пара до $T_{ст}$ образуется тонкая пленка жидкой фазы, обогащенной высококипящим (менее летучим) компонентом, а состав пара изменится необратимо в сторону более летучего компонента. Чем больше разница температур пара и стенки пароотводящей трубки, тем выше погрешность определения состава конденсата. Необходимо, чтобы участок трубки до конденсатора пара термостатировался при температуре, близкой к температуре кипения. Для этого нужно прогреть прибор на «холостом ходу», используя трехходовой кран 6, и обеспечить возврат конденсата в куб 1. До выхода установки на режим кран 6 устанавливается так, чтобы происходила циркуляция пара. После выхода установки на режим кран устанавливается на отбор пробы конденсата.

Широкое применение в практике изучения фазовых равновесий нашел *аналитический циркуляционный метод*. Этот метод является дальнейшим совершенствованием дистилляционного метода: циркуляция вещества в замкнутом контуре установки осуществляется в течение всего опыта, а не только в начальный период. Схема установки показана на рис. 3.38а, где A – сосуд, в котором нагревается образец (перегонный куб), B – сосуд, в котором конденсируется пар (приемник).

Если включить нагреватель в кубе A при пустом приемнике B , то в момент, когда приемник начнет наполняться, его содержание будет богаче более летучим компонентом по сравнению с паровой фазой кипящего раствора в перегонном кубе. В дальнейшем, в результате циркуляции содержание перегонного куба, наоборот, обогащается более летучим компонентом, а содержание приемника обедняется им. Этот процесс продолжается до тех пор, пока не устанавливается стационарное состояние, при котором

составы смесей в обоих сосудах больше не изменяются со временем. После этого, состав отобранных проб определяется одним из аналитических методов.

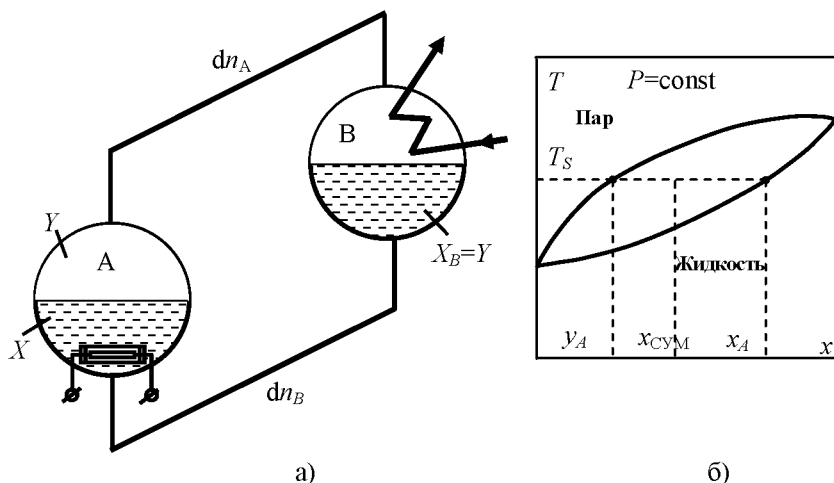


Рис. 3.38. Аналитический динамический (циркуляционный) метод исследования фазовых равновесий растворов:
 а) схема установки; б) фазовая диаграмма раствора

Поскольку в стационарном состоянии составы растворов в сосудах не изменяются со временем, то

$$\frac{dx_A}{d\tau} = \frac{dx_B}{d\tau}, \quad (3.39)$$

Если перегонка идет с постоянной скоростью (неизменной задержкой), то

$$\frac{dn_A}{d\tau} = \frac{dn_B}{d\tau}. \quad (3.40)$$

Пар, образующийся над раствором с концентрацией x_A , имеет концентрацию y_A , и количество более летучего компонента, которое переносится из куба A в куб B , равно $y_A dn$, а количество этого же компонента, которое переносится из куба B в куб A , равно $x_B dn$. Если удовлетворяется условие (3.39) (условие неиз-

менной задержки), то по материальному балансу более летучего компонента получаем:

$$y_A dn = x_B dn, \quad (3.41)$$

что в сочетании с уравнением (3.40) позволяет получить:

$$(y_A - x_B) \frac{dn}{d\tau} = 0. \quad (3.42)$$

Поскольку $\frac{dn}{d\tau} \neq 0$, то $y_A = x_B$.

Этот вывод доказывает, что при достижении в перегонном кубе равновесия между жидкой фазой и паром, состав конденсата в приемнике при стационарном состоянии идентичен составу пара, который выделяется из кипящей смеси в перегонном кубе.

В соответствии со способом осуществления циркуляции фаз смеси приборы можно разделить на две группы:

- приборы с циркуляцией паровой фазы;
- приборы с циркуляцией паровой и жидкой фаз (с использованием насоса Котреля).

К положительным качествам циркуляционного метода исследования фазовых равновесий растворов следует отнести то, что:

- измерения ведутся в квазистационарном режиме;
- приборы могут работать в широком диапазоне давления;
- при одной и той же концентрации раствора $x_{\text{СУМ}}$ можно получить различные соотношения между массами вещества в кубах A и B .

Недостатки циркуляционного метода:

- сложность установок, реализующих данный метод;
- значительная продолжительность проведения опыта в случае использования малолетучих и плохо смешивающихся друг с другом компонентов.

Поэтому для малолетучих и плохо смешивающихся компонентов обычно используют метод потока.

Особенность применения метода потока заключается в том, что в равновесную камеру прибора подают постоянный поток компонентов, образующих раствор определенного состава, который может быть жидкостью, паром или смесью жидкости и пара.

Основной целью применения метода является уменьшение продолжительности эксперимента при исследовании фазовых равновесий компонентов, которые плохо смешиваются.

Рассмотрим метод потока на примере прибора Колборна (рис. 3.39) [4].

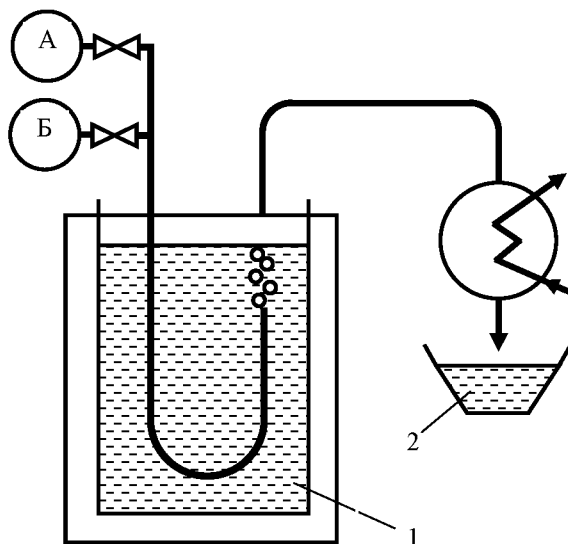


Рис. 3.39. Схема прибора Колборна:

1 – сосуд с исследуемым раствором; 2 – приемник конденсата;
А и Б – емкости с компонентами раствора

В прибор Колборна подается поток пара определенного состава, который готовят смешиванием паровых фаз чистых компонентов. Компоненты испаряют в отдельных кубах А и Б. Количество образующегося пара зависит от количества подведенной энергии от нагревателей, установленных в кубах. Изменяя мощность нагревателей, можно регулировать состав паровой смеси. В сосуд 1 через теплоизолированную трубку вводят паровую смесь таким образом, чтобы происходило ее барботирование через предварительно заправленную жидкость, которая состоит из тех же компонентов. Состав жидкости выбирают таким, чтобы он был как можно ближе к составу поступающего пара. Поданный в сосуд 1 пар нагревает жидкость и частично конденсируется в ней.

В результате количество жидкости увеличивается. После достижения стационарного состояния уровень жидкости перестает изменяться. Это означает, что *в сосуде не происходит ни испарения, ни конденсации*, и состав конденсата точно равен составу входящей смеси. Затем для анализа берут пробу жидкости из сосуда 1 и пробу конденсата из приемника 2.

Сформулируем основные требования к установкам для исследования $P-T-x-y$ зависимости аналитическими циркуляционными методами:

- в кипящей жидкости *не должно быть градиента концентрации*;

- *должна быть исключена частичная преждевременная конденсация* в пароотводящей трубке;

- стенки куба не должны перегреваться относительно равновесной температуры для предотвращения *неравновесного испарения* капелек жидкости, которые попадают на стенки;

- холодный конденсат, который возвращается в куб, *должен хорошо перемешиваться* с основной частью жидкости с целью предотвращения *неравновесного испарения*, что возможно в результате более низкой температуры кипения конденсата;

- равновесный пар не должен *захватывать капельки жидкости* и заносить их в приемник пара;

- прибор должен обеспечивать *возможность точного измерения температуры кипения*;

- не должно происходить смешивание равновесной жидкости с частью конденсата, который возвращается при выключении прибора.

Важными достоинствами приборов для изучения фазовых равновесий растворов аналитическими циркуляционными методами являются:

- простота конструкции;
- малое время установления равновесия;
- малый расход компонентов раствора.

Известны аналитические методы исследования фазовых равновесий, не предусматривающие отбора проб образца для определения состава фаз раствора. Установки, реализующие этот метод, должны быть оснащены смотровыми окнами – это связано

с преодолением некоторых технологических проблем и является определенным недостатком. Существенным достоинством этих методов является возможность сканирования состава фаз по высоте измерительной ячейки.

К этой группе методов относятся *аналитические спектроскопические методы (AnSpec)*. Также могут применяться *инфракрасные и гравиметрические методы (AnGrav)*.

Аналитические гравиметрические методы позволяют определять концентрацию фаз из данных об их плотности. Для реализации такого метода в измерительную ячейку (рис. 3.40) помещают поплавок определенной плотности или электромагнитники различной конструкции.

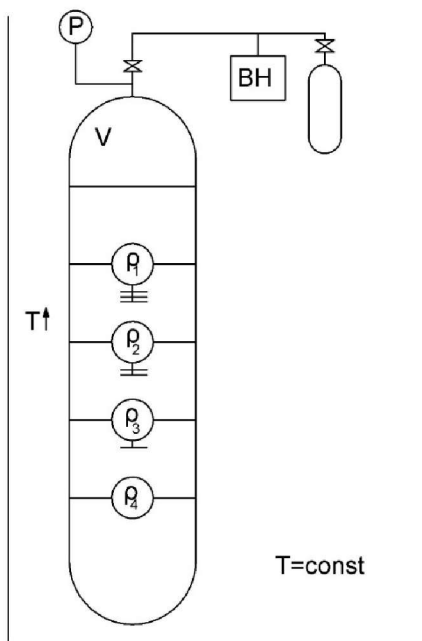


Рис. 3.40. Аналитический гравиметрический метод исследования фазовых равновесий растворов (AnGrav)

Иногда поплавок в измерительной ячейке имеет магнитную подвеску. При определенных параметрах плотность фазы образца становится равной средней плотности поплавка, погруженного

в раствор. Имея в своем распоряжении информацию о температурно-концентрационной зависимости плотности раствора, можно определить концентрацию соответствующей фазы образца. Основным преимуществом установок, реализующих этот метод, является возможность определения состава фаз образца раствора без нарушения термодинамического равновесия в измерительной ячейке.

3.4.2. Синтетические методы исследования фазовых равновесий

Синтетических методов (Syn) предусматривает ряд действий, в том числе подготовку образца раствора точно известного состава и дальнейшего его исследования в измерительной ячейке при определенных термодинамических параметрах. В рамках таких методов нет необходимости в отборе проб из фаз образца с целью определения их концентрации. Главным условием реализации методов *Syn* является приготовление (синтез) смеси точно известного состава.

В *синтетических методах с фазовым переходом* температура и давление регулируются так, чтобы смесь из однородной (гомогенной) превращалась в гетерогенную.

Иногда вместо того, чтобы изменять температуру, объем или давление с целью перевода раствора в гетерогенное состояние (например, при исследовании растворимости твердых тел в жидкости), рекомендуют изменять его концентрацию. Этот метод иногда называют «методом исчезающей точки» или «методом прозрачной точки».

В зависимости от того, как фазовый переход будет обнаружен, синтетические методы с фазовым переходом можно разделить на *визуальные (SynVis)* и *невизуальные* методы (*SynNon*).

Синтетическими методами без фазового перехода измеряются равновесные свойства (давление; температура; объемы, которые занимают фазы раствора; плотности фаз), а составы фаз рассчитываются с использованием уравнения материального баланса.

Например, массовая концентрация жидкой фазы раствора холодильный агент/масло рассчитывается по формуле

$$w_R = \frac{m_R - m_R^v}{m_R + m_{OIL} - m_R^v}, \quad (3.43)$$

где m_{OIL} , m_R – массы заправленных в измерительную ячейку масла (нелетучий компонент) и холодильного агента (летучий компонент), соответственно; m_R^v – масса холодильного агента, находящегося в газовой фазе.

Синтетические методы без фазового перехода можно разделить на *изотермические (SynT)*, *изобарные (SynP)* и *другие (SynOth)* методы. Синтетические методы обычно используют в том случае, когда при реализации аналитических методов сталкиваются со значительными трудностями. Например, когда разделение фаз затруднено из-за слишком близких значений плотности сосуществующих фаз (например, вблизи критической точки или в *баротропных системах*, где при определенных условиях сосуществующие фазы имеют одинаковую плотность). В рамках реализации этих методов экспериментальные процедуры легкие и быстрые, а объем измерительной ячейки может быть небольшим. Кроме того, измерительная ячейка может быть разработана для экстремальных условий (высокие давления и температуры).

Следует заметить, что для многокомпонентных систем эксперименты с использованием синтетических методов дают меньше информации, чем при применении аналитических методов. Таким образом, синтетические методы используются в основном для бинарных или псевдо-двойных систем (например, CO_2 + морская вода).

В *синтетических визуальных методах (SynVis)* появление новой фазы в измерительной ячейке, как правило, обнаруживают путем визуального наблюдения за появлением пузырьков пара или первой капли жидкости. Для изооптических систем, где сосуществующие фазы имеют примерно одинаковые значения показателя преломления, применить данный метод невозможно. Синтетические визуальные методы могут быть использованы не только для определения простых равновесий пар – жидкость, но и для изучения многофазных равновесий, среди них: равновесие твердое тело – жидкость, равновесие в газовых гидратах, равновесия в полимерных системах.

Рассмотрим схему установки, реализующей *синтетический визуальный метод* для исследования фазовых равновесий жидкость – пар бинарного раствора. Данный метод, который реализуется в пьезометре переменного объема (рис. 3.41), включает ряд действий, в том числе: а) измерение давлений (P' , P'' при неизменных температуре и составе раствора, б) фиксация точки появления первых пузырьков пара (*точка кипения*), в) фиксация точки испарения последней капли жидкости (*точка росы*).

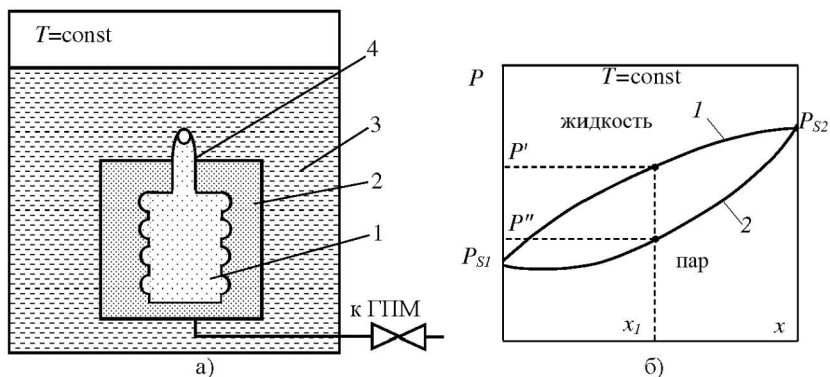


Рис. 3.41. Синтетический визуальный метод с фазовым переходом:
 а) схема установки: 1 – сиффон; 2 – сосуд высокого давления; 3 – термостат; 4 – стеклянный капилляр; ГПМ – грузопоршневой манометр;
 б) фазовая диаграмма раствора: 1 – линия кипения, 2 – линия конденсации

Метод проведения исследования иллюстрируется рис. 3.41б. В проводимом эксперименте в измерительной ячейке при определенном составе жидкого раствора: а) поддерживают постоянную температуру в термостате, б) измеряют давление P' в момент появления пузырька или давление P'' в момент испарения последней капли раствора. Следующие пары значений P' и P'' получают после изменения исходного состава раствора. В итоге получают численные данные для зависимости $P = f(x)$ на кривой точек росы (конденсата) и кривой кипения.

Поскольку термодинамическое состояние раствора в эксперименте изменяется медленно, и образец подолгу выдерживается при постоянных параметрах, этот метод можно отнести к статическим методам изучения фазовых равновесий растворов.

Следует отметить важные обстоятельства, характерные для статических методов исследования фазовых равновесий:

- установление равновесного давления происходит по всему объему ячейки со скоростью звука;
- скорость установления равновесной температуры определяется коэффициентом температуропроводности исследуемой смеси;
- переход системы в состояние с равновесными значениями концентраций определяется процессами массопереноса, т.е. явлениями, обусловленными диффузией молекул из одной части системы в другую.

Последний процесс протекает очень медленно, поэтому достижение фазового равновесия образца в измерительной ячейке требует значительного времени, что является главным недостатком статического метода.

Чтобы сократить время установления равновесия в измерительной ячейке, часто используют магнитные мешалки, шарики и т.п. Для повышения надежности выявления факта фазового перехода некоторые авторы советуют использовать методы лазерного сканирования.

Синтетические методы без визуального наблюдения (SynNon) применяются как альтернатива методам с визуальным наблюдением. В этих методах для выявления фазовых переходов можно использовать другие физические свойства веществ. Например, можно применять вместо видимого света малоугловое рассеяние нейтронов в фазах образца. Фазовые изменения могут быть определены с помощью измерения скорости звука. Акустические волны, возникающие в образце, интенсивнее поглощаются в газовой фазе по сравнению с жидкой фазой. Поэтому появление газовой фазы можно обнаружить по изменению сигнала акустического эха.

Если общий объем ячейки переменного объема (метод пьезометра переменного объема) может быть измерен точно, то появление новой фазы определяют по резкому изменению наклона изотермы в P - v диаграмме (рис. 3.42). Таким образом получают более точные данные по сравнению с визуальным наблюдением.

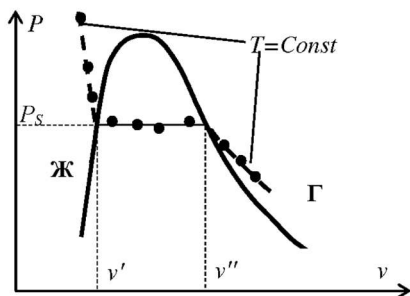


Рис. 3.42. Синтетический метод исследования фазовых равновесий без визуального наблюдения: определение параметров фазового перехода по анализу наклона P - v кривых

Метод термограмм также дает возможность получить информацию о появлении новой фазы в образце. На рисунке 3.43 представлены результаты исследования фазового перехода твердое тело-жидкость в нанофлюиде (изопропанол+ Al_2O_3). Как видно, такой метод позволяет достаточно точно определить температуру фазового перехода и влияние на нее даже небольших примесей наночастиц.

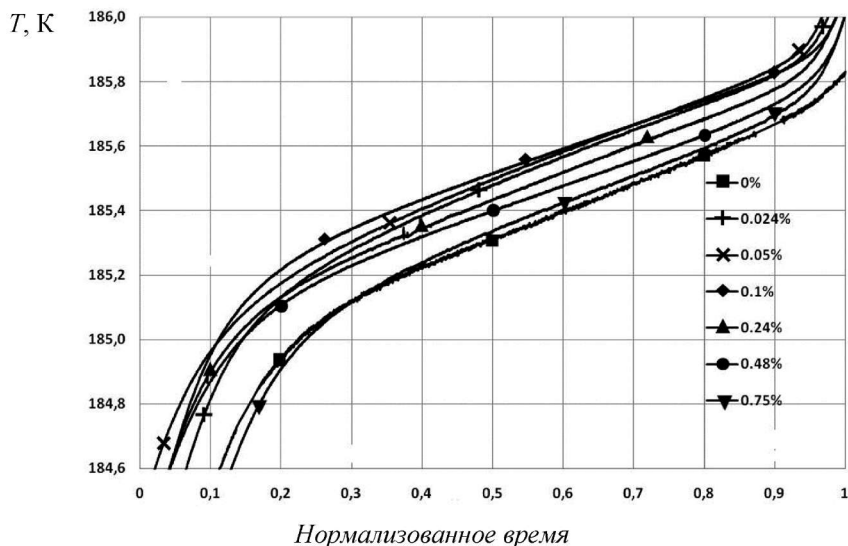


Рис. 3.43. Термограммы для определения параметров фазового перехода твердое тело – жидкость для наноспирта с различными концентрациями наночастиц Al_2O_3 (концентрация наночастиц дана в %)

При исследовании фазовых равновесий жидкость – жидкость параметры фазового перехода могут быть также определены при экстраполяции межфазного поверхностного натяжения на нулевое значение. С этой целью в измерительной ячейке устанавливают несколько капилляров разного диаметра. В процессе эксперимента измеряют значение капиллярной постоянной (см. раздел 6). Параметры, при которых капиллярная постоянная равна нулю, соответствуют критической точке расслоения. Совокупность нескольких критических точек позволяет получить кривую расслоения для раствора с ограниченно смешивающимися компонентами.

Для определения критической температуры термически нестойких веществ можно использовать *метод импульсного нагрева* [78], основанный на исследовании зависимости температуры достижимого перегрева тонкой проволоки – «зонда», нагретой импульсами электрического тока, от давления в измерительной ячейке (при этом в ограниченной зоне вокруг «зонда» происходит спонтанное вскипание раствора). Когда давление в жидкости приближается к критическому значению, температура достижимого перегрева приближается к критической температуре.

Для исследования фазовых переходов в растворах можно использовать технику *волоконно-оптического рефлектометра (ВОР)* [42]. В этом случае в газовой и жидкой фазах проводятся: а) измерение показателя преломления и б) изменение плотности. Методика, которую реализует этот прибор, включает ряд действий, в том числе: измерение интенсивности света, который генерируется светодиодом (LED), проходит через образец и отражается от торца волокна, погруженного в исследуемый образец. Количество отраженного света зависит от разности показателя преломления волокна и показателя преломления вещества. Показатель преломления вещества связан с плотностью вещества; например, плотность вещества можно рассчитать по формуле Лоренца по известному значению показателя преломления этого вещества. ВОР особенно чувствителен к расслоению растворов из-за скачка плотности, который сопровождает разделение двух жидких фаз.

Алмазные ячейки-наковальни также находят широкое применение для реализации методов *SynNon* в исследованиях фазовых равновесий при очень высоких давлениях. Селективная про-

зримость алмаза для ИК излучения, рентгеновского излучения и гамма-излучения позволяет проводить измерения непосредственно в процессе эксперимента.

В *синтетических изотермических методах (SynT) без фазового перехода* давление в синтезированных многофазных растворах измеряется при изотермических условиях, а фазовый состав рассчитывается с использованием уравнения материального баланса. Перед экспериментом все компоненты раствора должны быть тщательно деаэрированы. Измерительная ячейка заполняется известным количеством первого компонента и термостатируется до достижения заданной температуры. Затем в измерительную ячейку добавляется известное количество другого компонента. При этом давление в измерительной ячейке увеличивается. Второй компонент растворяется в жидкой фазе, что приводит к падению давления в ячейке. Поэтому этот метод также называют *методом падения давления* (pressure-decay method). После достижения термодинамического равновесия в измерительной ячейке регистрируются давление и температура. Состав паровой фазы рассчитывается с использованием какой-либо модели фазового равновесия или из допущения, что в паровой фазе находится только однокомпонентный газ.

Очевидно, что такой метод можно использовать, когда один из компонентов имеет достаточно низкое давление насыщенного пара (полимеры, смазки), и парциальным давлением малолетучих компонентов в паровой фазе можно пренебречь. Состав жидкой фазы рассчитывается из уравнения материального баланса с использованием информации об общем составе раствора, составе и плотности паровой фазы (данные могут быть получены с использованием малоконстантных уравнений состояния), а также об объеме фаз раствора. Несколько добавок второго компонента в исследуемый образец позволяют получить информацию о фазовых равновесиях вдоль линии кипения. Чтобы получить полную линию точек кипения, изотермический эксперимент выполняется повторно – на этот раз с начальной заправкой второго компонента и добавлением первого компонента.

При низких давлениях синтетические изотермические методы используются достаточно часто и, как правило, обозначаются как «*статические методы*» или «*изотермические методы P–T–x*».

Синтетический изотермический метод может быть применен в сочетании с другими методами, часто на той же установке. Например, когда растворимость газа измеряется синтетическим изотермическим методом в прозрачной измерительной ячейке. Образование твердой фазы в растворе может быть определено **SynVis**-методом.

В *синтетических изобарных методах (SynP)* температура кипения синтезированной смеси измеряется в изобарных условиях, а фазовый состав рассчитывается с использованием уравнений материального баланса. В отличие от методов *AnP*, в методах *SynP* не требуется производить отбор и анализ проб. Так же как методы *SynT*, методы *SynP* реализуются без фазового перехода. Метод *SynP* может использоваться и для исследования давления насыщенного пара чистых веществ. В этом случае метод *SynP* часто называют «динамическим» методом исследования давления насыщенного пара. Как правило, изобарные эксперименты проводятся в эбулиометрах (раздел 3.3.2). Следует отметить, что эбулиометр впервые был использован для определения молярных масс веществ путем измерения изменений температуры кипения жидкости, вызванных наличием в ней примесей исследуемого вещества. В рамках этого метода молярная масса образцов (например, компрессорных масел, полимеров) рассчитывается по формуле

$$M = \frac{K_{эб}}{(\Delta T. / C)_{C \rightarrow 0}}, \quad (3.44)$$

где ΔT – разность температур кипения раствора и чистого растворителя, К; $C = m_p / m_{\text{раств}}$; m_p – масса исследуемого вещества, содержащегося в растворе, кг; $m_{\text{раств}}$ – масса растворителя, кг, $K_{эб}$ – эбулиоскопическая константа растворителя.

Эбулиоскопическую константу растворителя можно определить экспериментально или рассчитать по формуле

$$K_{эб} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_{\text{раств}}}{r_{\text{раств}}}, \quad (3.45)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль); $T_{\text{кип}}$ – температура кипения растворителя, К; $M_{\text{раств}}$ – молярная масса растворителя, кг/моль; $r_{\text{раств}}$ – удельная теплота парообразования растворителя, Дж/моль.

Эбулиометр можно использовать для определения *коэффициента активности* при бесконечном разбавлении раствора. При этом измеряется разница температур между эбулиометром, заполненным первым (чистым) компонентом, и вторым эбулиометром (при том же давлении), заполненным первым компонентом с небольшим количеством второго компонента (разбавленным раствором).

Располагая информацией о разности давлений кипения чистого вещества P_i^0 и раствора P_i на изотерме, можно рассчитать активность a_i при бесконечно разбавленном растворе

$$P_i/P_i^0 = a_i. \quad (3.46)$$

Известно, что отношение P_i/P_i^0 равно мольной концентрации i -го компонента в растворе.

Обычно синтетические изобарные методы используются для объектов исследования, находящихся при низких давлениях.

Кроме рассмотренных синтетических методов, есть другие модификации этих методов, именуемые как *SynOth*. Эти методы основаны на определении границ фазовых переходов с использованием информации о свойствах, измеренных в однородных или гетерогенных системах.

Например, используют изохорные P - v - T - x измерения в однофазной области для получения равновесных свойств. Плотности насыщенной жидкости и пара получают путем экстраполяции измеренных P - v - T данных на пограничную кривую. Значения параметров пограничной кривой также получают с помощью изохорных и изотермических методов – путем определения точки излома изохоры при фазовом переходе.

Следует иметь в виду, что при переходе вещества из паровой фазы в жидкую могут реализовываться размытые фазовые переходы, связанные с полимолекулярной конденсацией пара на поверхности измерительной ячейки. Для растворов эти фазовые переходы могут носить селективный характер. В этом случае на поверхности измерительной ячейки будет преимущественно конденсироваться компонент с низким давлением насыщенного пара.

3.4.3. Важные замечания к методам исследования фазовых равновесий растворов

Большинство рассмотренных экспериментальных методов изучения фазовых равновесий растворов используются уже в течение десятилетий. Вместе с тем информация о том, как получить точные результаты при определенном методе и как избежать характерных ошибок, в литературе практически отсутствует. Нелегко выполнить хорошие измерения, если не будут учтены многие методические аспекты, характерные для изучения фазовых равновесий. Не менее важны и субъективные факторы. Во многих случаях профессиональная подготовка персонала, выполняющего эксперименты, оказывает большее влияние на полученные результаты, чем детали оборудования. Другими словами: не столько важно, какое используется оборудование, а важна профессиональная подготовка экспериментатора.

Очень часто бывает, что реальная неопределенность опубликованных экспериментальных данных значительно больше, чем неопределенность, приведенная авторами. В некоторых случаях это расхождение можно объяснить тем фактом, что менее опытный исследователь упустил из виду некоторые источники погрешностей при проведении эксперимента.

Экспериментальные трудности и возможные методические погрешности редко бывают темой, обсуждаемой в публикациях, хотя они являются важной частью научного исследования. Знания по этим вопросам можно получить и поддерживать в среде определенной группы исследователей только в том случае, когда существует соответствующий уровень непрерывной экспериментальной деятельности в научной лаборатории. Исследование, выполненное Европейской федерацией химической технологии [42], показывает, что для обеспечения производственных потребностей в информации о термодинамических и транспортных свойствах веществ неотложным является дальнейшее создание и поддержка специализированных лабораторий с опытным штатом сотрудников, способных выполнять экспериментальные измерения.

Ниже приводятся некоторые важные методические аспекты, играющие важную роль в экспериментальном изучении фазовых равновесий растворов.

Заполнение измерительной ячейки и приготовление раствора

1. Все части экспериментальной установки, с которыми контактирует образец при заполнении измерительной ячейки и в процессе выполнения исследования, должны быть очищены от загрязнений на начальной стадии эксперимента. При проектировании установки следует предусмотреть возможность очистки всех деталей измерительной ячейки и соединительных магистралей.

2. При подготовке образца раствора должны использоваться чистые и дегазированные вещества (это особенно важно для синтетических методов).

3. Исходный состав образца раствора должен быть точно определен (это необходимо для синтетических методов).

4. Необходимо быть уверенным, что в процессе исследования фазовых равновесий сохраняется термическая стабильность компонентов раствора. После проведения исследования должна быть предпринята репликация (повторные измерения при определенных параметрах).

Установление факта термодинамического равновесия в измерительной ячейке

1. Фазы образца раствора должны быть достаточно хорошо перемешаны, поскольку диффузные межфазные процессы протекают медленно, что затрудняет идентификацию момента установления термодинамического равновесия в измерительной ячейке.

2. Время достижения термодинамического равновесия в измерительной ячейке должно быть достаточно длительным, особенно в тех случаях, когда компоненты существенно отличаются по своим теплофизическим свойствам. При использовании методов непрерывного потока (*AnPT*), расходы циркулирующего объекта исследования должны быть достаточно низкими.

3. Термодинамические параметры объекта исследования (температура, состав) должны быть постоянными во всем пространстве равновесной ячейки. Утечки недопустимы. *Следует избегать балластных объемов, которые не находятся в термодинамических условиях фазового равновесия* (важно для всех методов).

4. Термодинамические параметры объекта исследования (температура, концентрация и давление) должны быть точно из-

меренными. Должна быть проведена калибровка применяемых датчиков давления, концентрации и температуры. Кроме того, следует иметь в виду, что относительная неопределенность изменения давления растет с его уменьшением.

5. Нужно учитывать, что небольшие изменения давления или температуры могут приводить к разделению фаз (например, к частичной или селективной конденсации). Это особенно важно при циркуляции насыщенных фаз.

6. Следует также учитывать, что изменение температуры окружающей среды может привести к изменению измерительного сигнала применяемых приборов (например, сигнал датчика давления).

Анализ полученных данных и определение параметров фазовых переходов

1. Уменьшение давления в измерительной ячейке при отборе проб нарушает фазовое равновесие, что приводит к значительному снижению точности измеряемых величин (важно для методов *AnT*). Влияние этого эффекта можно уменьшить компенсацией давления или путем отбора проб небольших объемов из достаточно большой по объему измерительной ячейки.

2. Агрегатные состояния образца должны соответствовать исследуемым фазам раствора. Кроме нарушения равновесия в измерительной ячейке, снижение давления приводит к изменению состояния образца (например, вследствие вскипания жидкой фазы раствора). В этих условиях необходимо обеспечить полный вывод пробы образца из измерительной ячейки и соединительных трубопроводов (это реализуется в методах *AnT* и *AnPT*).

3. Особое внимание нужно уделять устранению адсорбции исследуемого вещества в узлах экспериментальной установки (магистрالی, пробоотборники, колонны и т.д.), которые используются при реализации методов *AnT* и *AnPT*.

4. Очень важно тщательно калибровать все используемые приборы и вместе с полученными экспериментальными данными приводить результаты калибровки.

5. Важно учитывать влияние изменения давления, которое может приводить к изменению измеряемого сигнала (это реализуется в методах *AnSpec* и *AnGrav*).

6. При определении параметров фазовых переходов необходимо учитывать, что при изменении объема измерительной ячейки осуществляется работа сжатия, из-за чего происходит изменение температуры (это реализуется в методах *SynVis* и *SynNon*).

Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается различие между статическими и динамическими методами исследования давления насыщенного пара?

2. Приведите положительные качества статических методов измерения давления насыщенного пара.

3. Укажите недостатки статических методов измерения давления насыщенного пара.

4. В каких случаях при измерении давления насыщенного пара необходимо учитывать поправку на поверхностное натяжение?

5. Какой должна быть плотность вещества в измерительной ячейке при статическом методе исследования давления насыщенного пара? Почему?

6. По какой причине давление в измерительной ячейке при незначительном изменении температуры может резко увеличиться?

7. С какой целью при измерении давления насыщенного пара разделитель устанавливается в термостате?

8. При измерении давления насыщенного пара погрешность отнесения по температуре будет выше при низких или при высоких температурах?

9. Какое вещество используется в пьезометре переменного объема в качестве среды, передающей давление?

10. Укажите источники методических погрешностей в методе точек кипения при измерении давления насыщенного пара.

11. Приведите средства и способы устранения методических погрешностей измерения температуры кипения.

12. Что можно сказать о веществе, если для него получено $\Delta T_{\text{эбул}} = 0$?

13. С какой целью применяется гипсометр?

14. Для чего применяется насос Котреля?

15. С какой целью применяется дифференциальный эбулиометр Свентославского?

16. Чем отличаются зеотропные и азеотропные смеси?

17. Укажите признаки установления термодинамического равновесия в бинарных двухфазных термодинамических системах.

18. Укажите источники методических погрешностей при изучении фазовых равновесий растворов.

19. В чем заключаются достоинства аналитических методов измерения давления насыщенного пара растворов?

20. Каковы недостатки аналитических методов измерения давления насыщенного пара растворов?

21. В чем заключаются достоинства синтетических методов измерения давления насыщенного пара растворов?

22. Каковы недостатки синтетических методов измерения давления насыщенного пара растворов?

23. Приведите разновидности синтетических методов исследования фазовых равновесий растворов.

24. Приведите разновидности аналитических методов исследования фазовых равновесий растворов.

25. По какой причине может произойти резкий рост давления в измерительной ячейке при небольшом изменении температуры.

26. В чем заключаются преимущества синтетических методов исследования фазовых равновесий растворов по сравнению со статическим аналитическим методом?

27. Укажите преимущества метода точек кипения и росы по сравнению со статическим методом изучения фазовых равновесий растворов.

28. Укажите источники методических погрешностей в дистилляционном методе изучения фазовых равновесий.

29. Что необходимо сделать для снижения перегрева жидкости в перегонном кубе?

30. Как изменится концентрация конденсата, если пароотводящая трубка будет иметь температуру ниже температуры кипения?

31. Будет ли состав конденсата равным составу насыщенного пара в циркуляционном методе изучения фазовых равновесий?

32. По каким признакам можно судить о наступлении термодинамического равновесия в измерительной ячейке при исследовании фазовых равновесий в приборе Колборна? Сформулируйте требования к установкам для исследования $P-T-x-y$ зависимости.

33. В каких случаях целесообразно применять метод потока?

4 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Методы исследования плотности ρ вещества в широких интервалах параметров состояния многочисленны и разнообразны. Это обусловлено рядом причин, в том числе:

- требуются данные о плотности (ρ), имеющие высокую точность измерений, поскольку по P – ρ – T данным строят уравнения состояния (УС), например, в форме $P(\rho, T)$; если данное УС имеет высокую точность, то с его помощью могут быть рассчитаны не только термические свойства, но и калорические свойства, которые сложно измерить; погрешность таких расчетов может быть удовлетворительной;

- исследуемые вещества могут быть самыми разнообразными по физико-химическим свойствам (твердые тела, жидкости, сжиженные газы, химически активные соединения, пожароопасные вещества и т. д.), что обуславливает потребность в применении методов измерения плотности, адаптированных к особенностям исследуемых веществ.

Методы измерения плотности можно классифицировать по следующим признакам.

1. *По типу измерительной ячейки:*

- метод пьезометра постоянного объема;
- метод пьезометра переменного объема;
- методы, основанные на взвешивании.

2. *По агрегатному состоянию* исследуемого вещества (методы для определения плотности газообразных веществ, жидких веществ и твердых веществ).

3. *По диапазонам параметров*, в которых измеряется плотность:

- при нормальных условиях;
- при высоких (низких) температурах;
- при высоких (низких) давлениях.

4. *По конструкции* измерительной ячейки (в рамках определенного метода может быть несколько конструкций измерительных ячеек).

4.1. Методы исследования плотности жидкости при нормальных условиях

Под термином *нормальные условия* принимаются параметры $T_0=293,15$ К и $P_0=760$ мм рт. ст. Как правило, методы исследования плотности при этих параметрах используют процедуру взвешивания, поскольку взвешивание является точным измерением и легко реализуется при нормальных условиях. $P-V-T$ данные при нормальных условиях должны отличаться повышенной точностью, поскольку могут использоваться как начало отсчета для расчета всех других данных о теплофизических свойствах или как опорная точка при реализации метода термодинамического подобия [64].

4.1.1. Измерение плотности жидкости методом гидростатического взвешивания

Метод гидростатического взвешивания [25, 66] основан на использовании закона Архимеда. Если в эксперименте тело погружено в жидкость, то на него действует выталкивающая сила, которая пропорциональна плотности жидкости. Если тело, объем (V) которого известен, погрузить в жидкость и определить массу тела путем взвешивания, то результат взвешивания ($m_{г. ж}$) будет отличаться от массы гирь ($m_{г. п}$), которые соответствуют взвешиванию этого тела в воздухе.

В методе гидростатического взвешивания при определении плотности используют цилиндрический стеклянный поплавок с крючком 1 для его подвеса к коромыслу аналитических весов (рис. 4.1). При реализации метода поплавков взвешивают в воздухе, в эталонной жидкости и в исследуемой жидкости.

Поплавков изготавливают из термометрического стекла с известным коэффициентом теплового расширения. Внутри поплавок расположен балласт 3 (например, свинцовая дробь), закрепленный связующим веществом 2 (смола, парафин). В прецизионных измерениях применяют поплавков в виде тела геометрически правильной формы (шар, цилиндр, куб). Поплавки для измерения плотности при высоких температурах изготавливают из термостойких материалов (кварц, нержавеющая сталь, платина, вольфрам, молибден, инвар, графит и т.д.).

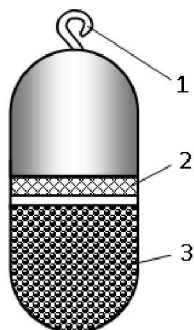


Рис. 4.1. Поплавок:

1 – крючок; 2 – связующее вещество; 3 – балласт

При выборе объема поплавка исходят из того, что он должен быть, с одной стороны, достаточно большим, чтобы получить высокую точность измерения плотности; с другой стороны, величина объема существенно влияет на количество исследуемой жидкости и размеры установки. Поэтому для компромиссного решения этой проблемы руководствуются требованиями, выдвинутыми конкретной задачей исследования. В связи с этим на практике встречаются поплавки различных объемов – от одного до десятков кубических сантиметров. Рекомендуется выбирать поплавок со средней плотностью, которая превышает плотность исследуемой жидкости на (20–30) %.

Уравнение равновесия аналитических весов при взвешивании поплавка в исследуемой жидкости записывается в виде

$$M - V_t \rho_t = m_{г.ж} - V_{г.ж} \rho_{п}, \quad (4.1)$$

где M – истинная масса поплавка; V_t – объем поплавка при температуре эксперимента; ρ_t – плотность жидкости при температуре t ; $m_{г.ж}$ – масса гирь, уравновешивающих поплавки, погруженный в жидкость; $V_{г.ж}$ – объем этих гирь; $\rho_{п}$ – плотность воздуха.

В уравнении (4.1) опущен общий для всех слагаемых множитель ускорения свободного падения g . Используя равенства $V_{г.ж} = m_{г.ж} / \rho_{п}$ и $\rho_{п} / \rho_{г} = D$, получаем

$$\rho_t = (M - m_{г.ж} (1 - D)) / V_t. \quad (4.2)$$

Влияние выталкивающей силы, которая действует на проволоку, погруженную в жидкость вместе с поплавком, а также эффект капиллярных сил, действующих на проволоку, исключаются путем отдельного взвешивания проволоки, погруженной в жидкость. В ряде случаев этими эффектами можно пренебречь.

Массу и объем поплавка определяют по результатам двух взвешиваний поплавка:

- взвешиванием поплавка в воздухе при температуре t_1 ;
- взвешиванием поплавка в эталонной жидкости при температуре t .

Уравнения равновесия весов при взвешиваниях поплавка имеют вид

$$M - V_{t1}\rho_{п1} = m_{гп} - V_{гп}\rho_{п1}, \quad (4.3)$$

$$M - V_t\rho_{эж} = m_{гэж} - V_{гэж}\rho_{п2}, \quad (4.4)$$

где V_{t1} и V_t – объемы поплавка соответственно при температурах t_1 и t ; $m_{гп}$, $m_{гэж}$, $V_{гп}$ и $V_{гэж}$ – массы и объемы гирь при соответствующих взвешиваниях; $\rho_{эж}$ – плотность эталонной жидкости.

Величины V_{t1} и V_t связаны между собой уравнением

$$V_{t1} = V_t(1 + \beta(t_1 - t)), \quad (4.5)$$

где β – коэффициент объемного расширения материала поплавка.

Пренебрегая слагаемым $V_t\rho_{п1}\beta(t_1 - t)$ и другими слагаемыми, содержащими множитель β , ввиду их небольшой величины, решают систему уравнений (4.3)-(4.5) и определяют массу поплавка M и его объем V_t

$$M = m_{гп} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{п1}}{\rho_{г}}\right) + V_t\rho_{п1}, \quad (4.6)$$

$$V_t = \frac{m_{гп} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{п1}}{\rho_{г}}\right) - m_{гэж} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{п2}}{\rho_{г}}\right)}{\rho_{эж} - \rho_{п1}}. \quad (4.7)$$

Если плотность воздуха в обоих взвешиваниях можно считать неизменной ($\rho_{п1} = \rho_{п2} = \rho_{п}$), то уравнения (4.6) и (4.7) могут быть записаны в форме

$$M = m_{гп} \cdot (1 - D) + V_t \rho_{п}, \quad (4.8)$$

$$V_t = (m_{гп} - m_{гэж}) \cdot \frac{1 - D}{\rho_{эж} - \rho_{п}}. \quad (4.9)$$

Эталонными называют вещества, для которых определенное свойство известно с наиболее высокой точностью. В рамках метода гидростатического взвешивания при выборе эталонной жидкости руководствуются двумя основными критериями: низкое давление насыщенного пара при нормальных условиях; наличие таблиц стандартных справочных данных по плотности. Чаще всего в качестве эталонной жидкости используют воду, чистота которой соответствует чистоте воды, для которой разработаны стандартные справочные данные. Такой водой является *бидистиллят* (то есть вода, полученная путём двойной дистилляции). *Дистиллят* получают в обычном перегонном аппарате – дистилляторе, изготовленном из нержавеющей стали. При такой перегонке вода насыщается положительно заряженными ионами металла. Поэтому полученный дистиллят подвергают *повторной дистилляции*. При этом необходимо выполнять два условия:

- дистилляцию осуществляют в кварцевом перегонном аппарате;
- кипячение проводят в присутствии 0,5 г/л NaOH и 0,2 мг/л перманганата калия для нейтрализации положительно заряженных ионов.

При выполнении тарировочного эксперимента используют только стандартные справочные данные по плотности эталонной жидкости. Погрешность полученного объема поплавок определяется в основном погрешностью взвешивания.

Для определения массы поплавок используют аналитические весы, которые имеют вариацию на уровне не более (0,4–0,5) мг.

Кроме точного определения объема поплавок, необходимо:

- иметь точную информацию об атмосферном давлении и температуре воздуха;

- обеспечить чистоту поверхности поплавка и поверхности эталонной жидкости, а также существенно уменьшить адсорбцию газов на поверхности поплавка;

- провести «деаэрирование» жидкости, т.е её очищение от растворенного воздуха.

Массу и объем поплавка измеряют, как правило, многократно. Окончательные значения (M , V) принимают как средние значения многократных измерений.

Исследование плотности методом гидростатического взвешивания предусматривает следующие измерения:

- взвешивание поплавка в воздухе;
- взвешивание поплавка в эталонной жидкости;
- взвешивание поплавка в исследуемой жидкости;
- взвешивание проволоки (подвеса);
- измерение параметров отнесения (температуры и давления).

Второе взвешивание, необходимое для определения объема поплавка, не обязательно проводить при той температуре t , для которой необходимо знать плотность исследуемой жидкости. Обычно удобнее взвешивать поплавок в воде при температуре, близкой к температуре в лаборатории. Если температура воды, в которой взвешивают поплавок, равна t^1 , то уравнение равновесия весов запишется в виде

$$M - V^1 \cdot \rho_{\text{в}}^1 = m_{\text{гв}}^1 \cdot (1 - D), \quad (4.10)$$

где $\rho_{\text{в}}^1$ – плотность воды при температуре t^1 , V^1 – объем поплавка при температуре t^1 ; $m_{\text{гв}}^1$ – масса гирь, уравновешивающих поплавок в воде при температуре t^1 .

Учитывая зависимость $V^1 = V_t [1 + \beta(t^1 - t)]$ и уравнение (4.8), получим выражение для объема V_t при температуре t в форме

$$V_t = \frac{(m_{\text{гп}} - m_{\text{гв}}^1) \cdot (1 - D)}{\rho_{\text{в}}^1 \cdot [1 + \beta \cdot (t^1 - t)] - \rho_{\text{п}}}. \quad (4.11)$$

В тех случаях, когда масса и объем поплавка неизвестны заранее, удобнее пользоваться выражением (4.2), преобразованным таким образом, чтобы в него входили величины, которые являются результатами прямых измерений, проведенных в одном эксперименте. Подставив в уравнение (4.2) значения M и V_t из выражений (4.8) и (4.9), получим

$$\rho_t = \frac{m_{г\text{ п}} - m_{г\text{ ж}}}{m_{г\text{ п}} - m_{г\text{ в}}} \cdot (\rho_{в} - \rho_{п}) + \rho_{п}. \quad (4.12)$$

Для варианта, когда поплавки взвешивают в воде при температуре t^1 , отличной от t , плотность ρ_t находят с использованием уравнений (4.2), (4.8) и (4.11)

$$\rho_t = \frac{m_{г\text{ п}} - m_{г\text{ ж}}}{m_{г\text{ п}} - m_{г\text{ в}}^1} \cdot \left[\rho_{в}^1 \cdot \left[1 + \beta(t^1 - t) \right] - \rho_{п} \right] + \rho_{п}. \quad (4.13)$$

В результате тщательно проведенного эксперимента неопределенность полученных значений плотности методом гидростатического взвешивания $\delta\rho$ может составлять 0,001%. С увеличением температуры, неопределенность значений плотности, как правило, возрастает.

По сравнению с методом пьезометра основное достоинство метода гидростатического взвешивания заключается в том, что в этом методе нет необходимости определять количество исследуемой жидкости. Также отсутствует необходимость в информации об объеме сосуда, в котором находится жидкость при параметрах исследования.

4.1.2. Измерение плотности жидкости методом пикнометра

Пикнометром называется небольшой сосуд (рис. 4.2), объем которого известен с высокой точностью и который используют для определения плотности жидкостей или твердых тел.

Пикнометрический метод основан на взвешивании исследуемого вещества, которое занимает в пикнометре определенный объем [24]. По сравнению с методом гидростатического взвешивания этот метод имеет некоторые преимущества:

- можно обеспечить неопределенность измерения плотности жидкости до 0,0001% (за счет использования точных весов без каких-либо дополнительных устройств);

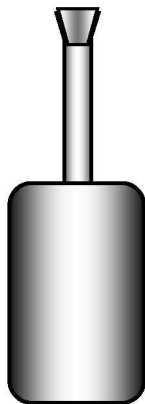


Рис. 4.2. Пикнометр

- малая площадь свободной поверхности жидкости в пикнометре (уменьшается испарение жидкости, уменьшается поглощение влаги из воздуха);
- можно использовать для определения плотности летучих жидкостей;
- можно использовать достаточно небольшое количество жидкости ($0,5 \text{ см}^3$ и меньше);
- раздельное проведение действий термостатирования и взвешивания.

Недостатки метода:

- сложности обеспечения одинаковой температуры по всему объему пикнометра (сложно осуществлять перемешивание исследуемой жидкости);
- сложно исключить влияние конденсации влаги на поверхности пикнометра при взвешивании.

Исследование плотности методом пикнометра заключается в проведении трех взвешиваний [24]:

- 1) взвешивание пустого пикнометра;
- 2) взвешивание пикнометра, заполненного эталонной жидкостью до определенного уровня в пикнометре;

3) взвешивание пикнометра, заполненного исследуемой жидкостью до того же уровня в пикнометре.

Первая и вторая процедуры позволяют определить объем пикнометра (тарирование внутреннего объема пикнометра).

Первая и третья процедуры позволяют определить массу исследуемой жидкости в объеме пикнометра.

Введем обозначения: m_{Γ} – масса гирь при взвешивании пустого пикнометра при температуре воздуха $t_{\text{п1}}$ и плотности воздуха $\rho_{\text{п1}}$; $m_{\Gamma_{\text{в}}}$ – масса гирь при взвешивании пикнометра с эталонной жидкостью (дистиллированной водой) при температуре воздуха $t_{\text{п2}}$ и плотности воздуха $\rho_{\text{п2}}$; $m_{\Gamma_{\text{д}}}$ – масса гирь при взвешивании пикнометра с исследуемой жидкостью при температуре t и плотности воздуха $\rho_{\text{п3}}$; V – объем материала пикнометра; $V_{\text{в}}$ – емкость пикнометра при температуре $t_{\text{в}}$; V_t – емкость пикнометра при температуре t ; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды при температуре $t_{\text{в}}$; ρ_t – плотность воды при температуре t ; $\rho_{\text{пик}}$ – плотность материала пикнометра; ρ_{Γ} – плотность материала гирь; β – коэффициент объемного расширения материала пикнометра.

Уравнения равновесия весов при трех взвешиваниях пикнометра имеют вид:

$$m_{\Gamma}(1 - \rho_{\text{п1}} / \rho_{\Gamma}) = V(\rho_{\text{пик}} - \rho_{\text{п1}}); \quad (4.14)$$

$$m_{\Gamma_{\text{в}}}(1 - \rho_{\text{п2}} / \rho_{\Gamma}) = V(\rho_{\text{пик}} - \rho_{\text{п2}}) + V_{\text{в}}(\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{п2}}); \quad (4.15)$$

$$m_{\Gamma_{\text{д}}}(1 - \rho_{\text{п3}} / \rho_{\Gamma}) = V(\rho_{\text{пик}} - \rho_{\text{п3}}) + V_t(\rho_t - \rho_{\text{п3}}). \quad (4.16)$$

Определив из уравнения (4.14) объем и подставив его в уравнения (4.15) и (4.16), получим следующие зависимости

$$V = \frac{m_{\Gamma}(1 - \rho_{\text{п1}} / \rho_{\Gamma})}{\rho_{\text{пик}} - \rho_{\text{п1}}}; \quad (4.17)$$

$$A = V_t(\rho_B - \rho_{п2}) = m_{гв} \left(1 - \frac{\rho_{п2}}{\rho_г} \right) - m_г \left[1 - \frac{\rho_{п1}}{\rho_г} - \frac{(\rho_{п2} - \rho_{п1})}{\rho_{пик}} \right]; \quad (4.18)$$

$$B = V_t(\rho_t - \rho_{п3}) = m_{гд} \left(1 - \frac{\rho_{п3}}{\rho_г} \right) - m_г \left[1 - \frac{\rho_{п1}}{\rho_г} - \frac{\rho_{п3} - \rho_{п1}}{\rho_{пик}} \right]. \quad (4.19)$$

Изменение объема пикнометра в зависимости от температуры может быть определено по формуле

$$V_t = V_B [1 + \beta(t - t_B)]. \quad (4.20)$$

Учитывая уравнение (4.20) и разделив уравнение (4.19) на (4.18), получим формулу для расчета плотности исследуемой жидкости

$$\rho_t = \frac{B(\rho_B - \rho_{п2})}{A[1 + \beta(t - t_B)]} + \rho_{п3}. \quad (4.21)$$

Если в течение выполнения эксперимента, температура воздуха в лаборатории не изменялась, то $\rho_{п1} = \rho_{п2} = \rho_{п3} = \rho_п$. В этом случае выражение для расчета плотности исследуемой жидкости примет следующий вид

$$\rho_t = \frac{m_{гд} - m_г}{m_{гв} - m_г} (\rho_B - \rho_п) \left/ [1 + \beta(t - t_B)] \right. + \rho_п. \quad (4.22)$$

Если $t = t_B$, то плотность жидкости можно рассчитать по формуле

$$\rho_t = \frac{m_{гд} - m_г}{m_{гв} - m_г} (\rho_B - \rho_п) + \rho_п. \quad (4.23)$$

При постоянной работе с одним пикнометром удобно заранее определить его массу и объем, а в дальнейшем осуществлять только одно взвешивание пикнометра для определения массы исследуемой жидкости.

В этом случае можно записать следующую формулу для расчета плотности исследуемой жидкости

$$\rho_t = \frac{m_{гд}(1 - \rho_{п3} / \rho_г) - V \cdot (\rho_{пик} - \rho_{п3})}{V_B [1 + \beta(t - t_B)]} + \rho_{п3}. \quad (4.24)$$

Объем пикнометра при различных температурах обычно определяется в тарировочном эксперименте с использованием эталонной жидкости. В этом случае уравнение для расчета объема пикнометра имеет вид

$$V_{\text{в}} = \frac{m_{\text{г в}}(1 - \rho_{\text{п2}} / \rho_{\text{г}}) - V(\rho_{\text{пик}} - \rho_{\text{п2}})}{(\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{п2}})}. \quad (4.25)$$

Существует большое количество разновидностей пикнометров. Чем больше емкость пикнометра, тем меньше относительная неопределенность определения массы. Однако при этом возрастает погрешность от неравномерности температурного поля в объеме пикнометра. Иногда над меткой на горловине пикнометра делают расширение для сбора образца при существенном увеличении его объема. Кроме того, применяют пикнометры с капиллярным отверстием в трубке. Эти пикнометры обеспечивают повышенную точность измерения плотности. Выпускаются также пикнометры со шкалой на горловине. Они удобны при работе с летучими веществами. Иногда используют пикнометры со встроенными в них термометрами.

4.1.3. Измерение плотности жидкости методом ареометра

Ареометр – это прибор продолговатой формы, загруженный балластом 1 (свинцовой дробью), который служит для измерения плотности жидкости (рис. 4.3). Дробь фиксируется парафином 2.

При погружении ареометра в жидкость 3 на него действует выталкивающая сила. Согласно закону Архимеда, эта сила численно равна весу жидкости, вытесненной ареометром. По мере погружения ареометра увеличиваются объем и вес вытесненной жидкости, т.е. растет выталкивающая сила. В тот момент, когда эта сила становится равной весу ареометра, наступает состояние равновесия; при этом глубина погружения h зависит от плотности исследуемой жидкости ρ . Чем больше плотность жидкости, тем меньше глубина погружения ареометра h .

Шкала ареометра 4 является неравномерной (растянута к верхнему концу шкалы), поскольку цена деления шкалы для единицы плотности жидкости в верхней части шкалы пикнометра

больше, чем в нижней части. Для получения равномерной шкалы выступающая из жидкости часть пикнометра должна быть выполнена конической, расширенной снизу-вверх.

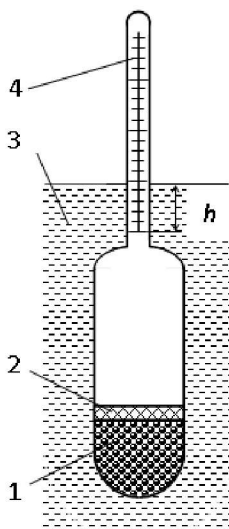


Рис. 4.3. Ареометр:

1 – балласт, 2 – парафин, 3 – жидкость, 4 – шкала ареометра

Чувствительность ареометра определяется диаметром выступающей части (стержня): чем больше ее диаметр, тем ниже чувствительность прибора.

Перед проведением исследований ареометры градуируют по образцовым ареометрам или с помощью других более точных методов измерения плотности. Для проведения исследований в широком интервале плотности жидкости экспериментатор готовит набор ареометров, перекрывающих заданный диапазон плотности исследуемого образца.

Использовать ареометр можно не только при температуре градуировки, но и при других температурах. В этом случае необходимо учитывать термическое расширение ареометра. В паспорте прибора приводится таблица соответствующих поправок.

При измерении плотности жидкостей ареометрами неопределенность полученных данных варьируется от 0,1 до 1,0 %.

При точных измерениях плотности необходимо учитывать поправку на капиллярный эффект, который обусловлен мениском на выступающей из жидкости части ареометра. Указанный эффект связан с тем, что некоторое количество жидкости смачивает поверхность выступающей части ареометра и формирует мениск, увеличивая тем самым эффективную массу ареометра. По этой причине ареометр погружается на дополнительную глубину в исследуемый образец жидкости. Эта глубина равна [24]

$$H = \frac{4m_0}{\pi d^2 \rho}, \quad (4.26)$$

где m_0 – масса мениска; d – диаметр стержня; ρ – плотность жидкости.

Массу мениска можно определить из условия равновесия сил гравитации и поверхностного натяжения при полном смачивании стержня ареометра жидкостью

$$H = \frac{4a^2}{d}, \quad (4.27)$$

где a^2 – капиллярная постоянная жидкости, м^2 .

Чтобы исключить поправки, обусловленные силами поверхностного натяжения, используют *ареометры полного погружения* (погружные ареометры) [8, 24, 67].

Одной из разновидностей погружного ареометра является поплавков, на который навешивают калиброванную металлическую цепочку, имеющую заданную массу (рис. 4.4). Другой конец цепочки свободно лежит на дне сосуда. Масса поплавка должна быть такой, чтобы он полностью погружался в исследуемую жидкость и находился внизу сосуда в равновесном состоянии в начале опыта.

С ростом плотности жидкости поплавков всплывает, оставаясь погруженным, и поднимает часть цепочки до тех пор, пока его возрастающий вес не станет равным выталкивающей силе. Таким образом, положение поплавка служит мерой плотности жидкости.

Нагрузку на погруженный поплавок можно осуществлять и другим способом - с помощью упругой спирали, изготовленной из кварцевой нити и свободно соединенной с поплавком (рис. 4.5).

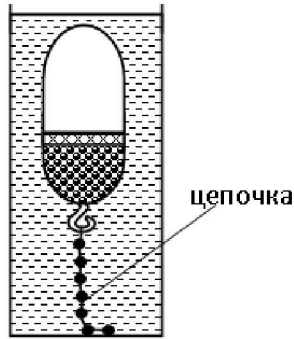


Рис. 4.4. Погружной ареометр с цепочкой

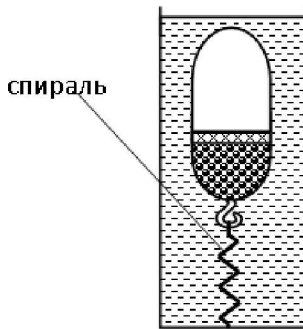


Рис. 4.5. Погружной ареометр с эластичной спиралью

4.2. Методы исследования плотности твердых тел при нормальных условиях

В промышленности часто возникает необходимость определения плотности твердых тел неправильной геометрической формы и сложной структуры поверхности, таких как образцы горных пород, руда, строительные материалы, кристаллы, драгоценные и полудрагоценные камни. В горной промышленности данные о плотности горных пород используют для оценки извлекаемых полезных ископаемых, проектирования технологических процессов обогащения руд, учета количества сырья при его хранении и перевозке. Плотность драгоценных и полудрагоценных камней является одним из показателей их качества. При разработке проек-

тов зданий и сооружений немаловажным параметром является плотность применяемого строительного материала, определяющая массу всего сооружения в целом.

4.2.1. Метод гидростатического взвешивания для определения плотности твердых тел

Метод гидростатического взвешивания для определения плотности твердых тел заключается в том, что тело последовательно взвешивают в воздухе и в жидкости с известной плотностью (в эталонной жидкости) [24]. По результатам этих взвешиваний определяют массу и объем тела, а, следовательно, и плотность исследуемого твердого тела.

Введем следующие обозначения:

M – масса тела; V_t – объем; m_Γ , V_Γ – масса и объем гирь; ρ_Π – плотность воздуха; β_t – коэффициент объемного теплового расширения исследуемого тела; ρ_p – плотность жидкости; ρ_t – плотность тела; ρ_Γ – плотность материала гирь.

Уравнения равновесия весов при взвешивании тела в воздухе (первое взвешивание) можно записать в виде

$$M - V_t^{(1)} \cdot \rho_\Pi^{(1)} = m_\Gamma^{(1)} - V_\Gamma^{(1)} \rho_\Pi^{(2)}, \quad (4.28)$$

где верхний индекс (1) соответствует первому взвешиванию при температуре t_1 .

Уравнения равновесия весов при взвешивании твердого тела в жидкости (второе взвешивание) имеет вид

$$M - V_t^{(2)} \cdot \rho_p = m_\Gamma^{(2)} - V_\Gamma^{(2)} \rho_\Pi^{(2)}. \quad (4.29)$$

где верхний индекс (2) соответствует второму взвешиванию при температуре t_2 .

Поскольку $V_\Gamma = \frac{m_\Gamma}{\rho_\Gamma}$; $V_t^{(1)} = V_t^{(2)} [1 + \beta_t (t_2 - t_1)]$, то уравнения

(4.28) и (4.29) можно представить в виде:

$$M - V_t^{(2)} \cdot \rho_\Pi^{(1)} [1 + \beta_t (t_2 - t_1)] = m_\Gamma^{(1)} (1 - \rho_\Pi^{(1)} / \rho_\Gamma); \quad (4.30a)$$

$$M - V_t^{(2)} \cdot \rho_p = m_\Gamma^{(2)} (1 - \rho_\Pi^{(2)} / \rho_\Gamma). \quad (4.30б)$$

Пренебрегая компонентами $V_t^{(2)} \cdot \rho_{\Pi}^{(1)} [1 + \beta_t(t_2 - t_1)]$ и $\rho_{\Pi}^{(1)} \beta_t$ ввиду их небольшой величины, получим:

$$M = m_{\Gamma}^{(1)}(1 - \rho_{\Pi}^{(2)} / \rho_{\Gamma}) + V_t^{(1)} \cdot \rho_{\Pi}^{(1)}; \quad (4.31)$$

$$V_t^{(2)} = \frac{m_{\Gamma}^{(1)}(1 - \rho_{\Pi}^{(1)} / \rho_{\Gamma}) - m_{\Gamma}^{(2)}(1 - \rho_{\Pi}^{(2)} / \rho_{\Gamma})}{\rho_{\Gamma} - \rho_{\Pi}^{(1)}}. \quad (4.32)$$

Разделив уравнение (4.31) на (4.32), получим формулу для плотности тела при температуре t_2

$$\rho_{t_2} = \frac{m_{\Gamma}^{(1)}(1 - \rho_{\Pi}^{(1)} / \rho_{\Gamma})(\rho_{\Gamma} - \rho_{\Pi}^{(1)})}{m_{\Gamma}^{(1)}(1 - \rho_{\Pi}^{(1)} / \rho_{\Gamma}) - m_{\Gamma}^{(2)}(1 - \rho_{\Pi}^{(2)} / \rho_{\Gamma})} + \rho_{\Pi}^{(1)}. \quad (4.33)$$

Если $t_1 = t_2 = t$ и $\rho_{\Pi}^{(1)} = \rho_{\Pi}^{(2)} = \rho_{\Pi}$, то уравнение (4.33) можно переписать в следующем виде

$$\rho_t = \frac{m_{\Gamma}^{(1)}(\rho_{\Gamma} - \rho_{\Pi})}{m_{\Gamma}^{(1)} - m_{\Gamma}^{(2)}} + \rho_{\Pi}. \quad (4.34)$$

При взвешивании в жидкости твердое тело подвешивают на тонкой проволоке (подвес) к коромыслу аналитических весов. Для определения действительной массы тела в жидкости осуществляют третье взвешивание – проволоки, погруженной в жидкость на ту же глубину. Полученную при этом массу проволоки вычитают из массы $m_{\Gamma}^{(2)}$. Чтобы уменьшить возможные искажения результатов взвешивания вследствие влияния капиллярных сил, диаметр проволоки желательно иметь минимальным. Кроме того, поверхность тела, погруженного в жидкость, должна быть свободна от пузырьков воздуха.

При очень тщательных и точных измерениях метод гидростатического взвешивания позволяет определять плотность твердых тел с относительной неопределенностью полученных данных (0,0001–0,001) %.

4.2.2. Метод пикнометра для определения плотности твердых тел

При проведении исследований плотности твердых тел методом пикнометра необходимо выполнить три взвешивания [24]:

- 1) взвешивание твердого образца в воздухе;

2) взвешивание пикнометра, заполненного эталонной жидкостью;

3) взвешивание пикнометра, заполненного эталонной жидкостью с погруженным в нее твердым телом.

Примечание:

- жидкость наливают в пикнометр до одного и того же уровня;

- все три взвешивания целесообразно делать при одной температуре (это условие не обязательно, но желательно, так как в таком случае формулы для расчета плотности будут менее громоздкими).

Введем обозначения:

M , V_M – масса и объем материала пикнометра; V_0 – емкость пикнометра до заданного уровня; V – объем исследуемого образца; m_{Γ} , $m_{\Gamma P}$, $m_{\Gamma T}$ – массы гирь, уравновешивающих соответственно: тело в воздухе, пикнометр с жидкостью, пикнометр с жидкостью и погруженным в нее телом; $D = \rho_{\Pi} / \rho_{\Gamma}$.

Уравнения, отражающие условия равновесия весов для указанных выше трех взвешиваний, имеют вид:

$$m_{\Gamma}(1-D) = V(\rho_t - \rho_{\Pi}); \quad (4.35a)$$

$$m_{\Gamma P}(1-D) = M + V_0\rho_P - (V_0 + V_M)\rho_{\Pi}; \quad (4.35б)$$

$$m_{\Gamma T}(1-D) = M + V\rho_t + (V_0 - V)\rho_P - (V_0 + V_M)\rho_{\Pi}. \quad (4.35в)$$

Вычитая уравнение (4.35в) из уравнения (4.35б), получаем

$$(m_{\Gamma T} - m_{\Gamma P})(1-D) = V(\rho_t - \rho_P). \quad (4.36)$$

Вычитая уравнение (4.36) из уравнения (4.35а), получаем

$$(m_{\Gamma} - m_{\Gamma T} + m_{\Gamma P})(1-D) = V(\rho_P - \rho_{\Pi}). \quad (4.37)$$

Разделив уравнение (4.35) на уравнение (4.36), получим

$$\frac{m_{\Gamma}}{m_{\Gamma} - m_{\Gamma T} + m_{\Gamma P}} = \frac{\rho_t - \rho_{\Pi}}{\rho_P - \rho_{\Pi}}. \quad (4.38)$$

Определим из уравнения (4.38) плотность твердого тела

$$\rho_t = \frac{m_{\Gamma} (\rho_{\text{P}} - \rho_{\text{П}})}{m_{\Gamma} - m_{\Gamma\Gamma} + m_{\Gamma\text{P}}} + \rho_{\text{П}}. \quad (4.39)$$

Целесообразно заранее определить массу $m_{\Gamma\text{P}}$ и считать ее неизменной.

Неопределенность полученных этим методом данных о плотности твердых тел может достигать значений (0,001–0,0001) %.

4.2.3. Метод ареометра для определения плотности твердых тел

Схема установки, реализующей метод ареометра для измерения плотности ρ твердых тел, изображена на рис. 4.6 [25]. Методика проведения эксперимента этим методом заключается в выполнении следующих процедур:

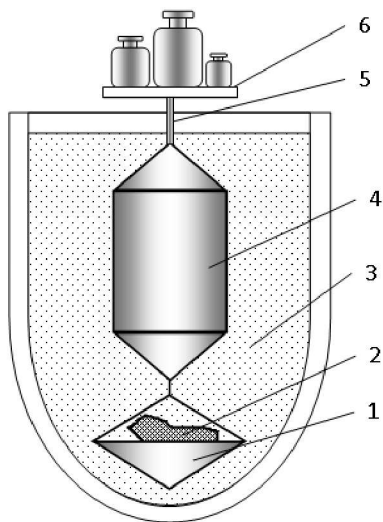


Рис. 4.6. Ареометр постоянного объема:

- 1 – конус; 2 – исследуемое тело; 3 – эталонная жидкость;
4 – пустое тело; 5 – стержень; 6 – тарелка

1) на тарелку 6 кладут разновесы до тех пор, пока ареометр не погрузится в жидкость до заданной метки на стержне 5;

2) на тарелке 6 размещают кусочек твердого тела, плотность которого должна быть определена (исследователь нагружает ареометр разновесами до тех пор, пока ареометр не погрузится в жидкость до заданной метки);

3) размещают исследуемое тело 2 на поверхности конуса 1 (исследователь нагружает ареометр разновесами до тех пор, пока ареометр не погрузится в жидкость до заданной метки).

Разность масс гирь в третьем и втором взвешиваниях позволяет определить массу вытесненной жидкости M_p , из которой можно вычислить *объем твердого тела* V

$$M_p = M_3 - M_2; \quad (4.41)$$

$$V = \frac{M_p}{\rho_p}. \quad (4.42)$$

Поправкой на силу, которая выталкивает тело из воздуха, можно пренебречь, поскольку неопределенность данных, полученных этим методом, довольно велика – 0,1%.

Метод не может быть применен для пористых и растворимых в жидкости твердых веществ. С этой целью используют *метод Лермантова*.

4.2.4. Метод Лермантова для определения плотности пористых материалов

Схема установки, которая реализует метод Лермантова [25], приведена на рис. 4.7.

Данный метод определения плотности твердых пористых тел, а также плотности твердых тел, растворимых в жидкостях, включает ряд действий:

1) определяют объем V_1 сосуда 3 между метками $a-a$ и $b-b$ (применяют метод взвешивания ртути);

2) определяют массу твердого тела в воздухе M ;

3) при плотно закрытой пустой емкости 1 и открытом вентиле 8 перемещают трубку 6 таким образом, чтобы ртуть заполнила сосуд 3 до метки $a-a$;

4) закрывают кран 8 и перемещают трубку 6 до тех пор, пока ртуть не достигнет метки $b-b$.

Эти действия следует выполнять медленно с целью соблюдения изотермичности процессов при увеличении и уменьшении внутреннего объема установки.

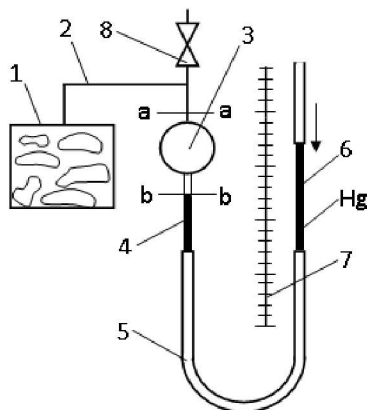


Рис. 4.7. Объемометр Лермантова:

1 – сосуд для твердого тела; 2 – стеклянная трубка; 3 – стеклянный сосуд; 4 – стеклянная трубка; 5 – резиновый шланг; 6 – стеклянная трубка; 7 – шкала; 8 – вентиль

Разность высот ртути в трубках 4 и 6 обозначим h_0 . Если обозначить суммарный объем сосуда 1 и трубки 2 до метки $a-a$ через V_2 , то в соответствии с законом Бойля-Мариотта получим

$$V_2 B = (V_1 + V_2)(B - h_0), \quad (4.43)$$

где B – барометрическое давление в мм ртутного столба.

Из уравнения (4.43) получаем

$$V_2 = V_1 (B - h_0) / h_0. \quad (4.44)$$

Далее необходимо разместить образец исследуемого тела в сосуде 1 и повторить описанные выше действия. В этом случае уравнение (4.44) преобразуется в следующее выражение

$$(V_2 - V) B = (V_1 + V_2 - V)(B - h), \quad (4.45)$$

где V – объем исследуемого тела; h – новая разность уровней ртути в трубках 4 и 6.

С учетом уравнения (4.44) искомый объем пористого (или растворимого) твердого тела может быть рассчитан по уравнению

$$V = V_1 B (h - h_0) / (h h_0). \quad (4.46)$$

В данном методе объем твердого пористого тела определяется при создании *разрежения в приборе*.

Для уточнения результатов можно повторить опыт, создавая в приборе *избыточное давление*. В этом случае объем V' исследуемого тела запишем в виде

$$V' = V_1 B (h' - h'_0) / (h' h'_0). \quad (4.47)$$

В этом случае исходным является положение уровня ртути на метке $b-b$ при открытом вентиле 8. За действительное принимается среднее значение V между двумя указанными результатами. Для обеспечения более высокой точности измерений плотности сыпучих материалов необходимо:

- учитывать отклонения состояния газа от идеального (использовать уравнение состояния реального газа);
- вводить поправку на термическую деформацию шкалы прибора и барометра в зависимости от температуры воздуха в лаборатории;
- измерять уровень h ртути с помощью катетометра, погрешность которого не превышает 0,015 мм.

Неопределенность изложенного метода измерения плотности пористых (сыпучих или растворимых) материалов составляет (0,5–0,1) %. Более подробно с методами измерения плотности при нормальных условиях можно ознакомиться в [8, 24, 25, 60, 67].

4.3. Методы определения плотности веществ в широкой области параметров состояния

Связь между $P-V-T$ свойствами веществ устанавливается в форме уравнение состояние (УС) [8, 31]. Практическое применение большинства УС возможно, если известны значения коэффициентов,

которые входят в УС и являются многочисленными. Методы определения коэффициентов УС базируются на использовании результатов экспериментальных исследований термических и калорических свойств веществ. Таким образом, экспериментальные работы по определению $P-V-T$ данных имеют чрезвычайно важное практическое значение для веществ в различных агрегатных состояниях.

Значительна роль $P-V-T$ исследований и для определения калорических свойств реальных газов и жидкостей, так как непосредственное экспериментальное измерение теплоемкости и теплот фазовых переходов связано с необходимостью преодоления многочисленных «шумовых» эффектов, которые приводят к большим погрешностям. Устранение этих «шумовых» эффектов значительно усложняет эксперимент с технической и методической точек зрения.

Преыдушие разделы учебника касались методов измерения плотности, которые применяются для объектов исследования, находящиеся в состоянии насыщения и при параметрах, близких к этому термодинамическому состоянию.

Рассмотрим более сложные в техническом исполнении методы экспериментального исследования плотности веществ [8, 9, 25, 28, 38, 52, 60, 67] в широких интервалах параметров состояния (рис. 4.8):

- для газовой фазы
(0,1 МПа) $< P \leq$ (100 МПа) и (10 К) $< T <$ (2000 К);
- для жидкой фазы
(1 МПа) $< P < P_{\text{кр}}$ и (10 К) $< T \leq T_{\text{кр}}$,
- для сверхкритического флюида
(100 МПа) $> P > P_{\text{кр}}$ и (2000 К) $> T > T_{\text{кр}}$.

Методы экспериментального определения $P-V-T$ зависимости веществ в широких интервалах параметров состояния можно разделить на три группы:

- методы исследования плотности при условии постоянного количества вещества в пьезометре переменного объема;
- методы исследования плотности в пьезометре постоянного объема;
- методы исследования плотности, основанные на взвешивании (гидростатическое взвешивание).

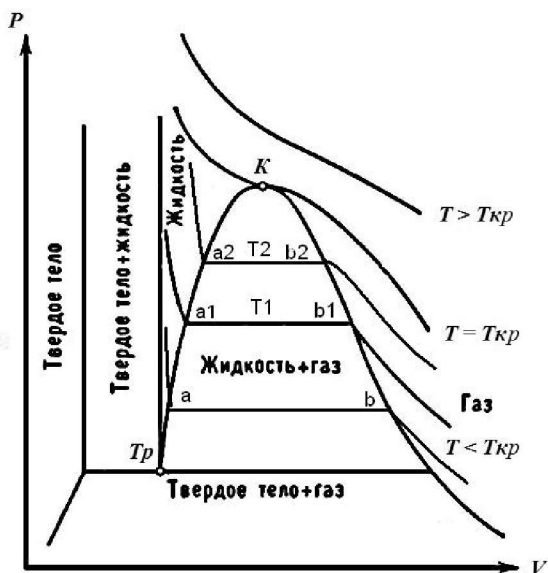


Рис. 4.8. Фазовая P - V - T диаграмма вещества

Пьезометром называют пикнометрическое устройство, которое предназначено для исследования плотности вещества в широком интервале параметров состояния.

Отметим требования, предъявляемые к конструкции пьезометров:

- герметичность при высоких давлениях;
- прочность при высоких давлениях;
- возможность точного учета деформации пьезометра под действием температуры и давления;
- возможность проведения измерений плотности в широких интервалах давлений и температур.

В методах исследования P - V - T зависимости веществ обычно реализуют следующие варианты:

- исследования проводят по изотермам;
- исследования проводят по изохорам.

Чтобы изменить состояние вещества в пьезометре при $T = \text{const}$, необходимо изменить давление. Это можно сделать двумя способами:

- изменять внутренний объем самого пьезометра;
- изменять массу вещества, находящегося в пьезометре.

Если в процессе исследования плотности изменять температуру образца и при этом поддерживать постоянными его массу и объем, то целесообразно проводить эксперимент по изохорам. Однако в подобном эксперименте необходимо учитывать изменение геометрических размеров пьезометра вследствие термического расширения. Кроме того, с увеличением давления происходит упругая деформация пьезометра. Поэтому полученные экспериментальные данные о плотности образца будут относиться к *квазиизохорам*, то есть данные будут отклоняться от соответствующих изохор.

4.3.1. Классификация методов изучения P – V – T зависимости

Экспериментальные методы изучения P – V – T зависимости веществ различают по следующим характеристикам.

1. По типу пьезометра:
 - методы пьезометра постоянного объема;
 - методы пьезометра переменного объема.
2. По способу изменения состояния вещества в пьезометре:
 - эксперимент проводится по изотермам;
 - эксперимент проводится по квазиизохорам.
3. По способу определения массы вещества в пьезометре:
 - весовые методы;
 - метод расширения вещества до небольшого давления путем выпуска в волюмометр.

Метод расширения вещества до небольших давлений применяют при незначительной массе вещества в пьезометре и для веществ, которые при нормальных условиях находятся в газовой фазе. Зная плотность вещества и объем, который занимает вещество в волюмометре при небольших давлениях, можно определить его массу в пьезометре по уравнению состояния идеального газа или по справочным P – V – T данным.

Методы измерения плотности подразделяются также на *абсолютные* и *относительные*. Абсолютные методы предусматривают определение плотности исследуемого вещества в результате

прямых измерений массы образца и его объема в условиях эксперимента. В рамках относительных методов плотность образца определяют по результатам прямых измерений других свойств, которые термодинамически функционально связаны с плотностью.

4.3.2. Метод пьезометра переменного объема

Анализ данного метода следует начать с методических работ Амага. Этим исследователем было предложено несколько конструкций экспериментальных установок. Рассмотрим некоторые из них [25].

Установки Амага

Схема первой установки Амага изображена на рис. 4.9.

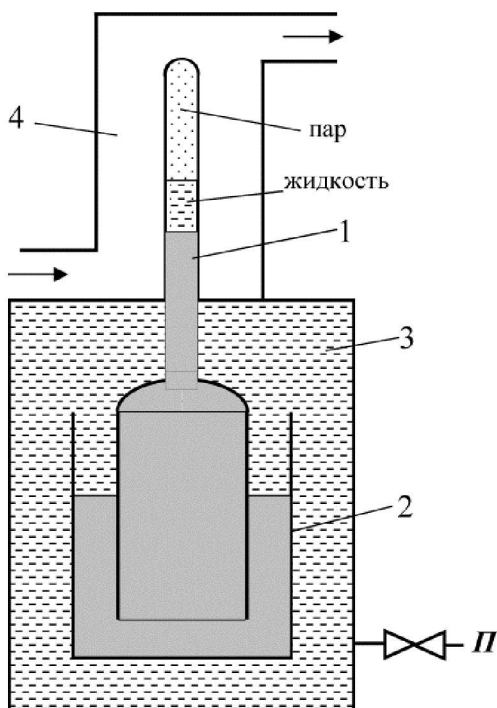


Рис. 4.9. Установка Амага:

1 – толстостенный калиброванный капилляр – пьезометр; 2 – стакан с ртутью; 3 – камера сжатия; 4 – термостат; П – линия к прессу

Толстостенный калиброванный капилляр 1 соединен с нижней расширенной частью, которая опущена в стакан со ртутью 2. Верхняя рабочая часть капилляра вынесена из камеры сжатия 3 в термостат 4, в котором за счет прокачки термостатирующей жидкости поддерживается постоянная температура. Термостат оборудован окном для визуального наблюдения за капилляром и термометром. Давление в установке создается введением глицерина в камеру сжатия с помощью пресса.

Объем стеклянного пьезометра определяется предварительно с достаточной точностью.

Метод также предусматривает:

- заполнение пьезометра исследуемым веществом при определенных значениях давления и температуры;
- определение массы m образца как разницы масс запорочного баллончика до и после заполнения ячейки образцом;
- создание прессом давления в камере 3, при этом ртуть вытесняется в пьезометр (ртуть, поднимаясь по капилляру, уменьшает объем образца и увеличивает давление в пьезометре);
- визуальная фиксация положения уровня ртути в пьезометре (в калиброванном капилляре) при достижении термодинамического равновесия, измерение давления и температуры в пьезометре.

В методе измеряют положение уровня ртути в капилляре, определяют объем V пьезометра и находят плотность вещества

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (4.48)$$

Изложенный вариант метода пьезометра переменного объема имеет три принципиальных недостатка.

1. Наличие неразгруженного от давления капилляра (пьезометра). Объем капилляра изменяется с увеличением давления и температуры. Влияние температуры можно учесть достаточно точно (особенно если использовать для изготовления пьезометра кварц, который имеет небольшой температурный коэффициент расширения). Однако вычислить поправку на изменение объема пьезометра (тела неправильной геометрической формы) от давления при $P > 10$ МПа значительно сложнее, поскольку существующие расчетные методы недостаточно точны.

2. Из-за недостаточной механической прочности материала пьезометра невозможно проводить исследования при высоких давлениях.

3. Наличие в измерительной ячейке токсичной ртути. Кроме того, применение ртути ограничивает температурный диапазон исследования пьезометра переменного объема. При высоких температурах следует учитывать растворимость ртути в исследуемом газе, а при температуре -33°C ртуть кристаллизуется.

С учетом этих недостатков Амага модернизировал установку и предложил новую конструкцию измерительной ячейки. Схема измерительного узла модернизированной установки приведена на рис. 4.10.

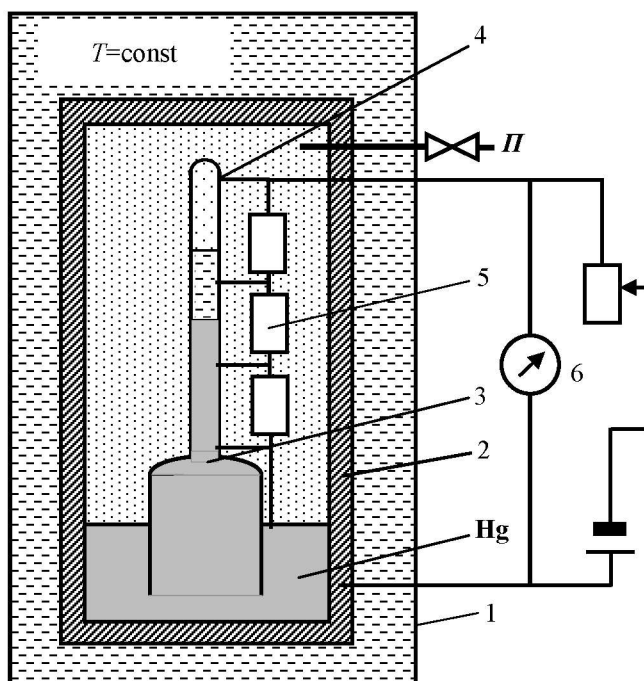


Рис. 4.10. Модернизированная установка Амага:

1 – жидкостный термостат; 2 – камера сжатия (нижняя часть залита ртутью); 3 – стеклянный пьезометр, разгруженный от давления; 4 – платиновые контакты; 5 – калиброванные платиновые сопротивления ($R = 2 \text{ Ом}$); 6 – электрическая схема; П – линия к прессу

Метод измерения термических свойств, использующий данную установку, предусматривает ряд действий:

- на этапе тарировки тщательно определяют объем пьезометра при фиксированных значениях уровней ртути, которые соответствуют положению электрических контактов, впаянных в стенку пьезометра;
- заполняют пьезометр исследуемым образцом при определенных начальных условиях (масса заправки определяется весовым методом);
- устанавливают в термостате определенную температуру;
- создают в камере сжатия давление, при котором замыкается один из электрических контактов (тем самым определяется объем, занимаемый исследуемым веществом в пьезометре);
- устанавливают термодинамическое равновесие в измерительной ячейке (температура, давление не изменяются, а уровень ртути в пьезометре неподвижен);
- измеряют давление и температуру в пьезометре.

Зная массу исследуемого вещества и его объем в пьезометре, определяют плотность вещества по расчетной формуле метода.

При такой конструкции установки пьезометр оказывается разгруженным от давления. Изменение объема материала (стекло) является незначительным от двустороннего сжатия, и его можно достаточно точно учесть, что повышает точность определения объема и точность определения плотности. Максимально возможное значение давления в опытах ограничивается только прочностью камеры сжатия. Рассмотренная установка Амага использовалась при измерениях плотности до 300 МПа.

Таким образом, из выше перечисленных недостатков пьезометров Амага остался только один: верхний температурный диапазон исследования ограничен наличием ртути в ячейке.

При исследовании плотности жидкой и газовой фаз пьезометр имел более сложную форму: он состоял из капилляра в верхней части и цилиндрической трубки в нижней части.

Третья установка Амага также имела пьезометр, разгруженный от давления, но в эксперименте контроль уровня ртути и фиксация объема пьезометра осуществлялись визуально. Для это-

го камера сжатия имела смотровое окно, а сам пьезометр имел привод, позволяющий перемещать пьезометр относительно смотрового окна в вертикальной плоскости.

Михельс [25] усовершенствовал конструкцию пьезометров Амага. Он также использовал полностью разгруженный от давления стеклянный пьезометр с впаянными в него платиновыми контактами. Однако сам пьезометр представлял собой не капилляр, а ряд пустотелых шариков, соединенных между собой короткими капиллярами. Схема рабочего узла установки изображена на рис. 4.11.

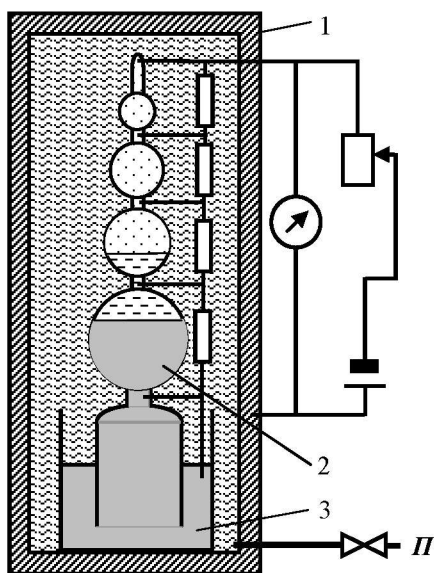


Рис. 4.11. Установка Михельса:

1 – камера сжатия; 2 – пьезометр; 3 – стакан с ртутью

Достоинства установки Михельса состоят в том, что:

- увеличивается количество газа в пьезометре, а, следовательно, погрешность определения массы снижается;
- погрешность определения объема вещества становится меньше благодаря тому, что диаметр капилляров значительно меньше диаметра шариков.

По оценке автора установки, неопределенность результатов по плотности газа составляла 0,05%.

Методы определения удельных объемов веществ в установках с перемещением поршня в пьезометре

В этих установках объем исследуемого газа или жидкости изменяют путем перемещения поршня, который движется внутри пьезометра. Положение поршня в пьезометре указывает на объем, который занимает вещество в измерительной ячейке. В условиях эксперимента вещество может иметь высокие давления и температуры, при этом задача уплотнения поршня является чрезвычайно сложной. Для упрощения конструкции рабочий узел экспериментальной установки имеет поршень, который перемещает ртуть внутрь рабочей зоны пьезометра [60]. Ртуть входит в пьезометр и сжимает в нем исследуемое вещество.

Иногда в качестве элемента, который передает давление объекту исследования, применяют сильфон. В качестве примера пьезометров данного класса приводим установку Матизена (рис. 4.12) [30].

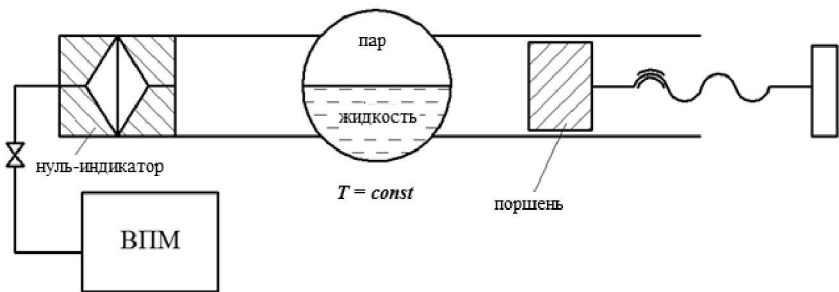


Рис. 4.12. Схема пьезометра переменного объема с подвижным поршнем

4.3.3. Метод пьезометра постоянного объема

В этом методе объем вещества в пьезометре остается почти неизменным, а температура и давление изменяются в заданном диапазоне. Изменение объема пьезометра V_{Π} в процессе эксперимента происходит вследствие термической деформации и упругой деформации под действием избыточного давления. Поэтому при расчете плотности исследуемого вещества необходимо использовать значение объема пьезометра с учетом его деформации

$$V_{\Pi} = V_{\Pi}^0 + \Delta V_T + \Delta V_P, \quad (4.49)$$

где V_{Π}^0 – объем пьезометра при параметрах тарировочного эксперимента (обычно это нормальные условия или нормальное давление и 100°C); ΔV_T – термическая деформация (рассчитывается точно); ΔV_P – деформация под действием избыточного давления (рассчитывается со значительной погрешностью, но ее вклад в V_{Π} является незначительным).

Применяют два варианта метода пьезометра постоянного объема:

- с балластным объемом;
- без балластного объема.

В экспериментальной установке, реализующей метод пьезометра постоянного объема, должны быть следующие системы:

- система заполнения пьезометра образцом;
- системы измерения давления и регулирования (измерения) температуры в пьезометре.

Принципиальная схема установки, реализующей указанный метод, изображена на рис. 4.13.

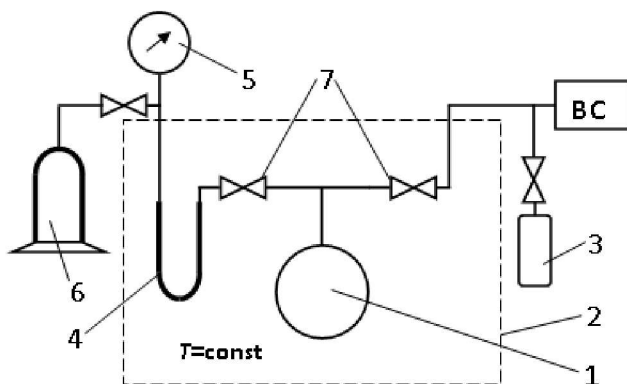


Рис. 4.13. Схема установки, реализующей метод пьезометра постоянного объема:

- 1 – пьезометр; 2 – термостат; 3 – заправочный баллон; 4 – разделитель; 5 – манометр; 6 – баллон с газом для создания противодавления; 7 – вентиль; BC – вакуумная система.

Система заполнения установки состоит из вакуумной системы, заправочного баллончика, системы очистки вещества (во время проведения опыта эта система отключена). Система изме-

рения давления состоит из разделителя 4 и манометра 5. Напомним, что разделители бывают разных видов: сильфонные, мембранные, гидростатические (ртутные).

Метод измерения плотности веществ состоит из следующих действий:

- вакуумирование пьезометра и соединительных магистралей;
- подготовка вещества (его очистка, определение состава);
- заполнение исследуемым веществом пьезометра;
- выведение установки на заданный температурный режим;
- установление термодинамического равновесия в измерительной ячейке;
- измерение температуры, давления, массы вещества в пьезометре или массы отдельного выпуска вещества.

Опыт может проводиться как по *изотермам*, так и по *изохорам*.

Определение массы исследуемого вещества может осуществляться как взвешиванием заправочного баллончика до и после заправки, так и методом расширения в волюмометр до нормальных условий (волюмометрический метод). *Объем пьезометра V* определяется в результате проведения *тарировочных опытов*.

Если вентиль 7 и разделитель 4 находятся в зоне термостатирования, то поправка на балластный объем пьезометра не вводится. Если разделитель и вентиль 7 находятся вне зоны термостатирования, то необходимо вводить *поправку на балластный объем пьезометра*. Величина этой поправки существенно меняется и зависит от температуры и состояния вещества в измерительной ячейке. Обычно объем пьезометра гораздо больше балластного объема, поэтому эта поправка сравнительно небольшая, но для газов, которые легко конденсируются при температуре окружающей среды (при температуре термостата превышающей 20 °С), она может быть значительной.

Для точного учета поправки балластный капилляр термостатируют на выходе из термостата.

Оригинальный метод точного учета поправки на балластный объем, предложен Тимротом [25], который применил *метод запаянного капилляра*. Для реализации этого метода в установке рядом с основным капилляром устанавливается второй, который имеет такие же геометрические размеры, как и у основного ка-

пилляра. Верхний запаянный конец дополнительного капилляра расположен на уровне пьезометра. Этот капилляр, так же как и пьезометр, заполняют исследуемым веществом, при параметрах опыта. Таким образом, в каждом опыте с помощью дополнительного устройства определяется количество вещества, находящегося в капилляре при данных термодинамических условиях. Вычитая это количество из количества вещества, находящегося в пьезометре в данных термодинамических условиях, можно определить массу вещества в пьезометре.

Более подробно с методами измерения плотности при нормальных условиях можно ознакомиться в [25, 26, 51, 55, 60, 64].

4.3.4. Метод последовательного расширения (метод Барнетта)

В 1936 г. Барнетт [41] предложил метод последовательного расширения, в котором не требуется точно определять объем и количество вещества в пьезометре, проводить абсолютные измерения температуры и использовать ртуть как запирающую жидкость.

Схема установки Барнетта приведена на рис. 4.14. Данный метод предусматривает ряд действий. Вводят первоначально неизвестное количество газа в объем V_1 при достаточно высоком давлении и измеряют это давление при закрытом вентиле. Затем открывают вентиль, и газ расширяется в объем V_2 . После того, как температура установится, снова измеряют давление. Далее вентиль закрывают, вакуумируют объем V_2 , и действий повторяется до тех пор, пока давление не становится достаточно низким.

Пьезометры 1 и 2, имеющие объёмы V_1 и V_2 , соединены между собой трубкой с вентилем В1 и размещаются в термостате 3. Через вентиль В2 пьезометры связаны с вакуумной системой. После вакуумирования пьезометров вентили В1 и В2 закрывают и через вентиль В0 заполняют пьезометр 1 исследуемым газом до максимального расчетного давления. Состояние газа в этом случае можно записать через выражение для коэффициента сжимаемости

$$Z_0 = \frac{P_0 V_1}{m_0 RT}. \quad (4.50)$$

где P_0 – начальное давление газа в пьезометре 1, m_0 – масса газа в пьезометре, R – универсальная газовая постоянная.

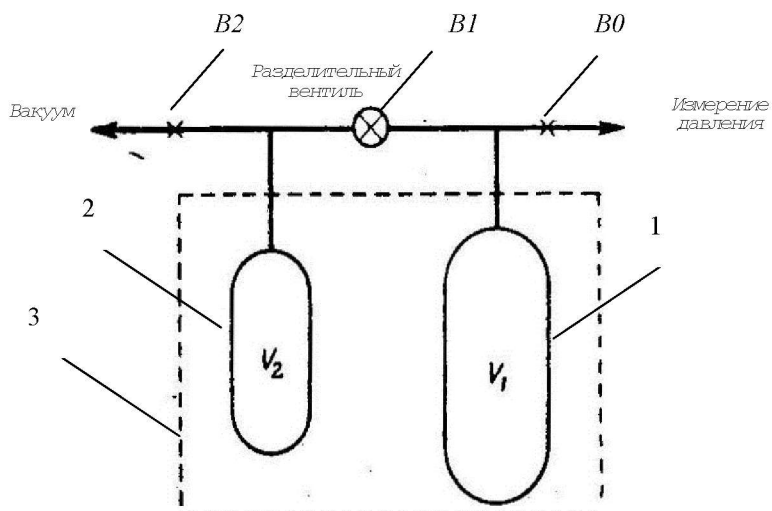


Рис. 4.14. Схема установки с использованием метода последовательного расширения Барнетта:

1, 2 – пьезометры, 3 – термостат, B0, B1, B2 – вентили

Открывая вентиль B1, осуществляют первое изотермическое расширение газа, выпуская часть его в пьезометр 2. Для нового состояния коэффициент сжимаемости

$$Z_1 = \frac{P_1(V_1 + V_2)}{m_0 RT} = \frac{P_1 V_1}{m_1 RT}. \quad (4.51)$$

Комбинируя (4.50) и (4.51) и вводя величину $N = (V_1 + V_2) / V_1$, получим

$$Z_1 = Z_0 \frac{P_1}{P_0} N. \quad (4.52)$$

Далее вентиль B1 закрывают и вакуумируют пьезометр 2. Вентиль B2 закрывают и осуществляют новое расширение газа из

пъезометра 1 в пъезометр 2. В каждом опыте измеряют давление газа и контролируют температуру в термостате. Второе расширение даёт

$$Z_2 = \frac{P_2(V_1 + V_2)}{m_1 RT} = \frac{P_2 V_1}{m_2 RT}. \quad (4.53)$$

Из (4.50)—(4.53) можно получить выражения

$$\frac{m_1}{m_0} = \frac{m_2}{m_1} = N \text{ и } Z_2 = Z_0 \frac{P_2}{P_0} N^2 \quad (4.54)$$

и т.д.

В [8] показано, что в любом промежуточном состоянии i для полной серии изотермических расширений вплоть до минимального давления сжимаемость газа можно представить, в виде

$$Z_i = Z_0 \frac{P_i}{P_0} N^i \quad (4.55)$$

или

$$Z_i = C_i p_i. \quad (4.56)$$

В (4.56) сжимаемость Z_i записана как функция давления при заданной температуре. Величина $C_i = \frac{N_i}{P_0 / Z_0}$ является константой для заданного числа расширений i . Значение P_0 / Z_0 находят по формуле

$$P_0 / Z_0 = \lim_{P_i \rightarrow 0} \lim_{i \rightarrow \infty} P_i N^i. \quad (4.57)$$

В (4.57) учтено, что при малых давлениях $Z_i \rightarrow 1$ (идеальный газ).

Аналогично определяют величину N

$$N = \lim_{P_i \rightarrow 0, i \rightarrow \infty} \frac{P_{i-1}}{P_i} \quad (4.58)$$

Практически значения P_0 / Z_0 и N находят из опытных данных, которые получены при реализации метода Барнетта. После выполнения полной серии расширений переходят к новому значе-

нию температуры и повторяют описанные ранее опыты. Достоинство метода Барнетта заключается в относительной простоте проведения экспериментов и минимальном наборе измеряемых величин (P и T).

При необходимости перейти от сжимаемости $Z = f(P)$ к плотности $\rho = \varphi(P)$ следует определить хотя бы одно значение плотности газа при любом давлении.

Модификация метода Барнетта осуществлена Рассказовым. В схему установки добавлена ёмкость, позволяющая определить массу газа в любом промежуточном опыте. Для этого ёмкость охлаждают до температуры кристаллизации исследуемого вещества. При этом газ из пьезометра 2 перемещается в неё. Ёмкость отключают от системы и взвешивают. Массу вещества находят как разницу результатов взвешиваний пустой и заполненной веществеом ёмкости. Кроме того, тщательно определяют объём пьезометра 2 в отдельных опытах. Тогда

$$\rho_i = \frac{m_{2i}}{V_2}, \quad (4.59)$$

где m_{2i} – масса вещества в пьезометре 2 в i -ом опыте, V_2 – объём пьезометра с учётом поправок на барические и термические деформации.

Определив массу вещества в пьезометре 2 в нескольких опытах с помощью ёмкости, можно рассчитать значение N по формуле

$$N = \frac{m_{2i-1}}{m_{2i}}. \quad (4.60)$$

Таким образом, в экспериментах могут быть получены как коэффициенты сжимаемости, так и абсолютные значения плотности вещества.

Основным достоинством метода Барнетта является возможность расчета коэффициента сжимаемости и вириальных коэффициентов, причем для этого необходимо знать только отношение двух объемов [8]. Для идеального газа отношение объемов до и после расширения равно отношению давлений при расширении, поэтому для реальных газов это отношение может быть получено

экстраполяцией результатов на нулевое давление. Для нахождения отношения объемов можно применять различные методы. Барнетт первоначально предложил определять его из опытов с гелием в качестве эталонного газа. Однако в большинстве последних исследований обычно применяется метод, который позволяет определять отношение объемов для каждой серии расширений.

Основным недостатком метода Барнетта является то, что с его помощью невозможно проводить измерения плотности газов в областях параметров, близких к линиям фазовых переходов.

4.3.5. Методы исследования критических явлений

Критическая точка чистого вещества определяется параметрами ($T_{кр}$, $P_{кр}$, $v_{кр}$). Понятие критической точки впервые четко сформулировал Менделеев. По его определению этому состоянию отвечает точка абсолютного кипения (при более высоких температурах кипение жидкостей невозможно). Информация о точных значениях критических параметров является чрезвычайно важной при составлении уравнений состояния и при проведении обобщений, например, обобщение в рамках теории термодинамического подобия.

Особый методический интерес представляет изучение ТФСВ в околоскритической области. Для этой области параметров состояния вещества или раствора характерен ряд физических, в частности, термодинамических особенностей, включая: а) резкий рост гравитационно-гидростатического эффекта; последний приводит к несимметричности профиля плотности по высоте для вещества, которое размещено, например, в горизонтальной цилиндрической ячейке; прозрачные окна, размещенные по торцам цилиндра, позволяют исследовать указанный профиль; б) опалесценцию, сопровождающуюся сужением линий рассеяния света; в) специфичное межмолекулярное взаимодействие, которые не наблюдаются ни в каких других термодинамических состояниях вещества.

Опалесценцией называется помутнение вещества, которое приводит к резкому усилению рассеяния света при боковом освещении измерительной ячейки с исследуемым веществом. Причи-

ной опалесценции является рассеяние света на флуктуациях плотности вещества, размеры и число которых аномально быстро растут вблизи критической точки; указанные флуктуации связаны с резким увеличением сжимаемости вещества по мере приближения к критической точке [25, 26].

Кроме того, в критической области наблюдаются такие эффекты [4, 5, 26, 64, 66], как:

- резкий рост поглощения звука и уменьшение скорости звука;
- бесконечный рост теплоемкостей C_p и C_v , а также теплопроводности; практически полное прекращение взаимной диффузии в бинарных растворах.

Надежность получаемых экспериментальных данных в этой области параметров состояния обеспечивается строгим учетом специфических требований, предъявляемых к эксперименту в условиях, когда восприимчивость к внешним воздействиям возрастает на 3–4 порядка [4, 67].

Изучение критических состояний целесообразно разделить на исследования:

- связанные с изучением $P - V - T$ зависимости;
- выполненные оптическими методами;
- выполненные другими методами.

Исследование некоторых термодинамических свойств веществ в околоскритической области

Термодинамическими критериями критического состояния являются равенства [26, 64]:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{T=T_{\text{кр}}, v=v_{\text{кр}}} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_{T=T_{\text{кр}}, v=v_{\text{кр}}} = 0. \quad (4.61)$$

В критической точке выполняется также соотношение Планка-Гиббса [26, 64]:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{кр}} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_{\text{кр}}}^{\text{кр}}. \quad (4.62)$$

Самым распространенным методом исследования критических параметров является изучение $P-V-T$ зависимости в однофазной и двухфазной областях. Точка перегиба изотермы $T = T_{кр}$ представляет собой критическую точку; эта точка с параметрами $(P_{кр}, v_{кр})$, а также пограничная кривая, изотермы и изохоры показаны на рис. 4.15.

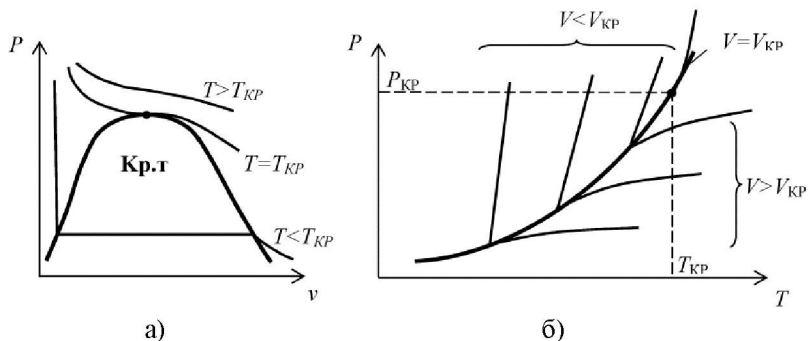


Рис. 4.15. К методу определения критических параметров:
а) изотермы; б) изохоры

Определить значение $V_{кр}$ довольно сложно, поскольку изотермическая сжимаемость является аномально большой и стремится к бесконечности, поэтому даже незначительная погрешность в измерении давления приводит к большой погрешности $V_{кр}$.

С целью определения параметров критической точки вещества могут применяться экспериментальные установки, с помощью которых проводят исследование $P-V-T$ зависимости; в опытах по определению критических параметров используются изохоры (см. рис. 4.15 и правило Планка–Гиббса). Подобные исследования могут быть выполнены с помощью установки, реализующей метод пьезометра постоянного объема (рис. 4.16).

Характер экспериментальных $P-V-T$ данных, которые определяют при реализации метода, используемой для получения $P_{кр}-V_{кр}-T_{кр}$ данных, демонстрирует рис. 4.17. В рамках реализации данного метода осуществляют многократные выпуски небольших порций исследуемого образца из пьезометра (рис. 4.17), который имеет форму горизонтального цилиндра со смотровыми окнами по торцам.

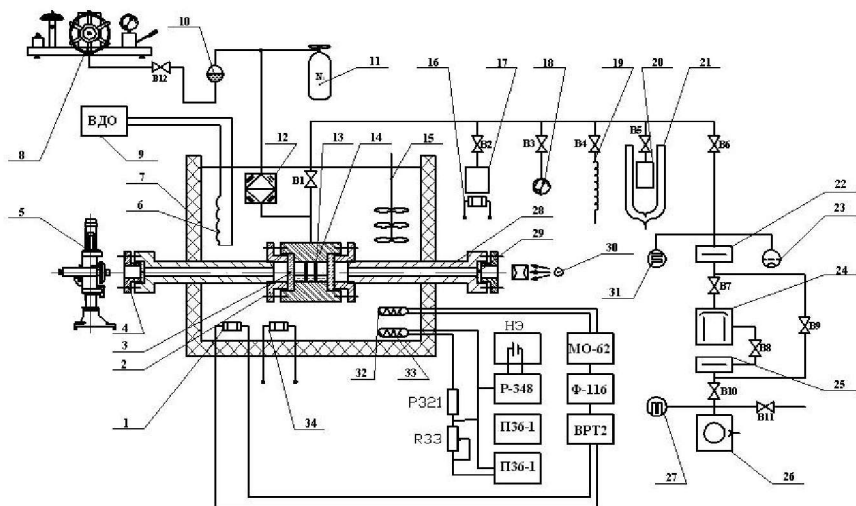


Рис. 4.16. Схема установки, реализующей метод пьезометра постоянного объема:

1 – регулируемый нагреватель; 2, 4 – фланцы; 3, 29 – кварцевые окна; 5 – катетометр; 6 – теплообменник; 7 – термостат; 8 – грузопоршневой манометр; 9 – водоохладитель; 10 – разделитель; 11 – баллон с газом; 12 – мембранный нуль-индикатор; 13 – кассета с капиллярами; 14 – измерительная ячейка; 15 – насос-мешалка; 16 – нагреватель; 17, 20 – баллончики для заполнения и выпуска исследуемого вещества; 18 – образцовый манометр; 19 – коммуникация для выпуска вещества; 21 – сосуд Дьюара; 22, 25 – криогенная ловушка; 23 – ионизационный вакуумметр; 24 – диффузионный насос; 26 – форвакуумный насос; 27, 31 – термопарный манометр; 28 – обзорные тубусы; 30 – лампа накаливания; 32 – термометр системы регулирования температуры; 33 – платиновый термометр сопротивления; 34 – разгонный нагреватель; В1 ... В12 – вентили

При реализации метода приближение к критической точке вещества осуществляется по траектории (рис. 4.17) в окрестности линии *A*, которая характеризуется тем, что при переходе через нее направление перемещения поверхности раздела меняется: а) эта поверхность (мениск) движется вверх (вертикальный участок траектории от точки «а» слева от линии *A*), б) мениск движется вниз с повышением температуры (участок траектории от точки «б» справа от линии *A*). На рисунке 4.17 показан качественный тренд изменения состояния исследуемого вещества в указанном эксперименте.

При реализации метода осуществляют ряд действий, в том числе следующие. Пьезометр заполняют образцом, масса и удельный объем V которого соответствует точке a (рис. 4.17). Эта масса несколько превышает ту массу образца, которая соответствует $V_{кр}$; поэтому точка a лежит левее линии тренда A . В этом состоянии с помощью катетометра фиксируют высоту, на которой находится поверхность раздела.

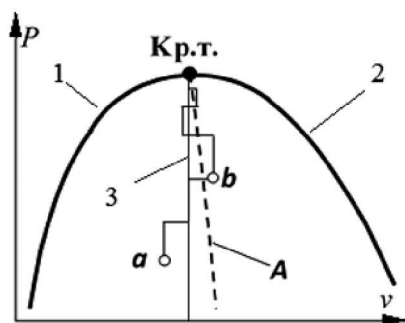


Рис. 4.17. К методу определения критических параметров методом пьезометра постоянного объема со смотровыми окнами:
 1 – линия кипения, 2 – линия конденсации, 3 – критическая изохора

Затем пьезометр медленно нагревают и по мере движения мениска вверх вещество малыми порциями удаляется из пьезометра через «горячий» вентиль В1. Пошаговое изменение состояния образца показано на рис. 4.17. Если мениск начинает перемещаться вниз (точка b), то это означает, что состояние отвечает точке, размещенной справа от линии A (рис. 4.17). В этом случае исследователь добавляет небольшую порцию исследуемого образца в пьезометр. При дальнейшем нагреве пьезометра проводят наблюдение за перемещением поверхности раздела и фиксацию соответствующей высоты. Указанные шаги обеспечивают максимальную близость фиксированных состояний к линии тренда A за счет добавления порции вещества или за счет удаления порции вещества из пьезометра. По мере приближения к критической точке скорость нагрева уменьшают.

Обычно определение $P_{кр}-V_{кр}-T_{кр}$ данных заключается в измерении ряда параметров, в том числе фиксировании высоты, на которую поднимается поверхность раздела при повышении тем-

пературы. В этом эксперименте измеряют высоту с помощью катетометра, а также фиксируют моменты исчезновения поверхности раздела при нагревании образца или моменты появления поверхности раздела при охлаждении образца

Как правило, при реализации данного метода вещество нагревают с небольшим шагом по температуре. Начиная с температуры $T \approx T_{кр} - 0,1$ К, шаг изменения температуры уменьшают до (0,01 ... 0,03) К. В каждом температурном режиме необходимо обеспечивать термостатирование измерительной ячейки до тех пор, пока высота границы раздела фаз не установится на определенном уровне и будет оставаться на нем в течение 30 мин. При температурах ниже $T_{кр}$ поверхность раздела имеет вид узкой темной полоски. По мере приближения температуры к $T_{кр}$ темная полоска начинает расширяться и светлеть. Температура вещества в этом состоянии принимается за температуру исчезновения поверхности раздела. Высоту «исчезновения поверхности раздела» фиксируют катетометром. В данном методе целесообразно использовать фотосъемку образца для оценки интенсивности опалесценции при различных температурах в непосредственной близости к критической точке.

При достижении гомогенного состояния в перегретом флюиде (примерно на 0,1 К выше $T_{кр}$) исследователь: постепенно уменьшает температуру в термостате, сохраняя тот же шаг ее изменения, который создавался при нагреве; термостатирует измерительную ячейку в каждом очередном температурном режиме в течение (30 ... 60) мин.

При определенной температуре можно наблюдать процесс полного поглощения света в исследуемом веществе. Как правило, в следующем температурном режиме вещество становится прозрачным, и в нем формируется поверхность раздела фаз, высоту которой необходимо измерить катетометром.

Описанный выше метод исследования проводится на нескольких изохорах (при значениях плотности, отличных от критической плотности), что позволяет получить набор значений высот, при которых просходит исчезновение или появление поверхности раздела в исследуемом образце.

Характер визуальных наблюдений зависит от ряда факторов: скорости нагрева, перемешивания образца и длины волны

подсветки. При скорости нагрева от 0.001 до 0.005 К в час происходит непрерывная замена поверхности раздела переходным слоем с последующим его исчезновением вблизи $T_{кр}$.

Можно реализовать указанный выше метод и с помощью пьезометра переменного объема. В этом случае эксперимент несколько упрощается, поскольку отпадает необходимость осуществлять дозавровку ячейки или выпуски порции вещества из ячейки.

Очевидно, что изложенные методы определения $P_{кр}-V_{кр}-T_{кр}$ данных с использованием пьезометров являются сложными. Поэтому часто определяют плотность $\rho_{кр}$ *методом прямолинейного диаметра* (рис. 4.18). В этом методе используют ряд действий, в том числе измеряют $\rho'-\rho''-T$ данные (рис. 4.18) в заданном интервале температур, включая окрестность $T_{кр}$. Численные данные аппроксимируют линейной зависимостью $1/2(\rho'+\rho'')=\varphi(T)$ и экстраполируют в точку с температурой $T_{кр}$ (рис. 4.18) и получают $\rho_{кр}$. Получаемое таким методом значение оказываются, как правило, завышенным, так как «правило прямолинейности диаметра» нарушается по мере приближения к критической точке вследствие несимметричности профиля плотности по высоте измерительной ячейки [4, 66].

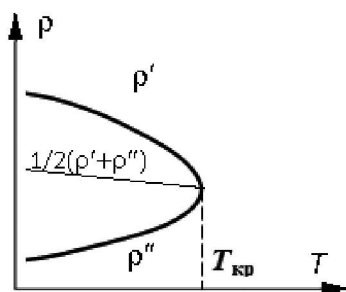


Рис. 4.18. К методу прямолинейного диаметра

Надеждин предложил интересную методику [25], при реализации которой можно обеспечить в ячейке равенство плотностей жидкости и пара в критической точке. Для реализации этого

метода используется ячейка в виде полого цилиндра. В ячейку можно вводить исследуемый образец заданной массы. Герметичный цилиндр обеспечивает изохорические условия для образца при его нагревании или охлаждении. Цилиндр заполняют исследуемой жидкостью, устанавливают горизонтально (рис. 4.19) и помещают в термостат. Постепенно увеличивают температуру термостата и определяют угол наклона цилиндра.

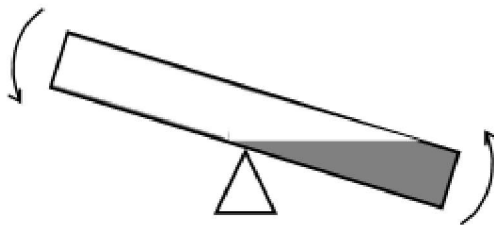


Рис. 4.19. Метод определения критических параметров Надеждина

При переходе вещества в однофазное состояние трубка принимает горизонтальное положение.

В соответствии с этим методом цилиндр необходимо заполнять различными количествами исследуемой жидкости. В эксперименте температура, при которой цилиндр занимает горизонтальное положение, сначала будет увеличиваться, а затем уменьшаться в зависимости от массы заправленного в цилиндр вещества. Максимальное значение температуры, при которой трубка принимает горизонтальное положение, соответствует $T_{кр}$, при этом отношение массы заправленного вещества к объему цилиндра равно $\rho_{кр}$.

Методы исследования критических параметров, основанные на оптических наблюдениях

Оптические наблюдения за веществом в широкой окрестности критической точки можно выполнять на экспериментальных установках, которые реализуют различные методы исследования термических свойств. Например, можно использовать пьезометр переменного объема конструкции Амага (рис. 4.9). Давление

и температура, при которых поверхность раздела исчезает (или формируется), соответствуют $P_{кр}$ и $T_{кр}$. Если зафиксировать объем двухфазного образца, при котором поверхность раздела не изменяет своего положения при нагревании системы, то можно определить и $p_{кр}$.

Метод гидростатического взвешивания можно также привлечь для определения $p_{кр}$. В этом случае в стеклянную измерительную ячейку, кроме исследуемого вещества, загружают несколько поплавков разной плотности. Плотность поплавков определяется заранее в тарировочном эксперименте. Значение $p_{кр}$ принимается равным плотности поплавка, который при достижении критической температуры располагается в средней части измерительной ячейки.

Исчезновение поверхности раздела удобно наблюдать и в запаянных стеклянных трубках. Однако необходимо обеспечить «правильное» заполнение измерительной ячейки. В этом случае плотность образца равняется $p_{кр}$.

Характер визуальных наблюдений при переходе термодинамической системы жидкость – пар через критическую точку является интересным. При температуре $(T_{кр} - 0,1)K$ появляются первые следы опалесценции, которая занимает некоторую зону помутнения вazole поверхности раздела в измерительной ячейке. При приближении к $T_{кр}$ зона помутнения расширяется и принимает коричневатый оттенок. При $T = (T_{кр} - 0,002)K$ наблюдается слабопросвечиваемый коричневый «туман» вместо помутнения. Характер описанных эффектов зависит от скорости нагрева, длины волны света и перемешивания образца. Необходимо очень медленно нагревать вещество. При скорости от 0,001 до 0,005 K в час происходит непрерывная замена поверхности раздела зоной помутнения и ее исчезновение в интервале температур $\Delta T = \pm 0,001K$ по отношению к $T_{кр}$. Если медленно охлаждать вещество, нагретое до $T > T_{кр}$, то не происходит внезапного появления поверхности раздела. Сначала наблюдается голубоватый оттенок вещества, а при дальнейшем понижении температуры появляются «капельки», движущиеся сверху вниз, и «пузырьки», движущиеся снизу вверх. В итоге этого процесса появляется поверхность раздела фаз.

Гистерезисные явления (температура исчезновения границы раздела фаз не равна температуре её появления) связаны как с отсутствием термодинамического равновесия, так и с влиянием гравитационного поля Земли на объект исследования, поэтому эффекты гистерезиса наиболее ярко проявляются для веществ с большой молекулярной массой.

Наряду с прямыми исследованиями критических параметров значительный интерес вызывают исследования других свойств в окрестности критической точки. Для примера рассмотрим установку Скрипова и Колпакова для изучения рассеяния света в углекислоте (рис. 4.20) [25].

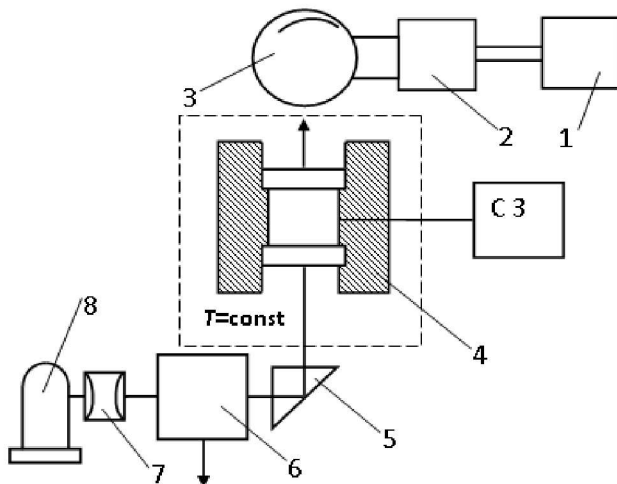


Рис. 4.20. Установка Скрипова и Колпакова для изучения интенсивности рассеяния света:

- 1 – усилитель; 2 – стабилизированный выпрямитель; 3 – фотоумножитель; 4 – измерительная ячейка; 5 – призма; 6 – монохроматор; 7 – конденсор; 8 – ртутная лампа

В проведенных экспериментах изучались изотермы интенсивности рассеяния света. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что вид графика (рис. 4.21) является подобным зависимости теплоемкости C_p на изотермах от давления в околокритической области (рис. 4.22).

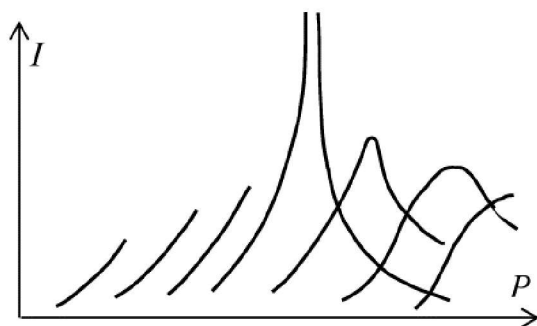


Рис. 4.21. Изотермы интенсивности проходящего рассеянного света

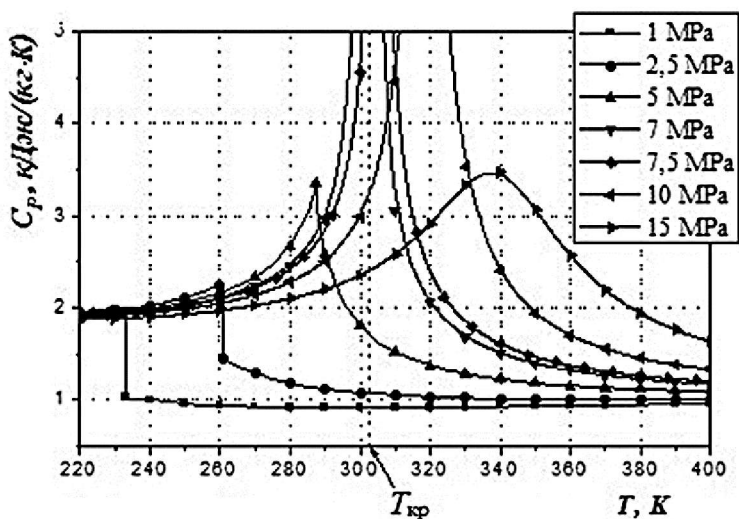


Рис. 4.22. Изобарная теплоемкость CO_2 в критической области

Современные методы исследования критических явлений

При изучении критических явлений значительное внимание уделяется исследованию в окрестности критической точки таких теплофизических свойств, как изобарная теплоемкость, поверхностное натяжение, краевой угол смачивания, теплопроводность и др. В настоящее время накоплен соответствующий обширный экспериментальный материал, однако точность большей части полученных данных остается все же низкой вследствие экстремального характера, который имеют указанные свойства в окрестности критической точки.

Указанный экспериментальный материал, а также результаты моделирования позволили сделать ряд выводов [4, 5, 53, 66].

1. В рамках масштабной теории критических явлений (скейлинг) в окрестности критической точки для описания свойства Y используются относительная термодинамическая функция ($\Delta Y = (Y - Y_c)/Y_c$) и относительный аргумент ΔX , например

$$|\Delta Y| = A_{oi} |\Delta X|^{\lambda_i}, \quad (4.63)$$

где Y_c – значение свойства при температуре T_c ; A_{oi} – критическая амплитуда; λ_i – критический индекс (показатель).

В качестве малого параметра ΔX часто применяют относительную температуру $t = (T - T_{кр}) / T_{кр}$.

Значения критических индексов λ можно определить с помощью экспериментальных $|\Delta Y| - |t|$ данных, полученных в окрестности критической точки, и уравнения

$$\lambda = \frac{d \ln |Y - Y_c|}{d \ln |X - X_c|} \text{ при } |X - X_c| \rightarrow 0. \quad (4.64)$$

2. Для описания теплофизических свойств в широких интервалах параметров состояния были предложены уравнения расширенного скейлинга, например

$$|\Delta Y| = A_{oi} \cdot |t|^{\lambda_i} \cdot (1 + C_i \cdot |t|^\Delta + \dots), \quad (4.65)$$

где A_{oi} , C_i – неуниверсальные коэффициенты.

3. Скейлинг не позволяет получить численных значений критических показателей, но приводит к установлению соотношений между этими показателями в форме некоторых равенств; известен ряд таких уравнений, из которых наиболее часто используются следующие равенства

$$\begin{aligned} \alpha + 2\beta + \gamma = 2; \quad \gamma = \beta \cdot (\delta - 1); \quad \alpha = 2 - d\nu; \quad \gamma = (2 - \eta) \cdot \nu; \\ \mu + \nu = \gamma + 2\beta, \end{aligned} \quad (4.66)$$

где d – размерность системы; α – показатель, входящий в температурную зависимость изохорной теплоемкости C_v ; β – показатель, входящий в температурную зависимость плотности на кри-

вой сосуществования; γ – показатель, входящий в температурную зависимость коэффициента изотермической сжимаемости; δ – показатель, входящий в зависимость давления от плотности на критической изотерме; ν – показатель, входящий в температурную зависимость радиуса корреляции; η – показатель, входящий в температурную зависимость корреляционной функции; μ – показатель, входящий в температурную зависимость коэффициента поверхностного натяжения.

4. В рамках термодинамической теории критических явлений рассматриваются универсальные соотношения между амплитудами. Наличие связи между критическими показателями и корреляции между амплитудами позволяют существенно сократить объем экспериментальных данных, которые используются для определения неизвестных параметров, входящих в (4.63).

Внимание к методам определения критических показателей продиктовано тем обстоятельством, что весьма сложно получить точное значение термодинамической функции опытным путем вблизи критической точки. Анализ показывает, что опытные $|\Delta Y| - |t|$ данные, полученные в широком интервале температур и представленные в логарифмических координатах, описываются линейной зависимостью (рис. 4.23). С использованием этой линейной зависимости и формулы (4.64) можно определить экспериментальное значение для индекса λ_i .

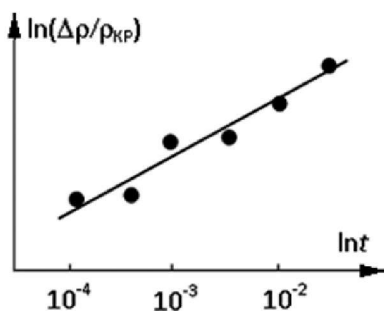


Рис. 4.23. К определению критического показателя

Более подробно можно ознакомиться с методами измерения критических параметров веществ с помощью работ [4, 5, 53, 66].

Контрольные вопросы и задания

1. Почему к данным о термических свойствах предъявляются жесткие требования по их точности?
2. Приведите классификацию методов, предназначенных для исследования плотности.
3. В чем заключается метод гидростатического взвешивания для измерения плотности жидкостей?
4. Какие требования предъявляются к конструкции поплавка в методе гидростатического взвешивания?
5. Как определить объем поплавка в методе гидростатического взвешивания (привести формулу)?
6. Какие методические погрешности возникают при реализации метода гидростатического взвешивания и как их устранить?
7. Какие жидкости могут использоваться как эталонные для определения объема поплавка и какие требования к ним предъявляются?
8. В чем заключается метод пикнометра для определения плотности жидкости?
9. Как определить объем пикнометра (привести формулу)?
10. Как определить массу воды в объеме пикнометра (привести формулы)?
11. В чем заключается метод ареометра?
12. С какой целью используются ареометры полного погружения?
13. В чем заключается метод гидростатического взвешивания для определения плотности твердых тел?
14. Как определить объем твердого тела неправильной формы?
15. Почему измерения плотности твердых тел желательно проводить при постоянной температуре окружающей среды?
16. В чем заключается метод определения плотности твердых тел методом ареометра?
17. Как определить массу твердого тела методом ареометра?
18. Как определить объем твердого тела неправильной формы методом ареометра?
19. Как устроена установка Лермантова для определения плотности сыпучих материалов.

20. Каким образом можно повысить точность измерения плотности сыпучих материалов прибором Лермантова?

21. Сформулируйте требования, предъявляемые к пьезометрам.

22. Приведите методические особенности исследования плотности жидкостей и газов в широких интервалах параметров состояния.

23. Как перейти от одного значения давления на меньшее значение давления в опытах на изотермах в пьезометре постоянного объема?

24. Как перейти с одной изохоры на другую в методе пьезометра постоянного объема?

25. Как уменьшить давление в пьезометре переменного объема?

26. Приведите классификацию методов измерения плотности в широких интервалах параметров состояния.

27. Как определить объем пьезометра постоянного объема?

28. В каких случаях целесообразно применять волюметрический метод определения массы вещества, которое находилось в пьезометре?

29. Опишите установки Амага (представить конструкцию и привести метод измерения плотности).

30. Опишите установки Михельса (представить конструкцию и привести метод измерения плотности).

31. Опишите достоинства и недостатки пьезометра переменного объема.

32. Представьте конструкцию и опишите метод измерения плотности на основе пьезометра переменного объема с подвижным поршнем.

33. Опишите метод пьезометра постоянного объема.

34. Как определить массу вещества в пьезометре постоянного объема?

35. Какие поправки вводятся для учета изменения объема пьезометра?

36. Как изменяется погрешность измерения плотности методом пьезометра постоянного объема, если исследование проводится на изотермах?

37. Оцените целесообразность применения метода пьезометра постоянного объема для исследования плотности смесей при приведении исследований на изотермах и на изохорах.

38. С какой целью используется разделитель в методе пьезометра постоянного объема и какие требования к нему предъявляются?

39. Что такое балластный объем и какая поправка вводится для его учета?

40. Чем вызвана опалесценция вещества?

41. Приведите характерные черты термодинамического состояния вещества в окрестности критической точки.

42. Как определить критическую плотность методом пьезометра постоянного объема?

43. Как определить критическую плотность методом пьезометра переменного объема?

44. Как определить критическую плотность методом гидростатического взвешивания?

45. Как определить значение критической температуры?

46. Как определить критическую температуру и критическую плотность в рамках метода Надеждина?

47. Опишите современные методы исследования критических явлений, в частности, определение критических показателей.

48. В чем заключается метод прямолинейного диаметра при определении критической плотности?

5. КАЛОРИМЕТРИЯ

Калориметрия – совокупность методов измерения количества теплоты, выделяемой или поглощаемой в результате определенных процессов изменения термодинамического состояния вещества. С помощью методов калориметрии могут быть определены такие свойства как: изохорная и изобарная теплоемкости, теплота испарения, теплота растворения, теплота смешения и др.

Ребиндер подчеркивал: «Строго говоря, теплоту не следует рассматривать как форму энергии, а, скорее, как форму передачи энергии в связи с тем, что теплота и работа не являются, в противоположность энергии, функциями состояния тела или системы, а зависят от пути перехода, связывающего начальное состояние с конечным. Таким образом, теплота и работа относятся не к состоянию, а к процессу».

Теплоту измеряют в Джоулях в международной системе единиц. Наряду с этим широко используется и другая единица – калория. Используют 15- и 20-градусные калории. Например, 15-градусной калорией называется количество теплоты, которое нужно сообщить одному грамму воды, чтобы нагреть её на один градус в интервале температур от 14,5 до 15,5°C. Между значениями теплоты в различных системах единиц существует связь, например, $1 \text{ кал}_{15} = 4,1855 \text{ Дж}$.

5.1. Основные понятия калориметрии.

Теория и методы калориметрии

Калориметром называется устройство, предназначенное для измерения количества теплоты, выделенной или поглощенной в процессе изменения теплового состояния тела.

В зависимости от способа реализации теплового процесса различают *три метода калориметрии* [25, 33, 36, 39, 57].

1. *Метод смешения* включает ряд действий, в том числе: нагревают образец исследуемого вещества (осуществляется вне калориметра); затем вводят образец в калориметр, измеряют температуру калориметра во времени; по полученным данным о тем-

пературе определяют количество теплоты, внесенное образцом в калориметр. Для реализации этого метода необходимо эталонное вещество, теплоемкость которого известна.

2. *Метод непосредственного нагрева* включает ряд действий, в том числе: помещают образец исследуемого вещества в калориметр и приводят полученную систему в состояние термодинамического равновесия; затем вводят определенное количество теплоты в калориметр (обычно используют электрический нагреватель); измеряют температуру калориметра во времени; по полученным данным определяют то или иное калорическое свойство вещества.

3. *Метод протока* включает ряд действий, в том числе: организуют поток исследуемого вещества через калориметр; вводят определенное количество теплоты в калориметр; измеряют ряд параметров, включая температуру на входе и температуру на выходе из калориметра, расход вещества. Количество теплоты, полученное веществом за единицу времени, пропорционально расходу вещества, его теплоемкости (искомое свойство) и разности температур на входе и выходе из калориметра.

5.1.1. Типы калориметров

По своей конструкции калориметры бывают весьма разнообразными, однако их можно свести к двум типам [25, 36, 39, 57]:

- *калориметры с переменной температурой*, в которых количество внесенной теплоты определяется изменением их температуры;
- *калориметры с постоянной температурой*, в которых количество теплоты определяется по количеству эталонного вещества, изменившего свое агрегатное состояние (таким веществом может быть твердое тело, находящееся при температуре плавления или жидкость, которая испаряется).

Любой калориметр состоит из двух частей: *калориметрической системы и оболочки*.

Калориметрическая система – это совокупность тех частей калориметра, между которыми должна распределяться вся теплота, подлежащая измерению.

Калориметрическая оболочка – это совокупность тел, обеспечивающих заданный температурный режим и теплообмен с окружающей средой.

По конструктивному исполнению калориметрической системы калориметры подразделяются:

- *на обыкновенные (жидкостные)*, в которых для обеспечения однородности температурного поля между всеми элементами калориметрической системы используется жидкость как теплоноситель;

- *массивные* – выполнены в виде металлического блока из материала, обладающего высокой теплопроводностью, благодаря чему происходит выравнивание температуры элементов калориметрической системы.

В зависимости от типа оболочки различают:

- калориметры с *изотермической оболочкой*;
- калориметры с *оболочкой переменной температуры*.

В любом калориметре переменной температуры измерение теплоты можно осуществить двумя методами:

- *диатермическим*, который допускает теплообмен калориметрической системы с оболочкой, при этом скорость теплообмена может быть переменной или постоянной;

- *адиабатным*, который исключает или существенно уменьшает теплообмен калориметрической системы с оболочкой за счет точного или приблизительного равенства их температур в любой момент опыта; когда в адиабатном калориметре температуры системы и оболочки близки друг другу, измерения проводятся все же в той или иной степени диатермично.

5.1.2. Основные элементы калориметров

Рассмотрим основные элементы калориметров на примере *обыкновенного калориметра переменной температуры с изотермической оболочкой* (рис. 5.1).

Остановимся на отдельных элементах калориметра.

1 – *Образец* исследуемого вещества, помещают в оболочку, если вещество находится в жидком состоянии, а в твердом состоянии растворяется в калориметрической жидкости или реагирует с ней.

2 – *Термометр* для точного измерения абсолютной температуры и ее изменения. Используют для этих целей обычно узкопределельные термометры, термометры Бекмана, платиновые термометры сопротивления, термопары.

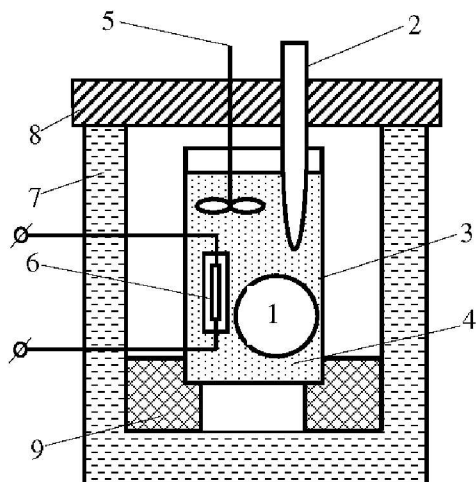


Рис. 5.1. Обычный калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой:

1 – образец; 2 – термометр; 3 – калориметрический сосуд; 4 – калориметрическая жидкость; 5 – калориметрическая мешалка; 6 – электрический нагреватель; 7 – термостат; 8 – крышка термостата; 9 – опоры

3 – *Калориметрический сосуд*, рекомендуется изготавливать легким, из коррозионностойких материалов (Pt, Ag, Cu), имеющих высокую теплопроводность. Стекло использовать нежелательно из-за того, что оно имеет большую теплоемкость, точное значение которой редко бывает известно, а также низкую теплопроводность, что приводит к неравномерности температурного поля калориметрического сосуда. К тому же, через стеклянные стенки возможны значительные теплотери путем излучения.

4 – *Калориметрическая жидкость*, к которой предъявляются следующие требования: инертность, малая вязкость, доступность, наличие прецизионных данных по теплоемкости, величина которой должна быть небольшой.

5 – *Калориметрическая мешалка* может быть любой конфигурации, но она не должна вносить значительного энергетического возмущения за счет преобразования механической энергии в тепловую, поэтому должна быть тихоходной. Для изготовления мешалок следует применять материал, однотипный с материалом калориметрического сосуда.

6 – *Электрический нагреватель*, основным требованием к которому является возможность точного измерения подаваемой на него мощности.

7 – *Термостат*, основным требованием к которому является точность поддержания постоянной температуры.

8 – *Крышка термостата* изготавливается из материала с низкой теплопроводностью, чтобы уменьшить потери тепла от калориметрической системы в окружающую среду.

9 – *Опоры* изготавливаются из материала с низкой теплопроводностью и должны иметь наименьшую площадь контакта с калориметрическим сосудом.

Для уменьшения теплообмена излучением между калориметрическим сосудом и стенкой термостата устанавливают один или несколько экранов, которые золотят или никелируют.

5.1.3. Тепловое значение калориметра

Тепловым значением калориметрической системы (постоянной калориметра) называется количество теплоты, необходимое для изменения температуры данной системы на 1 К. Величину A можно определить расчетным путем по формуле

$$A = \sum_{i=1}^n m_i c_{p_i} , \quad (5.1)$$

где m_i – массы элементов калориметрической системы; c_{p_i} – удельные теплоемкости элементов калориметрической системы.

Применить на практике такой расчет достаточно сложно, поскольку не всегда имеются данные о теплоемкости и массе отдельных элементов калориметра, поэтому тепловое значение калориметра обычно определяют в процессе экспериментального исследования.

Покажем, как тепловое значение калориметра учитывается при определении теплоемкости исследуемого образца. Среднее значение теплоемкости исследуемого образца для некоторого интервала температур ΔT может быть определено по формуле

$$\bar{c}_p = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}, \quad (5.2)$$

где Q – количество подведенной к образцу теплоты; m – масса образца; ΔT – изменение температуры образца в процессе подвода теплоты.

Поскольку теплоемкость зависит от температуры отнесения, нужно стремиться к уменьшению величины ΔT , чтобы снизить погрешность температуры отнесения. С другой стороны, уменьшение ΔT приводит к уменьшению величины Q , в результате чего значительно возрастает неопределенность определения теплоемкости.

Подведенное количество теплоты $Q_{\text{подв}}$ перераспределяется между исследуемым образцом и всей калориметрической системой, поэтому используем формулу

$$Q_{\text{подв}} = m \cdot \bar{c}_p \cdot \Delta T + \sum_{i=1}^n c_i \cdot \Delta T_i \cdot m_i. \quad (5.3)$$

С учетом (5.1) можно записать

$$Q_{\text{подв}} = (m \cdot \bar{c}_p + A) \Delta T. \quad (5.4)$$

Обычно считается, что значение ΔT является одинаковым для всех элементов калориметрической системы. Но это условие абсолютно справедливым может быть только для адиабатных калориметров.

С учетом тепловых потерь $Q_{\text{пот}}$, которые возможны в результате теплообмена между калориметрической системой и окружающей средой, уравнение (5.4) примет следующий вид

$$Q_{\text{подв}} = (m \cdot \bar{c}_p + A) \cdot \Delta T + Q_{\text{пот}}. \quad (5.5)$$

Если теплота подводится от электрического нагревателя, то ее количество определяется по измеренной мощности нагревателя $N_{\text{эл}}$

$$Q_{\text{подв}} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} N_{\text{эл}} d\tau, \quad (5.6)$$

где τ_1 и τ_2 – моменты начала и конца периода опыта.

Окончательная расчетная формула для теплоемкости исследуемого образца имеет вид

$$\bar{C}_P = \frac{\int_{\tau_1}^{\tau_2} N_{\text{эл}} d\tau - Q_{\text{пот}}}{m \cdot \Delta T} - \frac{A}{m}. \quad (5.7)$$

5.1.4. Основное уравнение калориметрической системы

Рассмотрим *термограмму калориметрической системы* при её выводе из состояния равновесия (рис. 5.2). Начальному состоянию соответствует температура T_1 оболочки, температура T_0 относится к окружающей среде (термостат).

Кривые I и II отражают темп охлаждения калориметрических систем с различными тепловыми значениями калориметра A_I и A_{II} , причем $A_I < A_{II}$. С учетом теплового баланса можно записать *основное уравнение калориметрической системы*

$$AdT = qd\tau, \quad (5.8)$$

где q – количество теплоты, которое передается калориметрической оболочке за единицу времени (тепловые потери калориметрической системы), или

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{q}{A}. \quad (5.9)$$

Результатом калориметрических исследований обычно является количество теплоты, воспринятое калориметрической системой при изменении ее температуры. При этом неизбежны по-

грешности, вызванные неучтенными потерями или притоком теплоты. Исходя из этого, основными задачами, которые стоят перед исследователем, являются:

- создание рациональной конструкции калориметра;
- разработка метода проведения опыта;

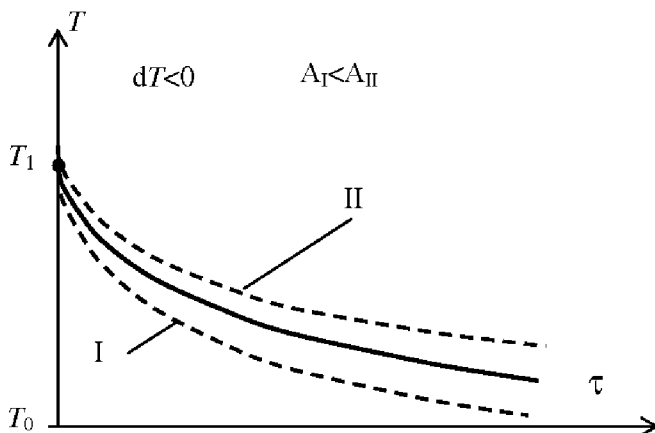


Рис. 5.2. Термограмма калориметрической системы:
 I и II – темп охлаждения калориметрических систем
 со значениями калориметра – A_I и A_{II} , $A_I < A_{II}$; τ – время

- правильный учет поправок, связанных, в первую очередь, с потерями или притоками теплоты к калориметрической системе.

5.1.5. Характеристики калориметрического исследования

В общем случае калориметрический эксперимент можно разбить на три периода; соответственно, термограмма опыта состоит из трех участков (рис. 5.3).

Начальная температура калориметра должна быть несколько меньше, чем температура термостата (T_0), поэтому температура калориметра повышается в результате притока теплоты в калориметр; этот эффект отражается кривой AB (рис. 5.3). Время, за которое происходит переход температуры от A к B , является *первым периодом*.

Участок BC отражает период II, который является *главным периодом*, в течение которого к калориметру подводится тепловая энергия от внесенного в него образца или от нагревателя.

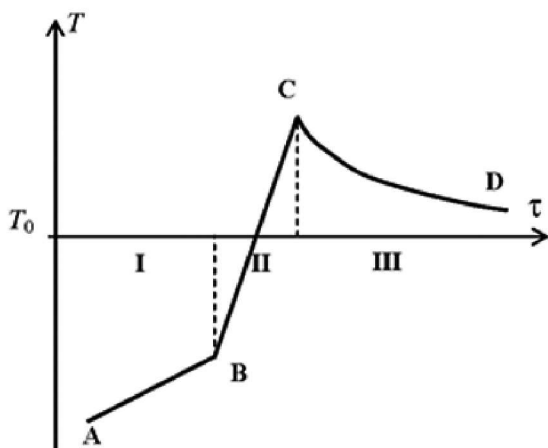


Рис. 5.3. Термограмма калориметрического опыта:

I, II, III – периоды опыта; τ – время; T_0 – температура термостата

Следует отметить, что процесс подвода теплоты необходимо осуществлять таким образом, чтобы разности температуры калориметра от точки B до температуры T_0 и от температуры T_0 до точки C были примерно равными. Поскольку в точке C прекращается подвод теплоты, а температура калориметра превышает T_0 , то *третий период* начинается от точки C ; калориметр теряет полученную теплоту в этот период.

Фиксация температуры калориметра через равные интервалы времени (обычно каждые 30 с) не вызывает затруднений в периодах I и III, благодаря низкому темпу изменения данной температуры. В периоде II сложно фиксировать изменение температуры калориметра из-за того, что подвод теплоты происходит слишком быстро, и невозможно обеспечить удовлетворительную точность измерений.

В связи с этим рассмотрим два возможных случая. В *первом случае* организуем быстрый подвод теплоты от электрического нагревателя, причем характер изменения температуры неизвестен, а известна зависимость мощности нагревателя от времени. Во

втором случае температура калориметра меняется также, как в периоде II, и имеется возможность достаточно точно фиксировать изменение температуры.

Для первого случая запишем дифференциальное уравнение для периода I

$$A \frac{dT_I}{d\tau} = q. \quad (5.10)$$

Согласно законам теплопередачи величина теплопритоков q может быть функцией только разности температур $\Theta = T_0 - T_I$ термостата и калориметра. Кривая $q = f(\Theta)$ строится следующим образом. Период разбивается на участки 1, 2, 3, 4 ... (рис. 5.4). Для точек 1, 2, 3, 4, ... на кривой AB находят значение разности температур $\Theta_i = T_0 - T_i$, а также производной $dT_i/d\tau$. Тогда, зная величину теплового значения калориметра A , можно легко определить величину теплопритоков по уравнению (5.10).

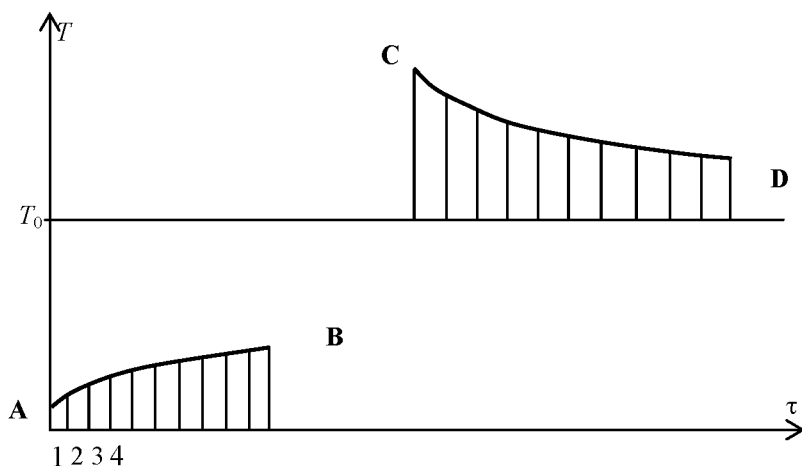


Рис. 5.4. К построению графика зависимости $q = f(\Theta)$

Такую же процедуру можно осуществить для третьего периода калориметрического исследования.

Поскольку характер теплообмена на участке AB является подобным характеру теплообмена на участке CD (исключение составляют направления тепловых потоков), то кривые AB и CD

(рис. 5.5) должны совпадать между собой по своему характеру. С другой стороны, при $\Theta = T_0 - T_0 = 0$ теплообмен между калориметром и термостатом отсутствует, поэтому $q = 0$. Оба этих обстоятельства позволяют экстраполировать полученные кривые AB и CD в ноль, причем начало продолжения кривой AB должно точно соответствовать по характеру зависимости q от Θ для конечной части кривой CD , но с противоположным знаком (рис. 5.5).

Дифференциальное уравнение для периода II по аналогии с выражением (5.10) можно записать в виде

$$A \frac{dT_{II}}{d\tau} = q + Q, \quad (5.11)$$

где Q – теплота, подведенная от нагревателя в данный момент времени.

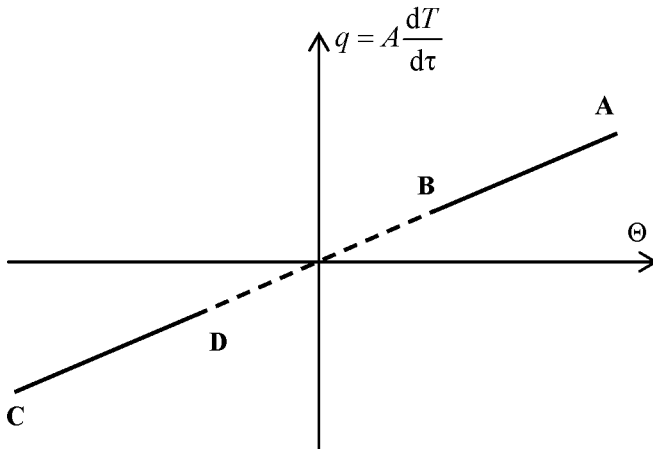


Рис. 5.5. График зависимости $q = f(\Theta)$

Поскольку $T_0 = \text{const}$, то $dT = d\Theta$ и можно записать

$$A \frac{d\Theta_{II}}{d\tau} = q(\Theta) + Q. \quad (5.12)$$

Уравнение (5.12) можно проинтегрировать, например, графически методом последовательных приближений. С этой целью на первом этапе допустим, что температура калориметра во время

второго периода возрастает линейно, то есть интервалу $\Delta\tau_1$ соответствует увеличение температуры $\Delta T'_1$ (рис. 5.6).

Разобьем период нагрева на некоторое количество равных интервалов $\Delta\tau_i$. В *первом случае* является известным характер интенсивности нагрева (зависимость мощности нагревателя от времени $Q = f(\tau)$; эта ситуация часто реализуется при проведении эксперимента). Кривую мощности нагрева (рис. 5.7) тоже разобьем на такое же количество равных интервалов $\Delta\tau_i$, что и период нагрева на рис. 5.6. В моменты времени B и $(B + \Delta\tau_1)$ по соответствующим точкам прямой линии нагрева (рис. 5.6) определим значения $\Theta = T - T_0$, а для них найдем величины теплопритоков q_B и q_1 по кривой рис. 5.5.

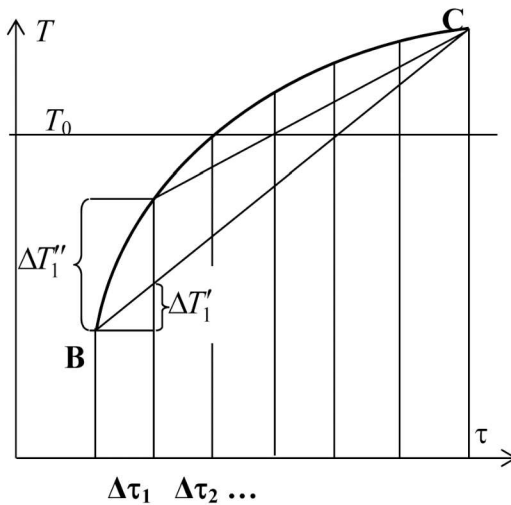


Рис. 5.6. К построению графика зависимости $q = f(\tau)$

Примем, что средний теплоприток за интервал $\Delta\tau_1$ отвечает формуле

$$\bar{q}_1 = \frac{q_B + q_1}{2}. \quad (5.13)$$

По кривой мощности нагрева (рис. 5.7) для того же промежутка времени определим среднее количество подведенной к калориметру теплоты по формуле

$$\bar{Q}_1 = \frac{Q_B + Q_1}{2}. \quad (5.14)$$

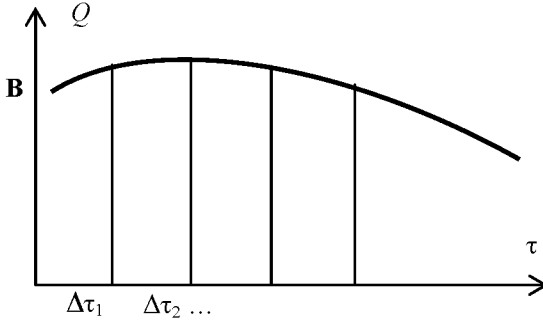


Рис. 5.7. Кривая мощности нагрева

На основании уравнения (5.12) прирост температуры запишем в форме

$$\Delta T_1'' = \left(\frac{q_B + q_1}{2} + \frac{Q_B + Q_1}{2} \right) \frac{d\tau_1}{A}. \quad (5.15)$$

Это уравнение является вторым приближением. Этим приближением можно ограничиться, если значения поправки являются небольшими.

Снова отложив величину $\Delta T_1''$ на рис. 5.6 и, предполагая линейным дальнейший рост температуры, находим величину $\Delta T_2'$. Повторяя вышеприведенные действия, получим $\Delta T_2''$. Представим общее уравнение для $\Delta T_i''$ в виде

$$\Delta T_i'' = \left(\frac{q_{i-1} + q_i}{2} + \frac{Q_{i-1} + Q_i}{2} \right) \frac{\Delta\tau_i}{A}. \quad (5.16)$$

По плавной кривой, проведенной через точки $\Delta T_i''$, можно определить достаточно точно зависимость $\Delta T'''$ от времени во втором периоде.

Найдем поправку на теплообмен между калориметрической системой и оболочкой с помощью известной кривой роста температуры (рис. 5.6) и зависимости $q = f(\Theta)$ (рис. 5.5). Для каждого интервала $\Delta\tau_i$ по кривой BC (рис. 5.6) определим соответствующее значение Θ , а затем с помощью графика (рис. 5.5) найдем значения q . На рисунке 5.8 построена соответствующая кривая - $q(\tau)$ для второго периода. На этом участке считаем положительной теплоту, поступающую извне в калориметр.

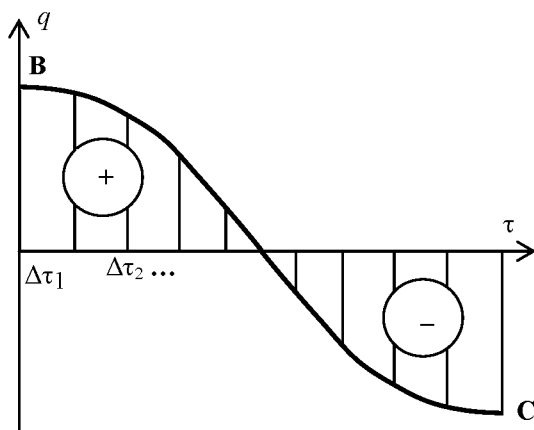


Рис. 5.8. Зависимость тепловых потерь от времени

Интегрирование функциональной зависимости тепловых потерь позволяет получить полную величину поправки на теплообмен между калориметрической системой и оболочкой

$$q_{BC} = \int_B^C q d\tau. \quad (5.17)$$

При хорошо проведенном эксперименте положительная и отрицательная площади на рис. 5.8 являются примерно одинаковыми.

Количество подведенной от нагревателя теплоты может быть определено по графической зависимости, изображенной на рис. 5.7

$$Q_{BC} = \int_B^C Q d\tau. \quad (5.18)$$

Общее количество теплоты, воспринятое калориметрической системой, в этом случае составит

$$Q_{\text{кал}} = Q_{BC} - q_{BC}. \quad (5.19)$$

С использованием (5.10) можно записать

$$Q_{\text{кал}} = A(T_C - T_B). \quad (5.20)$$

В рассмотренной выше методе определения количества теплоты, воспринятой калориметрической системой, предполагалось, что известна величина A , однако во многих случаях это значение необходимо предварительно определить. Расчет величин A можно достаточно точно сделать методом последовательных приближений. В первом приближении не учитываем потери и притоки теплоты к калориметрической системе, поэтому записываем A_1 в виде

$$A_1 = \frac{Q_{BC}}{T_C - T_B}. \quad (5.21)$$

Величину Q_{BC} рассчитываем путем интегрирования кривой мощности нагрева. Первое приближение A_1 используем для определения поправки на тепловые притоки и потери по методу, изложенному выше в соответствии с уравнениями (5.10) и (5.17) и рис. 5.4 -5.8. В результате расчета по уравнению (5.20) получаем количество теплоты $Q'_{\text{кал}}$, воспринимаемое калориметрической системой и рассчитанное с учетом поправки на потери и притоки теплоты в калориметрическую систему. В итоге получаем уточненную величину A_2 (второе приближение) в виде

$$A_2 = \frac{Q'_{\text{кал}}}{T_C - T_B}. \quad (5.22)$$

При необходимости осуществляют дальнейшие уточняющие расчеты (обычно еще не более двух раз).

Рассмотрим *второй случай*, когда известна точная зависимость температуры от времени во втором периоде калориметрического исследования. В этом варианте расчет является менее сложным: для каждого интервала Δt_i определяют: а) соответствующее значение $\Theta = T_0 - T_i$, б) значения q по графику

(рис. 5.5). Далее строят кривую $q = f(\tau)$ для процесса ВС так же, как соответствующую кривую на рис. 5.8. Интегрирование зависимости $q = f(\tau)$ позволяет получить величину поправки на теплообмен между калориметрической системой и оболочкой

$$q_{BC} = \int_B^C q d\tau \rightarrow Q_{\text{кал}} = Q_{BC} - q_{BC} \cdot \quad (5.23)$$

Достаточно часто встречаются ситуации, когда внесенное в калориметр количество теплоты является неизвестным, и его нужно определить, если известна термограмма для трех периодов калориметрического исследования. В таких случаях искомое количество теплоты может быть определено из выражения

$$Q_{BC} = A(T_C - T_B) + q_{BC}, \quad (5.24)$$

где q_{BC} поправка, которая связана с теплопритоками во втором периоде, которая определяется вышеизложенным методом для случая с известной термограммой.

5.1.6. Примеры калориметрических устройств

Конструкции калориметрических устройств довольно разнообразны. Особенности конструкции калориметров обуславливаются агрегатным состоянием исследуемого вещества, различиями между методами калориметрии, трудностями устранения тепловых потерь, химической активностью объектов исследования, диапазоном исследуемых в эксперименте параметров и т.д.

Массивный калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой

Основное отличие *массивного калориметра* от обычного заключается в том, что используется массивный блок для создания однородного температурного поля по объему калориметра вместо калориметрической жидкости; такой блок изготавливают из материала, который обладает высокой теплопроводностью (чаще всего применяют медь). Принципиальная схема массивного калориметра показана на рис. 5.9.

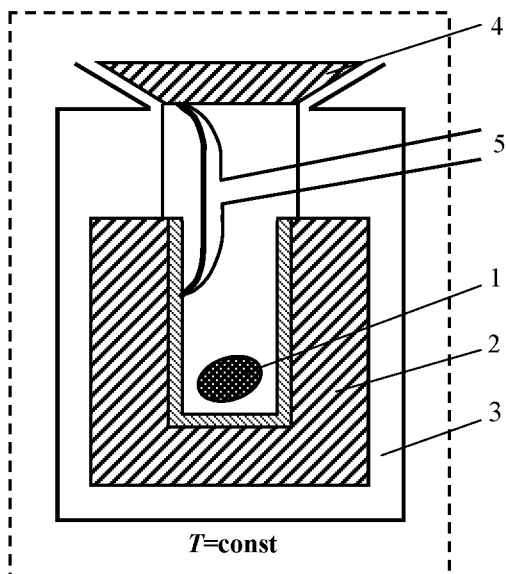


Рис. 5.9. Массивный калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой:

1 – исследуемый образец; 2 – медный блок; 3 – сосуд Дьюара; 4 – медное кольцо; 5 – дифференциальная термопара (многоспайная)

Целесообразно использовать массивный калориметр как при очень низких температурах образца, так и при очень высоких температурах, когда трудно или невозможно подобрать калориметрическую жидкость для исследования данного калорического свойства. Значение постоянной калориметра определяют введением определенного количества теплоты с телом известной теплоемкости или с помощью электрического нагрева. Количество теплоты, выделяемое в данном калориметрическом эксперименте, определяется по изложенному ранее способу, для обыкновенного калориметра.

Температура медного кольца 4, которое находится в термостате, остается постоянной, поэтому изменение температуры калориметра соответствует введенному количеству теплоты и изменится дифференциальной многоспайной термопарой 5.

Проведенные исследования показывают, что нет необходимости размещать медный блок в сосуде Дьюара, наличие которого значительно увеличивает время проведения эксперимента. Реко-

мендуется вариант, в котором калориметр окружают калориметрической оболочкой, состоящей из нескольких экранов. Имеющиеся тепловые потери можно учесть достаточно точно, если воспользоваться изложенным ранее способом. Следует отметить, что медный блок позволяет измерять температуру с использованием термометра сопротивления, намотанного на поверхность данного блока.

Калориметр переменной температуры с адиабатной оболочкой

Калориметром переменной температуры с адиабатной оболочкой или, как часто говорят, *адиабатным калориметром* называется устройство, в котором исключены (или сведены к минимуму) притоки или утечки теплоты при проведении исследований. Это достигается нагреванием оболочки калориметра так, что отсутствует разность ΔT между температурой T_C калориметра и температурой T_0 оболочки в течение всего калориметрического опыта; в итоге можно предотвратить тепловые потери.

Использование таких калориметров позволяет повысить точность получаемых в эксперименте данных именно благодаря исключению тепловых потерь. С этой целью могут использоваться различные методы создания адиабатных условий.

1. *Пассивные методы*, которые реализуются путем применения экрано-вакуумной изоляции. Эти методы обеспечивают значительное уменьшение потерь теплоты за счет излучения и конвекции.

2. *Активные методы*, которые обеспечивают принудительное поддержание в любой момент времени условия $\Delta T = 0$.

На рисунке 5.10 изображена принципиальная схема такого устройства.

Подобные системы, как правило, имеют несколько каналов автоматического регулирования температуры. Структурная схема канала системы регулирования изображена на рис. 5.11. Разность ΔT в объекте регулирования (*Об*) измеряется датчиком (*Д*). Сигнал от датчика поступает в регулятор (*Р*), который формирует закон регулирования и руководит исполнительным органом (*ВО*), который изменяет тепловое состояние оболочки. Чаще всего для этих целей используются пропорциональный принцип регулирования с использованием электрических нагревателей, которые устанавливаются на термостатируемых экранах.

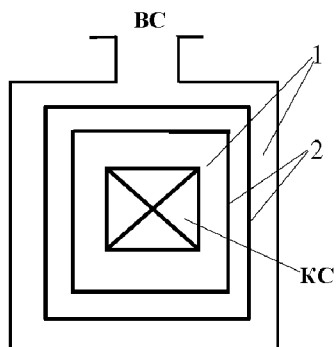


Рис. 5.10. Адиабатный калориметр с экрано-вакуумной теплоизоляцией: 1 – объем, который вакуумируется; 2 – система экранов; КС – калориметрическая система; ВС – вакуумная система

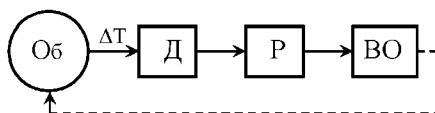


Рис. 5.11. Структурная схема системы регулирования адиабатной оболочки калориметра

Термограмма процесса регулирования изображена на рис. 5.12. Если выполняется условие ($T_0 < T_c$), то система регулирования включает электронагреватель; если $T_0 > T_c$, то система регулирования отключает нагреватель.

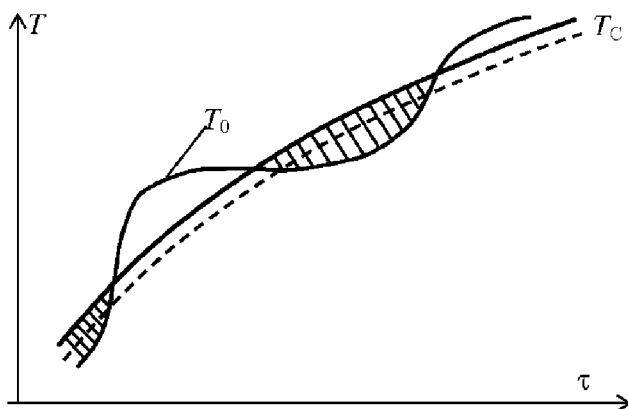


Рис. 5.12. Термограмма процесса регулирования температуры адиабатной оболочки

Для системы регулирования с пропорциональным законом регулирования является характерным некоторое запаздывание изменения T_C относительно изменения T_0 .

Возможны и другие варианты конструкции адиабатных оболочек. Можно, например, использовать *химический метод нагрева* оболочки.

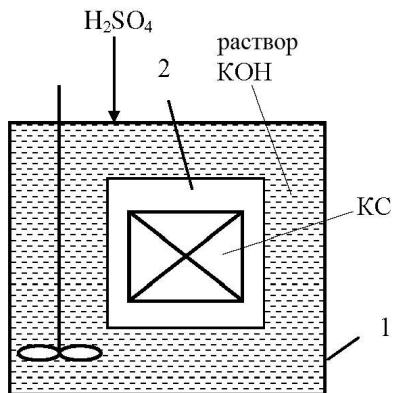


Рис. 5.13. Адиабатный калориметр с химическим методом нагрева оболочки:

1 – термостат; 2 – вакуумная камера; КС – калориметрическая система

Этот метод реализуется в калориметре (рис. 5.13), который находится в вакуумной камере; последняя погружена в термостат с раствором щелочи KOH. В соответствии с этим методом вводят соответствующие порции кислоты H₂SO₄ в раствор щелочи KOH. Достоинство этого метода заключается в высокой степени равномерности температуры по поверхности калориметрической оболочки.

Удобным датчиком ΔT является дифференциальная термопара. За счет использования нескольких систем поддержки адиабатных условий (рис. 5.14) удастся снизить погрешность в калориметрическом эксперименте до 0,01%.

Таким образом, достоинства адиабатных калориметров по сравнению с калориметрами с изотермической оболочкой заключаются в том, что обеспечиваются:

- более высокая надежность получаемых экспериментальных данных по сравнению с калориметрами с изотермической оболочкой;

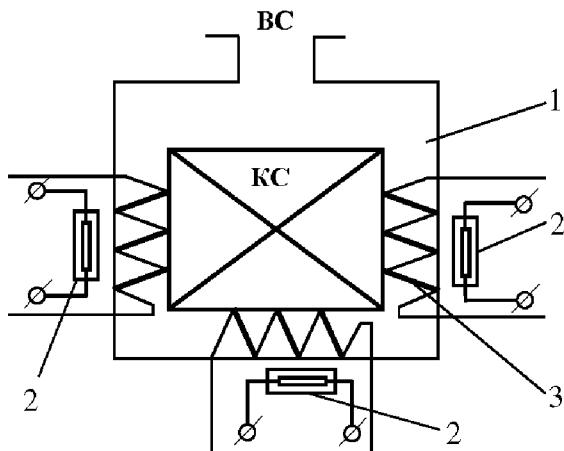


Рис. 5.14. Схема применения дифференциальных термопар как датчиков разности температур между calorиметрической системой и оболочкой:

1 – вакуумная камера; 2 – электрический нагреватель; 3 – многоспайная дифференциальная термопара; КС – calorиметрическая система; ВС – вакуумная система

- независимость режима работы calorиметра от температуры в помещении, где проводится эксперимент;
- возможность исследования процессов, протекающих медленно.

Дифференциальный calorиметр переменной температуры с изотермической оболочкой

Дифференциальный calorиметр переменной температуры состоит из двух идентичных calorиметрических устройств 1 и 2, которые обеспечивают одинаковые условия теплообмена с calorиметрической оболочкой [25]. Схема дифференциального calorиметра переменной температуры показана на рис. 5.15.

В calorиметре обеспечивается равенство температур $T_I(\tau) = T_{II}(\tau)$ для указанных систем во времени, что приводит и к одинаковым тепловым потерям $q_I(\tau) = q_{II}(\tau)$ при одинаковых условиях теплообмена.

Запишем основное уравнение калориметрической системы для обоих калориметров:

$$\left. \begin{aligned} A_I \frac{dT}{d\tau} &= Q_I + q_I \\ A_{II} \frac{dT}{d\tau} &= Q_{II} + q_{II} \end{aligned} \right\} \rightarrow (A_I - A_{II}) \frac{dT}{d\tau} = Q_I - Q_{II}. \quad (5.25)$$

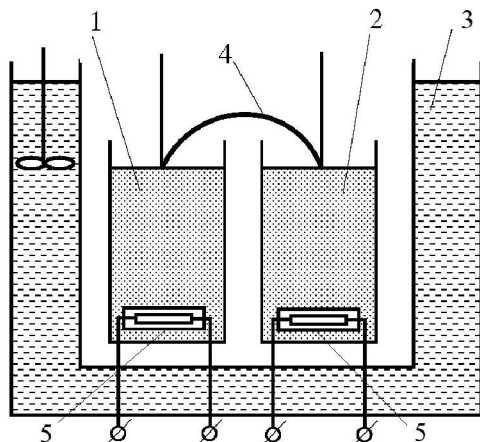


Рис. 5.15. Дифференциальный калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой:

- 1 – эталонный калориметр (с эталонной жидкостью); 2 – исследуемый калориметр; 3 – термостат; 4 – дифференциальная термопара; 5 – электрический нагреватель

С использованием уравнения (5.25) можно решить две задачи:

- определить неизвестное количество теплоты Q_{II} , введенной в калориметр с исследуемым веществом;
- определить величину теплового значения A_{II} для второго калориметра, если в него ввести известное количество теплоты Q_{II} .

Дифференциальные калориметры относятся к калориметрам высокой точности (неопределённость полученных данных может достигать 0,01%); для достижения подобной точности обязательным условием является наличие точных значений теплоемкости веществ, входящих в калориметрическую систему.

Калориметры постоянной температуры

Калориметры постоянной температуры целесообразно применять для определения тепловых эффектов, которые имеют небольшую численную величину, существенно зависящую от тепловых потерь (притоков). Основным преимуществом данного типа калориметров является простота создания адиабатных условий или простота исключения тепловых потерь. Калориметры постоянной температуры бывают двух типов:

- 1) компенсационные калориметры;
- 2) калориметры, использующие особенности фазового перехода вещества.

Компенсационным калориметром постоянной температуры называется калориметр, в котором организуют калориметрический эксперимент со следующими условиями: в опыте одновременно протекают два процесса в течение интервала времени Δt , при этом первый процесс характеризуется тепловым эффектом Q_1 , а второй процесс характеризуется тепловым эффектом Q_2 ; указанные эффекты являются одинаковыми по абсолютной величине и противоположными по знаку. Благодаря этим условиям в калориметрическом эксперименте температура калориметра не меняется в течение Δt . Если предварительно тепловой эффект Q_1 первого процесса точно измерить ($Q_1=A$), то результатом калориметрического эксперимента, описанного выше, является равенство ($Q_2=A$), т.е с помощью данного калориметрического эксперимента можно измерить искомое значение Q_2 . Принципиальная схема калориметра постоянной температуры приведена на рис. 5.16.

Температура T_1 исследуемого вещества на входе в калориметр ниже его температуры $T_{\text{кал}}$ калориметра, поэтому происходит охлаждение калориметра при протекании вещества через змеевик 6. Компенсация охлаждения, обеспечивающая неизменность температуры калориметра, осуществляется за счет выделения соответствующего количества теплоты от калориметрического нагревателя 5. Вещество на выходе из калориметра приобретает температуру $T_2 \approx T_{\text{кал}}$; теплоту, воспринятую веществом за единицу времени, запишем в виде

$$Q = G \cdot c_p \cdot (T_2 - T_1) - q_{\text{пот}}, \quad (5.26)$$

где G – расход вещества; c_p – теплоемкость вещества; $q_{\text{пот}}$ – тепловые потери.

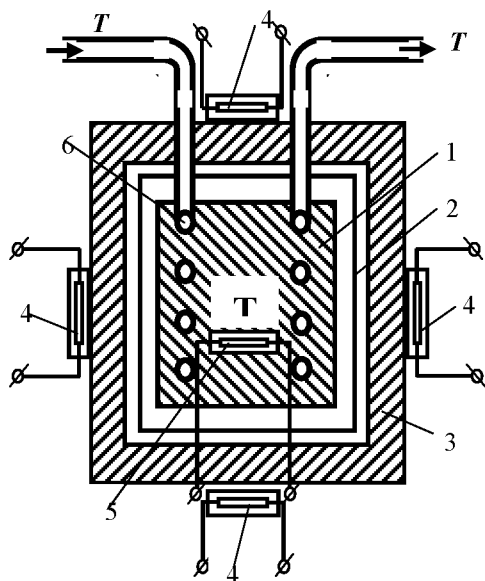


Рис. 5.16. Компенсационный калориметр постоянной температуры:
 1 – калориметр; 2 – экраны; 3 – алюминиевый или медный цилиндр;
 4 – охранные нагреватели; 5 – калориметрический нагреватель; 6 – змеевик

Таким образом, в опыте по исследованию теплоемкости вещества следует измерять величины T_1 , T_2 , Q , G и $q_{вт}$. Температуры T_1 и T_2 можно измерять термометрами сопротивления. Иногда устанавливают один термометр сопротивления и многоспайную дифференциальную термопару; в этом случае измеряют: а) температуру T_1 термометром сопротивления, б) изменение температуры в локальных точках с помощью указанной термопары.

При точном соблюдении равенства температур калориметра и калориметрической оболочки (термостата) притоки теплоты в калориметр и утечки теплоты из него отсутствуют, что значительно облегчает проведение калориметрического исследования. Адиабатические условия калориметрического устройства обеспечиваются работой охранных нагревателей 4. Сила тока в этих нагревателях регулируется в соответствии с показаниями дифференциальных термопар, спаи которых размещаются на поверхностях калориметра и цилиндра 3 (на схеме спаи не показаны).

Недостатком этого типа калориметров являются неизбежные тепловые потери вдоль труб, которые подводят и отводят поток вещества. Для учета тепловых потерь по всей длине труб размещают термодатчики, фиксирующие градиент температуры, значение которого позволяет вычислить тепловые потери и внести необходимые поправки.

Вторым типом калориметров постоянной температуры являются калориметры, в которых для определения величины теплового эффекта используется изменение объема калориметрического вещества при фазовых превращениях.

К таким калориметрам относится *ледяной калориметр*. На рисунке 5.17 приведена принципиальная схема калориметра [33].

Основными узлами и элементами установки являются: сосуд с исследуемым веществом 10; медный блок 5; калориметрический сосуд 2, заполненный дистиллированной водой; сосуд Дьюара 1 с тающим льдом 3; разделитель 21; измерительный капилляр 16; вакуумная система (вакуумные ловушки 18 и вакуумные насосы 19, 20).

В соответствии с методом эксперимента теплоноситель пропускается через змеевик, который заведен в медный блок, имеющий постоянную температуру, из вспомогательного термостата 6. Таким образом, медный блок выполняет функцию термостата для сосуда 10. Температура медного блока и, соответственно, температура исследуемого вещества измеряется с помощью платинового термометра сопротивления 9. Сопротивление термометра измеряется по компенсационной схеме 13 с применением потенциометра и образцовой катушки сопротивления.

Сосуд 10 может перемещаться в канале 4 из медного блока в калориметр и обратно с помощью магнитной системы, состоящей из ферромагнитного сердечника 11 и электромагнита 12. Канал перекрывается экраном для исключения тепловых притоков в калориметр излучением.

Нижняя часть канала 4 герметично введена в калориметрический сосуд 2, который представляет собой гильзу, изготовленную из меди. За счет большой теплопроводности меди обеспечивается высокая интенсивность теплообмена на этом участке.

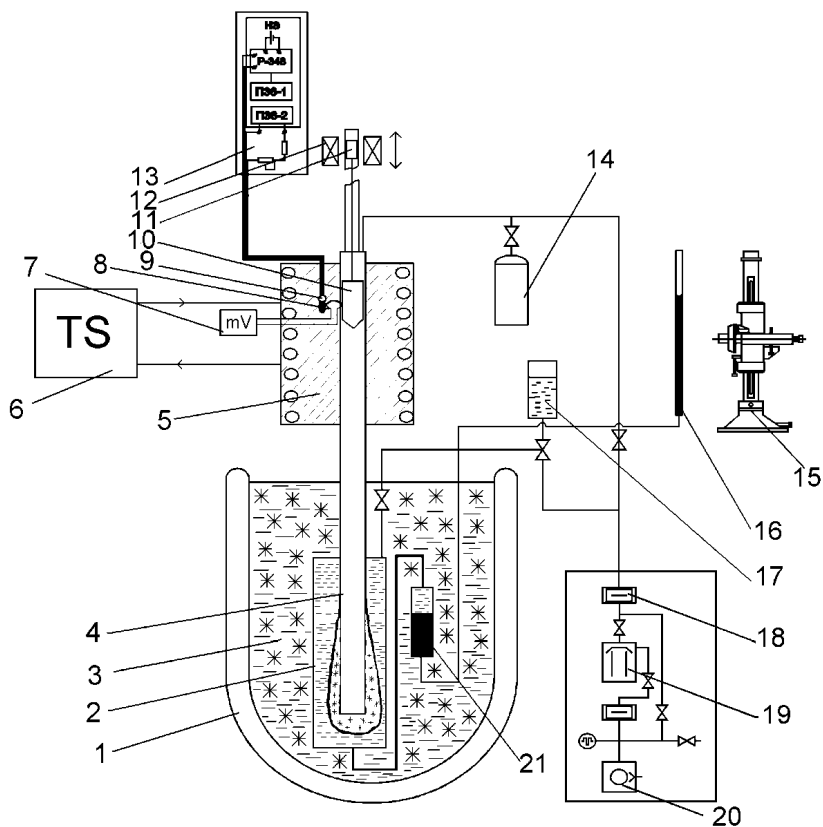


Рис. 5.17. Ледяной калориметр:

1 – сосуд Дьюара; 2 – калориметрический сосуд; 3 – тающий лед; 4 – канал (полая трубка); 5 – медный блок; 6 – вспомогательный термостат; 7 – милливольтметр; 8 – термопара; 9 – платиновый термометр сопротивления; 10 – сосуд с исследуемым веществом; 11 – ферромагнитный сердечник; 12 – электромагнит; 13 – система измерения сопротивления термометра; 14 – баллончик с хладагентом; 15 – катетометр; 16 – измерительный капилляр; 17 – сосуд с калориметрической жидкостью (водой); 18 – вакуумная ловушка; 19, 20 – вакуумные насосы; 21 – разделитель

Для определения изменения объема калориметрического вещества при таянии его твердой фазы (льда) служит измерительный капилляр 16, соединенный с разделителем 21, нижняя часть которого заполнена ртутью. Над ртутью расположен столб воды, которая находится в фазовом равновесии со льдом, замороженным вокруг гильзы. Объем капилляра определяется в предварительных тарировочных экспериментах.

Изменение объема калориметрического вещества может определяться также весовым способом, по массе ртути, втянутой в разделитель из чашки, установленной вместо капилляра.

Калориметрический эксперимент осуществляется следующим образом. Сосуд 10 с исследуемым веществом помещают в медный блок 5 и устанавливают в нем определенную температуру. Канал 4 герметично закрывают и вакуумируют. Из баллончика 14 в гильзу заправляют определенное количество хладагента, который затем эвакуируют назад в баллончик. При этом происходит вскипание хладагента, в результате чего гильза охлаждается, и на ее внешней поверхности намораживается лед в необходимом количестве. Полость канала снова вакуумируют и заполняют гелием. Гелий за счет своей высокой теплопроводности обеспечивает надлежащую интенсивность теплообмена сначала между блоком и сосудом 10, а затем и между ним и гильзой. Когда показания термометра 9 остаются неизменными достаточно долго (обычно на протяжении не менее 60 мин.), а термо-ЭДС термопары 8, измеряемая милливольтметром 7, близка к нулю, сосуд 10 перемещают в гильзу. Предварительно измеряют высоту h_0 уровня ртути в капилляре с помощью катетометра 15. С этого момента начинается основной период опыта, который заканчивается, когда уровень h_1 ртути в капилляре перестает меняться. Определяют объем V воды, образовавшейся при таянии льда и вычисляют массу m льда, с использованием разности $(h_1 - h_0)$ и формулы

$$m = V(\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{л}}), \quad (5.27)$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды; $\rho_{\text{л}}$ – плотность льда.

Определяют количество теплоты, отведенной от исследуемого образца, по формуле

$$Q = \lambda \cdot m - A, \quad (5.28)$$

где λ – теплота плавления льда; A – постоянная калориметра, определенная по результатам тарировочных опытов с пустым сосудом 10.

В таком калориметре можно измерять тепловые эффекты с неопределенностью до 0,02%.

Вместо льда используются и другие вещества, например, дифениловый эфир, имеющий температуру плавления $26,55^{\circ}\text{C}$, дифенилметан и другие.

К этому же типу относится калориметр с испаряющейся жидкостью. Такое устройство называют *кипящим калориметром*. На рисунке 5.18 приведена его принципиальная схема [25]. Калориметрический сосуд находится в термостате 6, заполненном такой же, как и калориметр, жидкостью. Термостат оборудован нагревателями 4, с помощью которых жидкость доводится до кипения.

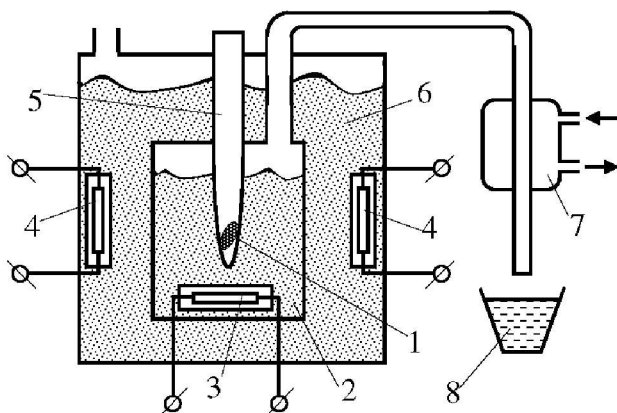


Рис. 5.18. Кипящий калориметр:

- 1 – образец; 2 – калориметрическая жидкость; 3 – электрический нагреватель; 4 – нагреватель термостата; 5 – гильза; 6 – термостат;
7 – конденсатор; 8 – мерный сосуд

Метод, использующий данный калориметр, включает ряд действий, в том числе следующие. Нагретый исследуемый образец 1 вводят в гильзу 5; охлаждаясь, образец передает теплоту калориметрической жидкости 2, которая находится в состоянии пузырькового кипения. Поддерживают пузырьковый режим кипения

в калориметре с помощью электрического нагревателя 3, мощность которого с высокой точностью поддерживается неизменной во времени. Отводят пар из калориметра через трубку в конденсатор 7, откуда образовавшийся конденсат стекает в мерный сосуд 8.

На рисунке 5.19 показаны некоторые результаты калориметрического опыта в виде зависимости скорости M испарения жидкости от времени τ .

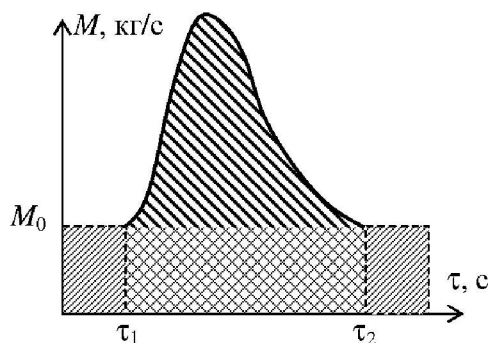


Рис. 5.19. Зависимость $M(\tau)$ для кипящего калориметра

Скорость M_0 испарения жидкости (рис. 5.19) поддерживают постоянной с помощью нагревателя 3 до момента времени τ_1 . Скорость испарения резко возрастает в момент τ_1 , когда вводят нагретое тело в калориметр. Скорость испарения возвращается на уровень M_0 к моменту τ_2 по мере охлаждения тела.

Искомое количество теплоты Q , которое введено в калориметр исследуемым телом, определяют, используя численные данные о количестве m жидкой фазы, испарившейся за счет охлаждения тела, и теплоте r парообразования калориметрической жидкости, по формуле

$$Q = m \cdot r. \quad (5.29)$$

Величина m соответствует площади на графике $M(\tau)$, заштрихованной с наклоном влево. Эта площадь равна разности суммарного количества жидкости, испарившейся за интервал

$(\tau_2 - \tau_1)$, и количества жидкости $[M_0(\tau_2 - \tau_1)]$. Следовательно, можно записать

$$Q = r \int_{\tau_1}^{\tau_2} M \cdot d\tau - rM_0(\tau_2 - \tau_1). \quad (5.30)$$

Калориметры данного типа хорошо зарекомендовали себя при малых тепловых эффектах и медленном протекании процесса тепловыделения. Для замедления тепловыделения нижнюю часть ампулы, в которую загружают образец, делают массивной и изготавливают из материала, имеющего высокую теплопроводность.

Для кипящего калориметра важным является следующее условие: давления в калориметрическом сосуде должно поддерживаться неизменным и равным атмосферному.

Способы подвода теплоты в калориметр

Для ввода теплоты в калориметр чаще всего используются *резисторные нагреватели*, мощность которых определяется по известной формуле

$$q = I \cdot U. \quad (5.31)$$

Достоинства такого способа подвода теплоты заключаются в простоте и удобстве, а также в возможности точного измерения параметров электрического тока. Следует отметить, что высокая точность в определении величины q достигается, если измеряется не сила тока I , а сопротивление R нагревателя по компенсационной схеме с использованием, например, потенциометра и образцовой катушки сопротивления (подобно тому, как это осуществляется для термометра сопротивления). Мощность, потребляемая калориметрическим нагревателем, определяется по формуле

$$q = \frac{U^2}{R} \quad q = U^2 / R, \quad (5.32)$$

где U – напряжение на нагревателе.

Недостатком этого способа ввода теплоты в калориметр является то обстоятельство, что нагреватель непосредственно входит в состав калориметрической системы и увеличивает тепловое значение калориметра.

Применяются также *бесконтактные способы* нагрева калориметра: индукционный и электронный.

Индукционный нагрев состоит в том, что исследуемый образец находится в индукционной катушке и нагревается вихревыми токами, вызванными переменным магнитным полем (рис. 5.20).

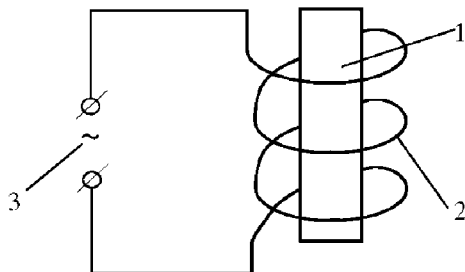


Рис. 5.20. Схема индукционного нагрева образца исследуемого вещества:
1 – исследуемое вещество; 2 – индукционная катушка;
3 – источник питания

При отсутствии сердечника мощность, потребляемая катушкой, можно записать в виде

$$W_0 = I^2 \cdot R_0, \quad (5.33)$$

где W_0 – мощность рассеяния; I – эффективное значение тока; R_0 – эффективное сопротивление катушки.

Мощность, потребляемая катушкой с образцом, рассчитывается по формуле

$$W = I^2 \cdot R. \quad (5.34)$$

Таким образом, при введении образца в катушку мощность, потребляемая ею, изменится на величину

$$\Delta W = W - W_0 = I^2 (R - R_0). \quad (5.35)$$

Величина ΔW является теплотой, полученной образцом за единицу времени. Следовательно, количество теплоты, которое пойдет на разогрев образца за время τ , можно рассчитать по формуле

$$Q = I^2 (R - R_0) \cdot \tau. \quad (5.36)$$

Теплоемкость образца, имеющего массу m , можно рассчитать, используя полученные данные, по формуле

$$c_p = \frac{Q}{m\Delta T}, \quad (5.37)$$

где ΔT – увеличение температуры образца за время τ , обычно определяемое термопарой.

Поскольку точность определения параметров переменного тока относительно низкая, часто используют метод «эталонного сердечника». В этом случае определяют W_0 в опыте с эталонным сердечником, а W измеряют в опыте с исследуемым образцом.

Электронный нагрев (рис. 5.21) образца заключается в бомбардировке объекта исследования сфокусированным пучком электронов. В этом случае количество подведенной теплоты можно определить по формуле

$$Q = n_e \cdot e, \quad (5.38)$$

где e – энергия электрона; n_e – плотность пучка электронов.

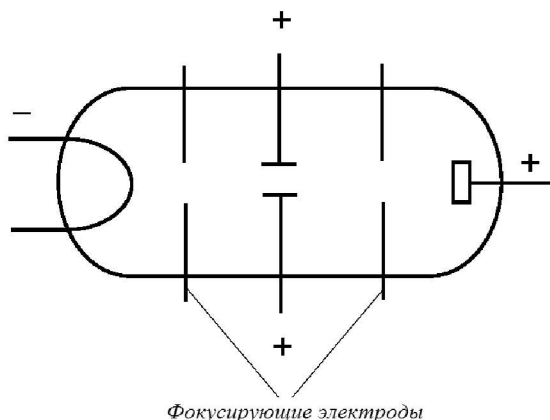


Рис. 5.21. Метод электронного нагрева образца

Этот способ применяют для исследования теплоемкости образцов небольшой массы. Анод системы является калориметром с образцом. Катод изготовлен из вольфрамовой нити. В качестве ускорителей используются промежуточные аноды. Чтобы элек-

троны не попадали на промежуточные аноды, используются специальные фокусирующие электроды, на которые подается соответствующий потенциал. С целью уменьшения шумовых эффектов в трубке поддерживается вакуум ($10^{-6} - 10^{-7}$) мм рт. ст.

5.2. Методы исследования теплоемкости веществ

Теплоемкостью вещества называют количество теплоты, необходимое для изменения температуры единицы количества вещества на один градус. Различают теплоемкость массовую c (Дж/(кг·К)), объемную C (Дж/(м³·К)) и молярную c_{μ} (Дж/(моль·К)).

Теплоемкость является калорическим свойством, которое исследуется интенсивно. Большое количество экспериментов посвящено *изобарной теплоемкости* c_p . Для твердых тел и жидкостей значение изобарной теплоемкости мало отличается от значения *изохорной теплоемкости* c_v . Для газов это различие является существенным вследствие их большой сжимаемости

$$c_p - c_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T. \quad (5.39)$$

Для газов количество экспериментов по определению изобарной теплоемкости заметно превышает число экспериментов, связанных с определением c_v . При умеренных давлениях эксперимент по определению c_p отличается сравнительной простотой, а его результаты являются более точными по сравнению с характеристиками эксперимента, связанного с c_v .

Изохорную теплоемкость c_v обычно рассчитывают с помощью дифференциальных соотношений термодинамики. Можно получить зависимость $c_v(v, T)$ по соответствующему термическому уравнению состояния $P(v, T)$. Однако этот метод связан с проведением двойного дифференцирования термических свойств, в результате чего погрешность определения теплоемкости c_v может оказаться неприемлемо высокой.

Необходимо отметить, что постановка эксперимента по исследованию c_p при высоких давлениях связана со значительными трудностями.

Все методы экспериментального определения теплоемкости можно разделить на *прямые* и *косвенные*.

5.2.1. Прямые методы измерения изобарной теплоемкости веществ

Прямые измерения теплоемкости предусматривают получение информации о теплоемкости веществ в различных агрегатных состояниях с использованием ряда экспериментальных калориметрических методов.

Метод непосредственного нагрева

Метод непосредственного нагрева включает ряд действий, в том числе введение дозированного количества теплоты непосредственно в калориметрическую систему.

Установка для измерения c_p металлов является несложной по конструкции. В этом случае калориметр можно изготовить из исследуемого материала. Схема такой установки изображена на рис. 5.22 [25, 39, 57].

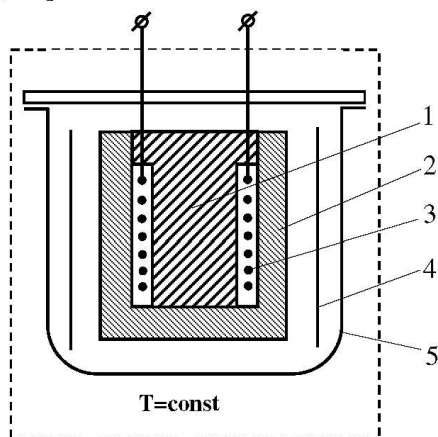


Рис. 5.22. Схема калориметра, реализующего метод непосредственного нагрева для измерения теплоемкости твердых тел:

1 – блок; 2 – цилиндр; 3 – нагреватель; 4 – экран; 5 – вакуумная камера

Калориметр состоит из цилиндрического блока 1 и внешнего массивного цилиндра 2, изготовленного из исследуемого металла. На блок 1 намотана проволока электрического нагревателя 3. Нагреватель можно использовать и как термометр сопротивления. Калориметр находится в вакуумной камере 5, оборудованной экранами 4, что обеспечивает эффективную теплоизоляцию. Вакуумная камера погружена в термостат. Таким образом, данный калориметр можно классифицировать как *массивный калориметр переменной температуры с изотермической оболочкой*.

Метод измерения c_p металла предусматривает ряд действий, в том числе следующие. Выводят температуру T_k калориметра на уровень температуры T_T термостата; подают такое напряжение на нагреватель, чтобы выделенное количество теплоты привело к увеличению температуры калориметра примерно на один градус. Измеряют падение напряжения на нагревателе и на образцовой катушке сопротивления (рис. 5.23) с периодом 0,5 – 1,0 мин., что позволяет определить: а) мощность нагревателя (следовательно, и количество теплоты, выделившейся при нагревании), б) температуру T_k . После окончания нагрева вновь измеряют T_k через определенные промежутки времени. Строят термограмму и определяют поправку на тепловые потери калориметра, исходя из полученной термограммы.

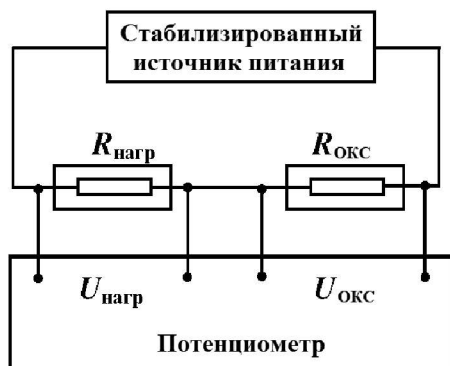


Рис. 5.23. Компенсационный метод определения количества энергии, введенной в калориметр:

$R_{нагр}$, $R_{ОКС}$ – сопротивления нагревателя и образцовой катушки сопротивления, соответственно; $U_{нагр}$, $U_{ОКС}$ – падения напряжения на нагревателе и образцовой катушке сопротивления, соответственно

Следует заметить, что современные мультиметры позволяют: а) осуществлять указанные измерения с заданным шагом в течение калориметрического эксперимента, б) одновременно записывать первичные данные на электронные носители, в) выполнять компьютерную обработку первичных данных по заданной программе.

Определяют повышение температуры $\Delta T = T_{\text{к}} - T_{\text{г}}$ и учитывают поправки на потерю теплоты в главном периоде опыта; искомую величину c_p определяют по формуле

$$c_p = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} - \frac{A}{m}, \quad (5.40)$$

где m – масса исследуемого образца.

Описанный метод может применяться для исследования: а) неметаллических твердых тел, б) сыпучих материалов и в) жидкостей. В указанных случаях материал размещают в специальном контейнере, на внешнюю поверхность которого наматывают нагреватель. Теплоемкость c_p материала определяется по методу, описанному выше. При такой реализации метода точность измерения c_p будет немного ниже, чем для металлов, так как увеличивается тепловое значение калориметра и, следовательно, его вклад в общую неопределенность полученных данных.

Иногда метод непосредственного нагрева применяют в *обыкновенных калориметрах с изотермической оболочкой*. В этом случае можно реализовать два метода проведения исследования, которые отличаются начальной температурой образца (рис. 5.24). В обоих методах необходимы точные измерения температур образца в виде термограмм и точный учет тепловых потерь. Отметим, что второй метод имеет преимущество, так как тепловые потери в течение опыта меняют знак (взаимная компенсация теплопритоков и тепловых потерь).

Одной из разновидностей метода непосредственного нагрева является использование непрерывного подвода теплоты в течение всего калориметрического эксперимента (отказ от дискретного подвода теплоты к контейнеру с исследуемым веществом). В литературе такая модификация метода непосредственного нагрева получила название *метод монотонного нагрева*.

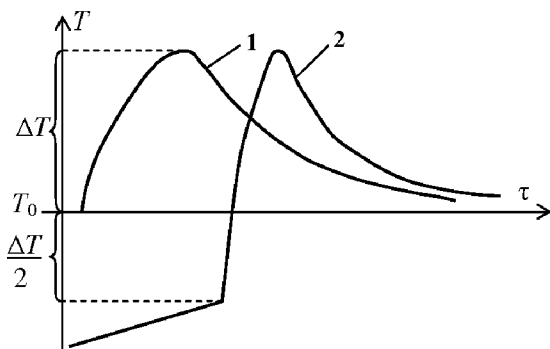


Рис. 5.24. Термограммы для обыкновенного калориметра с изотермической оболочкой при реализации метода непосредственного нагрева:

1 – в начале опыта температура образца совпадает с температурой термостата T_0 ; 2 – в начале опыта температура образца ниже температуры термостата T_0

Этот метод направлен на изучение закономерностей нагрева образца источником квазипостоянной мощности. При реализации этого метода реализуется квазистационарная стадия теплового процесса, при которой температурное поле образца перестает зависеть от начальных условий. Метод предусматривает измерение температуры образца во времени на квазистационарной стадии. Теплоемкость образца рассчитывается по формуле

$$c_p = \frac{P(\tau)}{m(dT/d\tau)}, \quad (5.41)$$

где $P(\tau)$ – мощность, подаваемая к образцу; $dT/d\tau$ – скорость нагрева; m – масса образца.

Рассматриваемый вариант метод чаще всего используется для измерения теплоемкости c_p металлов и сплавов. Эксперимент проводится на образцах в форме стержня, проволочки или тонкой полоски. Подвод теплоты осуществляют за счет электрического тока. Так, в последние годы, метод линейного (монотонного) нагрева в адиабатических условиях стал использоваться для определения разнообразных неэлектропроводных материалов. С этой целью исследуемый образец помещают в специальную металлическую ампулу для лучшего выравнивания температуры по образцу.

Метод монотонного нагрева получил наибольшее развитие в варианте дифференциального калориметра; в данном варианте можно пренебречь неадиабатичностью. Данный метод реализуют с помощью дифференциального сканирующего калориметра. В рамках метода в этих приборах: а) осуществляют монотонный нагрев двух образцов, б) измеряют разность мощностей ($N_1 - N_2$), здесь N_1 – мощность, необходимая для нагрева исследуемого образца, N_2 – и мощность, необходимая для нагрева эталона, теплоемкость которого является известной величиной. В настоящее время приборы, основанные на этом методе, нашли широчайшее применение в различных областях науки и техники, включая промышленное производство при контроле качества выпускаемой продукции. Широкое распространение этих приборов обусловлено следующими факторами:

- разрешающая способность или порог реагирования, находящийся на уровне нескольких микроватт;
- высокая производительность;
- небольшие (до нескольких миллиграммов) массы проб, что особенно важно при исследованиях редких или дорогостоящих в получении веществ;
- высокая информативность, позволяющая в ходе одного эксперимента определять ряд свойств (теплоемкость, теплоту физико-химического процесса и др.), кинетические параметры, степень чистоты материала и пр.

В температурном интервале (4–400) К традиционным и наиболее разработанным методам, позволяющим получать абсолютные значения теплоемкости c_p с высокой точностью, является *метод адиабатической калориметрии*, в котором теплообмен образца с окружающей средой сводится к пренебрежимо малой величине.

Точность любого калориметрического метода ограничена тепловыми потерями, от которых невозможно избавиться полностью. Исследователю приходится выбирать между экспериментом, в котором эти потери очень малы и с трудом поддаются учету, и экспериментом, в котором значительные потери могут быть вычислены. Адиабатическая калориметрия соответствует первому случаю. В отличие от других методов, она позволяет получать надежные и точные результаты измерения как в широких интервалах температур, так и в окрестностях особых точек.

Адиабатическая калориметрическая установка схематически представлена на рис. 5.25. Криостат погружного типа представляет собой вакуумный контейнер 7, который находится в сосуде с жидким хладагентом; часто сосуд представляет собой сосуд Дьюара, хладагентом служит жидкий азот. Внутри криостата смонтированы элементы адиабатической системы и контейнер с образцом 1. Радиационный теплообмен минимизируется путем покрытия серебром внутренней поверхности оболочки (внутреннего адиабатического экрана) 3 и полированной алюминиевой фольгой наружной поверхности контейнера 2.

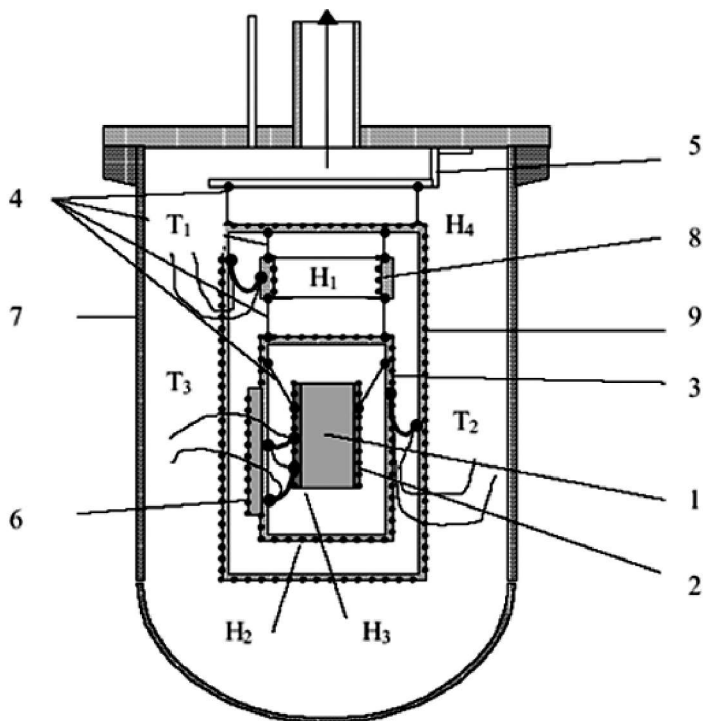


Рис. 5.25. Схема рабочего узла адиабатического вакуумного калориметра:

1 – образец; 2 – контейнер; 3 – внутренний адиабатический экран; 4 – подвесы (капроновые нити); 5 – ловушка; 6 – платиновый термометр сопротивления (ТС); 7 – вакуумный контейнер; 8 – терморегулируемое кольцо; 9 – внешний термостатирующий экран; Н1; Н2; Н3 и Н4 – нагреватели кольца, адиабатического экрана, контейнера с образцом и термостатирующего экрана

Уменьшение конвективного теплообмена достигается за счет вакуумирования криостата до давления 10^{-5} мм. рт. ст. Перенос теплоты по коммуникационным проводам максимально снижается за счет выбора их малого диаметра (0,05–0,08 мм), ограничиваемого только соображениями прочности. Провода, идущие извне к адиабатическому экрану 3, предварительно попадают на терморегулируемое кольцо 8 и принимают его температуру, которая поддерживается равной температуре экрана 3. Внешний термостатирующий экран 9 необходим для обеспечения постоянства условий теплообмена адиабатического экрана 3 с окружающей средой в широком диапазоне температур. Все адиабатические элементы заключены в оболочку с равномерно распределенной температурой. Это условие обеспечивается тем, что объем вакуумного контейнера 7, погруженного в сосуд Дьюара с жидким азотом, замкнут массивной медной ловушкой 5, имеющей хороший тепловой контакт с крышкой контейнера 7, предотвращающей теплообмен излучением содержимого вакуумного контейнера 7 с внешней средой.

Метод смешения для измерения изобарной теплоёмкости твердых тел

В данном методе исследуемое вещество нагревается вне калориметра и вносится в него при температуре, отличной от температуры калориметрической системы. К достоинствам метода можно отнести тот факт, что в калориметре нет нагревателя. Следовательно, уменьшается тепловое значение калориметра.

Определение изобарной теплоемкости твердых тел и жидкостей методом смешения обычно осуществляется с помощью обыкновенного или массивного калориметра [25, 39, 57]. В этом случае применяется печь для нагрева образцов и устройство для переноса исследуемого тела в калориметр; данное устройство должно исключать потери теплоты при транспортировке. Схема калориметра, реализующего этот метод, изображена на рис. 5.26. При реализации метода смешения получают термограмму калориметра (рис. 5.27).

Данный метод исследования включает следующие действия. Термостат 5 выводится на заданный температурный уровень T_0 , после чего достигается состояние теплового равновесия между калориметром 3 и калориметрической оболочкой 4. Обра-

зец 1 нагревается в печи 2 до температуры $T_1 > T_0$. В момент времени τ_1 образец «сбрасывается» в калориметр. Происходит выравнивание температур образца и калориметра. В момент времени τ_2 температура калориметра приобретает значение $T_{\text{смеш}}$.

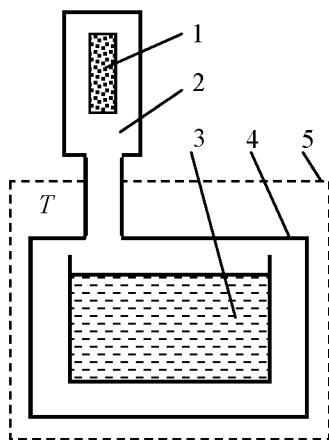


Рис. 5.26. Схема установки, реализующей метод смешения для определения теплоемкости твердых тел и жидкостей: 1 – исследуемый образец (твердое тело или ампула с исследуемой жидкостью); 2 – печь; 3 – калориметр; 4 – оболочка; 5 – термостат

Представим количество теплоты, полученное калориметром за период $-\tau_2 \quad \tau_1$ в виде

$$Q = A(T_{\text{смеш}} - T_0) + \int_{\tau_2}^{\tau_1} qd\tau . \quad (5.42)$$

Представим количество теплоты, отданное исследуемым телом калориметру, в виде

$$Q = m \cdot c_p (T_1 - T_{\text{смеш}}) . \quad (5.43)$$

Приравниваем правые части (5.42) и (5.43) и получаем c_p вещества в форме

$$c_p = \frac{A(T_{\text{смеш}} - T_0) + \int_{\tau_2}^{\tau_1} qd\tau}{m(T_1 - T_{\text{смеш}})} . \quad (5.44)$$

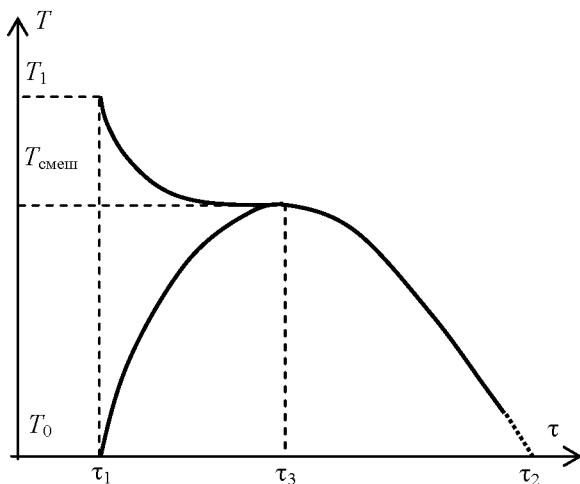


Рис. 5.27. Термограмма калориметра при реализации метода смешения

Теплопотери в калориметре могут быть определены рассмотренным выше методом применительно к обыкновенному калориметру переменной температуры с изотермической оболочкой.

Метод смешения для измерения изобарной теплоемкости жидкостей

Есть два варианта метода смешения для измерения изобарной теплоемкости жидкостей [25, 39, 57].

1. Исследуемая жидкость с теплоемкостью $c_{рж}$ помещается в ампулу, и опыт проводится так же, как и при определении теплоемкости твердого тела. В этом случае количество теплоты, которое вводится в калориметр, состоит из двух слагаемых

$$Q = M_{ж} \cdot c_{рж} \cdot \Delta T + M_{А} \cdot c_{рА} \cdot \Delta T, \quad (5.45)$$

где индекс «А» относится к ампуле.

2. Исследуемой жидкостью с теплоемкостью $c_{рж}$ заполняется калориметр. В калориметр опускается эталон из твердого материала с известной теплоемкостью $c_{рэтал}$ с температурой T_1

(термограмма опыта аналогична представленной на рис. 5.27). В этом случае тепловое значение калориметрической системы является неизвестной величиной

$$A = M_{\text{ж}} \cdot c_{\text{рж}} + A_{\text{к}}, \quad (5.46)$$

где величина $A_{\text{к}}$ – общая теплоемкость элементов калориметра,
 $A_{\text{к}} = \sum m_i \cdot c_{\text{pi}}$.

Для второго варианта метода смешения уравнение теплового баланса будет иметь вид

$$M_{\text{этал}} \cdot c_{\text{рэтал}} (T_1 - T_{\text{смеш}}) = A (T_{\text{смеш}} - T_0) + \int_{\tau_1}^{\tau_2} q d\tau, \quad (5.47)$$

где $T_{\text{смеш}}$ – температура образца и калориметра в момент достижения ими теплового равновесия.

Замечания к методу. По рекомендации Попова [39], следует поддерживать разность температур $(T_{\text{смеш}} - T_0) < 3\text{К}$. Такую небольшую разность необходимо измерять как можно точнее – с погрешностью до 0,01 К. Теплоемкость твердых тел и жидкостей с температурой изменяется незначительно, поэтому при таких величинах разницы температур $T_{\text{смеш}} - T_0$ отлицием среднего значения теплоемкости от истинного можно пренебречь. Величину интервала $T_1 - T_{\text{смеш}}$ рекомендуется принимать на уровне 25 К.

Метод смешения для измерения изобарной теплоемкости газов

В данном методе измерительная ячейка представляет собой проточный калориметр (K) (рис. 5.28а), через который прокачивается исследуемый газ. Предварительно газ проходит через термостат (T), где приобретает постоянную температуру $T_{\text{вх}}$. Эта температура превышает начальную температуру калориметра $T_{\text{к}}$. Во время протекания через калориметр газ охлаждается и на выходе приобретает температуру $T_{\text{вых}}$. За время $\tau_1 - \tau_2$ температура калориметра повышается от $T_{\text{к1}}$ до $T_{\text{к2}}$. После выхода из калориметра газ проходит через расходомер (G).

Термограмма калориметрического опыта изображена на рис. 5.28б.

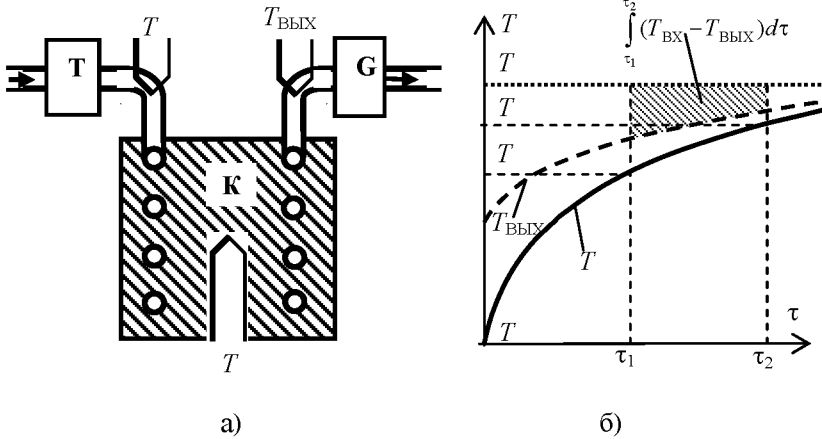


Рис. 5.28. Метод смешения для исследования изобарной теплоемкости газов:
 а) схема калориметрической установки; б) термограмма калориметрического опыта

При проведении эксперимента необходимо измерить температуры, приведенные на термограмме и определить количество подведенной к калориметру теплоты Q , потери (притоки) теплоты q и расход газа M .

Формулу для вычисления изобарной теплоемкости получим, записав уравнение теплового баланса для элементарного промежутка времени $d\tau$

$$\delta Q = c_p M (T_{\text{ВЫХ}} - T_{\text{ВЫХ}}) d\tau = A(T_{K2} - T_{K1}) + qd\tau, \quad (5.48a)$$

и за промежуток времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$:

$$Q_{12} = c_p M \int_{\tau_1}^{\tau_2} (T_{\text{ВЫХ}} - T_{\text{ВЫХ}}) d\tau = A(T_{K2} - T_{K1}) + \int_{\tau_1}^{\tau_2} qd\tau. \quad (5.48б)$$

Из приведенных формул окончательно получим уравнение для расчета теплоемкости газа c_p

$$c_p = \frac{A(T_{K2} - T_{K1}) + \int_{\tau_1}^{\tau_2} q d\tau}{M \int_{\tau_1}^{\tau_2} (T_{ВХ} - T_{ВЫХ}) d\tau}. \quad (5.49)$$

При реализации данного метода можно использовать как калориметры с изотермической оболочкой, так и адиабатные калориметры. Иногда этот метод применяют и для определения теплоемкости жидкостей.

Неопределенность результатов измерения теплоемкости этим методом можно оценить на уровне 1%.

Метод протока для измерения изобарной теплоемкости жидкостей

Метод протока реализуется в проточном калориметре компенсационного типа, где тепловое воздействие исследуемого вещества на систему компенсируется эталонной (известной) теплотой, которая вводится в систему с помощью калориметрического нагревателя [3].

Начальную температуру $T_{ВХ}$, как и в методе смешения для газов, исследуемое вещество приобретает в термостате. Далее вещество проходит через калориметр, охлаждая его. Отличие от метода смешения заключается в том, что в методе протока температура калориметра остается постоянной за счет выделения теплоты компенсационным (калориметрическим) нагревателем.

Таким образом, процесс теплообмена между исследуемым веществом и калориметром должен протекать стационарно, т.е. при постоянных температурах $T_{ВХ}$, $T_{ВЫХ}$ и T_K , а также при постоянных расходах жидкости и тепловых потерях (теплопритоках).

Основные задачи, стоящие перед экспериментатором, заключаются в том, чтобы подвести измеряемое количество теплоты и обеспечить минимальные тепловые потери. Для выполнения этих условий можно применить конструкции измерительных ячеек, соответствующие схемам, изображенным на рис. 5.29.

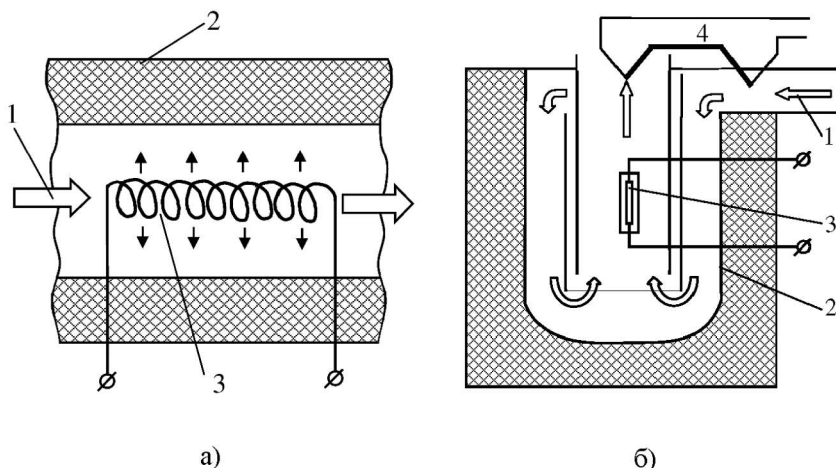


Рис. 5.29. Схемы подвода теплоты к исследуемому веществу в методе потока:

1 – поток вещества; 2 – калориметр; 3 – калориметрический нагреватель; 4 – дифференциальная термопара; а) калориметр и нагреватель омываются прямым потоком вещества; б) поверхности калориметра многократно омываются потоком вещества

Специфической особенностью метода потока является необходимость измерения расхода исследуемого вещества при различных параметрах, что можно осуществить разными способами. Например, с помощью расходомеров. Однако точность измерения расхода этими приборами низкая, а для ее повышения нужны многократные градуировки расходомеров. Кроме того, расходомеры сложно применять в широких диапазонах параметров исследования.

В калориметрическом эксперименте для определения расхода может применяться метод, основанный на взвешивании, но только в том случае, когда объект исследования находится в жидкой фазе при нормальном давлении.

В последние годы для точного измерения расходов при высоких давлениях очень часто используют калориметрические расходомеры. Конструктивно *калориметрический расходомер* представляет собой теплообменник, через который прокачивается эталонная жидкость (обычно вода) охлаждающая исследуемое вещество. В этом случае расход исследуемого вещества $M_{\text{ИВ}}$ определяется из уравнения теплового баланса

$$M_{\text{ИВ}} \bar{c}_{p\text{ИВ}} (T_{\text{ИВ}}^{\text{ВХ}} - T_{\text{ИВ}}^{\text{ВЫХ}}) = M_{\text{ЭТ}} \bar{c}_{p\text{ЭТ}} (T_{\text{ЭТ}}^{\text{ВХ}} - T_{\text{ЭТ}}^{\text{ВЫХ}}), \quad (5.50)$$

где $T^{\text{ВХ}}$ и $T^{\text{ВЫХ}}$ температуры на входе и выходе из расходомера; \bar{c}_p – средняя изобарная теплоемкость вещества в интервале ($T^{\text{ВХ}} \dots T^{\text{ВЫХ}}$); индексы «ИВ» и «ЭТ» относятся к исследуемому веществу и эталонной жидкости, соответственно.

В настоящее время промышленностью выпускаются и другие конструкции калориметрических расходомеров, в которых объект исследования нагревается в расходомере с помощью электрического тока.

Существует открытая и замкнутая схемы калориметрического исследования методом потока (рис. 5.30).

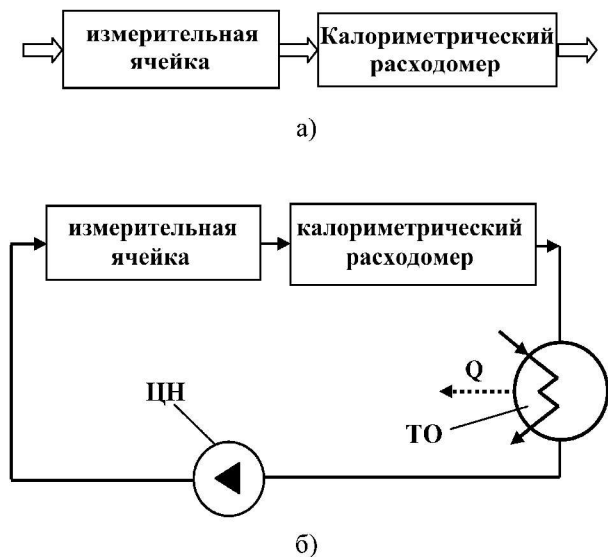


Рис. 5.30. Схемы установок, реализующих метод протока для исследования изобарной теплоемкости жидкостей и газов:

- а) открытая схема определения расхода исследуемого вещества;
- б) замкнутая схема определения расхода исследуемого вещества

Открытая схема такого калориметрического исследования изображена на рис. 5.30а. При высоких давлениях подобная схема неприменима. В этом случае схема должна быть *замкнутой*

(рис. 5.30б). Исследуемое вещество с помощью циркуляционного насоса ЦН прокачивается по контуру всей установки, проходя, в том числе, и через теплообменник ТО, в котором отводится определенное количество теплоты Q , необходимое для охлаждения вещества перед его возвращением в измерительную ячейку

$$Q = N_{\text{эл}} - q + L_{\text{сж}}, \quad (5.51)$$

где $N_{\text{эл}}$ – теплота, выделенная калориметрическим нагревателем; $L_{\text{сж}}$ – работа сжатия, рассчитываемая с учетом общих гидравлических потерь циркуляционного контура.

С учетом изложенного видно, что основные трудности при точных измерениях изобарной теплоемкости заключаются именно в измерении расхода. Поскольку существующие типы расходомеров не всегда обеспечивают высокую точность, метод протока модифицируют таким образом, чтобы исключить необходимость измерения расхода. С этой целью можно использовать метод Каллендара. Схема установки, реализующей метод Каллендара, изображена на рис. 5.31 [25].

Калориметр представляет собой теплообменник, в котором происходит теплообмен между потоками исследуемого вещества при различных температурах. Циркуляция образца организуется таким образом, чтобы вещество находилось при различных давлениях. В эксперименте измеряются значения всех приведенных на рис. 5.31 температур и давлений.

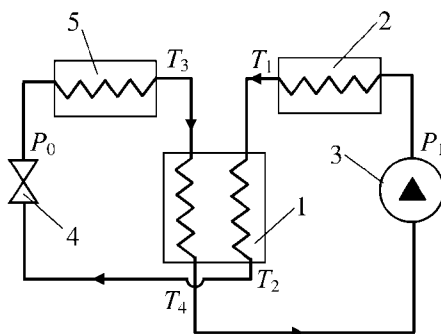


Рис. 5.31. Схема установки, реализующей метод Каллендара для измерения изобарной теплоемкости жидкостей и газов:

1 – проточный калориметр; 2 – термостат высокого давления; 3 – насос-компрессор; 4 – дроссельное устройство, которое снижает давление от P_1 до P_0 ; 5 – термостат низкого давления

Запишем уравнение теплового баланса для калориметра, через который прокачивается исследуемый образец

$$c'_p(P_1)m(T'_1 - T'_2) = c'_p(P_0)m(T'_4 - T'_3) + q'_{\text{пт}}. \quad (5.52)$$

Из этого уравнения можно вычислить изобарную теплоемкость вещества

$$c'_p(P_1) = c'_p(P_0) \frac{T'_4 - T'_3}{T'_1 - T'_2} + \frac{q'_{\text{пт}}}{m(T'_1 - T'_2)}. \quad (5.53)$$

Величина теплоемкости при низком давлении $c'_p(P_0)$ определяется в тарировочном эксперименте или используются имеющиеся в литературе справочные данные. Таким образом, метод не является абсолютным. Это *относительный метод измерения изобарной теплоемкости*. Достоинство предложенной Каллендером схемы заключается в отсутствии необходимости измерять расход исследуемого вещества. Значение расхода m необходимо знать только для учета тепловых потерь $q_{\text{пт}}$, которые, впрочем, можно и исключить из расчетной формулы ввиду их незначительной величины.

Для исключения потерь применяют *метод двукратного измерения* теплоемкости с изменением знака тепловых потерь. Если в предыдущем случае источником теплоты был образец при высоком давлении, то теперь необходимо провести опыт так, чтобы высокотемпературной средой являлся образец при низком давлении. В этом случае

$$c''_p(P_0)m(T''_3 - T''_4) = c''_p(P_1)m(T''_2 - T''_1) + q''; \quad (5.54)$$

$$c''_p(P_1) = c''_p(P_0) \frac{T''_3 - T''_4}{T''_2 - T''_1} - \frac{q''}{m(T''_2 - T''_1)}. \quad (5.55)$$

При равенстве температур в обоих экспериментах необходимо выполнять условия

$$\Delta T''_{\text{ВД}} = \Delta T''_{\text{ВД}}; \quad \Delta T'_{\text{НД}} = \Delta T''_{\text{НД}}, \quad (5.56)$$

где индексами «ВД» и «НД» обозначены перепады температур на линиях высокого и низкого давлений, соответственно.

В этом случае:

$$q' \approx q''; \frac{q'}{m\Delta T_{ВД}'} \approx \frac{q''}{m\Delta T_{ВД}''}. \quad (5.57)$$

Тогда, приравняв (5.53) и (5.55), получим:

$$c_P = \frac{c'_P(P_1) + c''_P(P_1)}{2}. \quad (5.58)$$

Поскольку метод протока является абсолютным и в простейшем варианте позволяет определять расход весовым способом, он имеет наивысшую точность из всех известных способов измерения изобарной теплоемкости. При нормальных условиях для жидкостей неопределенность полученных данных может составлять до 0,01%, для газов (0,3...0,5) %, а при высоких давлениях может достигать 1%.

5.2.2. Методы исследования изохорной теплоемкости веществ

Изохорную теплоемкость c_v можно исследовать, нагревая вещество в калориметре при постоянном объеме, в этом случае уравнение теплового баланса запишем в виде

$$Q_v = c_v M \Delta T + \sum_{i=1}^n c_{pi} M_i \Delta T, \quad (5.59)$$

где Q_v – количество теплоты, подведенной к калориметрической системе; M – масса исследуемого образца; c_{pi} , M_i – теплоемкости и массы элементов калориметра; ΔT – изменение температуры калориметрической системы в опыте.

Однако этот способ измерения теплоёмкости c_v применяется редко, так как при изохорном нагревании объекта давление в измерительной ячейке может значительно повыситься (особенно при исследовании жидкостей). Поэтому калориметр приходится изготавливать в виде сосуда высокого давления, т.е. толстостенным. В этом случае масса калориметра, а, следовательно, и тепловое значение калориметра, окажутся настолько большими, что ве-

личины $Q_v/(M \cdot \Delta T)$ и $(\sum c_{pi} \cdot M_i)/M$ будут близки по абсолютной величине

$$c_v = \frac{Q_v}{M \Delta T} - \frac{\sum_{i=1}^n c_{pi} M_i}{M}, \quad (5.60)$$

вследствие чего относительная неопределенность измерения теплоемкости c_v будет слишком высокой.

Шаровой адиабатный пьезо-калориметр конструкции Амирханова и Керимова

Конструкция пьезо-калориметра [3, 25, 40], схема которого приведена на рис. 5.32, представляет собой систему из двух концентрически расположенных сферических сосудов различного диаметра. Внутренний тонкостенный сосуд 1 имеет толщину стенки 1 мм; внешний сосуд 3, который выдерживает высокое давление, имеет толщину стенки 7 мм. Промежуток 2 между сосудами заполнен полупроводниковым материалом Cu_2O (толщина слоя $d=2$ мм), который: а) выполняет функцию чувствительного термодатчика, б) передает давление, которое создано в калориметрическом сосуде 1, на сосуд 3. Тепловое значение A данного пьезокалориметра является небольшим (массы внутреннего сосуда и полупроводника являются малыми по сравнению с массой образца), если его сравнивать с теплоемкостью исследуемой жидкости. Это соотношение обеспечивает достаточно высокую точность измерений изохорной теплоемкости. Такая конструкция пьезокалориметра позволяет совместно измерять: теплоемкость, плотность и давление исследуемого вещества; эксперимент охватывает интервалы (300 ... 700) К и (0.5 ... 70) МПа. Слой 2 полупроводникового материала Cu_2O играет, во-первых, роль детектора адиабатичности условий для сосуда 1 и исследуемого образца в эксперименте. Во-вторых, он служит полупроводниковым датчиком для разности $\Delta T = T_1 - T_2$, здесь температуры относятся к сосудам 1 и 3. Если $\Delta T > 0$, то датчик выработает сигнал в форме напряжения ε . Значение ε связано с ΔT уравнением $\varepsilon = \alpha \text{grad} T$, здесь $\alpha = 1150$ мкВ·К⁻¹. Если $\varepsilon > 0$, то существует тепловой поток Q_{los} , который свидетельствует о нарушении адиабатических условий ($Q_{los} = 0$).

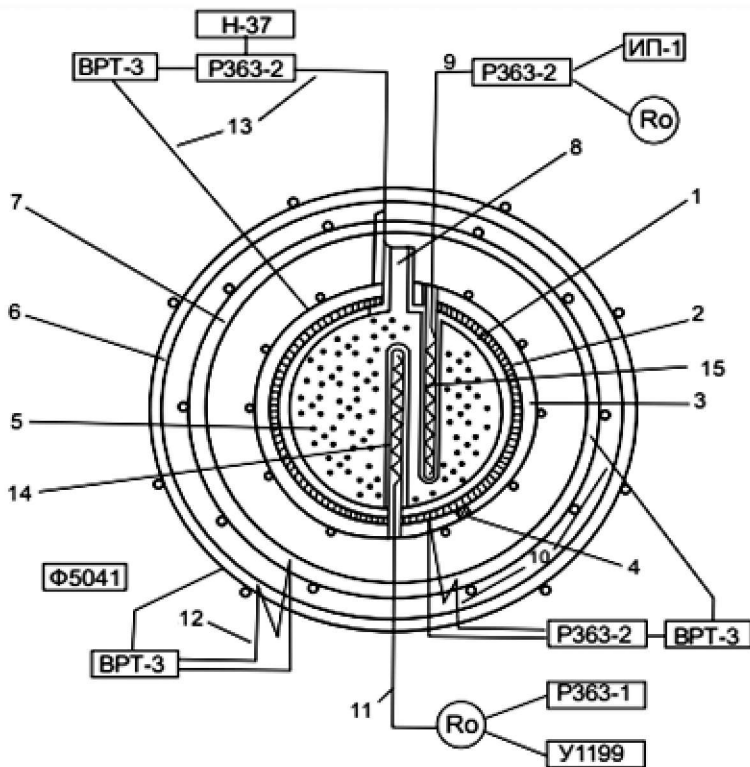


Рис. 5.32. Шаровой адиабатный калориметр конструкции Амирханова и Керимова:

- 1 – тонкостенный сосуд; 2 – слой Cu_2O ; 3 – толстостенный сосуд;
 4 – нагреватель, размещенный на сосуде 3, 5 – исследуемое вещество;
 6 – наружная оболочка; 7 – адиабатная оболочка, 8 – капилляр;
 9 – нагреватель, 10 – термопара, 11 – термометр сопротивления,
 12, 13 – термопара, 14, 15 – гильза

ΔT и потери Q_{los} связаны уравнением $Q_{los} = \lambda \Delta T S t / d$, здесь λ – теплопроводность Cu_2O , S – площадь поверхности слоя полупроводника, $\Delta T \approx 10^4$ К – разность температур, при которой потерями Q_{los} можно пренебречь, d – толщина слоя полупроводника. На сосуде 3 размещен один из нагревателей 4, с помощью которого регулируется температура этого сосуда. Снаружи сосуда 3 размещены адиабатическая оболочка 7 и наружная оболочка 6; на внешней стороне этих оболочек имеются нагреватели, с помощью которых регулируются температуры этих оболочек.

Внутри калориметрического сосуда помещены: а) электрический нагреватель 9, сделанный из бифилярно намотанной манганиновой проволоки и размещенный в гильзе 15, б) медь – константановые термопары (10, 12, 13); по показаниям этих термопар определяется средняя температура калориметрической системы и производится контроль температурного поля; в) гильза 14, внутри которой находится термометр сопротивления 11. Заполнение калориметрического сосуда производится через тонкий капилляр 8, закрываемый вентилем.

Данный калориметр оборудован системой регулирования, которая содержит ряд блоков, в том числе: а) высокоточные регуляторы температуры (ВРТ -3), б) потенциометры Р 363-1 и Р 363-2.

Измерительная система содержит ряд приборов, в том числе поршневые манометры и приборы, которые входят в потенциометрическую схему, связанную с измерением температуры вещества с помощью термометра сопротивления 11. Электрический сигнал ε , возникающий из-за разности ΔT , подается на вход, который контролирует мощности внутреннего и внешнего нагревателей. В соответствии с показаниями полупроводникового датчика температура адиабатной оболочки 2 поддерживается равной температуре калориметрического сосуда в эксперименте.

Калориметр снабжен мешалкой, которая выполнена в виде двух полукруглых пластин, которые закреплены на гильзе калориметрического нагревателя 9. В эксперименте при помощи электродвигателя и кривошипно-шатунного механизма калориметру сообщается возвратно-вращательное движение. Мешалка обеспечивает интенсивное перемешивание исследуемого образца и быстрое выравнивание температур по объему калориметра. По оценке авторов неопределенность данных по изохорной теплоемкости составляет 1 ... 2%.

Метод взрыва для измерения изохорной теплоемкости веществ

Метод взрыва является прямым методом определения изохорной теплоемкости в эксперименте [11, 25]. Чтобы исключить поправку на нагрев калориметра, для введения в него теплоты используют энергию взрыва. Калориметр при этом не успевает нагреться, и вся теплота передается исследуемому веществу. Схема установки изображена на рис. 5.33.

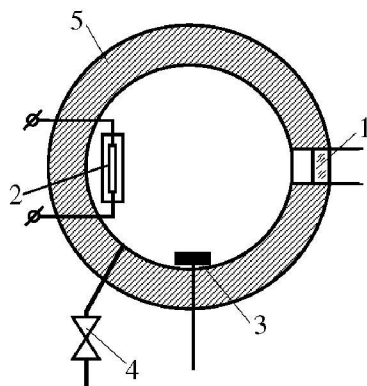


Рис. 5.33. Схема установки для исследования изохорной теплоемкости методом взрыва:

1 – окно; 2 – система зажигания; 3 – датчик давления; 4 – система заполнения; 5 – калориметрическая бомба

Основным элементом экспериментальной установки является калориметрическая бомба 5 – толстостенный сферический сосуд. В бомбу с исследуемым образцом вводят горючую смесь, как правило ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) или так называемую гремучую смесь. Затем эту смесь поджигают, и происходит взрыв. В процессе эксперимента осуществляются измерения давления и температуры. Датчик давления должен реагировать на давление, которое изменяется в импульсном режиме, поэтому чаще всего используют пьезодатчик. Температуру измеряют с помощью оптических пирометров, импульсных термопар, терморезисторов.

Термограмма калориметрического исследования приведена на рис. 5.34.

Зная теплоту сгорания и массу горючей смеси, можно вычислить выделенное при сгорании количество теплоты

$$Q_{\text{хим}} = q_{\text{сг}} \cdot m_{\text{г.с.}} = m_p c_{\text{vp}} \Delta T + m_{\text{п.с.}} c_{\text{вп.с.}} \Delta T, \quad (5.61)$$

где $m_{\text{г.с.}}$ – масса горючей смеси; $q_{\text{сг}}$ – удельная теплота сгорания; m_p , c_{vp} – масса и изохорная теплоемкость исследуемого вещества; $m_{\text{п.с.}}$, $c_{\text{вп.с.}}$ – масса и изохорная теплоемкость продуктов сгорания (воды); $\Delta T = T_{\text{max}} - T_0$.

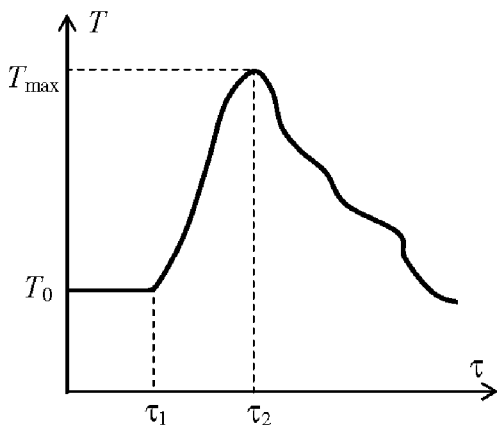


Рис. 5.34. Термограмма калориметрического эксперимента по методу взрыва

Неопределенность данных по изохорной теплоемкости, полученных методом взрыва, составляет до 10 %, поскольку во время опыта вещество находится в неравновесном состоянии.

Косвенные методы определения изохорной теплоемкости веществ

Основными методами определения изохорной теплоемкости веществ являются косвенные методы, которые основаны на термодинамических соотношениях между теплоемкостями c_p и c_v . Среди них обычно выбирают два соотношения

$$\frac{c_p}{c_v} = \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_S, \quad c_p - c_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (5.62)$$

Правые части этих уравнений содержат только термические свойства веществ. Однако следует помнить, что даже располагая термическим уравнением состояния, не всегда можно с достаточной точностью определить значения производных. Особенно это касается производной $\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_S$.

Если уравнение состояния для исследуемого вещества отсутствует, то иногда используют другое соотношение

$$a^2 = \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T, \quad (5.63)$$

для применения которого необходимы данные о скорости звука a . Эти данные определяются экспериментально акустическими методами с неопределенностью до 0,1%.

5.3. Исследование процессов дросселирования веществ

Дросселированием или мятием называется эффект падения давления в потоке газа (жидкости) при его протекании через сужение или через пористую перегородку в проходном канале (рис. 5.35а). При прохождении потока через сужение происходит переход потенциальной энергии в кинетическую. При выходе из сужения – обратный переход кинетической энергии в потенциальную при сохранении постоянной величины энтальпии по обе стороны от дросселя.

В целом это явление объясняется тем, что, проходя через дроссель, поток газа (жидкости) ускоряется, его кинетическая энергия возрастает, при этом энтальпия уменьшается. После того как за дросселем площадь сечения потока снова растет, поток замедляется, его кинетическая энергия уменьшается, а энтальпия увеличивается, причем в случае адиабатных условий – до предыдущего значения (рис. 5.35б).

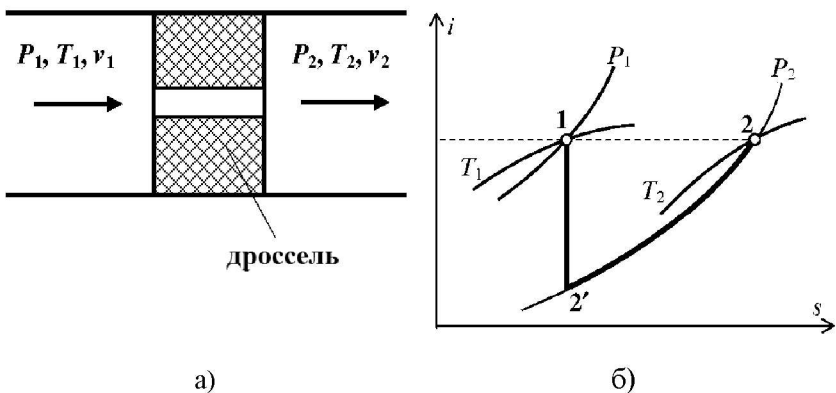


Рис. 5.35. Процесс изотермического дросселирования:
 а) схема дроссельного устройства; б) диаграмма энтальпия–энтропия.
 1, 2' – узловые точки процесса дросселирования

Экспериментальное исследование процессов дросселирования заключается в определении *дроссель-эффектов*. При этом определяют:

- изменение энтальпии при *изотермическом дросселировании*;
- изменение температуры при *адиабатическом дросселировании*.

5.3.1. Экспериментальное исследование изотермического дросселирования

Изотермическим дросселированием называется процесс, в котором к газу (жидкости) подводится такое количество теплоты, чтобы температура газа за дросселем оставалась равной температуре перед дросселем (рис. 5.36). В качестве дросселя могут использоваться вентиль, пористое тело и т. п.

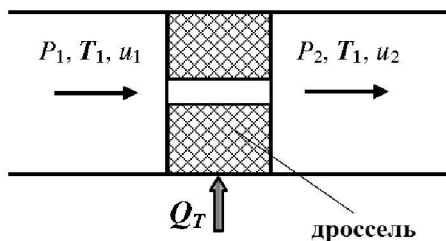


Рис. 5.36. Схема процесса изотермического дросселирования

Подведенное количество теплоты тратится на изменение внутренней энергии исследуемого вещества и выполнения «работы проталкивания»

$$Q_T = (u_2 - u_1)_T + (P_2 v_2 - P_1 v_1)_T = (i_2 - i_1)_T. \quad (5.64)$$

В процессе эксперимента определяют *коэффициент изотермического дросселирования (изотермический дроссель-эффект)*

$$\alpha_T = - \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_T. \quad (5.65)$$

Используя дифференциальные соотношения термодинамики, можно получить следующее уравнение

$$\alpha_T = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v. \quad (5.66)$$

По известным зависимостям $i(P)$ и $i(T)$ можно построить $i-T$ диаграмму и определить по ней теплоемкость, ряд calorических функций и удельные объемы газа. Таким образом осуществляется анализ термодинамического согласования полученных данных в исследованиях термодинамических свойств.

Схема установки для исследования процесса изотермического дросселирования изображена на рис. 5.37 [25].

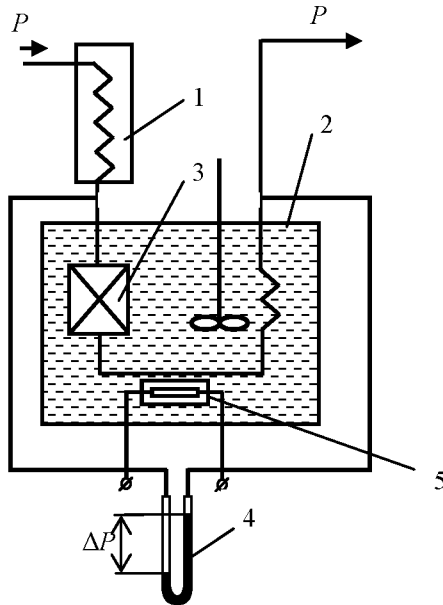


Рис. 5.37. Схема экспериментальной установки для исследования изотермического дроссель-эффекта:

1 – термостат; 2 – калориметр; 3 – дроссель; 4 – дифференциальный манометр; 5 – нагреватель

Основным элементом установки является калориметр компенсационного типа 2. Исследуемый газ при некотором начальном давлении P_1 поступает в термостат 1, где приобретает его температуру.

После этого газ протекает через компенсационный калориметр 2 постоянной температуры. В трубке, расположенной в калориметре, установлен дроссель 3. В результате прохождения через дроссель при отсутствии теплообмена с окружающей средой температура газа должна измениться. После дросселя газ проходит через змеевик-теплообменник, который также находится в калориметре. Поэтому на выходе из калориметра газ будет иметь ту же температуру, что и на входе в калориметр. Температура в калориметре поддерживается равной температуре термостата путем подвода теплоты, количество которой равно изменению энтальпии $(i_2 - i_1)_T$ газа. Изменение давления газа ΔP при дросселировании измеряется с помощью дифференциального манометра 4.

Изотермический дроссель-эффект определяется по выражению (5.65) с подстановкой конечных разностей $(i_2 - i_1)_T$ и ΔP вместо соответствующих дифференциалов.

5.3.2. Экспериментальное исследование адиабатного дросселирования

В процессе адиабатного дросселирования не происходит изменения энтальпии исследуемого вещества. Как известно, при таком дросселировании реальных газов и жидкостей происходит изменение температуры. Явление изменения температуры при адиабатическом дросселировании называется *эффектом Джоуля-Томсона*. Различают *коэффициент адиабатного дросселирования* (или *дифференциальный дроссель-эффект*)

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_i \quad (5.67)$$

и *интегральный дроссель-эффект*

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_i dP, \quad (5.68)$$

который определяет изменение температуры при значительном перепаде давления на дросселе.

Экспериментальная установка для исследования дифференциального дроссель-эффекта (рис. 5.38) в качестве основного элемента включает дроссельное устройство 1, изготовленное из пористого материала с низкой теплопроводностью. Дроссельное устройство зажимается в оправе 4, которая обеспечивает механическую прочность и отсутствие теплообмена с окружающей средой. Дроссельные шайбы 2 ограничивают рабочее сечение пористого тела с целью предотвращения утечек вещества через его боковые поверхности. В опыте измеряются температуры газа перед дросселем и после него, а также разница давлений ΔP .

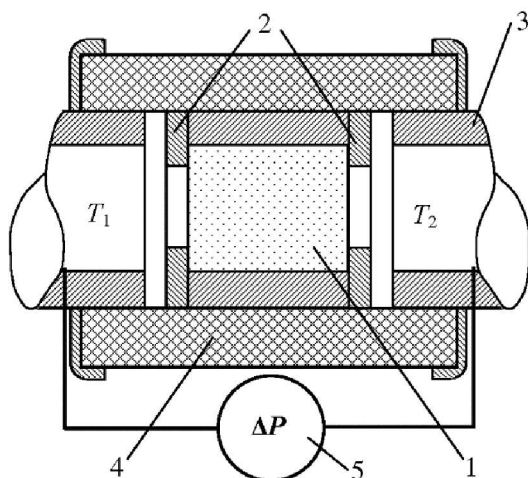


Рис. 5.38. Схема экспериментальной установки для исследования адиабатного дроссель-эффекта:

1 – дроссельное устройство; 2 – дроссельные шайбы; 3 – проходной канал; 4 – оправа; 5 – дифференциальный манометр

Для уменьшения тепловых потерь при проведении эксперимента часто применяют дроссельное устройство с пористой трубкой (рис. 5.39).

Следует заметить, что для идеального газа $\alpha_i = 0$, т.е. идеальный газ дросселируется без изменения температуры. Для реального газа дифференциальный дроссель-эффект может быть, как больше, так и меньше нуля (рис. 5.40).

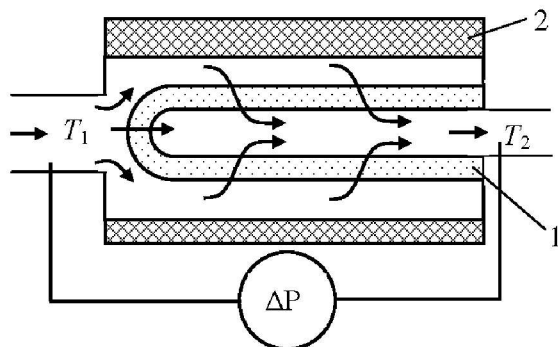


Рис. 5.39. Дроссельное устройство - пористая трубка:
 1 – пористая трубка (обычно керамическая); 2 – теплоизолирующий материал

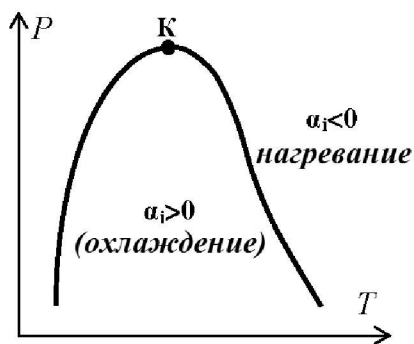


Рис. 5.40. Кривая инверсии

Точка, в которой $\alpha_i = 0$, называется *точкой инверсии*. Геометрическое место точек инверсии на диаграмме состояния вещества называется *кривой инверсии*, а точка *K* – *критической точкой инверсии*. В рамках кривой инверсии эффект Джоуля—Томсона положительный ($dT < 0$), вне кривой – отрицательный ($dT > 0$).

5.4. Экспериментальное исследование теплот фазовых переходов

Как известно, вещества могут находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. При определенных условиях происходит переход вещества из одного агрегатного со-

стояния в другое, при этом возможно сосуществование двух или даже всех трех фаз. Во многих веществах при определенных условиях происходит преобразование одной структуры в другую без изменения химического состава и агрегатного состояния. Примером таких *аллотропических*, или *полиморфных*, преобразований могут быть переходы льда в различные кристаллические модификации.

Особенностью изменений агрегатного состояния и всех полиморфных преобразований чистых веществ является постоянство температуры при неизменном давлении. Кроме того, указанные процессы сопровождаются поглощением или выделением теплоты.

Связь между температурой, ее изменением с давлением, изменением объема вещества при фазовом переходе и скрытой теплотой фазового перехода устанавливает уравнение Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{T(v_2 - v_1)}, \quad (5.69)$$

где r – теплота фазового перехода.

Следовательно, для определения теплоты фазового перехода необходимо иметь информацию о давлении насыщенного пара как функции температуры и данные об удельных объемах сосуществующих в равновесии фаз. Причем указанные данные должны быть точны, что не всегда возможно. Это обстоятельство определяет необходимость непосредственного экспериментального изучения теплоты фазовых переходов.

5.4.1. Экспериментальные методы определения теплоты плавления

Для определения теплоты плавления обычно применяют два метода: *метод смешения* и *метод непосредственного нагрева* [25].

В *методе смешения* исследуемое вещество помещают в ампулу и нагревают до температуры T_1 , которая незначительно превышает температуру плавления объекта исследования. Затем ампулу опускают в калориметр, который имеет температуру немно-

го ниже температуры плавления объекта исследования. В процессе исследования ампула остывает, а калориметр нагревается. При этом объект исследования переходит из жидкого состояния в твердое. Количество теплоты, подведенное к калориметру, состоит из:

- количества теплоты, отводимой от жидкого образца при его охлаждении от температуры T_1 до температуры плавления T_S ;
- скрытой теплоты плавления;
- теплоты, отводимой от твердого образца при изменении его температуры от температуры T_S до конечной температуры T_K (рис. 5.41).

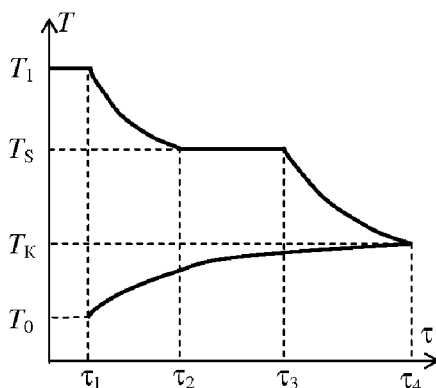


Рис. 5.41. Термограмма калориметрического эксперимента по определению теплоты плавления методом смешения:

T_1 – начальная температура вещества; T_S – температура плавления вещества; T_0 и T_K – начальная и конечная температуры калориметра

При проведении исследований теплоты плавления следует также учитывать количество теплоты, затрачиваемое на изменение температуры самой ампулы.

Запишем уравнение теплового баланса при охлаждении образца

$$\begin{aligned}
 M(c_{pж}(T_1 - T_S) + \lambda + c_{pтв.т.}(T_S - T_K)) + M_a c_{pa}(T_1 - T_K) &= \\
 = A(T_K - T_0) - q_{пт}, & \quad (5.70)
 \end{aligned}$$

где M – масса исследуемого вещества; $c_{рж}$, $c_{рТВ.т.}$ – теплоемкости вещества в жидком и твердом состояниях; λ – скрытая теплота плавления; M_a , e_{pa} – масса и теплоемкость ампулы; T_1 – начальная температура вещества; T_S – температура плавления вещества; T_0 и T_K – начальная и конечная температуры калориметра; $q_{вт}$ – тепловые потери калориметра; A – тепловое значение калориметра.

Искомая величина скрытой теплоты плавления определяется по формуле

$$\lambda = \frac{A(T_K - T_0) - q_{вт} - M_a c_{pa}(T_1 - T_K)}{M} - c_{рж}(T_1 - T_S) - c_{рТВ.т.}(T_S - T_K). \quad (5.71)$$

Чтобы исключить в расчетах тепловые потери $q_{вт}$, применяют *метод инверсии*, т.е. проводят опыт в обратном направлении с переводом вещества из твердой фазы в жидкую.

Если теплоемкости $c_{рж}$ и $c_{рТВ.т.}$ неизвестны, то их значения можно измерить на той же установке. Для этого ампулу с исследуемым веществом в отдельном опыте нагревают до температуры несколько ниже T_S , а второй раз – до температуры выше T_S .

В экспериментальных исследованиях теплоты плавления, которые реализуют *метод непосредственного нагрева*, вначале объект исследования в твердом состоянии находится в калориметре при температуре T_1 , которая лежит немного ниже, чем температура плавления. Затем вводят определенное количество теплоты Q (для этого чаще всего используют электронагреватель) – так, чтобы температура калориметра повысилась до величины T_2 , немного большей (на $(1-2\text{ К})$), чем температура плавления. На рисунке 5.42 изображена термограмма такого опыта.

Недостатком метода непосредственного нагрева определения теплоты плавления является то, что моменты конца и начала плавления – τ_2 и τ_3 могут быть зафиксированы с некоторой неопределенностью (иногда довольно значительной).

Количество введенной в калориметр теплоты может быть рассчитано из уравнения

$$Q = M(c_{\text{п.т.}}(T_S - T_1) + \lambda + c_{\text{рж}}(T_2 - T_S)) + A(T_2 - T_1) + M_a c_{\text{ра}}(T_2 - T_1) + q_{\text{пт}}. \quad (5.72)$$

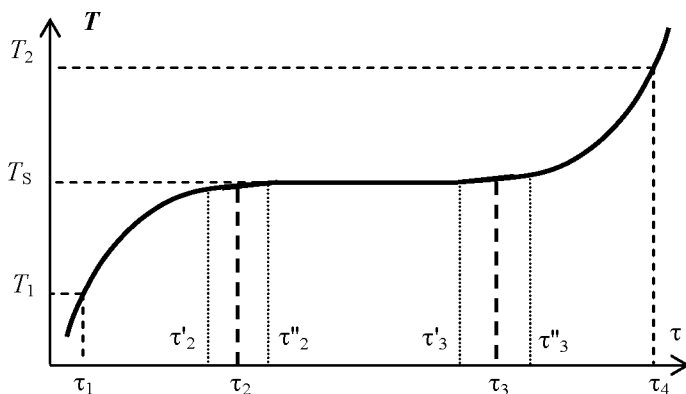


Рис. 5.42. Термограмма калориметрического эксперимента по определению теплоты плавления методом непосредственного нагрева

Из этого уравнения следует, что искомая теплота плавления исследуемого образца равна

$$\lambda = \frac{Q - q_{\text{пт}} - (A + M_a c_{\text{ра}})(T_2 - T_1)}{M} - c_{\text{п.т.}}(T_S - T_1) - c_{\text{рж}}(T_2 - T_S). \quad (5.73)$$

Исходя из изложенного, можно сформулировать следующие общие замечания относительно методов определения теплоты плавления:

- оба метода требуют значительного количества исследуемого образца;
- исследование можно проводить в калориметрах различных типов;

- обработка экспериментальных данных достаточно проста;
- необходимо иметь в распоряжении данные по теплоемкости твердой и жидкой фаз исследуемого вещества. Если же теплоемкости объекта исследования $c_{рж}$ и $c_{ржв.т.}$ неизвестны то их можно измерить на той же установке;
- более качественные результаты дает метод смешения, поскольку все этапы эксперимента четко выражены.

5.4.2. Экспериментальные методы определения теплоты парообразования

Исследование скрытой теплоты парообразования можно осуществить двумя методами [25, 57]:

- *методом непосредственного измерения* теплоты парообразования;
- *конденсационным методом.*

В рамках первого метода исследуется процесс парообразования. В рамках второго метода исследуется процесс конденсации.

Рассмотрим *метод непосредственного определения теплоты парообразования*. Этот метод и расчетные формулы очень просты. К исследуемой жидкости подводят теплоту так, чтобы в жидкости осуществлялся процесс стационарного кипения. Изменяя количество Q подведенной теплоты и массу M образовавшегося пара, определяют теплоту парообразования

$$r = \frac{Q}{M}. \quad (5.74)$$

При этом возникают две проблемы, которые являются источниками методических погрешностей измерения теплоты парообразования.

1. Точное определение количества теплоты, подведенной к исследуемому образцу.

Для этого необходимо учитывать:

- тепловые потери;
- расход теплоты на изменение теплового состояния вещества без изменения его агрегатного состояния (подогрев воды до

температуры кипения), и теплоты, затрачиваемой на перегрев образовавшегося пара.

Наиболее эффективным методом исключения тепловых потерь является применение адиабатных калориметров. Для этого калориметр можно поместить в термостат, заполненный исследуемой кипящей жидкостью. Кроме того, с той же целью применяется метод двукратного эксперимента при различных мощностях калориметрического нагревателя.

Для исключения теплоты, идущей на подогрев вещества без изменения его агрегатного состояния, применяют устройства, обеспечивающие стационарный режим кипения жидкости в течение основного периода опыта.

Например, включают в схему трехходовые краны, разделяя периоды выхода на режим и рабочего режима (рис. 5.43).

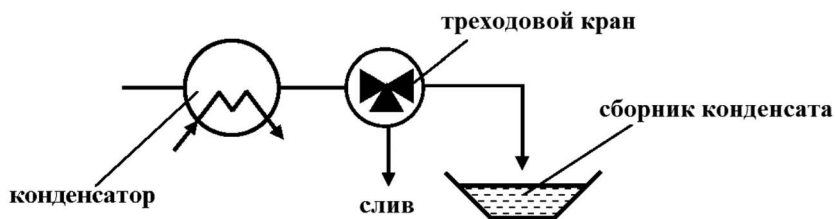


Рис. 5.43. Схема отбора конденсата с трехходовым краном

2. Точное определение массы жидкости, которая испарилась.

С этой целью также целесообразно применять трёхходовой кран. Отбор конденсата для его взвешивания осуществляется только в течение главного периода опыта.

Следует также учитывать, что пар захватывает с собой капельки жидкости, т.е. получаемый при кипении жидкости пар является влажным. Чтобы избежать этого, применяют *метод регенеративного подогрева* (метод Шейндлина [25]), который реализуется на установке, схема которой изображена на рис. 5.44.

Отбор, образовавшегося при кипении пара, осуществляется через сепаратор 6. В пароперегревателе 7 происходит перегрев пара на несколько десятых градуса. Такой уровень перегрева поддерживается в соответствии с показаниями дифференциальной термопары 8, подключенной к чувствительному мультиметру.

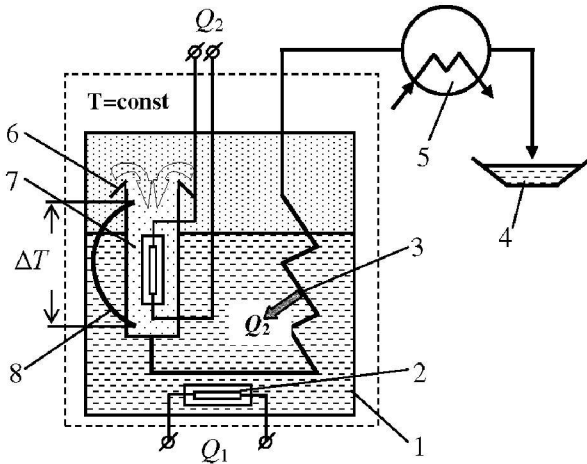


Рис 5.44. Схема установки, реализующей метод регенеративного подогрева при исследовании теплоты испарения:

1 – калориметр с кипящей жидкостью; 2 – основной нагреватель; 3 – регенеративный теплообменник; 4 – сборник конденсата; 5 – конденсатор; 6 – сепаратор пара; 7 – пароперегреватель с вспомогательным нагревателем; 8 – дифференциальная термопара

Слегка перегретый пар проходит дальше через теплообменник 3, который находится в кипящей жидкости. При достаточной длине теплообменника пар практически полностью отдает кипящей жидкости теплоту перегрева. Как видно из схемы экспериментальной установки, количество электроэнергии, расходуемой на образование сухого пара из кипящей жидкости, будет состоять из электроэнергии, затраченной основным нагревателем 2, и электроэнергии, затраченной вспомогательным нагревателем в пароперегревателе 7

$$Q_1 + Q_2 = M \cdot r . \quad (5.75)$$

Конденсационный метод определения скрытой теплоты парообразования представляет собой чисто калориметрическое исследование. Различают метод, который использует произвольный тип калориметра (за исключением проточного калориметра) и методику, основанную на проточном калориметровании.

Рассмотрим схему установки, реализующей *конденсационный метод с обычным калориметром* (рис. 5.45) [3].

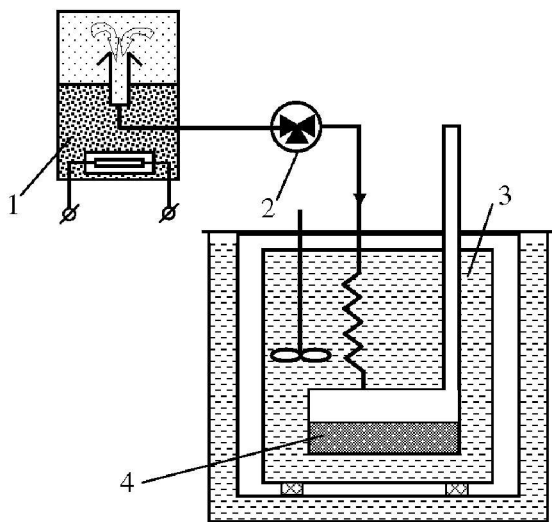


Рис. 5.45. Схема установки, реализующей конденсационный метод с применением обычного калориметра для исследования теплоты испарения:

1 – испаритель с исследуемым веществом; 2 – трехходовой кран; 3 – конденсатор (калориметр произвольного типа); 4 – сборник конденсата

Исследуемая жидкость в испарителе 1 превращается в пар, который выходит немного перегретым. Для установления необходимого режима работы при соответствующем положении трехходового крана 2 пар направляется мимо калориметра. После установления надлежащего режима кран переключают, и пар направляют в калориметр 3. Температура калориметра должна быть ниже температуры кипения исследуемого вещества, чтобы пар мог конденсироваться в змеевике (теплообменнике) и сливаться в сборник конденсата 4.

Получив в процессе экспериментального исследования информацию о количестве подведенной теплоты и измерив массу собранного конденсата M , можно вычислить скрытую теплоту парообразования из уравнения теплового баланса

$$A(T_2 - T_1) - q_{\text{пл}} = Mr + Mc_{pж}(T_S - T_2), \quad (5.76)$$

где T_1 и T_2 – начальная и конечная температуры калориметра в главном (втором) периоде проведения эксперимента; T_S – темпе-

ратура кипения вещества; $c_{рж}$ – теплоемкость жидкости в интервале температур от T_2 до T_S .

Схема установки, реализующей конденсационный метод определения теплоты парообразования с применением проточного калориметра, изображена на рис. 5.46 [25].

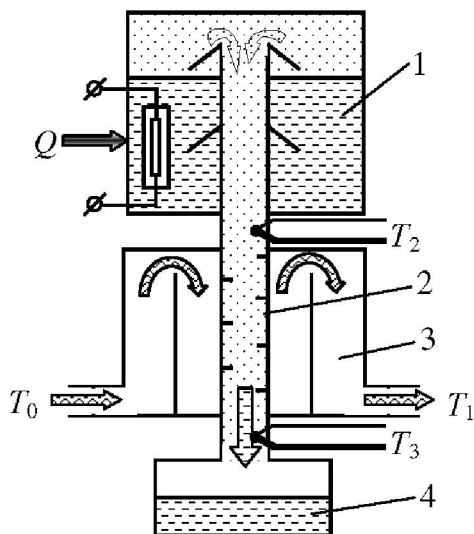


Рис. 5.46. Схема установки, реализующей конденсационный метод с применением проточного калориметра для исследования теплоты испарения:

1 – кипятыльник; 2 – конденсатор; 3 – рубашка для прокачки теплоносителя (калориметрической жидкости); 4 – сборник конденсата исследуемого образца

В кипятыльнике 1 происходит процесс парообразования исследуемого образца. Сухой пар поступает в конденсатор 2 (трубку-теплообменник), окруженную термостатирующей рубашкой 3. Через рубашку циркулирует калориметрическая охлаждающая жидкость. Иногда для уменьшения тепловых потерь термостатирующую рубашку помещают в вакуумную камеру. Конденсат сливается в сборник 4 и взвешивается.

Для определения теплоты парообразования измеряют:

- расход термостатирующей жидкости (обычно воды) M_B ;

- температуру термостатирующей жидкости в калориметре $(T_1 - T_0)$;
- расход пара исследуемого образца (по массе конденсата M);
- температуру пара на входе в калориметр T_2 ;
- температуру конденсата исследуемого образца на выходе из калориметра T_3 .

Зная эти величины, можно определить теплоту парообразования из уравнения теплового баланса

$$M_{\text{в}}(T_1 - T_0)c_{\text{рв}} = M \left[c_{\text{рп}}(T_2 - T_S) + r + c_{\text{рж}}(T_S - T_3) \right], (5.75)$$

где $c_{\text{рв}}$ – средняя теплоемкость термостатирующей жидкости в интервале температур от T_0 до T_1 ; $c_{\text{рж}}$ – средняя теплоемкость исследуемой жидкости в интервале температур от T_S до T_3 ; $c_{\text{рп}}$ – средняя теплоемкость исследуемого образца (пара) в интервале температур от T_2 до T_S .

В проточном калориметре удобно осуществлять также определение скрытой теплоты парообразования при повышенных давлениях.

Все рассмотренные выше методы определения скрытой теплоты парообразования основаны на проведении калориметрических исследований. Поэтому для получения точных результатов исследования теплоты парообразования прежде всего необходимо соблюдать все условия прецизионного калориметрирования в соответствии с рекомендациями, изложенными в разд. 5.1.

Вторым важным фактором уменьшения неопределенности измерения теплоты парообразования, как уже отмечалось выше, является задача получения сухого насыщенного пара.

Важным этапом экспериментального исследования теплоты парообразования является согласование полученных данных с результатами, рассчитанными по уравнению Клапейрона–Клаузиуса.

Более подробно с методами измерения калорических свойств веществ, подробными схемами экспериментальных установок и конструкцией измерительных ячеек веществ можно ознакомиться в [3, 11, 19, 25, 33, 36, 38, 39, 40, 48, 57, 69].

Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте понятие «калориметрия».
2. Можно ли рассматривать теплоту как форму энергии?
3. Назовите методы калориметрии и дайте пример учета для реализации некоторого метода.
4. Приведите определение термина «калориметр».
5. Опишите метод смешения. Изменяется ли температура калориметра в этом методе (почему)?
6. Опишите метод непосредственного нагрева. Изменяется ли температура калориметра в этом методе. Почему?
7. Опишите метод протока. Изменяется ли температура калориметра в этом методе (почему)?
8. Приведите классификацию калориметров.
9. В чем заключается функциональное отличие «калориметрической системы» от «калориметрической оболочки»?
10. В чем заключаются различия между «обычными калориметрами» и «массивными калориметрами»?
11. В чем состоит отличие диатермического метода измерения теплоты в калориметре от адиабатного метода?
12. Укажите функциональное назначение элементов калориметра.
13. Что лучше применять для измерения температуры в калориметре: термометр Бекмана или дифференциальную термопару? Почему?
14. Какие требования предъявляются к конструкционному материалу калориметра?
15. Какие требования предъявляются к калориметрической жидкости?
16. Дайте определение понятию «постоянная калориметра».
17. Как определить постоянную калориметра? Укажите достоинства и недостатки каждого из методов.
18. Приведите основное уравнение калориметрической системы. Объясните его физический смысл.
19. Опишите метод проведения калориметрического эксперимента для метода смешения.
20. Изложите основные этапы учета тепловых потерь в методе смешения.
21. Как экспериментально определить постоянную калориметра с учетом тепловых потерь (метод смешения)?

22. Как определить количество теплоты, подведенной к калориметру с учетом тепловых потерь (метод смешения)?
23. Приведите описание массивного калориметра переменной температуры с изотермической оболочкой.
24. В чем заключаются преимущества и недостатки массивных калориметров по сравнению с обыкновенными?
25. Приведите описание массивного калориметра переменной температуры с адиабатной оболочкой.
26. Укажите основные методы создания адиабатных условий в калориметрической системе.
27. В чем заключаются преимущества активных систем создания адиабатных условий по сравнению с пассивными методами?
28. Приведите описание компенсационного калориметра.
29. Приведите описание обыкновенного калориметра переменной температуры с адиабатной оболочкой.
30. Приведите описание обыкновенного дифференциального калориметра переменной температуры и соответствующий метод.
31. Приведите преимущества калориметров постоянной температуры и их классификацию.
32. Приведите описание ледяного калориметра.
33. Приведите описание кипящего калориметра.
34. Дайте характеристику методам ввода теплоты в калориметр.
35. Приведите методические особенности реализации метода непосредственного нагрева для измерения теплоемкости.
36. Приведите методические особенности реализации метода смешения для твердых тел и сыпучих материалов.
37. Приведите методические особенности реализации метода смешения для газов.
38. Чем отличается метод смешения для газов от метода протока?
39. Дайте характеристику способам определения расхода в методе протока.
40. Как исключить тепловые потери в методе Каллендера?
41. Приведите описание экспериментальной установки, реализующей метод взрыва.
42. Какие требования предъявляются к датчикам температуры и давления в методе взрыва?
43. Какой способ подвода теплоты к исследуемому веществу используется в методе взрыва?

44. В чем заключается сущность косвенных методов изучения изохорной теплоемкости?

45. Приведите описание установки для исследования процесса изотермического дросселирования.

46. Какие параметры должны измеряться при исследовании процесса изотермического дросселирования?

47. Укажите источники методических погрешностей при исследовании теплоемкости методом протока.

48. Приведите описание установки для изучения процесса адиабатного дросселирования.

49. Какие параметры должны измеряться при исследовании процесса адиабатного дросселирования?

50. Укажите источники методических погрешностей при реализации метода смешения для твердых тел.

51. Укажите источники методических погрешностей при исследовании процесса адиабатного дросселирования.

52. Изложите методику измерения теплоты плавления методом смешения.

53. Укажите источники методических погрешностей при измерении теплоты плавления методом смешения.

54. Какие действия включены в метод непосредственного нагрева для исследования теплоты плавления.

55. Укажите источники методических погрешностей при измерении теплоты плавления методом непосредственного нагрева.

56. Укажите источники методических погрешностей и способы их устранения при измерении теплоты парообразования.

57. Приведите описание установки Шейндлина для измерения теплоты парообразования.

58. Приведите описание установки, реализующей конденсационный метод измерения теплоты парообразования с обычным калориметром.

59. Приведите описание установки, реализующей конденсационный метод определения теплоты парообразования с применением проточного калориметра.

60. В чем заключаются преимущества компенсационного метода измерения подведенной к калориметру теплоты?

61. В чем заключаются трудности экспериментального измерения изохорной теплоемкости?

6. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Поверхностное натяжение жидкостей является термодинамическим свойством, которое играет важную роль во многих промышленных процессах. Поверхностные явления на границах раздела жидкость–пар и жидкость–жидкость оказывают влияние: а) на теплообмен при фазовых переходах, б) на адгезию, в) на устойчивость пены, г) на генерацию пузырьков пара в жидкостях, д) на смачивание и е) на процессы, протекающие в пористых системах.

Поверхностное натяжение является одной из важнейших характеристик, определяющих фазовые равновесия веществ, в том числе оно влияет на параметры фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–пар. Существование поверхностного натяжения обусловлено специфическим проявлением сил межмолекулярного взаимодействия в зоне пространственной неоднородности вещества на границе раздела фаз (плотность изменяется от плотности жидкости ρ_l до плотности газа ρ_v) [10, 45, 53, 76].

6.1. Основные понятия и определения

Коэффициент поверхностного натяжения (или просто поверхностное натяжение) можно определить, как энергию, расходуемую на создание единицы поверхности раздела между двумя фазами. Однако, следует помнить, что эта энергия тратится не только на образование поверхности границы раздела сосуществующих фаз, но еще и на изменение плотности вещества в поверхностном слое по сравнению с плотностью вещества в объемных фазах [2, 10, 45, 76].

Поскольку поверхностное натяжение представляет собой изотермически-изохорную работу, то оно равняется разности значений свободных энергий конечного и начального состояний термодинамической системы [1, 2, 10].

$$\sigma = \frac{F_{\text{пов}} - F' - F''}{S}, \quad (6.1)$$

где $F_{\text{пов}}$, F' , F'' – свободные энергии граничащих фаз; S – площадь поверхности.

С макроскопической точки зрения плотность образца скачкообразно меняет свое значение при переходе через поверхность раздела жидкость–пар. Гиббс показал [13], что математически удобно ввести «разделяющую поверхность» между жидкой и газообразной фазами вещества. Эта разделяющая поверхность должна быть нормальной к градиенту плотности в двухфазном образце. Такая разделяющая поверхность получила название «эквимолекулярная поверхность раздела фаз». Положение эквимолекулярной поверхности раздела фаз удобно выбирать таким образом, чтобы ее координата ($z = 0$) удовлетворяла условию

$$\int_{z'}^0 [n' - n(z)] dz = \int_0^{z''} [n(z) - n''] dz, \quad (6.2)$$

где n' , n'' – плотности частиц (количество частиц в единице объема) в жидкости и паре.

В этом случае поверхностное натяжение представляется в форме

$$\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} [P_0 - P_{xx}(z)] dz. \quad (6.3)$$

где P_0 и P_{xx} – нормальное и касательное давления к поверхности раздела фаз.

Основываясь на изложенной концепции, Ван-дер-Ваальс [10] предложил вычислять поверхностное натяжение как интеграл, взятый по этой переходной зоне (поверхностному слою) от разности между двумя давлениями P_0 и P_{xx} .

Если рассматривать поверхностное натяжение с микроскопической точки зрения, то необходимо учитывать, что в действительности никакого разрыва непрерывности не существует. Плотность изменяется непрерывно при переходе через поверхность раздела сосуществующих фаз жидкость–пар, причем толщина поверхностного слоя зависит от термодинамических параметров (она увеличивается, если температура образца приближается к температуре критической точки) [45, 53, 66].

В качестве примера на рисунке 6.1 приведены значения локальной мольной плотности хладагента R114 (кривые профилей плотности) в поверхностном слое при разных температурах [80].

Из приведенного рисунка следует, что толщина поверхностного слоя и его форма существенно зависят от температуры объекта исследования.

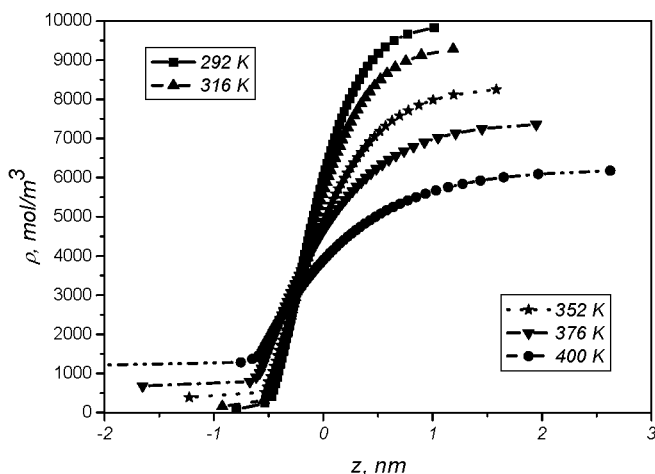


Рис. 6.1. Профили плотности в поверхностном слое жидкой фазы при разных температурах хладагента R114 [50]

Рассмотрим вещество, которое заполняет цилиндрический сосуд заданного диаметра и состоит из жидкости и газа. В центральной части сосуда поверхность раздела является плоской, а на границе с сосудом поверхность раздела существенно искривляется, то есть данная поверхность раздела представляет собой мениск, который имеет радиусы кривизны (R_1 и R_2) в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

Поверхностное натяжение σ и характеристики мениска входят в уравнение, полученное Юнгом и Лапласом [1, 2] в 1805 г. Оно носит название «основное уравнение капиллярности», связано с большинством методов измерения σ и имеет вид

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (6.4)$$

где ΔP – разность давления P_l под поверхностью раздела и давления P_v над мениском в цилиндре-капилляре.

Коэффициент поверхностного натяжения имеет размерности: Дж/м²; Н/м; дин/см; эрг/см².

6.2. Выбор экспериментального метода исследования поверхностного натяжения жидкостей

При теоретическом изучении вопроса о температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения жидкостей основным препятствием является отсутствие достоверной, корректной информации о потенциале межмолекулярного взаимодействия, о корреляционных функциях в поверхностном слое жидкости, а также разработанной теории жидкого состояния. В связи с этим отсутствуют строго обоснованные корреляции между поверхностным натяжением и другими термодинамическими свойствами [19, 38, 67]. Это обстоятельство вполне оправдывает проведение масштабных экспериментальных исследований поверхностных свойств в широком диапазоне температур, а также разработку на их основе надежных методов расчета σ .

Интерес к экспериментальному исследованию σ возник давно. Известно, что Леонардо да Винчи наблюдал поднятие некоторых жидкостей в узких трубках в 1490 г.; с тех пор было выполнено огромное количество работ, посвященных исследованию σ чистых жидкостей и их растворов. В настоящее время известно достаточно большое количество методов определения σ . Теоретические основы этих методов и конструкции установок, предназначенные для их реализации, достаточно разнообразны, однако только некоторые из них могут быть успешно применены для исследования σ жидкостей в широких интервалах параметров состояния.

В литературе можно встретить несколько подходов к классификации методов исследования σ . Рассмотрим первую классификацию, по которой указанные методы можно разделить на две группы: *статические и динамические*.

Статические методы заключаются в измерении поверхностного натяжения жидкости, поверхность которой является практически неподвижной при проведении измерений. При этом поверхностное натяжение определяется через какие-либо величины, характерные для сформировавшейся поверхности раздела фаз [1, 2].

Динамические методы основаны на том, что величина поверхностного натяжения связана с измеряемыми характеристиками некоторого процесса. Например, в ячейке, заполненной иссле-

дуемой жидкостью, созданы капиллярные волны на поверхности исследуемого образца с помощью генератора гармонических колебаний; в этом процессе можно измерить период τ стоячей волны. Искомое значение σ можно определить с помощью соответствующего расчетного уравнения и величины периода τ . Таким образом, в рамках динамических методов измерение σ осуществляется в опытах, в которых обеспечивают движение поверхности раздела исследуемой жидкости [1, 2].

Вторая классификация разделяет известные методы определения σ на три группы:

- *статические*:
 - метод капиллярного поднятия;
 - метод лежащей или висящей капли;
- *полустатические*:
 - метод максимального давления в пузыре или в капле;
 - метод взвешивания капли;
 - метод отрыва кольца или рамки;
- *динамические*:
 - метод капиллярных волн;
 - метод колеблющейся струи и метод колеблющейся капли;
 - определение скорости истечения жидкости через капилляры.

Для правильного выбора метода измерения необходимо, с одной стороны, последовательно придерживаться поставленной задачи исследования. С другой стороны, следует: учитывать физико-химические свойства исследуемого вещества и обеспечивать такие необходимые условия, при которых в измерительной ячейке реализуется равновесие жидкости с ее насыщенным паром. Только в этих условиях с термодинамической точки зрения измеренное значение σ совпадает с искомым поверхностным натяжением вещества. Наличие в паре газообразных примесей, может сильно влиять на поверхностное натяжение, поскольку посторонний газ поглощается поверхностью раздела фаз (полимoleкулярная адсорбция), образуя на ней монослой, состав которого будет существенно отличаться от состава газовой и жидкой фаз образца [19, 38, 67]. Это положение относится и к газообразным посторонним веществам, нерастворимым в исследуемой жидкости.

Другим существенным фактором, определяющим корректность экспериментальных данных о поверхностном натяжении, является реализация термодинамического равновесия в окрестности поверхности раздела.

Из сказанного можно сделать вывод о неприменимости динамических методов исследования σ в случаях, когда необходимо получить данные для строгого термодинамического равновесия. К исключению можно отнести метод светорассеяния на капиллярных волнах, нашедший применение при исследованиях σ в непосредственной близости к критической точке.

6.3. Метод максимального давления в пузырьре

При исследовании σ в широких интервалах температур и давлений часто используется *метод максимального давления* в пузырьре. Указанный метод хорошо разработан теоретически и реализован в экспериментальных установках различных конструктивных модификаций [1, 2].

Этот метод предусматривает ряд действий, в том числе медленное выдувание пузыря через тонкий калиброванный капилляр (рис. 6.2) в исследуемую жидкость. Пузыри формируют в исследуемой жидкости 1 при вдувании инертного газа через капилляр, который частично погружен в жидкость. Если капилляр имеет небольшой диаметр, то растущий пузырь предположительно является частью сферы. Когда пузырь в точности достигает полусферической формы, его радиус становится минимальным и равняется радиусу капилляра в этот момент. При минимальном радиусе пузыря разность ΔP в уравнении Лапласа (6.4) достигнет максимального значения ΔP_{\max} . Для пузыря, созданного на капилляре, выполняется условие $R_1 = R_2$, поэтому основное уравнение капиллярности представим в виде

$$\Delta P_{\max} = 2\sigma / R . \quad (6.5)$$

Поскольку конец капилляра находится на некотором расстоянии h ниже свободной поверхности жидкости (рис. 6.3), величина измеряемого дифманометром максимального перепада давления ΔP_{\max} определяется в виде

$$\Delta P_{\max} = P_{\max} - P_h, \quad (6.6)$$

где P_{\max} – максимальное избыточное давление в пузырьке; P_h – гидростатическое давление на глубине h .

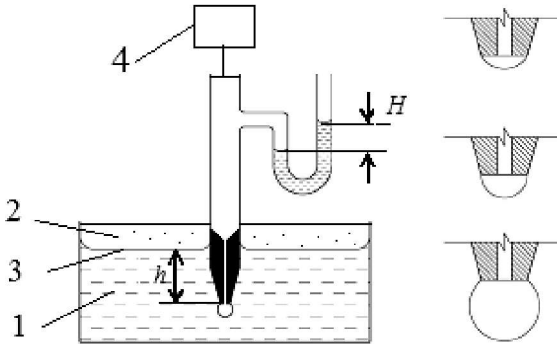


Рис. 6.2. Измерительная ячейка для реализации метода максимального давления в пузырьке:

1 – исследуемая жидкость; 2 – газовая фаза; 3 – граница раздела фаз; 4 – источник избыточного давления инертного газа

Разность ΔP_{\max} давлений можно выразить через соответствующую высоту H столба манометрической жидкости (ртуть) в дифманометре

$$\Delta P_{\max} = \rho_m gH - \rho g h. \quad (6.7)$$

В большинстве случаев второй компонент в (6.7) рассматривается как пренебрежимо малая поправка. С этим условием и использованием (6.6) и (6.7) запишем следующее уравнение

$$\frac{2\sigma}{R} = \rho_m gH, \quad (6.8)$$

откуда

$$\sigma = K \cdot H, \quad (6.9)$$

где $K = \frac{\rho_m g R}{2}$ – постоянная прибора, которая определяется по результатам тарировочного эксперимента с веществом, свойства которого хорошо изучены (имеются данные о его поверхностном натяжении).

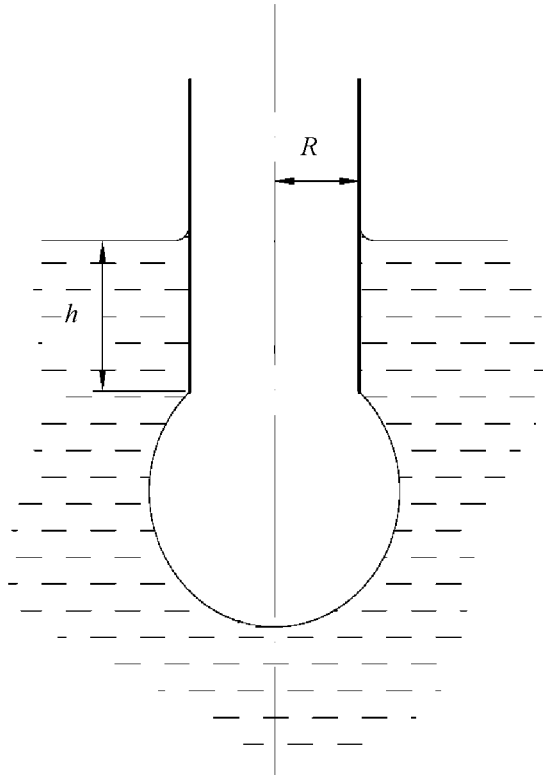


Рис. 6.3. К выводу расчетной формулы для метода максимального давления в пузыре

К достоинствам метода максимального давления в пузыре можно отнести:

- малую величину неопределенности $\delta\sigma$, которая относится к полученным данным о σ и составляет $\delta\sigma = (0,1-0,3) \%$;
- отсутствие в формуле (6.9) краевого угла смачивания (см. раздел 6.7), экспериментальное измерение которого сопряжено с большими трудностями;
- метод может быть реализован как в абсолютном, так и в относительном вариантах.

Остановимся на некоторых недостатках метода максимального давления в пузыре.

1. Существенным недостатком, присущим большинству установок, реализующих метод максимального давления в пузыре, является сложность проведения измерений σ , если газовая фаза образца представляет собой насыщенный пар исследуемой жидкости. Применение инертного газа для образования пузыря в жидкости также связано со следующей проблемой: структура поверхностного слоя нарушается за счет адсорбции. При выдувании пузыря также увеличивается вероятность загрязнения исследуемого вещества.

2. Другим важным недостатком метода является возникновение пульсации давления в измерительной ячейке при продавливании газа через капилляр, что приводит к резкому нарушению термодинамического равновесия системы, особенно при исследованиях вблизи критической точки.

3. Сложно измерить малую величину ΔP_{\max} при больших давлениях, создаваемых в измерительной ячейке;

4. Метод является полустатическим, поэтому он не позволяет измерить σ в состоянии равновесия жидкости ее насыщенного пара.

6.4. Метод взвешивания капель

Метод взвешивания капель является достаточно точным и, возможно, самым распространенным лабораторным методом измерения σ жидкости, которая имеет поверхность раздела: а) с воздухом; б) с другой жидкостью [1, 2]. Этот метод измерения σ включает ряд действий: 1) выводят ячейку (рис. 6.4) на заданный уровень температуры; 2) на конце трубки формируют капли; 3) собирают капли после их отрыва в контейнер до тех пор, пока можно будет достаточно точно определить вес, приходящийся на одну каплю; 4) измеряют массу капель.

Тейт [1] пришел к выводу, что вес G капли связан с радиусом R капилляра и поверхностным натяжением σ следующей зависимостью

$$\sigma = G / (K2\pi R), \quad (6.10)$$

где K – постоянный коэффициент.

Работы Перро и Лонштейна [1, 2] показали, что формула (6.10) выполняется лишь приблизительно, а коэффициент K является сложной функцией

$$K = F\left(R/a^2\right), \quad (6.11)$$

где a^2 – капиллярная постоянная (см. раздел 6.7).

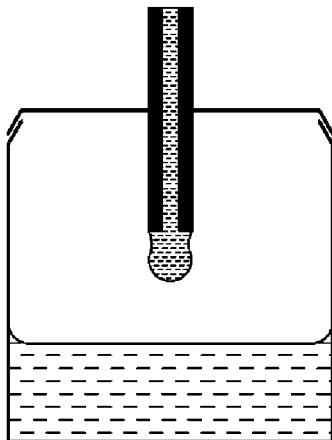


Рис. 6.4. Ячейка для реализации метода взвешивания капель

Гаркинс и Браун [1] проверили функцию (6.11) для ряда веществ и установили, что она существенно отличается от соответствующих экспериментальных данных, если аргумент отвечает условию $R/a^2 > 1,2$. Молодой и Павлов [1] использовали скоростную съёмку и получили группу фотоснимков (рис. 6.5), которые фиксируют форму капли в процессе её формирования. Эти авторы пришли к заключению:

- отсутствует линейная зависимость между весом капли и диаметром, который имеет шейка капли в момент отрыва;
- весьма часто образуются две капли или несколько капель вместо одной (рис. 6.5).

Основными недостатками метода взвешивания капли являются:

- в момент отрыва образуется не одна, а несколько капель;

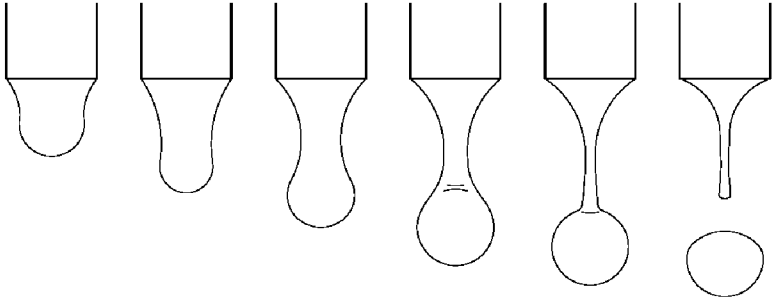


Рис. 6.5. Процесс отрыва капли от кончика капилляра

- в условиях повышенного давления насыщенных паров, которое является характерным для некоторых летучих веществ, сложно определить количество n капель с заданной точностью;
- метод содержит не строгое предположение о пропорциональной зависимости σ от веса капли.

6.5. Метод отрыва кольца

Метод отрыва кольца реализуют с помощью ячейки (рис. 6.6), в которую входят: 1) кольцо, закрепленное на подвижном подвесе; 2) устройство, которое обеспечивает, во-первых, перемещение кольца, погруженного в жидкость, вверх и, во-вторых, измерение усилия, которое приводит к отрыву кольца от жидкости. Кольцо изготавливают из проволоки в виде петли.

В соответствии с данной методикой выполняют ряд действий, в том числе: а) погружают определенным способом кольцо (рис. 6.6) в исследуемую жидкость; б) на подвесе создают усилие, которое отрывает кольцо от жидкости; в) определяют силу отрыва кольца от поверхности исследуемой жидкости [1, 2]. Предполагается, что в первом приближении сила отрыва, приложенная к кольцу, вес (G_k) кольца, поверхностное натяжение (σ) и периметр поверхности отрыва кольца (рис. 6.6) связаны зависимостью

$$G_{\text{общ}} = G_k + 4\pi R\sigma, \quad (6.13)$$

где $G_{\text{общ}}$ – измеряемая общая сила отрыва кольца; $4\pi R$ – периметр поверхности отрыва кольца от поверхности жидкости.

Для уточнения результата измерения σ , полученного по методу отрыва кольца, необходимо вносить некоторые поправки. Например, Гаркинс и Джордан [1, 2] рассмотрели поправки, обусловленные:

- отклонениями формы кольца от плоской формы;
- непараллельностью плоскости кольца и поверхности жидкости.

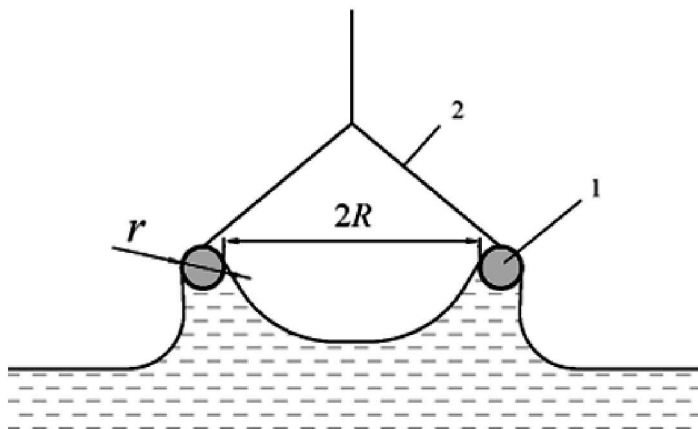


Рис. 6.6. Иллюстрация к методу отрыва кольца:

1 – кольцо; 2 – подвес

Указанный метод нашел достаточно широкое применение в лабораторной практике при изучении σ вещества в том случае, когда в поверхностном слое протекают медленные процессы, изменяющие величину σ . Этот метод сложно применять при исследовании веществ с высоким давлением насыщенных паров, которые находятся в герметичной измерительной ячейке.

К недостаткам метода отрыва кольца также можно отнести большое количество поправок, которые необходимо учитывать для получения корректных данных о поверхностном натяжении жидкостей, таких как: смачиваемость поверхности кольца жидкостью; шероховатость поверхности кольца; учет краевого угла смачивания; непараллельность кольца поверхности жидкости и т.п.

Достоинством метода являются возможность исследовать временную зависимость σ и влияние адсорбции газов на σ .

6.6. Метод висящей капли и метод лежащей капли

Под действием поверхностных сил маленькая капля (рис. 6.7), размещенная на плоской поверхности, стремится принять сферическую форму. Маленький пузырек (рис. 6.7), размещенный в жидкости, стремится принять сферическую форму. При малом размере капли de гравитационные силы слабо влияют на форму капли. Это обусловлено тем, что гравитационные силы уменьшаются пропорционально de^3 . Действие поверхностных сил уменьшается пропорционально de^2 .

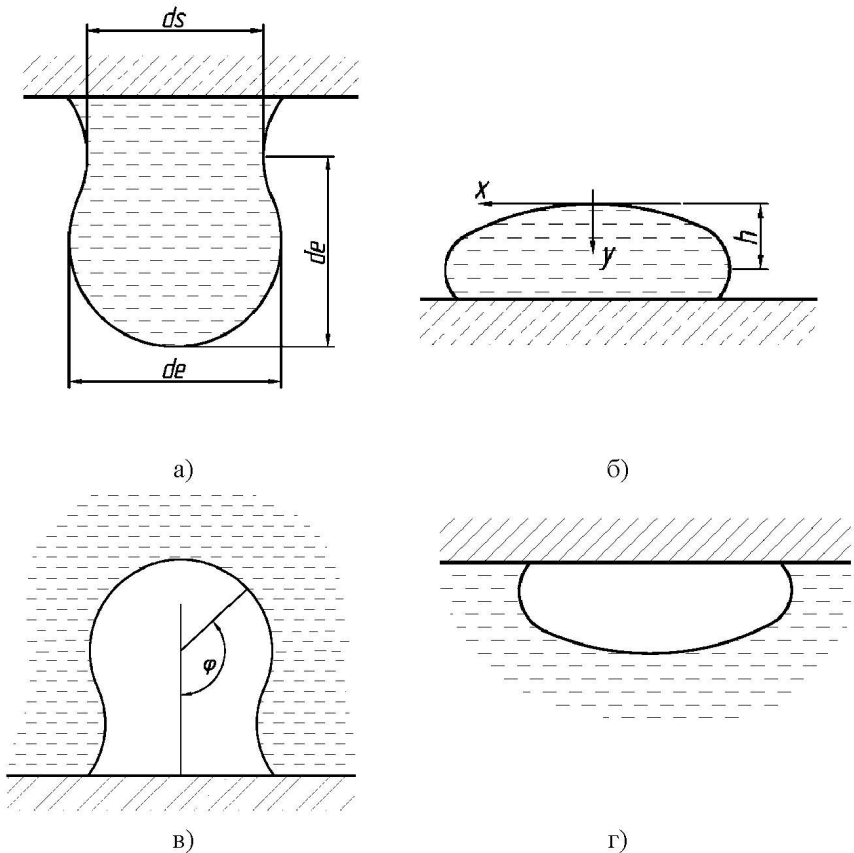


Рис. 6.7. Формы лежащих и висящих капель, а также лежащих и висящих пузырей:

а) висящая капля; б) лежащая капля; в) лежащий пузырек; г) висящий пузырек

При реализации метода *висящей капли* и *метода лежащей капли* создают капли такого размера de , при котором действие гравитационных сил и действие поверхностных сил должны быть соизмеримыми между собой [1, 2]. В этом варианте можно определить σ по форме капли. На рисунке 6.7 показаны капли и пузыри разных форм, которые используются для измерения поверхностного натяжения.

Широкое применение на практике получил метод лежащей капли. Этот метод предусматривает ряд действий, в том числе: а) формируют каплю на подложке; б) непосредственно измеряют геометрические размеры капли. Основным источником ошибок является несимметричность капли. Капля, имеющая небольшой размер de , является близкой к сфере по форме, так как вес такой капли несущественно влияет на формообразование поверхности, однако с уменьшением размера de капли ошибка значительно возрастает при измерении данного размера.

Ряд авторов используют метод «большой» капли. В данном варианте диаметр капли принудительно формируют с помощью подложки определенной формы. Метод нашел широкое применение для изучения σ жидких металлов, расплавленных шлаков и др. Следует отметить, что в этом методе наименьшая погрешность измерения поверхностного натяжения достигается лишь при больших значениях капиллярной постоянной в условиях неполного смачивания жидкостью материала подложки. Это условие существенно ограничивает возможности применения данного метода для исследования углеводов и их галоидопроизводных.

6.7. Метод капиллярного поднятия

Для измерения σ чистых веществ и растворов чаще всего используется *метод капиллярного поднятия*. При реализации данного метода используется ячейка (рис. 6.8), содержащая прозрачный капилляр, который предварительно откалиброван и погружен в исследуемую жидкость.

В этом методе [1, 2] используется явление поднятия жидкостей в капилляре 5 (рис. 6.8), который имеет радиус r . Этот эффект вызван тем фактом, что давление P_1 непосредственно под

мениском отличается от давления P_2 на той же высоте жидкости, находящейся в контакте с плоской поверхностью. В соответствии с уравнением Лапласа (6.4) перепад давления $\Delta P = P_1 - P_2$ можно представить в виде

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos\theta}{B}, \quad (6.14)$$

где θ – краевой угол между поверхностью жидкости и стенкой капилляра, B – радиус кривизны мениска в капилляре.

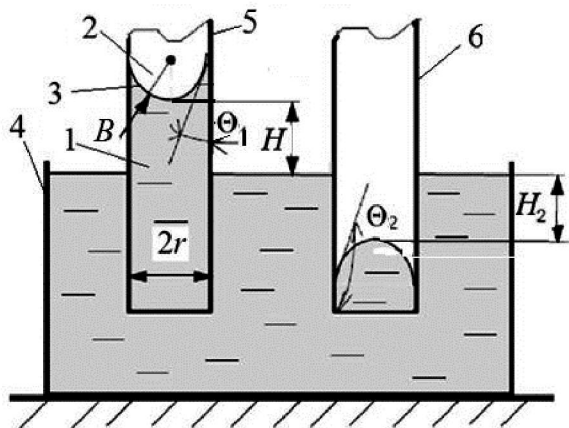


Рис. 6.8. Капиллярные эффекты в жидкости:

1 – жидкость; 2 – пар; 3 – мениск; 4 – сосуд; 5 – смачиваемый капилляр; 6 – несмачиваемый капилляр

Если объект исследования не смачивает внутреннюю стенку капилляра 6, то мениск жидкости будет расположен ниже уровня жидкости в сосуде 4.

Метод капиллярного поднятия получил широкое применение для исследований, к которым предъявляются требования высокой точности, а продолжительность измерения играет второстепенную роль. Известно много вариантов реализации капиллярного метода, различающихся как конструктивными, так и методическими особенностями [1, 2, 19, 38].

Измерительная ячейка, с помощью которой реализуется данный метод, состоит из заполненного исследуемой жидкостью сосуда 4, в который вертикально погружен прозрачный капилляр 5,

с радиусом r . Часть капилляра выступает над поверхностью жидкости (рис. 6.8). В процессе исследования поверхностного натяжения измеряется высота H поднятия жидкости в капилляре.

За счет перепада ΔP жидкость поднимается (если $\theta < 90^\circ$) в капилляре до тех пор, пока высота мениска не достигнет такого значения, при котором сравниваются давления P_1 и P_2 между собой. Уравнение для расчета коэффициента поверхностного натяжения имеет вид [1, 2]

$$\sigma \cos \theta = \frac{1}{2} g B H (\rho' - \rho''), \quad (6.15)$$

где ρ' и ρ'' – плотности жидкости и ее насыщенного пара; H – высота поднятия жидкости в капилляре.

Краевой угол смачивания принимает близкие к нулю значения для многих исследуемых веществ в широком диапазоне температур. В этом случае наблюдается полное смачивание жидкостью поверхности капилляра, а уравнение (6.15) можно представить в виде

$$\sigma = \frac{1}{2} g a^2 (\rho' - \rho''), \quad (6.16)$$

где a^2 – термодинамическое свойство, которое может быть рассчитано по уравнению

$$a^2 = B H = \frac{2\sigma}{g(\rho' - \rho'')}. \quad (6.17)$$

Термодинамическое свойство a^2 получило название *капиллярной постоянной (параметр Сагдена)* [1, 2]. Капиллярная постоянная практически линейно уменьшается с увеличением температуры и равняется нулю в критической точке. Именно поэтому это свойство широко используется в задачах, связанных с исследованием: а) процессов теплообмена при фазовых переходах [22] и б) критических температур (для чистых веществ) и псевдокритических температур (для растворов). Капиллярная постоянная является физико-химическим свойством, которое определяет форму поверхности жидкости в поле сил гравитации при заданных термодинамических условиях [1, 2].

Для пояснения зависимости (6.15) воспользуемся уравнением Лапласа [1, 2], которое связывает высоту Z поднятия жидкости в капилляре с поверхностным натяжением, разностью плотностей жидкости и пара, а также радиусами кривизны жидкости на данном уровне Z и имеет вид

$$\frac{1}{B_1} + \frac{1}{B_2} = \frac{g(\rho' - \rho'')}{\sigma} Z. \quad (6.18)$$

Строго говоря, форма мениска в капилляре не является сферической [1, 2]. Радиус B мениска не равен радиусу r капилляра. Разность между этими величинами растёт с увеличением отношения r/a^2 тем больше, чем больше диаметр капилляра и выше температура объекта исследования [1, 2].

Поскольку радиус кривизны мениска достаточно трудно измерить непосредственно, формулы (6.15) и (6.18) не могут быть использованы для практических расчетов, если отсутствует зависимость между радиусом кривизны и радиусом капилляра. Для установления этой связи можно воспользоваться основным уравнением (6.18), однако его точное решение невозможно, поэтому на практике применяются различные приближенные методы.

Так, Башфортом и Адамсом [1] был проведен расчет по уравнению (6.18) для поверхностей вращения вокруг вертикальной оси. По полученным формулам авторы составили таблицы, позволяющие определить форму мениска и точно рассчитывать капиллярную постоянную. Позже эти таблицы были дополнены другими авторами. С использованием указанных таблиц, неопределенность измеренных методом капиллярного поднятия данных поверхностного натяжения может быть доведена до (0,05...0,10) %. К другим достоинствам метода следует отнести:

- возможность проведения измерений σ без нарушения термодинамического равновесия в измерительной ячейке (что особенно важно при измерениях вблизи критической точки);
- возможность получения в результате измерений равновесных значений σ на границе с их насыщенным паром;
- возможность создания измерительных ячеек простой конструкции;
- простота как расчетной зависимости для σ , так и метода проведения эксперимента.

Существенной трудностью метода капиллярного поднятия является измерение с заданной точностью уровня H жидкости в сосуде, в котором установлен капилляр (см. рис. 6.8). Для устранения этого недостатка Сагден [1, 2]. предложил *дифференциальный метод капиллярного поднятия*. Ячейка, используемая для реализации этого метода, содержит два капилляра с различными диаметрами, погруженных в исследуемую жидкость. Данный метод предусматривает ряд действий, в том числе измеряют разность высот, на которых располагаются мениски в указанных капиллярах. В этом случае значение капиллярной постоянной вычисляют по формуле

$$a^2 = \frac{\Delta H}{\frac{1}{B_1} - \frac{1}{B_2}}, \quad (6.19)$$

где B_1 и B_2 – радиусы кривизны менисков в капиллярах; ΔH – разность высот менисков в капиллярах.

Следует также отметить, что исследованиям, которые требуют высокой точности получаемых результатов, должна предшествовать экспериментальная оценка краевого угла смачивания.

Стремление исключить те или иные недостатки, присущие определенным методам измерения σ , заставляет исследователей разрабатывать модификации существующих экспериментальных методов. Так, для исследования галоидопроизводных углеводов применялся так называемый *модифицированный дифференциальный метод* капиллярного поднятия. В этом варианте вместо двух капилляров было предложено: а) использовать несколько измерительных капилляров; б) применить следующее расчетное уравнение [20] для средневзвешенного значения капиллярной постоянной

$$\overline{a^2} = \frac{\sum_{\substack{i \neq k \\ i=1 \\ i=1}}^n a_{ik}^2 g_{ik}}{\sum_{\substack{i \neq k \\ i=1 \\ i=1}}^n g_{ik}}, \quad (6.20)$$

где g_{ik} – статистический вес отдельного измерения на каждой паре капилляров.

В качестве статистического веса g_{ik} бралась величина, которая вычисляется с помощью максимальной относительной погрешности δ_{ik} для соответствующей пары капилляров по уравнению

$$g_{ik} = \frac{1}{\delta_{ik}}. \quad (6.21)$$

Такой метод определения капиллярной постоянной позволяет существенно уменьшить влияние случайных погрешностей при измерениях небольших значений высоты поднятия жидкости в капиллярах.

К достоинствам модифицированного метода капиллярного поднятия можно отнести следующее:

- повышается точность измерения капиллярной постоянной;
- уменьшается влияние случайных погрешностей;
- не нужно проводить сложных тарировочных экспериментов.

Таким образом, обзор экспериментальных методов измерения σ показывает, что капиллярный метод является самым точным из всех существующих методов как в экспериментальном отношении, так и по корректности соблюдения положений теории капиллярности [2].

6.8. Динамические методы измерения поверхностного натяжения жидкостей

Как уже отмечалось выше, существуют два типа методов определения поверхностного натяжения жидкостей: статические и динамические. Динамическими принято называть только такие методы, в которых поверхностное натяжение измеряется при ритмичных колебаниях поверхности жидкости. Такие колебания возникают в вынужденно деформированных струях жидкости, вытекающих из трубы эллиптического сечения, а также на поверхности искусственно возмущаемой жидкости. Во всех этих случаях используется стремление жидкости уменьшить свою свободную поверхность. Мерой этого эффекта является поверхностное натяжение жидкости, которое противодействует увеличению межфазной поверхности [1, 2].

6.8.1. Метод колеблющейся струи

Метод колеблющейся струи, вытекающей из отверстия неправильной формы, позволяет измерить поверхностное натяжение вновь образованной поверхности сразу после ее образования.

Этот метод основан на образовании стоячих волн в струе жидкости, вытекающей из малого эллиптического отверстия трубы под действием постоянного перепада давления (рис. 6.9). Форма и размер стоячих волн зависят от поверхностного натяжения исследуемой жидкости и размеров эллиптического отверстия.

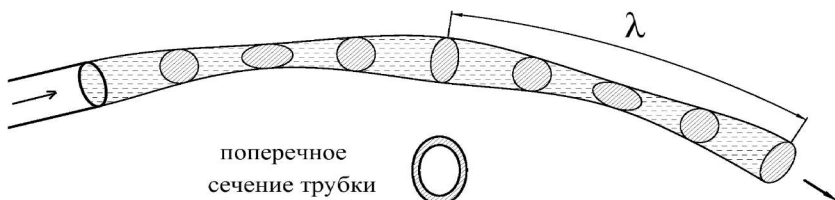


Рис. 6.9. К методу колеблющейся струи

Согласно теории Кельвина [8] σ можно рассчитать по формуле

$$\sigma = \frac{\rho V^2 (1 + 37b^2 / 24r^2)}{6r\lambda^2 (1 + 5\pi^2 r^2 / 3\lambda^2)} = f(\rho, V, \lambda, \Phi), \quad (6.22)$$

где ρ – плотность исследуемой жидкости; V – объемная скорость, λ – длина волны; r – сумма максимального и минимального радиусов; b – разность указанных радиусов; Φ – геометрический фактор.

В методе колеблющейся струи учитывается формула (6.22) и предусматривается ряд действий, в том числе измерения: длины волны λ ; объемной скорости V ; максимального радиуса r_{\max} и минимального радиуса r_{\min} струи.

Исследования, выполненные динамическими методами, показывают, что получаемые значения σ зависят от параметра, который именуется как «*время образования поверхности*».

6.8.2. Метод капиллярных волн

Длина капиллярных волн на поверхности жидкости, находящейся в глубоком сосуде, зависит от поверхностного натяжения.

Установка, с помощью которой можно реализовать *метод капиллярных волн*, состоит из измерительной ячейки, заполненной исследуемой жидкостью, и генератора гармонических воздействий, благодаря которым создаются стоячие волны на поверхности исследуемого образца.

Согласно теории Кельвина [8] σ можно рассчитать по формуле

$$\sigma = \frac{\lambda^3 p}{2\pi\tau^2} - \frac{g\lambda^2 p}{4\pi}, \quad (6.23)$$

где τ – период капиллярной волны, p – плотность жидкости, λ – длина волны.

В методе капиллярных волн учитывается уравнение (6.23) и предусматривается ряд действий, в том числе измерения: периода τ капиллярной волны, плотности p жидкости, длины волны λ .

К достоинствам указанного метода измерения поверхностного натяжения можно отнести следующие положения:

- с помощью этого метода можно изучать поверхностные релаксационные процессы в жидкости, поверхность которой колеблется под механическим воздействием;

- с использованием метода капиллярных волн можно изучать σ вещества вблизи его критической точки.

К недостаткам метода капиллярных волн можно отнести:

- сложность технической реализации этого метода при высоких давлениях и температурах;

- наличие нескольких существенных, но трудно учитываемых поправок, которые не приведены в формуле (6.23).

6.9. Методы исследования краевых углов смачивания

Важный шаг в изучении смачивания был сделан Юнгом [1, 2, 49] в 1804 г., который показал, что форма капли жидкости на твердой поверхности определяется соотношением сил притяжения между молекулами жидкости, твердого тела и га-

за. Им впервые было введено представление о краевом угле θ как о количественной характеристике, которая широко применяется для описания смачивания жидкостью поверхности твердых тел.

Краевые углы смачивания бывают *равновесными* и *неравновесными*. Равновесный краевой угол θ зависит только от термодинамических свойств системы, т.е. от коэффициентов поверхностного натяжения ($\sigma_{тг}$, $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$), которые относятся к соответствующим поверхностям раздела фаз

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}}, \quad (6.24)$$

где индексы отмечают соответствующие пары контактирующих фаз: «тг» – твердое тело–газ; «тж» – твердое тело–жидкость, «жг» – жидкость–газ.

Это уравнение не имеет экспериментального подтверждения. Данное обстоятельство связано прежде всего с проблемами, которые возникают при измерении σ твердой фазы вещества.

Анализ опытных данных о σ твердого тела показывает, что эти результаты зависят от многочисленных факторов: шероховатость, поликристаллическая структура материалов, наличие загрязнений, адсорбция газов и т.п.

При исследовании краевых углов смачивания необходимо учитывать следующие положения:

- а) если $\theta = 0$, то смачивание является абсолютным;
- б) при $\theta = 180^\circ$ жидкость совершенно не смачивает поверхность твердого тела,
- в) результаты эксперимента существенно связаны с явлением гистерезиса: имеется несколько устойчивых (*метастабильных*) статических краевых углов при контакте жидкости с твердым телом.

Методы измерения краевых углов смачивания подразделяются (рис. 6.10) на: а) метод пузырька; б) метод поворотной пластины; в) метод пластины; г) метод лежащей капли; д) метод стержней.

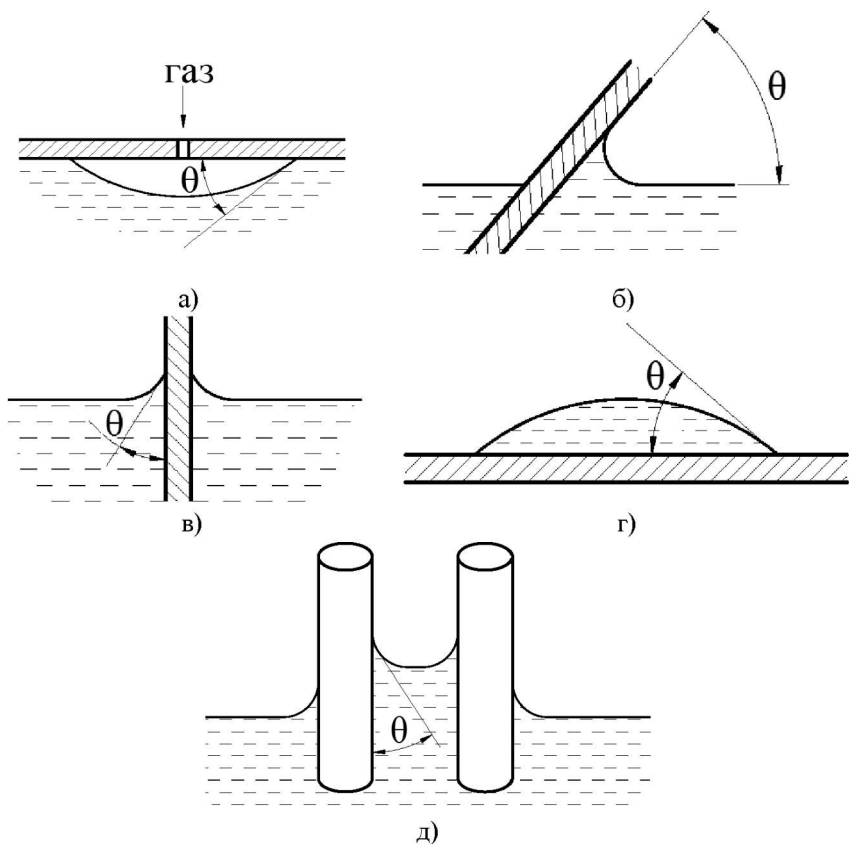


Рис. 6.10. К методам измерения краевых углов смачивания:
 а) метод пузырька; б) метод поворотной пластины; в) метод пластины;
 г) метод лежащей капли; д) метод стержней

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение поверхностного натяжения σ .
2. Приведите размерность поверхностного натяжения σ .
3. Приведите уравнение Лапласа, которое содержит поверхностное натяжение.
4. Каким образом можно связать уравнение Лапласа с известными зависимостями, с помощью которых вычисляют поверхностное натяжение σ при реализации различных методов измерения поверхностного натяжения?
5. Приведите классификацию методов измерения поверхностного натяжения.

6. Можно ли измерить равновесное поверхностное натяжение с помощью динамического или полустатического методов?
7. Опишите метод максимального давления в пузыре.
8. В чем заключаются достоинства и недостатки метода максимального давления в пузыре?
9. Опишите метод взвешивания капель. Отметьте достоинства и недостатки этого метода.
10. Опишите метод лежащей капли. Отметьте достоинства и недостатки этого метода.
11. Опишите метод висящей капли. Отметьте достоинства и недостатки этого метода.
12. Опишите капиллярный метод измерения поверхностного натяжения. Отметьте его достоинства и недостатки.
13. В чем заключаются достоинства дифференциального метода капиллярного поднятия?
14. Как определить статистический вес отдельного измерения в дифференциальном методе капиллярного поднятия?
15. Приведите формулу Юнга и дайте определение краевому углу смачивания.
16. Перечислите методы измерения краевого угла смачивания. Какие факторы влияют на погрешность экспериментальных данных об угле смачивания?
17. Опишите метод отрыва кольца и укажите его достоинства и недостатки.
18. На какие процессы влияет поверхностное натяжение?
19. Как и почему изменится температура поверхностного слоя жидкости при увеличении поверхности раздела фаз?
20. Как изменяется поверхностное натяжение при увеличении температуры?
21. Может ли поверхностное натяжение быть равным нулю?
22. Какую форму приобретет жидкость в условиях отсутствия гравитации? По каким причинам это произойдет?

7. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЯЗКОСТИ ВЕЩЕСТВ

Вязкость является одной из важнейших технических характеристик вещества, информация о которой необходима для выполнения технологических расчетов в гидро- и аэродинамике, кинетике химических реакций, в технологических и биологических процессах, в различных инженерных отраслях и так далее. Например, вязкость ряда рабочих сред (нефть, продукты ее переработки, газовый конденсат и др.) определяет характер процессов добычи сырья, условий перевозки и перекачки по трубопроводам. При проектировании компрессоров с помощью данных о вязкости компрессорных масел и рабочих тел можно обеспечить минимальные затраты энергии на преодоление трения на сопрягаемых поверхностях деталей оборудования и повысить показатели энергетической эффективности холодильных машин, систем кондиционирования и т.п.

7.1. Общие характеристики методов измерения вязкости веществ

При ламинарном движении газа или жидкости вдоль твердой поверхности формируется профиль скорости w (рис. 7.1). При движении газа или жидкости между двумя соседними слоями потока в направлении, противоположном движению, действует сила, пропорциональная градиенту скорости.

Эта сила вызвана внутренним трением или *вязкостью*. Таким образом, вязкость – это свойство вещества сопротивляться течению под действием сдвигающей силы.

На рисунке 7.1 показано вертикальное сечение жидкости в координатах $z-x$; там же можно видеть: а) распределение скорости по высоте при некотором значении x ; б) скорость $w = 0$ жидкости на границе с твердой поверхностью; в) сечение элементарного слоя жидкости, на нижней поверхности которого скорость равна $w(h)$.

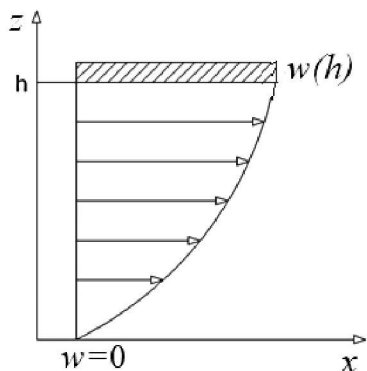


Рис. 7.1. Эюра скорости в потоке вещества

Закон внутреннего трения был сформулирован Ньютоном; этот закон выражается следующим уравнением [14, 15, 21, 52]

$$F = -\eta \frac{dw}{dn} S, \quad (7.1)$$

где S – площадь соприкосновения слоев; dw/dn – градиент скорости в направлении, перпендикулярном движению жидкости.

Коэффициент пропорциональности η в формуле (7.1) называется *динамическими коэффициентами вязкости*; этот коэффициент равен силе трения, которая приходится на единицу поверхности двух соприкасающихся элементарных слоев жидкости при градиенте скорости, равном единице. Динамический коэффициент вязкости или вязкость η отражает свойство вещества сопротивляться течению под действием сдвигающей силы и зависит только от параметров состояния, а также молекулярных характеристик вещества, т.е η является интенсивным свойством вещества.

В технических расчетах используется также кинематический коэффициент вязкости или кинематическая вязкость ν :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (7.2)$$

где ρ – плотность вещества.

Размерность динамической вязкости η в системе СИ: $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$. Размерность кинематической вязкости ν : $\text{м}^2/\text{с}$. Соотношения между размерностями η и ν в различных системах единиц приведены в табл. 7.1 и 7.2.

Таблица 7.1

**Соотношение между размерностями динамической вязкости
в различных системах единиц**

| Единицы измерения | Перевод в систему СИ (Н·с/м ²) |
|---------------------|--|
| Н·с/м ² | 1 |
| кг/(м·ч) | $2,778 \cdot 10^{-4}$ |
| г/(см·с) | 0,1 |
| кг·ч/м ² | $35,304 \cdot 10^{-3}$ |
| lb/(ft·s) | 1,488 |

Таблица 7.2

**Соотношение между размерностями кинематической вязкости
в различных системах единиц**

| Единицы измерения | Перевод в систему СИ (Н·с/м ²) |
|--------------------|--|
| м ² /с | 1 |
| Ст (стокс) | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| м ² /ч | $277,8 \cdot 10^{-6}$ |
| Ft ² /s | $92,903 \cdot 10^{-3}$ |
| Ft ² /h | $25,806 \cdot 10^{-6}$ |

Значения динамической вязкости при 25°С для некоторых веществ приведены в табл. 7.3.

Таблица 7.3

**Динамическая вязкость различных веществ при 25°С
и других температурах**

| Вещество | η , Н·с/м ² | Вещество | η , Н·с/м ² |
|------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| ацетон | $3,06 \cdot 10^{-4}$ | мазут | 2,022 |
| бензол | $6,04 \cdot 10^{-4}$ | ртуть | $1,526 \cdot 10^{-3}$ |
| кровь (при 37°С) | $(3-4) \cdot 10^{-3}$ | метилловый спирт | $5,44 \cdot 10^{-4}$ |
| касторовое масло | 0,985 | моторное масло SAE 10 | 0,065 |
| кукурузный сироп | 1,3806 | моторное масло SAE 40 | 0,319 |
| этиловый спирт | $1,074 \cdot 10^{-3}$ | нитробензол | $1,863 \cdot 10^{-3}$ |
| этиленгликоль | $1,61 \cdot 10^{-2}$ | жидкий азот (при 77 К) | $1,58 \cdot 10^{-4}$ |
| глицерин (20 °С) | 1,49 | пропанол | $1,945 \cdot 10^{-3}$ |
| серная кислота | $2,42 \cdot 10^{-2}$ | оливковое масло | 0,081 |
| вода | $8,94 \cdot 10^{-4}$ | газы | $(10-20) \cdot 10^{-6}$ |

Сформулируем общие замечания к методам измерения вязкости η веществ.

1. Существуют жидкости, для которых закон, описывающий вязкость η , имеет другой вид по сравнению с формулой (7.1). Это так называемые *неньютоновские – аномально вязкие* или *структурно вязкие* жидкости [14, 15, 21]. В таких жидкостях вязкость η зависит от режима течения даже при низких значениях критерия Рейнольдса (Re). Таким образом, в этих жидкостях вязкость η не может рассматриваться как теплофизическая функция вещества. К этому классу жидкостей относятся суспензии, эмульсии, растворы полимеров, стекла и др. Более того, некоторые вещества при высоких температурах являются *ньютоновскими*, а при низких температурах проявляют структурно вязкие свойства. В учебнике такие термодинамические системы не будут рассматриваться.

2. Уравнение Ньютона (7.1) справедливо только для ламинарного режима течения, то есть при выполнении неравенства

$$Re \leq Re_{кр}, \quad (7.3)$$

где $Re_{кр}$ – критическое значение критерия Рейнольдса (например, $Re_{кр} = 2300$ для течения в трубе).

Напомним, что *критерий Рейнольдса* (Re) можно рассматривать как величину, характеризующую отношение инерционных сил к силам внутреннего трения в потоке газа или жидкости. При $Re \geq Re_{кр}$ ламинарный режим нарушается. При *турбулентном течении* механизм сопротивления течению вещества будет существенно зависеть от появления турбулентных «вихрей».

3. Необходимо, чтобы при измерении вязкости выполнялась «*гипотеза прилипания*», в соответствии с которой скольжение жидкости отсутствует у поверхности твердого тела (точка $w = 0$ относится к твердой поверхности, рис. 7.1).

4. Измеренные значения вязкости η не должны зависеть от геометрических размеров измерительной ячейки и скорости движения вещества в вискозиметре.

Существуют различные методы измерения вязкости η . Одним из самых распространенных является метод капилляра.

7.2. Метод капилляра для измерения вязкости веществ

Метод капилляра для измерения вязкости η веществ является наиболее теоретически обоснованным. Метод является достаточно точным и может быть реализован как в абсолютном (если известны геометрические размеры капилляра), так и в относительном вариантах. При определении вязкости η методом капилляра необходимо измерить перепад давлений вещества на торцах капилляра, движущегося в ламинарном режиме через капилляр с заданными геометрическими размерами.

7.2.1. Теоретические основы метода капилляра для измерения вязкости веществ

Расчетная формула, лежащая в основе метода, выводится из уравнения Ньютона (7.1) с учетом приведенных выше допущений. Рассмотрим капилляр радиусом r_1 и длиной L (рис. 7.2), в котором движется поток вещества. Переменное расстояние точки внутри потока от оси капилляра обозначим r . Давления на концах капилляра равны P_1 и P_2 . Выделим в данном потоке цилиндрический элемент толщиной dr (рис. 7.3).

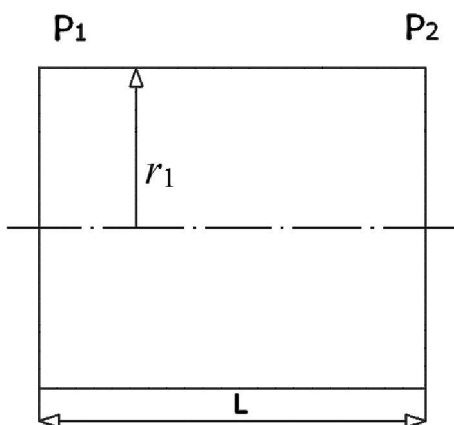


Рис. 7.2. Фрагмент капилляра для измерения вязкости η

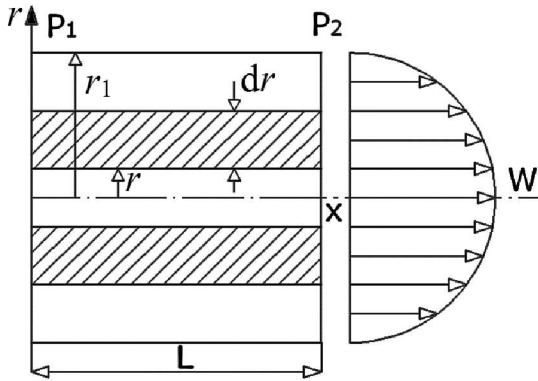


Рис. 7.3. К выводу уравнения Гагена-Пуазейля

На вещество, находящееся внутри этого цилиндрического кольца, действует сила давления

$$F_p = (P_1 - P_2) \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr . \quad (7.4)$$

Поскольку в жидкости по радиусу капилляра устанавливается определенное распределение скоростей, то на границах выделенного элемента объёма протекающего через капилляр вещества появляются силы трения

$$\begin{cases} F_{\text{нар}} = +\eta S_{\text{нар}} \frac{dw}{dr} \Big|_{r+dr} ; \\ F_{\text{вн}} = -\eta S_{\text{вн}} \frac{dw}{dr} \Big|_r , \end{cases} \quad (7.5)$$

где индексы «нар» и «вн» относятся к внешней и внутренней поверхностям выделенного элемента объёма, протекающего через капилляр вещества, соответственно.

Знаки указывают, что $F_{\text{вн}}$ ускоряет движение, а $F_{\text{нар}}$ – напротив, замедляет движение выделенного элементарного слоя вещества.

Поэтому $F_{\text{вн}} > 0$, $F_{\text{нар}} < 0$, так как dw/dr имеет отрицательное значение.

Учитывая, что при стационарном течении силы F_p , $F_{\text{вн}}$ и $F_{\text{нар}}$ находятся в равновесии, можно записать условие равновесия этих сил

$$F_p + F_{\text{вн}} + F_{\text{нар}} = 0 . \quad (7.6)$$

Член $(dw/dr)_{r+dr}$ разложим в ряд Тейлора, причем сохраним только два первых члена разложения

$$\left. \frac{dw}{dr} \right|_{r+dr} = \left. \frac{dw}{dr} \right|_r + \frac{d^2w}{dr^2} \cdot dr. \quad (7.6a)$$

С учетом последнего выражения условие равновесия (7.6) можно записать в виде

$$(P_1 - P_2)2\pi r dr + \eta 2\pi(r + dr)L \left[\left. \frac{dw}{dr} \right|_r + \frac{d^2w}{dr^2} dr \right] - \eta 2\pi r L \left. \frac{dw}{dr} \right|_r = 0. \quad (7.7)$$

Раскроем скобки в выражении (7.7)

$$\begin{aligned} & (P_1 - P_2)2\pi r dr + \eta 2\pi r L \left. \frac{dw}{dr} \right|_r + \eta 2\pi r L \frac{d^2w}{dr^2} dr + \\ & + \eta 2\pi L \left. \frac{dw}{dr} \right|_r dr + \eta 2\pi L \frac{d^2w}{dr^2} dr^2 - \eta 2\pi r L \left. \frac{dw}{dr} \right|_r = 0 \end{aligned} \quad (7.7a)$$

и разделим каждый член этого выражения на $(2\pi r L \eta dr)$; в итоге получим

$$\frac{P_1 - P_2}{L\eta} + \frac{d^2w}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dw}{dr} + \eta 2\pi L \frac{d^2w}{dr^2} dr^2 - \eta 2\pi r L \frac{dw}{dr} = 0. \quad (7.7b)$$

Преобразовав уравнение (7.7b), получим

$$\frac{1}{r} \left(\frac{dw}{dr} + r \frac{d^2w}{dr^2} \right) = -\frac{P_1 - P_2}{L\eta}. \quad (7.8)$$

Правую часть уравнения (7.8) можно рассматривать как постоянную величину. После элементарных преобразований и интегрирования уравнения (7.8) получим уравнения для расчета профиля скорости по радиусу капилляра:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dw}{dr} \right) = -\frac{P_1 - P_2}{L\eta}; \\ & r \frac{dw}{dr} = -\int r \left(\frac{P_1 - P_2}{L\eta} \right) dr = -\frac{(P_1 - P_2)}{L\eta} \frac{r^2}{2} + C_1; \\ & \frac{dw}{dr} = -\frac{(P_1 - P_2)}{L\eta} \frac{r}{2} + \frac{C_1}{r}; \\ & w = -\frac{(P_1 - P_2)}{L\eta} \frac{r^2}{4} + C_1 \ln r + C_2. \end{aligned} \quad (7.9)$$

При $r = 0$ скорость w является максимальной и конечной: $w = w_{\text{макс}}$ и $C_1 = 0$ (иначе выполняется равенство $w = -\infty$, которое не имеет физического смысла).

Принимая условие, что при $r = r_1$ $w = w_0 = 0$ (то есть слой, соприкасающийся со стенкой, «прилипает» к ней), получаем значение второй константы интегрирования

$$C_2 = \frac{(P_1 - P_2) r_1^2}{4 L \eta}. \quad (7.9a)$$

В этом случае профиль скорости вещества в капилляре может быть рассчитан по формуле

$$w = \frac{(P_1 - P_2)}{4 \eta L} (r_1^2 - r^2). \quad (7.10)$$

Объем V газа, протекающего за 1 сек. через капилляр, можно получить, если проинтегрировать уравнение (7.10) по всей площади сечения капилляра, т.е. интегрировать по r от 0 до r_1 . В этом случае получим

$$\begin{aligned} dV &= w 2 \pi r dr = \frac{(P_1 - P_2)}{4 \eta L} (r_1^2 - r^2) 2 \pi r dr; \\ V &= \int_0^{r_1} dV = \frac{\pi (P_1 - P_2)}{2 \eta L} \left(\frac{r_1^2 r^2}{2} - \frac{r^4}{4} \right) \Bigg|_0^{r_1} = \frac{\pi (P_1 - P_2) r_1^4}{2 \eta L \cdot 4}; \\ V &= \frac{\pi r_1^4 (P_1 - P_2)}{8 \eta L}. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Формула (7.11) получила название *уравнения Гагена-Пуазейля* [14, 15, 21].

Количество газа (жидкости), протекающего через капилляр, можно получить при умножении полученного объема вещества на его плотность.

$$M = V \cdot \rho. \quad (7.12)$$

Все капиллярные вискозиметры основаны на применении уравнений (7.11) и (7.12), поэтому для определения вязкости η

веществ необходимо знать геометрические размеры капилляра, падение давления на концах капилляра и объем газа, проходящий через капилляр в единицу времени.

Однако уравнение Гагена–Пуазейля справедливо только при выполнении условий, сформулированных в разд. 7.1. Если эти условия не выполняются, нужно вводить ряд поправок в это уравнение.

7.2.2. Поправки к показаниям капиллярных вискозиметров

Как отмечалось выше, уравнение Гагена–Пуазейля выведено при определенных предположениях, отклонения от которых в реальных условиях могут быть достаточно значимыми. Кроме того, весьма далекими от «идеальных» могут быть как конструктивные характеристики капилляра, так и условия проводимых экспериментов. Из-за этих обстоятельств возникает необходимость введения определенных поправок в получаемые экспериментальные данные. Рассмотрим важнейшие из этих поправок и способы их определения.

Поправка на скольжение в пристенном слое

Предположение, что скорость вещества вблизи стенки капилляра равна нулю ($w_0 = 0$), часто бывает несправедливым [14, 15]. В случае изучения вязкости η газов, когда длина свободного пробега молекул соизмерима с радиусом капилляра, условие $w_0 = 0$ не выполняется.

По аналогии с предыдущим разделом рассмотрим движение выделенного элемента объема вещества, примыкающего к стенке (рис. 7.4).

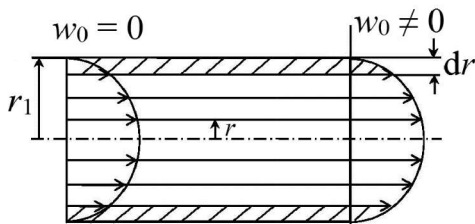


Рис. 7.4. К определению поправки на скольжение в пристенном слое

Для этого слоя вещества можно записать систему уравнений

$$\begin{cases} F_p = (P_1 - P_2)2\pi r_1 dr; \\ F_{\text{вн}} = -\eta 2\pi(r_1 - dr)L \frac{dw}{dr} \Big|_{r_1 - dr}; \\ F_{\text{нар}} = -\eta_3 2\pi r_1 L w_0. \end{cases} \quad (7.13)$$

Поскольку скорость вещества вблизи стенки не равна нулю ($w_0 \neq 0$), то в отличие от уравнений (7.4) и (7.5), используем вязкость η_3 в уравнении для $F_{\text{нар}}$ в системе исходных уравнений (7.13). В этом случае величину η_3 следует рассматривать как коэффициент внешнего трения.

Далее по аналогии с выводом, проведенным в разд. 7.2.1, запишем баланс сил, действующий на элементарный слой вблизи стенки капилляра, и проведем аналогичные преобразования уравнений:

$$\begin{aligned} F_p + F_{\text{вн}} + F_{\text{нар}} &= 0; \\ \frac{dw}{dr} \Big|_{r_1 - dr} &= \frac{dw}{dr} \Big|_{r_1} = \frac{d^2 w}{dr^2} \Big|_{r_1}; \\ (P_1 - P_2)2\pi r_1 dr + \eta 2\pi(r_1 - dr)L \left(\frac{dw}{dr} \Big|_{r_1} - \frac{d^2 w}{dr^2} \Big|_{r_1} dr \right) - \eta_3 r_1 2\pi L w_0 &= 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (P_1 - P_2)2\pi r_1 dr - \eta 2\pi r_1 L \frac{dw}{dr} \Big|_{r_1} - \eta 2\pi L \frac{dw}{dr} \Big|_{r_1} dr + \eta 2\pi L \frac{d^2 w}{dr^2} \Big|_{r_1} dr - \\ - \eta 2\pi L \frac{d^2 w}{dr^2} \Big|_{r_1} dr^2 - \eta_3 2\pi r_1 L w_0 = 0 \end{aligned}$$

Членами, содержащими dr и dr^2 , можно пренебречь, так как они пренебрежимо малы по сравнению с другими членами

$$-\eta 2\pi r_1 L \frac{dw}{dr} \Big|_{r_1} - \eta_3 2\pi r_1 L w_0 = 0 \quad (7.14)$$

Используя (7.14), запишем w_0 в виде

$$w_0 = -\frac{\eta}{\eta_3} \frac{dw}{dr}, \quad (7.15)$$

где $\frac{\eta}{\eta_3} = \xi$ – коэффициент скольжения вблизи стенки.

Используя уравнение (7.9а), можно получить выражение для w_0 в форме

$$w_0 = \frac{P_1 - P_2}{L\eta} \frac{r_1^2}{4} + C_2. \quad (7.15б)$$

Используя (7.15б) и (7.9), получаем еще одно значение константы C_2 и выражение для скорости жидкости в капилляре w

$$w = -\frac{P_1 - P_2}{4\eta L} (r_1^2 - r_2^2 + 2\xi r_1). \quad (7.16)$$

Следовательно, скорость вещества вблизи стенки капилляра w_0 равна

$$w_0 = -\frac{P_1 - P_2}{2\eta L} \xi r_1. \quad (7.17)$$

Чтобы перейти к объему вещества V , который протекает в секунду через капилляр, надо проинтегрировать уравнение (7.17) по площади сечения капилляра. В результате получим

$$V = \frac{\pi r_1^4 (P_1 - P_2)}{8\eta L} \left(1 + \frac{4\xi}{r_1} \right). \quad (7.18)$$

Молекулярно-кинетический анализ коэффициента скольжения [14, 15] показывает, что эта величина одного порядка со средней длиной свободного пробега молекулы. Поэтому скольжение становится заметным и ощутимым только тогда, когда эта величина по порядку значения сравнима с радиусом капилляра. Этот вывод справедлив при очень низких давлениях, когда длина свободного пробега молекулы обратно пропорциональна давлению P . Коэффициент скольжения также обратно пропорционален давлению. Экспериментальные результаты подтверждают этот вывод, поэтому член $\frac{4\xi}{r_1}$ иногда заменяют членом $\frac{a}{P}$, здесь a – эмпирическая константа.

Поправка на сжимаемость вещества

Если исследуемая жидкость рассматривается несжимаемой, то она не меняет своего объема под действием разности давлений на концах трубки и скорость образца оставалась бы одинаковой по длине. Если исследуются сжимаемые жидкость и газ, то скорость является функцией не только радиуса капилляра, но и его длины x , т.е. выполняется условие $w = f(r, x)$. В этом случае массовый расход M вещества, проходящего через капилляр, рассчитывается по формуле

$$M = V \cdot \bar{\rho}, \quad (7.19)$$

где $\bar{\rho}$ – плотность вещества при среднем давлении в капилляре

$$\bar{P} = \frac{(P_1 + P_2)}{2}.$$

Для сжимаемого вещества скорость движения по капилляру является величиной переменной, в то время как массовый расход остается постоянным (закон сохранения массы).

Поскольку

$$\frac{P_1 + P_2}{L} = -\frac{dP}{dx}, \quad (7.20)$$

то объем V вещества, прошедший через капилляр, можно записать в виде

$$V = -\frac{\pi r_1^4}{8\eta} \frac{dP}{dx}. \quad (7.21)$$

Представим сжимаемость вещества в виде

$$Z = \frac{PV}{MRT} \text{ и } PV = ZMRT. \quad (7.22)$$

Если умножить правую и левую части уравнения (7.21) на P и использовать уравнение (7.22), то после несложных преобразований можно выразить массовый расход M следующим образом

$$MRTZ = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{dP}{dx} P;$$

$$MRTZ \int_0^L dx = -\frac{\pi r^4}{8\eta} \int_{P_1}^{P_2} P dP; \quad MRTZL = \frac{\pi r^4}{16\eta} (P_1^2 - P_2^2);$$

$$M = \frac{\pi r^4 (P_1^2 - P_2^2)}{16\eta LRTZ}; \quad M = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2) (P_1 + P_2)}{8\eta L \cdot 2RTZ}. \quad (7.23)$$

Подстановка $\frac{\bar{P}}{RTZ} = \bar{\rho}$ в (7.23) позволяет представить массовый расход газа M в следующем виде

$$M = \frac{\pi r^4 (P_1 - P_2)}{8\eta L} \bar{\rho}. \quad (7.23б)$$

Для газов и жидкостей при измерениях вязкости η в окрестности критической точки, где сжимаемость вещества стремится к бесконечности, рассмотренная поправка может быть значительной [14, 15].

Поправка на кинетическую энергию потока

Рабочий участок капиллярного вискозиметра состоит из двух сосудов 1 и 3 и соединяющего их капилляра 2 (рис. 7.5). В эксперименте в сосуде 1 поддерживается давление P_1 , а в сосуде 3 поддерживается давление P_2 , при этом выполняется условие $\Delta P = P_1 - P_2 > 0$. Эта разность давлений идет не только на преодоление сил внутреннего трения слоев жидкости в капилляре, но и на сообщение жидкости кинетической энергии, когда она входит в капилляр [14, 15]. На выходе из капилляра жидкость имеет скорость, величина которой меньше скорости на входе в капилляр. По закону Бернулли уменьшение скорости течения жидкости должно сопровождаться некоторым повышением давления в сосуде 3, однако из-за завихрений и трения частиц друг о друга часть кинетической энергии жидкости переходит в тепловую.

Вычисление поправки на кинематическую энергию осуществляется следующим образом. За единицу времени через капилляр проходит объем V жидкости. Работа (A), затраченная на его перемещение, равна

$$A = V \cdot \Delta P. \quad (7.24)$$

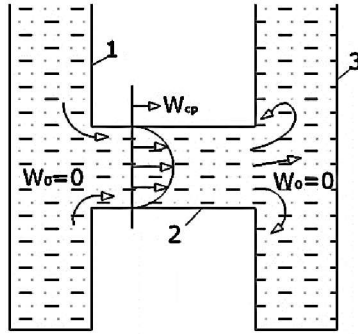


Рис. 7.5. К определению поправки на кинетическую энергию потока:
 1 – сосуд с давлением P_1 ; 2 – капилляр; 3 – сосуд с давлением P_2

Таким образом, работа A складывается из работы сил внутреннего трения и работы, необходимой для приобретения жидкостью кинетической энергии. Кинетическая энергия частиц жидкости, движущейся по капилляру, разная в зависимости от расстояния до оси капилляра. Слой жидкости в кольце радиусом r и толщиной dr имеет практически одинаковую кинетическую энергию. Масса жидкости, протекающей через кольцевое сечение радиуса r с толщиной dr , равна

$$M = 2\pi r dr w \rho \quad (7.25)$$

Кинетическая энергия для этой массы жидкости равна

$$\frac{1}{2} M w^2 = \pi \rho w^3 r dr = dE. \quad (7.26)$$

Общая затрата работы в одну секунду на приобретение жидкостью кинетической энергии равна

$$E = \int_0^{r_1} \pi \rho w^3 r dr = \left(\frac{\Delta P}{4\eta L} \right) \pi \rho \int_0^{r_1} (r_1^2 - r^2)^3 r dr = \pi \rho \left(\frac{\Delta P}{4\eta L} \right)^3 \frac{r_1^8}{8}. \quad (7.27)$$

Вводя расход жидкости V , который представлен в уравнении Пуазейля, в уравнение (7.27), получим выражение для расчета кинетической энергии E потока вещества через капилляр

$$E = \frac{\rho V^3}{\pi^2 r_1^4}. \quad (7.28)$$

Работа $\Delta P_e V$, расходуемая в секунду на преодоление сил внутреннего трения, равна разности между общей работой $\Delta P V$ и работой, которая тратится на приобретение жидкостью кинетической энергии E , т.е. можно записать

$$\Delta P_e V = \Delta P V - \frac{\rho V^3}{\pi^2 R^4}. \quad (7.29)$$

Используя (7.29), представим ΔP_e в виде

$$\Delta P_e = \Delta P - \frac{\rho V^2}{\pi^2 R^4}. \quad (7.30)$$

Окончательно из уравнения Гагена–Пуазейля и уравнения (7.30) получим уравнение для расчета вязкости η с учетом поправки на кинетическую энергию

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8VL} - \frac{\rho V}{8\pi L}. \quad (7.31)$$

В полученном выражении для вычисления вязкости η первый член является формулой Гагена–Пуазейля, а второй – поправкой на кинетическую энергию жидкости.

Выражение для поправки выведено в предположении, что кинетическая энергия жидкости при выходе ее из капилляра полностью переходит в теплоту. Это справедливо, когда концы капилляра обрезаны под прямым углом к его оси. Если концы капилляра выполнены с закруглением, часть кинетической энергии переходит в энергию давления, которую учитывают введением поправочного множителя m ко второму члену. По результатам проведенных различными экспериментаторами исследований величина m составляет (0,4...1,12) [14, 15]. Множитель 1,12 соответствует капиллярам, обрезанным под прямым углом к оси. То, что множитель больше единицы, объясняется полной потерей жидкостью кинетической энергии при выходе струи из капилляра и дополнительными потерями ее при входе жидкости в капилляр. При входе в капилляр слои жидкости имеют более равномерное, чем в средней части капилляра, распределение скоростей по сечению. Затем слои жидкости, находящиеся ближе к стенке, замедляются,

а слои, находящиеся около оси, ускоряют свое движение. Замедление слоев жидкости сопровождается невосполнимой потерей кинетической энергии.

Вторая поправка к закону Гагена–Пуазейля (поправка Куэтта) [14, 15] объясняется следующими факторами. Поскольку жидкость входит в капилляр из более широкого сосуда, то на некотором расстоянии от капилляра она течет сходящимися струями, скорости которых различны. Различие в скоростях частиц жидкости, подходящих к капилляру, обуславливает дополнительное сопротивление течению жидкости. Оно учитывается прибавлением к значению длины капилляра некоторой величины ΔL , пропорциональной радиусу, то есть $\Delta L = nR$. Таким образом, уравнение Пуазейля с учетом двух поправок имеет вид

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8V[L + nR]} - \frac{m\rho V}{8\pi(L + nR)}. \quad (7.32)$$

Несмотря на многочисленные исследования, до настоящего времени отсутствуют твердо установленные значения поправочных коэффициентов m и n . Большинство экспериментаторов принимают для обрезанных под прямым углом капилляров значения: $m = 1,12$ и $n = 1,14$. Если на концах капилляра есть закругления, то принимают значение $m = 0,6$.

Кенноном [14, 15] предложена основанная на результатах экспериментальных исследований зависимость между коэффициентом m и критерием Re

$$m = 0,037 Re^{0,5}, \quad (7.33)$$

где критерий Re вычисляется при средней скорости $w = V / S_{\text{кап}}$ ($S_{\text{кап}}$ – площадь поперечного сечения капилляра).

Физические и геометрические виды поправок к показаниям капиллярных вискозиметров

Кроме рассмотренных выше основных поправок к уравнению Гагена–Пуазейля имеются и другие не менее важные поправки, которые вводятся при обработке экспериментальных данных,

полученных с использованием капиллярных вискозиметров. Следует отметить, что эти поправки обусловлены как изменениями физических условий проведения эксперимента, так и конструктивным несовершенством капилляров.

К физическим поправкам относятся:

- поправки на действие поверхностных сил исследуемых веществ и смачивание жидкостью внутренней поверхности капилляра;
- поправка на изменение массы вещества за счет прилипания его к поверхности измерительной ячейки;
- поправки на изменение параметров эксперимента во времени;
- для ряда вискозиметров необходимо вводить поправку в виде $P = f(\tau)$ на изменение давления в процессе эксперимента.

Конструктивные поправки учитывают изменение геометрических размеров капилляра (рис. 7.6):

- изменение геометрической формы в сечении капилляра (эллиптичность);
- конусность капилляра;
- искривление капилляра.

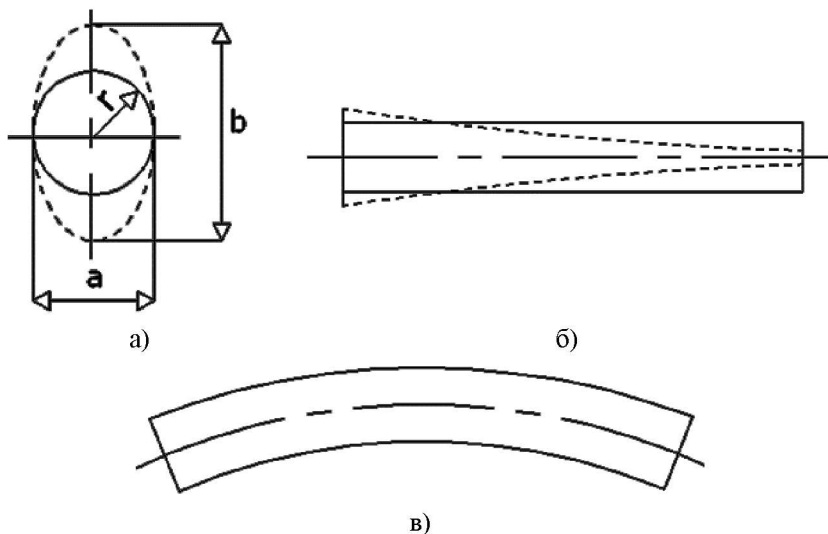


Рис. 7.67. Изменение геометрии капилляра

7.3. Типы вискозиметров

Вискозиметры можно разделить на две группы:

1) общего назначения, которые используются как в промышленности, так и в лабораториях. Эти вискозиметры предназначены, в основном, для исследования вязкости жидкости.

2) в вискозиметры исследовательских типов. Они изготавливаются в единичном экземпляре и применяются для решения научных задач и формирования баз справочных данных.

Вискозиметры могут различаться по диапазонам измерения вязкости, по возможности работы с прозрачными и непрозрачными жидкостями.

7.3.1. Вискозиметр Ренкина

Конструкцию вискозиметра Ренкина [14, 15] демонстрирует рис. 7.7. Диаметр капилляра d (или радиус r) и его длина L должны быть измерены с высокой точностью. Капилляр должен быть однородным по сечению и ровным по длине.

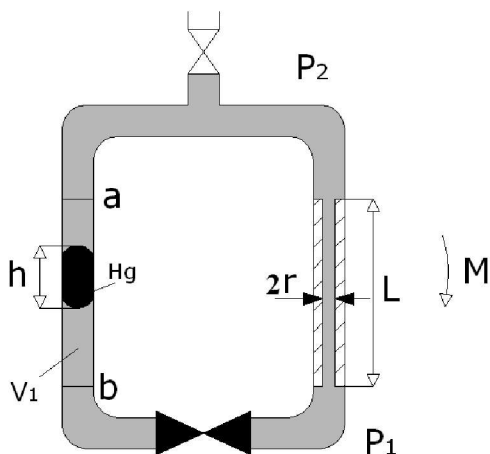


Рис. 7.7. Схема вискозиметра Ренкина

Метод исследования вязкости η на установке Ренкина включает ряд действий, в том числе:

- перед опытом открывают вентиль в нижней части вискозиметра и устанавливают прибор в горизонтальное положение так, чтобы столбик ртути занял положение над чертой a ;
- вискозиметр вакуумируют и заполняют исследуемым образцом;
- нижний вентиль закрывают, возвращают вискозиметр в вертикальное положение;
- устанавливают вискозиметр в термостат, где он приобретает определенную температуру;
- после достижения термодинамического равновесия в вискозиметре нижний вентиль открывают; через некоторое время устанавливается стационарный режим течения жидкости через капилляр, при этом скорость перемещения ртути остается неизменной;
- в процессе эксперимента измеряют интервал времени τ_{ab} , в течение которого столбик ртути перемещается от отметки a (в этот момент включают, например, секундомер) до отметки b (в этот момент выключают секундомер и фиксируют численное значение τ_{ab}).

Метод предусматривает предварительную *калибровку прибора*, которая позволяет определить:

- геометрические характеристики капилляра (d и L);
- высоту столбика ртути h , массу ртути M ;
- объем трубки V_1 между отметками a и b .

Эта информация позволяет рассчитать расход жидкости через капилляр V и перепад давлений ΔP на концах капилляра

$$V = \frac{V_1}{\tau_{ab}}; P_1 - P_2 = \rho_{Hg} gh \text{ или } P_1 - P_2 = \frac{Mg}{\pi r^2}. \quad (7.34)$$

Полученные данные подставляются в уравнение Гагена–Пуазейля, по которому рассчитывается значение динамической вязкости исследуемого образца.

Изложенный метод относится к *абсолютному методу* измерения вязкости η . С помощью вискозиметра Ренкина также можно реализовывать и *относительный метод* измерения вязкости η . Для этого необходимо определить постоянную вискозиметра по результатам тарировочного эксперимента с эталонным веще-

ством. Из уравнения Гагена–Пуазейля следует, что, поскольку перепад давления и геометрические размеры капилляра в процессе эксперимента остаются неизменными, то можно записать

$$\eta = a\tau_{ab}; \quad a = \frac{\eta_{эт}}{\tau_{ab}}, \quad (7.35)$$

где индекс «эт» указывает на принадлежность эталонному веществу.

Основной недостаток вискозиметра Ренкина обусловлен применением ртути для создания перепада давления на концах капилляра. При низких температурах ртуть кристаллизуется, а при высоких температурах нужно учитывать парциальное давление ее пара. Неопределенность полученных с использованием этого вискозиметра данных по вязкости η веществ обычно не превышает 3%.

7.3.2. Вискозиметр Оствальда

Этот тип вискозиметров принципиально отличается от вискозиметра Ренкина способом создания перепада давления [14, 15, 21]. В данном случае перепад давления создается исследуемой жидкостью, а не ртутью. Вискозиметр Оствальда имеет калиброванный объем V_1 , который находится над измерительным капилляром (рис. 7.8). При рабочем положении вискозиметра исследуемая жидкость располагается так, как это показано на рис. 7.8. В вискозиметре предусмотрена возможность сообщения с атмосферой.

Метод измерения вязкости η жидкости на вискозиметре Оствальда предусматривает выполнение ряда последовательных действий. Во-первых, заполняют вискозиметр определенным объемом исследуемого вещества. Конструкция позволяет повернуть вискозиметр вокруг горизонтальной оси, лежащей в плоскости рисунка, и расположить колена вискозиметра горизонтально. Процедуру заполнения проводят, когда вискозиметр находится в горизонтальном положении. Во-вторых, переводят вискозиметр в рабочее положение, поднимают уровень жидкости в левом колене выше метки a с помощью разрежения и обеспечивают течение жидкости в капилляре. В-третьих, поддерживают температуру жидкости в капилляре на заданном уровне в процессе истечения

жидкости. В опыте измеряют ряд параметров, в том числе интервал времени τ , за который уровень жидкости опустится от метки a до метки b (рис. 7.8) и температуру жидкости. В процессе истечения перепад ΔP изменяется в заданных пределах и зависит от уровней (a, b, c, d) (рис. 7.8), а также плотности исследуемой жидкости. Поскольку $\Delta P \neq \text{const}$, то расходы жидкости как массовый, так и объемный являются переменными, а процесс истечения является нестационарным.

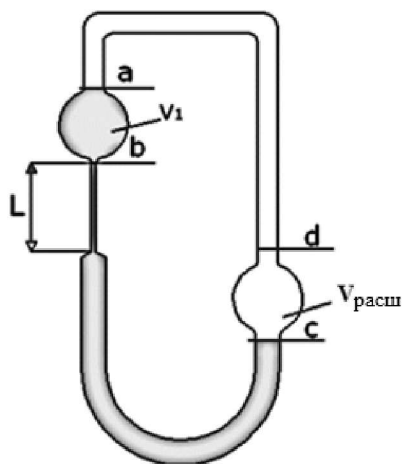


Рис. 7.8. Схема вискозиметра Оствальда

Таким образом, вискозиметр Оствальда имеет больше недостатков по сравнению с вискозиметром Ренкина, поэтому данный вискозиметр применяется, в основном, в относительном варианте. В этом случае для получения численного значения η достаточно измерить значение τ и использовать расчетное уравнение для рассмотренного метода

$$\eta = A\tau, \quad (7.36)$$

где A – постоянная прибора, которая приводится в его паспортных данных.

Проведенные исследования указывают, что воспроизводимость получаемых данных у вискозиметра Оствальда лучше, чем воспроизводимость у вискозиметра Ренкина.

7.3.3. Вискозиметр с висячим уровнем

Конструкцию вискозиметра с висячим уровнем демонстрирует рис. 7.9 [14, 15, 21]. В отличие от вискозиметра Оствальда в данной конструкции количество исследуемой жидкости, заправляемой в вискозиметр, может быть произвольным.

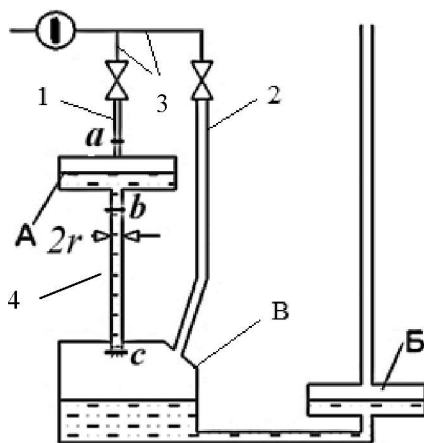


Рис. 7.9. Вискозиметр с висячим уровнем:

1 – колено; 2 – трубка; 3 – соединительная трубка; 4 – капилляр;
А – калиброванная емкость; Б, В – сосуды

Метод исследования вязкости η с применением указанного вискозиметра включает ряд действий. Так, заполняют сосуды Б и В заданным количеством исследуемой жидкости, далее создают разрежение в соединительных трубках 3 вискозиметра (рис. 7.9) с помощью, например, шприца и поднимают жидкость в колене 1 и трубке 2 выше верхней отметки *a*. На следующем этапе колено 1 и трубку 2 сообщают с атмосферой. Из трубки 2 жидкость вытекает быстро, так как её диаметр большой. В колене 2, в нижней части которого размещен измерительный капилляр, жидкость отрывается от нижнего конца капилляра, и стабильное течение жидкости в капилляре происходит при неизменном нижнем уровне *c*. Таким образом, рассмотренная конструкция вискозиметра позволяет, во-первых, стабилизировать уровень жидкости на выходе из измерительного капилляра. Во-вторых, она обеспечивает перепад давле-

ния ΔP на концах капилляра, который зависит от уровня жидкости в верхней калиброванной ёмкости А и уровня b ; последний является постоянным. Геометрические размеры сосудов А, Б и В подобраны таким образом, чтобы сделать удобными такие действия, как заполнение вискозиметра жидкостью и обеспечение стабильного течения жидкости в капилляре. В рамках метода измеряют ряд параметров, в том числе интервал времени τ , за который уровень жидкости опустится от метки a до метки b (рис. 7.9), и температуру жидкости. Вискозиметр с висячим уровнем используют также для определения кинематической вязкости жидкости относительным методом. Эти приборы, выпускаемые промышленностью, различаются по размерам (диаметрам капилляра) в зависимости от диапазона значений измеряемой кинематической вязкости.

7.3.4. Вискозиметр Тимрота

Метод, схема установки и конструкция капиллярного вискозиметра, которые связаны с кольцевыми весами, были предложены Тимротом (рис. 7.10) [14, 15].

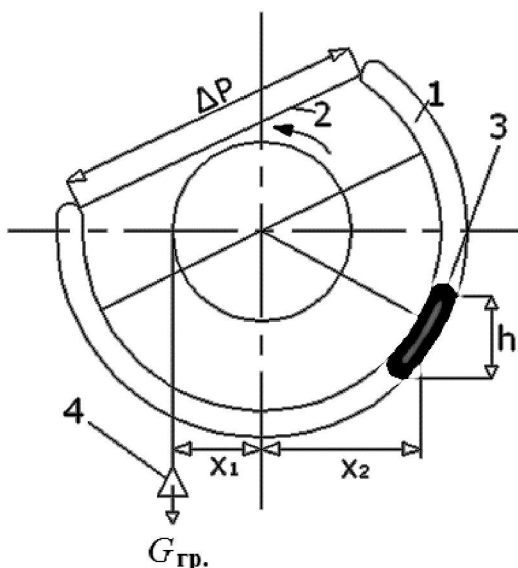


Рис. 7.10. Схема вискозиметра Тимрота:
1 – кольцевые веса; 2 – капилляр; 3 – ртуть; 4 – груз

Кольцевые весы 1 служат как для создания перепада давления ΔP на концах измерительного капилляра 2, так и измерения расхода V исследуемого вещества, протекающего через капилляр. Метод предусматривает ряд действий. Во-первых, перед опытом балансируют весы: груз 4 служит для создания постоянного вращающего момента, под действием которого происходит равномерный медленный поворот кольцевых весов.

Во-вторых, заполняют установку исследуемым веществом и создают условия с заданными давлением и температурой в веществе, протекающем через капилляр 2. В-третьих, задают начальный угол поворота кольцевых весов и, тем самым, создают перепад h уровней ртути 3, под действием которого исследуемое вещество протекает через капилляр. При повороте весов выполняется условие их равновесия

$$G_{\text{гр}}x_1 = G_{\text{Hg}}x_2; \rho_{\text{Hg}}gh = \Delta p. \quad (7.37)$$

При стационарном режиме поворота весов перепад давления на концах капилляра остается постоянным $\Delta P = \text{const}$.

В опыте измеряют ряд параметров, в том числе: а) интервал времени τ , за который весы повернутся на заданный угол α по отношению к начальному положению; б) давление и температуру исследуемого образца.

Рассматриваемый метод позволяет по первичным данным (τ , α) рассчитать расход V исследуемого вещества капилляр и величину вязкости η вещества при экспериментальных значениях давления и температуры. Достоинство данной конструкции вискозиметра (по сравнению с вискозиметром Ренкина) состоит в том, что термостатируется только измерительный капилляр с исследуемым веществом. В то время как столбик ртути всегда находится при комнатной температуре.

Неопределенность экспериментальных данных, полученных с использованием данного вискозиметра, обычно не превышает 3%.

7.3.5. Вискозиметр Голубева

Метод и конструкция капиллярного вискозиметра для исследования вязкости в широких диапазонах параметров состояния были предложены Голубевым (рис. 7.11) [14, 15].

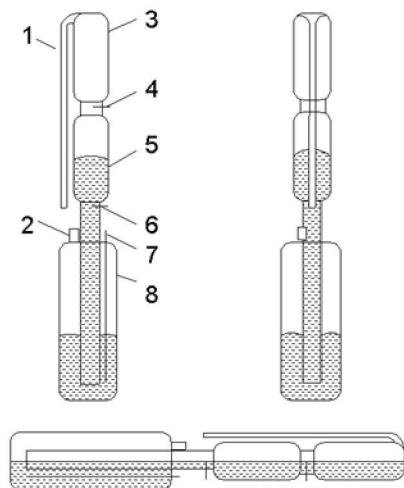


Рис.7.11. Вискозиметр Голубева:

1 – измерительный капилляр 2 – заправочная трубка, 3, 5, 8 – верхний, средний и нижний стеклянные баллончики; 4, 6, и 7 – электрические контакты

Вискозиметр состоит из двух основных частей: калиброванного капилляра 1 и стеклянного ртутного насоса-расходомера для создания перепада давления на концах капилляра и измерения расхода исследуемого вещества. Особенностью конструкции вискозиметра является возврат ртути в исходное положение после каждого эксперимента.

Ртутный насос-расходомер состоит из трех небольших стеклянных баллончиков 3, 5 и 8, соединенных между собой стеклянной трубкой. Уровень ртути в насосе-расходомере фиксируется платиновыми контактами 4, 6 и 7. Заправка ртути в нижний баллончик осуществляется через трубку 2. Для создания перепада давления на концах капилляра вискозиметр устанавливается в горизонтальное положение, а при повороте вискозиметра в вертикальное положение уровень ртути в верхнем баллончике устанавливается выше верхнего контакта 4. При понижении уровня ртути ниже верхнего контакта 4 электрическая цепь между верхним 4 и нижним 7 контактами замыкается, и включается отсчет времени опыта, а при понижении уровня ртути ниже среднего контакта 6

электрическая цепь между средним 6 и нижним 7 контактами замыкается, и отсчёт времени опыта выключается. Таким образом, в опыте определяется время прохождения известного объёма исследуемого вещества (этот объём равен объёму предварительно откалиброванного среднего баллончика между верхним и средним контактами) через капилляр.

Неопределенность экспериментальных данных, полученных с использованием такого вискозиметра, не превышает 2%. Однако применение ртути для создания перепада давлений на концах капилляра ограничивает диапазон его использования. В настоящее время разработаны конструкции установок, в которых этот недостаток исключен (вискозиметр Голубева с вынесенным в зону термостатирования капилляром).

7.3.6. Реактивный метод

Реактивный метод исследования вязкости η паров металлов был разработан Тимротом с сотрудниками. Схема установки представлена на рис. 7.12. Исследуемое вещество помещают в испаритель 1. Пары, поднимаясь по трубке, проходят по двум спиральным капиллярам 2, создавая на выходе из капилляров вращающий момент за счет реактивной силы струй. Под действием момента сил вся измерительная ячейка, подвешенная на упругой нити 3, поворачивается на некоторый угол. В данном методе предусмотрен ряд измерений.

Во-первых, с помощью 4, 5 и 6 измеряют угол поворота α . Полученное значение α позволяет рассчитать расход пара V через капилляр. Во-вторых, измеряют перепад давлений ΔP между давлением пара в испарителе и давлением внешней среды, при этом используется жидкостный U -образный манометр, закреплённый на корпусе ячейки. Перепад ΔP можно менять, регулируя давление $P_{\text{внеш}}$ внешней среды. В этом методе используются численные значения, включая V , ΔP и $P_{\text{внеш}}$, и расчетное уравнение для вязкости η , основанное на законе Дарси. В экспериментах была определена вязкость η паров магния в интервале температур 1200–1400 К и давлений от 5 до 47 КПа с погрешностью 2%.

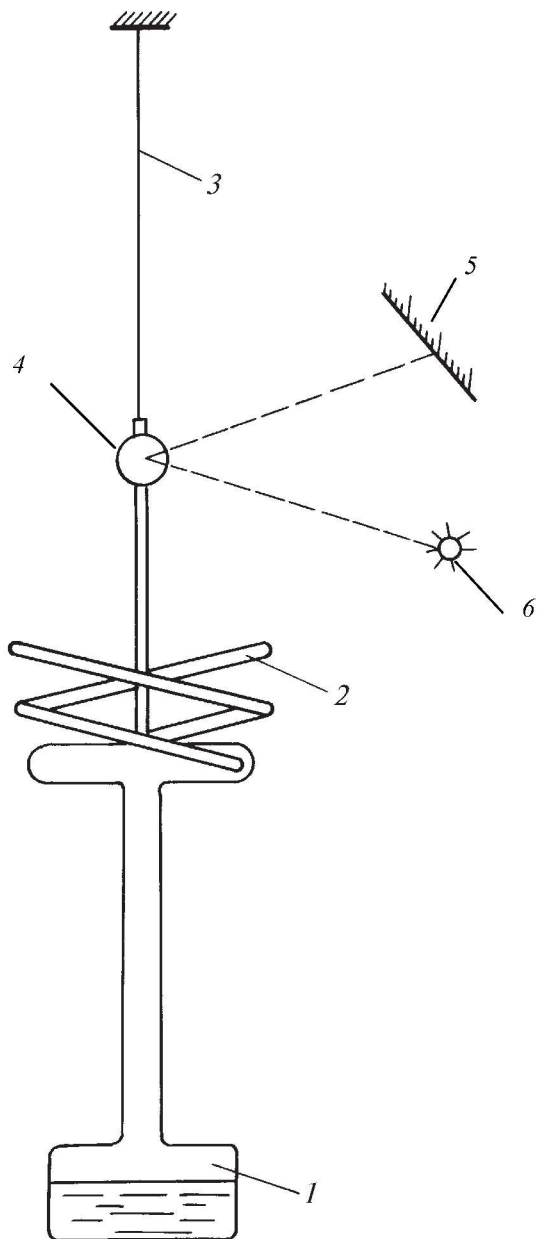


Рис. 7.12. Реактивный метод исследования вязкости η паров металлов:

1 – испаритель; 2 – спиральные капилляры; 3 – упругая нить; 4 – зеркальце; 5 – шкала; 6 – источник света

7.3.7. Метод истечения через пористую среду

Оригинальный способ исследования вязкости аргона при температурах до 2000 К был предложен Люстерником и Лавушевым в 1976 г. В качестве «капилляра» ими использовалось пористое тело (стеклокерамика), через которое прокачивался газ (рис. 7.13).

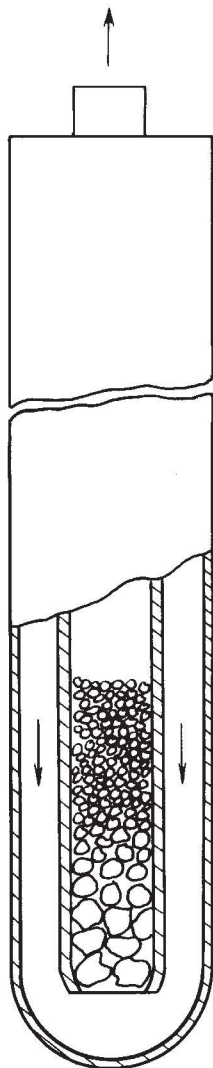


Рис. 7.13. Метод исследования вязкости аргона

Рабочий участок представляет собой два коаксиальных цилиндра. Внутренний цилиндр является пористой перегородкой, изготовленной из спеченного алундового порошка с размерами фракций от 100 до 400 мкм. Метод основан на законе Дарси и позволяет определить динамическую вязкость путем измерений объемного расхода V и перепада ΔP между давлением на входе и давлением на выходе из ячейки по формуле

$$\mu = \frac{\varphi S}{V L} \Delta p, \quad (7.38)$$

где φ – коэффициент пропорциональности, зависящий от структуры пористого тел, S – сечение пористого тела; L – длина пористого тела.

Значение φ находят путем проведения тарировочных опытов.

7.3.8. Метод падающего груза

Теоретической основой этого метода является классическая задача гидродинамики о движении шара в бесконечной жидкой среде (рис. 7.14) [14, 15, 21].

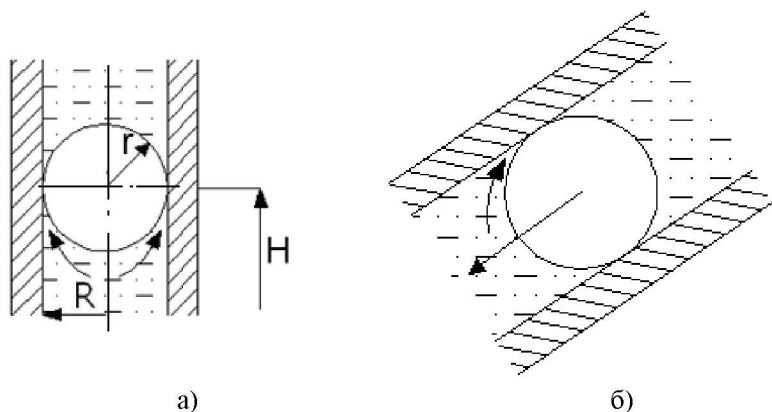


Рис. 7.14. Движение шара в бесконечной жидкой среде:
а) шар падает; б) шар катится

Впервые математически обосновал законы этого движения Стокс. Он установил, что при медленном равномерном падении тела в жидкой среде сила сопротивления

$$F = G\pi r\eta w \quad (7.39)$$

уравновешивается кажущимся весом шарика в жидкой среде

$$G = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}}) g, \quad (7.40)$$

где w – скорость движения шарика; r – радиус шарика; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; $\rho_{\text{ш}}$ – плотность материала шарика; g – ускорение силы тяжести.

Приравнявая выражения (7.39) и (7.40) и решая их относительно вязкости, получим

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}}) g}{w}. \quad (7.41)$$

В качестве недостатка рассматриваемого метода можно отметить необходимость иметь информацию о плотности исследуемой жидкости.

Метод падающего груза может быть использован как для абсолютных, так и относительных измерений. При абсолютном методе измерений в расчетную формулу необходимо ввести поправочный член, учитывающий влияние стенок и конечность отрезка, на котором падает шарик.

В практике измерений вязкости жидкостей и газов применяют вискозиметры, в которых между цилиндрической трубкой и падающим грузом устанавливается цилиндрический зазор, через который происходит истечение исследуемой жидкости или газа. Точного решения для такой системы нет. Однако приближенное решение, выполненное Ловачеком для падающего цилиндра, позволило получить следующую формулу

$$\eta = \frac{(R-r)^3}{3rh} g (\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}}) \tau, \quad (7.42)$$

где τ – время падения груза; R и r – радиусы падающего цилиндра и трубки, в которой он движется, соответственно; h – высота цилиндра.

Точное изготовление вискозиметра и измерение его геометрических размеров затруднительно, что особенно влияет на точность определения вязкости. К тому же, входящая в расчетную

формулу в третьей степени, разность радиусов трубки и цилиндра приводит к увеличению погрешности в три раза. Поэтому метод падающего тела (цилиндра) в большинстве случаев используется как относительный. При этом постоянная прибора K определяется в калибровочных опытах с эталонной жидкостью или газом. Неопределенность измерений вязкости этим методом обычно составляет (5–8)%.

Следует отметить, что метод падающего цилиндра при исследовании газов будет достаточно надежным лишь при малых скоростях падения груза, так как только в этом случае потери на механическое трение центрирующих выступов падающего цилиндра о стенки трубки будут относительно невелики.

7.3.9. Метод катящегося шарика

Метод катящегося шарика не имеет строгого теоретического обоснования и поэтому используется только как относительный. В данном методе по наклонной цилиндрической трубке, заполненной исследуемой жидкостью, под действием сил тяжести скатывается шарик, который незначительно меньше диаметра трубки (рис. 7.14). В результате через образованный между шариком и трубкой серпообразный зазор происходит истечение исследуемого вещества. Определение вязкости сводится к определению времени, в течение которого шарик проходит строго фиксированное расстояние. Расчетная формула для определения вязкости данным методом имеет вид

$$\eta = k(\rho_{\text{ш}} - \rho_{\text{ж}})\tau. \quad (7.43)$$

где k – постоянная прибора, которая определяется калибровкой прибора с использованием жидкости, для которой имеются точные данные по вязкости.

Установки, реализующие этот метод, отличаются простой конструкции, а также возможностями автоматизации эксперимента. Неопределенность получаемых этим методом данных по вязкости обычно составляет (5–8)%. Данный метод не рекомендуется использовать для измерения вязкости газов.

7.3.10. Ротационные методы измерения вязкости

Ротационные методы основаны на вращении тела в исследуемой жидкости [14, 15, 21]. Эти методы относятся к классу стационарных, если тело правильной формы вращается с постоянной скоростью. Если взять симметричное относительно оси тело (цилиндр), поместить его в исследуемую жидкость и начать его вращать, то жидкость (спустя некоторое время) вслед за ним начнет вращаться. Из графика, показанного на рис. 7.15, можно определить градиент скоростей в жидкости, а, следовательно, и вязкость.

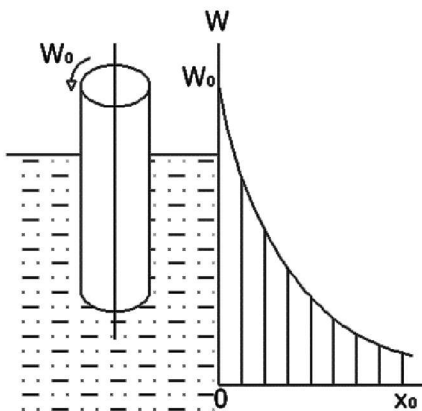


Рис. 7.15. К ротационному методу измерения вязкости

С учетом закона Ньютона для вязкости можно записать

$$F_{\eta} = \eta F \frac{dw}{dx}. \quad (7.44)$$

Вискозиметры, реализующие указанный метод, применяются в промышленности для определения вязкости нефтепродуктов. Неопределенность данных о вязкости жидкостей, получаемых с использованием этого метода, велика и достигает (10–15)%. Основным источником возникающих погрешностей при измерении вязкости жидкостей является неопределенность граничных условий.

7.3.11. Метод вращения цилиндров

В установках, реализующих этот метод, имеются два коаксиальных цилиндра, вставленных один в другой [14, 15, 21]. Внутренний цилиндр подвешен на упругой проволоке, а наружный цилиндр – свободно вращается с постоянной скоростью. Оба цилиндра погружены в исследуемую жидкость (рис.7.16).

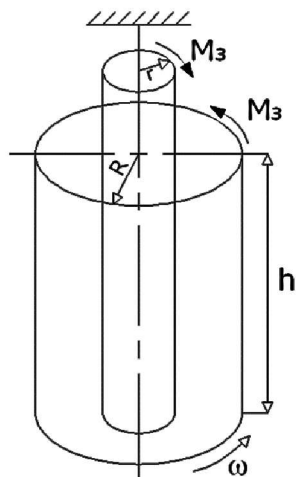


Рис. 7.16. Метод вращения цилиндров

При вращении наружного цилиндра с постоянной угловой скоростью жидкость приходит во вращательное движение и передает внутреннему цилиндру, вращающий момент M_z . Для сохранения внутреннего цилиндра в состоянии покоя к нему необходимо приложить равный, но противоположный по знаку момент, создаваемый упругой силой проволоки или кварцевой нитью.

Теоретическое рассмотрение указанного метода позволяет получить формулу для расчета коэффициента динамической вязкости [14, 15, 55]

$$\eta = \frac{k\alpha \frac{R^2 - r^2}{R^2 r^2}}{4\pi h \omega}, \quad (7.45)$$

где R и r – соответственно радиусы наружного и внутреннего цилиндров; h – длина цилиндра; ω – угловая скорость вращения наружного цилиндра; k – модуль упругости проволоки; α – угол закручивания для внутреннего цилиндра.

При измерении вязкости абсолютным методом необходимо знать геометрические размеры вискозиметра: R , r и h .

Большим достоинством метода вращения цилиндров является отсутствие в расчетной формуле плотности исследуемой жидкости. Однако при реализации метода вращения цилиндров следует учитывать ряд шумовых эффектов, которые влияют на погрешность измерения вязкости, таких как:

- наличие эксцентриситета между внутренним и наружным цилиндрами;
- тепловой эффект от трения слоев жидкости в зазоре между цилиндрами;
- изменение упругих свойств нити – подвеса внутреннего цилиндра.

7.3.12. Нестационарные методы исследования вязкости жидкостей и газов

Нестационарные методы исследования вязкости η основаны на колебательном движении различных тел в жидкости и газах [14, 15,21]. Демпфирующее действие жидкости на колебания тела будет зависеть от ее вязкости η . При этом возможны два варианта измерений вязкости η :

- вариант с затухающими колебаниями тела в исследуемой среде;
- вариант с незатухающими колебаниями тела в исследуемой среде.

Второй принцип классификации рассматриваемых методов измерения вязкости η – это использование конструкций измерительных ячеек, в которых объект исследования может находиться как внутри колеблющегося тела, так и вне его.

Третий принцип классификации связан с геометрией измерительной ячейки: метод колеблющегося диска, метод колеблющейся нити и метод колеблющейся пластины.

Рассмотрим *метод колеблющегося диска* (рис. 7.17).

Если диск погрузить в газ или жидкость и заставить его совершать свободные крутильные колебания, то последние будут затухающими. Причиной затухания колебаний является вязкость η среды, окружающей диск. В этом процессе амплитуда колебаний диска монотонно уменьшается.

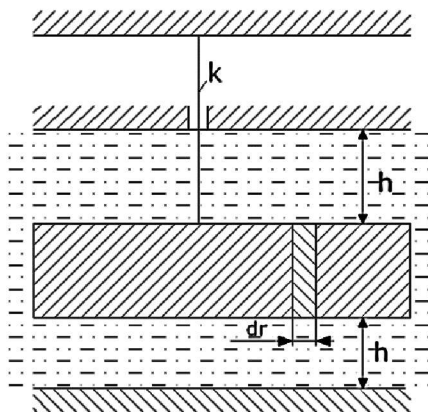


Рис. 7.17. Метод колеблющегося диска

Натуральный логарифм отношения величин двух последовательных амплитуд называется *логарифмическим декрементом затухания*. Обозначим эту величину как λ и запишем

$$\lambda = \ln \frac{A_i}{A_{i+1}}, \quad (7.46)$$

где A_i и A_{i+1} – амплитуды последовательных колебаний диска.

Величина логарифмического декремента пропорциональна динамической вязкости вещества. Одним из первых исследователей, который использовал *метод колеблющегося диска* для измерения вязкости, был Кулон [9], [10]. В экспериментах, реализующих данный метод, определяется период колебания диска и логарифмический декремент затухания.

Хотя теория этого метода для конкретной геометрии измерительной ячейки достаточно сложна и далека от своего совершенства, все же простота конструкции вискозиметра обусловила его широкое применение на практике.

Формула для вычисления вязкости с помощью метода колеблющегося диска была впервые предложена Максвеллом

$$\eta = \frac{\lambda - k}{C\tau}, \quad (7.47)$$

где τ – период колебаний диска; C – коэффициент, зависящий от размеров измерительной ячейки, определяется по результатам опытов с веществом, вязкость которого хорошо известна; k – часть логарифмического декремента, обусловленная трением частей вискозиметра и определяемая в опытах, когда измерительная ячейка вакуумирована.

Преимуществом метода колеблющегося диска является возможность проведения измерений при постоянном давлении, т.е. при отсутствии перепадов давления в исследуемом веществе, что очень важно при изучении вязкости разреженных газов, вблизи линии насыщения и критической точки (в этой точке сжимаемость вещества приближается к бесконечности).

К трудностям практической реализации метода колеблющегося диска следует отнести необходимость очень точного измерения амплитуды колебаний диска. При высоких давлениях в измерительной ячейке имеется ряд сложных узлов, таких как смотровые окна либо уплотнение электровводов. При измерении в широком интервале температур следует также учитывать изменение упругих свойств нити подвеса (провода), что требует проведения дополнительной специальной тарировки вискозиметра.

Этот метод использовался в 1969 г. на кафедре инженерной теплофизики для исследования диссоциирующей четырёхоксида азота N_2O_4 . При этом измерительная ячейка была изготовлена целиком из кварца. Несколько позже (1975–1977 гг.) метод использовался Тимротом и Варавой для исследования вязкости паров щелочных металлов (рис. 7.18).

Измерительная ячейка представляет собой двойной крутильный маятник. Внутренний маятник, состоящий из системы подвижных 3 и неподвижных 2 дисков, находится в корпусе 1. Подвижные диски закреплены на мультифилярном подвесе 4, изготовленном из нескольких вольфрамовых нитей. Корпус 1 с зеркальцем 6, в свою очередь, крепится на внешнем подвесе 5 и пред-

ставляет собой внешний маятник. В нижней части корпуса имеется испарительный бачок 7, в который через трубку 8 подается исследуемое вещество в процессе подготовки ячейки к работе. Затем трубку отсекают, а измерительную ячейку размещают в вакуумной печи для проведения исследований.

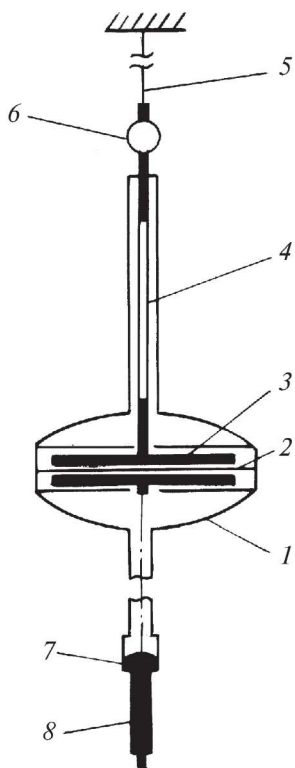


Рис. 7.18. Измерительная ячейка для исследования вязкости паров щелочных металлов:

1 – корпус; 2 – неподвижные диски; 3 – подвижные диски; 4 – мультифилярный подвес; 5 – внешний подвес; 6 – зеркальце; 7 – испарительный бачок; 8 – трубка

С помощью специального пускового устройства создают вращающий момент так, чтобы суммарный момент количества движения маятника был равен нулю. Тогда о колебаниях внутреннего маятника можно судить по колебаниям внешнего маятника как в обычном варианте метода.

Вязкость η вычисляется по формуле

$$\mu = C \frac{\lambda - \lambda_0}{T - T_0}, \quad (7.48)$$

где λ и λ_0 логарифмические декременты колебаний в исследуемой среде и в вакууме; T и T_0 – периоды колебаний маятника в среде и вакууме; C – геометрическая постоянная прибора.

Значение C определяется в специальных опытах с хорошо изученными веществами.

Более подробно с методами измерения вязкости веществ и рабочих тел, а также с соответствующими схемами экспериментальных установок и конструкциями измерительных ячеек можно ознакомиться в [14, 15, 19, 21, 38].

Контрольные вопросы

1. В чем заключаются методические особенности метода капилляра для измерения вязкости?
2. Выполните вывод уравнения Гагена–Пуазейля.
3. Выполните вывод поправки к уравнению Гагена–Пуазейля на скольжение в пристенном слое.
4. Приведите формулу Гагена–Пуазейля с учетом поправки на скольжение в пристенном слое. Когда следует учитывать поправку на скольжение в пристенном слое?
5. Выполните вывод поправки к уравнению Гагена–Пуазейля на кинетическую энергию.
6. Приведите формулу Гагена–Пуазейля с учетом поправки на кинетическую энергию. Когда следует учитывать поправку на кинетическую энергию?
7. Выполните вывод поправки к уравнению Гагена–Пуазейля на сжимаемость исследуемого вещества.
8. Когда следует учитывать поправку на сжимаемость исследуемого вещества?
9. Приведите описание вискозиметра Ренкина и укажите, какие достоинства и недостатки имеет этот прибор.
10. Приведите описание вискозиметра Тимрота и укажите, какие достоинства и недостатки имеет этот прибор.

11. Приведите описание вискозиметра Оствальда и укажите, какие достоинства и недостатки имеет этот прибор.
12. Приведите описание вискозиметра с висячим уровнем и укажите, какие достоинства и недостатки имеет этот прибор.
13. Выведите формулу для расчета вязкости методом падающего груза.
14. В чем заключается отличие абсолютного и относительного вариантов метода падающего груза?
15. Сформулируйте основные положения метода катящегося шарика. Укажите достоинства и недостатки указанного метода.
16. Сформулируйте основные положения метода вращения цилиндров. Укажите достоинства и недостатки указанного метода.
17. Какие факторы влияют на погрешность измерения вязкости методом вращения цилиндров?
18. Приведите классификацию нестационарных методов измерения вязкости.
19. Сформулируйте основные положения нестационарных методов измерения вязкости.
20. Опишите установку, с помощью которой реализуется метод колеблющегося диска.

8. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВЕЩЕСТВ

Теплопроводность – способность материальных тел проводить энергию (теплоту) от более нагретых частей тела к менее нагретым частям тела путём хаотического движения частиц тела (атомов, молекул, электронов и т. п.). Такой теплообмен может происходить в любых телах с неоднородным распределением температур, но механизм переноса теплоты будет зависеть от агрегатного состояния вещества [6, 16, 32, 52, 59]. Данные о теплопроводности веществ в различных агрегатных состояниях необходимы для расчета, анализа и оптимизации различных процессов передачи теплоты в энергетическом оборудовании.

Коэффициент теплопроводности является физическим параметром вещества и в общем случае зависит от температуры, давления, состава и рода вещества. В большинстве случаев коэффициент теплопроводности для различных материалов определяется экспериментально с помощью различных методов. Большинство из них основано на измерениях теплового потока и температур в исследуемом веществе.

8.1. Закон Фурье. Дифференциальное уравнение теплопроводности

Фундаментом феноменологической теории теплопроводности стали работы Фурье, выполненные в начале XIX в. Изучая явление теплопроводности в телах, Фурье сформулировал основной закон распространения теплоты путем теплопроводности [22]: *количество передаваемой теплоты пропорционально падению температуры, времени и площади сечения, перпендикулярной направлению распространения теплоты*. Исходя из этой формулировки, количество передаваемой теплоты Q можно записать в виде

$$Q = \lambda F \tau \frac{\Delta T}{\delta}, \quad (8.1)$$

где λ – теплопроводность; F – площадь; τ – время; ΔT – изменение температуры; δ – толщина слоя исследуемого вещества.

Относя количество передаваемой теплоты к единице площади и единице времени, закон Фурье можно записать в форме

$$\vec{q} = -\lambda \text{grad}(T), \quad (8.2)$$

где \vec{q} – вектор плотности теплового потока, направленный противоположно температурному градиенту (это объясняет знак «минус» в уравнении (8.2)).

Физический смысл коэффициента теплопроводности таков: *коэффициент теплопроводности численно равен плотности теплового потока при градиенте температуры, равном единице*. Далее по тексту раздела вместо термина «коэффициент теплопроводности» употребляется сокращенный термин «теплопроводность».

Размерность теплопроводности в системе СИ: Вт/(м·К). Соотношение между размерностью теплопроводности в различных системах единиц приведены в табл. 8.1, а в табл. 8.2 приведены примерные значения теплопроводности для различных веществ при 20°C.

Таблица 8.1

**Соотношение между размерностями теплопроводности
в различных системах единиц**

| Размерность | Вт/(м·К) | ккал/(м· час·град) | кал/(см·с· град) | Btu/(ft·h·F) | Btu/(inch· h·°F) |
|-------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Вт/(м·К) | 1 | 0,86 | $2,39 \cdot 10^{-3}$ | 0,578 | $48,15 \cdot 10^{-3}$ |
| ккал/(м·час·град) | 1,163 | 1 | $2,778 \cdot 10^{-3}$ | $672 \cdot 10^{-3}$ | $56 \cdot 10^{-3}$ |
| кал/(см·с·град) | 4,187 | 360 | 1 | 242 | 20,2 |
| Btu/(ft·h·°F) | $17,3 \cdot 10^{-3}$ | 1,488 | $4,134 \cdot 10^{-3}$ | 1 | $83,3 \cdot 10^{-3}$ |
| Btu/(inch·h·°F) | 20,8 | 17,86 | $49,6 \cdot 10^{-3}$ | 12 | 1 |

Вторым теоретическим соотношением, на котором основываются методы измерения теплопроводности, является *дифференциальное уравнение теплопроводности*. Вывод этого уравнения основан на методах математической физики и предполагает рассмотрение процесса для элементарного объема и избранного малого отрезка времени [16, 32,59,65]. Это позволяет пренебречь изменением некоторых величин, характеризующих процесс передачи энергии и существенно упростить расчеты.

Таблица 8.2

Теплопроводность различных веществ при 20°C

| Вещество | λ , Вт/(м·К) | Вещество | λ , Вт/(м·К) |
|----------|----------------------|-----------|----------------------|
| Алмаз | 2000 | Кварц | 8,0 |
| Серебро | 430 | Стекло | 1,0 |
| Медь | 385 | Вода | 0,6 |
| Золото | 320 | Кирпич | 0,5 |
| Алюминий | 220 | Пенобетон | 0,25 |
| Железо | 92 | Дерево | 0,15 |
| Платина | 70 | Хлопок | 0,05 |
| Олово | 67 | Гелий | 0,152 |
| Сталь | 47 | Воздух | 0,026 |
| Ртуть | 8,3 | Ксенон | 0,0057 |

Избранные таким образом элементарный объем dv и элементарный промежуток времени dt , в пределах которых рассматривается исследуемый процесс передачи энергии, с математической точки зрения, являются бесконечно малыми величинами. Напротив, с физической точки зрения эти величины должны оставаться еще достаточно большими, чтобы можно было рассматривать вещество как сплошную среду, а не дискретную. Полученная таким образом зависимость является общим дифференциальным уравнением процесса передачи теплоты. Интегрируя дифференциальные уравнения, можно получить аналитическую зависимость между величинами для всей области интегрирования и всего рассматриваемого промежутка времени.

Для облегчения вывода дифференциального уравнения сделаем следующие *предположения*:

- тело является однородным и изотропным;
- физические параметры являются постоянными;
- деформация рассматриваемого объема, связанная с изменением температуры, очень мала по сравнению с самим объемом;
- внутренние источники теплоты в теле, которые в общем случае могут быть заданы как $q_v = f(x, y, z, \tau)$, распределены равномерно.

В основе вывода дифференциального уравнения теплопроводности лежит закон сохранения энергии, который в этом случае может быть сформулирован следующим образом: количество теп-

лоты dQ , введенное в элементарный объем извне за время dt вследствие теплопроводности, а также от внутренних источников, равно изменению внутренней энергии или энтальпии вещества (в зависимости от рассмотрения изохорного или изобарного процесса), в элементарном объеме.

$$dQ_1 + dQ_2 = dQ, \quad (8.3)$$

где dQ_1 – количество теплоты, введенное в элементарный объем путем теплопроводности за время dt ; dQ_2 – количество теплоты, которое за время dt выделилась в элементарном объеме dv за счет внутренних источников; dQ – изменение внутренней энергии или энтальпии вещества в элементарном объеме dv , за время dt .

Для нахождения составляющих уравнения (8.3) выделим в теле элементарный параллелепипед со сторонами dx , dy , dz (рис. 8.1). Параллелепипед должен быть расположен так, чтобы его пределы (границы) были параллельными соответствующим координатным плоскостям.

Количество теплоты, подводимой к граням элементарного объема за время dt в направлении осей Ox , Oy и Oz , обозначим соответственно dQ_x , dQ_y и dQ_z . Количество теплоты, которое будет отводиться через противоположные грани в тех же направлениях, обозначим соответственно dQ_{x+dx} , dQ_{y+dy} , dQ_{z+dz} .

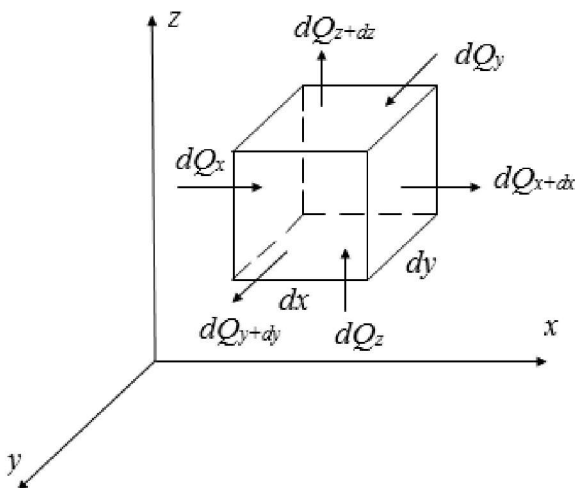


Рис. 8.1. К выводу дифференциального уравнения теплопроводности

Количество теплоты, подведенное к грани $dy \cdot dz$ в направлении оси Ox за промежуток времени $d\tau$, составляет $dQ_x = q_x \cdot dy \cdot dz \cdot d\tau$, где q_x – проекция плотности теплового потока на направление нормали к указанной грани. Количество теплоты, отведенное через противоположную грань элементарного параллелепипеда в направлении оси Ox , запишем как $dQ_{x+dx} = q_{x+dx} \cdot dy \cdot dz \cdot d\tau$.

Разность между количеством теплоты, подведенной к элементарному объему параллелепипеда, и количеством теплоты, отведенной от него за время $d\tau$ в направлении оси x , представим в виде

$$dQ_{x1} = q_x dy dz d\tau - q_{x+dx} dy dz d\tau. \quad (8.4)$$

Функция q_{x+dx} является непрерывной в рассматриваемом интервале dx и может быть разложена в ряд Тейлора

$$dQ_{x1} = -\frac{\partial q_x}{\partial x} dx dy dz d\tau. \quad (8.5)$$

Ограничимся первыми двумя членами ряда и запишем уравнение (8.4) в виде

$$dQ_{x1} = -\frac{\partial q_x}{\partial x} dx dy dz d\tau. \quad (8.6)$$

Аналогичным образом можно найти количество теплоты, подводимой к элементарному объему и в направлениях двух других координатных осей. Тогда количество теплоты, подведенной в результате теплопроводности к рассматриваемому объему, можно представить в виде

$$dQ_1 = -\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) dx dy dz d\tau. \quad (8.7)$$

Определим вторую составляющую уравнения (8.3). Обозначим количество теплоты, выделяемой внутренними источниками в единице объема среды в единицу времени (которая называется мощностью внутренних источников теплоты), через q_v , тогда

$$dQ_2 = q_v dv d\tau. \quad (8.8)$$

Третья составляющая в уравнении (8.3) определяется в зависимости от характера термодинамического процесса в системе. Для изохорного процесса вся теплота, подведенная к элементарному объему, пойдет на изменение внутренней энергии вещества, заключенного в этом объеме, то есть $dQ = dU$. Если рассматривать внутреннюю энергию единицы объема $u = u(t, p)$, тогда

$$dU = C_v \frac{\partial T}{\partial \tau} dv d\tau = c_v \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} dv d\tau, \quad (8.9)$$

где C_v – изохорная теплоемкость единицы объема; c_v – изохорная теплоемкость единицы массы; ρ – плотность вещества.

Подставляя полученные выражения (8.7), (8.8) и (8.9) в уравнение (8.3), получим дифференциальное уравнение энергии для изохорного процесса переноса теплоты

$$c_v \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = - \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) + q_v \quad (8.10)$$

или

$$c_v \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = -\operatorname{div} \vec{q} + q_v. \quad (8.11)$$

В изобарном процессе вся теплота, подведенная к объему, пойдет на изменение энтальпии вещества, заключенного в этом объеме, и уравнение (8.3) запишется таким образом

$$dQ_1 + dQ_2 = dH. \quad (8.12)$$

Если рассматривать энтальпию единицы объема как $h = h(T, P)$, то

$$dH = C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} dv d\tau = c_p \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} dt dv = \rho \frac{\partial h}{\partial \tau} dv d\tau, \quad (8.13)$$

где C_p – изобарная теплоемкость единицы объема, c_p – изобарная теплоемкость единицы массы.

Если полученные выражения (8.7), (8.8) и (8.13) подставить в уравнение (8.12), получим

$$\rho \frac{\partial h}{\partial \tau} = - \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) + q_v \quad (8.14)$$

или

$$\rho \frac{\partial h}{\partial \tau} = -\operatorname{div} \vec{q} + q_v. \quad (8.15)$$

Соотношение (8.14) является дифференциальным уравнением энергии в общем виде для изобарного процесса переноса теплоты.

Значение разности $c_p - c_v$ небольшое для жидкостей и твердых тел и можно принять $c_p = c_v = c$. Проекции вектора плотности теплового потока на координатные оси определяются выражениями

$$q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}; \quad q_y = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y}; \quad q_z = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (8.16)$$

Подставляя выражения (8.16) в уравнение (8.10) и опуская индекс при c , получаем

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{c\rho} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] + \frac{q_v}{c\rho}, \quad (8.17)$$

или

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{c\rho} \operatorname{div} \lambda \operatorname{grad}(T) + \frac{q_v}{c\rho}. \quad (8.18)$$

Уравнение (8.18) является *дифференциальным уравнением теплопроводности*. Оно устанавливает связь между временными и пространственными изменениями температуры в любой точке тела в процессе теплопроводности.

Наиболее общее дифференциальное уравнение теплопроводности в частных производных имеет ту же форму, что и (8.18), но с переменными теплофизическими свойствами λ , c и ρ , которые можно обозначить как $\lambda(x, y, z, \tau)$, $c(x, y, z, \tau)$ и $\rho(x, y, z, \tau)$. Такая запись включает как пространственно-временную, так и температурную зависимости.

Уравнение (8.18) описывает большое количество задач теплопроводности, имеющих практический интерес. Так, если принять теплофизические характеристики постоянными, что и пред-

полагалось при выводе уравнения, то уравнение (8.18) принимает вид

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{c_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \frac{q_v}{c_p}, \quad (8.19)$$

где $\frac{\lambda}{c_p} = a$ – коэффициент температуропроводности;

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2 - \text{оператор Лапласа.}$$

В цилиндрической системе координат оператор Лапласа имеет вид

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad (8.20)$$

где r – радиус-вектор; φ – полярный угол; z – аппликата.

В сферических координатах оператор Лапласа имеет вид

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \mu} \left[(1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \mu} \right] + \frac{1}{r^2 (1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (8.21)$$

где r – радиус-вектор; $\mu = \cos \theta$; θ и φ – соответственно, полярные расстояние и долгота.

В стационарном режиме $\partial T / \partial \tau = 0$ и, следовательно, $\nabla^2 T = 0$.

Дифференциальное уравнение теплопроводности описывает явление теплопроводности в общем виде. Отдельные решения могут быть получены при учете соответствующих условий однозначности.

В соответствии с приведенными выше теоретическими основами, методы экспериментального определения теплопроводности веществ делятся на *стационарные* и *нестационарные*.

Стационарные методы основаны на применении закона Фурье для стационарного теплового потока. В общем случае используются уравнения, полученные относительно одномерных температурных полей для тел простой геометрической формы

$$\lambda = \frac{Q}{(T_1 - T_2)K}, \quad (8.22)$$

где λ – теплопроводность при температуре $T = T_2 + (T_1 - T_2)/2$ и давлении P ; Q – тепловой поток, проходящий через слой исследуемого вещества, ограниченный двумя изотермическими поверхностями, которые имеют температуры T_1 и T_2 ; K – коэффициент формы для слоя исследуемого вещества в измерительной ячейке.

Коэффициент формы $K_{\text{пл}}$ для плоского слоя неограниченных размеров, коэффициент формы $K_{\text{ц}}$ для цилиндрического слоя и коэффициент формы $K_{\text{ш}}$ для шарового слоя исследуемого вещества могут быть вычислены по следующим формулам

$$K_{\text{пл}} = F/\delta; \quad K_{\text{ц}} = 2\pi l/\ln(d_2/d_1); \quad K_{\text{ш}} = 2\pi/(1/d_1 - 1/d_2), \quad (8.23)$$

где F – площадь поверхности плоского слоя исследуемого вещества, нормальная к направлению теплового потока; δ – толщина плоского слоя; l – длина цилиндрического слоя; d_1 и d_2 – соответственно, внутренний и внешний диаметры цилиндрического или сферического слоя.

В соответствии с уравнением (8.22), стационарные методы исследования теплопроводности включают ряд действий, в том числе измерение потока Q , который проходит через слой исследуемого вещества заданных размеров, и перепада температур ΔT между двумя изотермическими поверхностями измерительной ячейки.

С учетом изложенного для определения теплопроводности жидкостей и газов в широких диапазонах параметров состояния используются следующие варианты *стационарных методов*:

- метод продольного теплового потока;
- метод плоского горизонтального слоя;
- метод коаксиальных цилиндров;
- метод нагретой нити (провода);
- метод сферического слоя;
- термоэлектрический метод.

Указанные методы измерения теплопроводности могут быть *абсолютными* и *относительными*. В первом случае определение всех величин, входящих в уравнение (8.22), осуществляется непосредственными измерениями. В относительных методах коэффициент K , входящий в уравнение (8.22), рассматривается как посто-

янная измерительной ячейки, которая определяется путем проведения тарировочного эксперимента с использованием хорошо изученного эталонного вещества (например, толуола). *Относительные методы* используются сравнительно широко, когда точное непосредственное определение геометрических размеров измерительных ячеек бывает сложным и может вносить погрешность из-за возможного эксцентриситета расположения цилиндров (провода) с малым зазором по длине.

Следует заметить, что экспериментальное определение теплопроводности сопровождается рядом «шумовых» эффектов: торцевые утечки теплоты; конвекция, температурный скачок на границе твердое тело–газ и так далее. Эти эффекты искажают процесс передачи теплоты теплопроводностью и являются источниками методических погрешностей при определении теплопроводности. Влияние этих эффектов необходимо устранять в процессе конструирования установок или учитывать путем внесения расчетных поправок.

8.2. Способы определения количества теплоты, подведенной к измерительной ячейке

Во всех стационарных методах необходимо определять количество подведенной к измерительной ячейке энергии. Существуют различные способы измерения подводимой к измерительной ячейке мощности [16, 59].

8.2.1. Метод непосредственного определения мощности

В этом методе определение мощности, подводимой к измерительной ячейке, осуществляется путем измерения тока и напряжения от стабилизированного источника питания или аккумуляторных батарей

$$Q = IU, \quad (8.24)$$

где I – сила тока; U – напряжение.

Точные измерения подведенной мощности обеспечиваются применением компенсационного метода с использованием образцовых катушек сопротивления и мультиметра или потенциометра высокого класса точности (рис. 8.2).

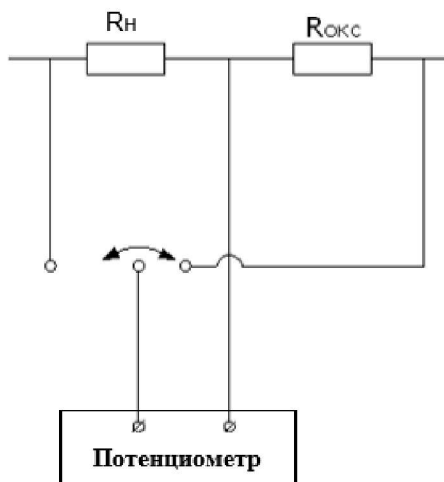


Рис. 8.2. Компенсационный метод определения подводенной мощности

При этом сила тока и количество подводенной теплоты определяются как

$$I = U_{\text{ОКС}} / R_{\text{ОКС}}; \quad Q = U_{\text{ОКС}} U_{\text{Н}} / R_{\text{ОКС}}, \quad (8.25)$$

где индекс «Н» относится к нагревателю, индекс «ОКС» – к об-разцовой катушке сопротивления.

8.2.2. Калориметрический метод определения подводенной мощности

Можно использовать различные методы калориметрирования для определения подводенной к измерительной ячейке мощности.

1. В методе горизонтального плоского слоя нижняя пластина может охлаждаться жидкостью, циркулирующей в её теплообменнике. Количество отведенной теплоты от нижней пластины можно рассчитать по формуле

$$Q = M \cdot c_p \cdot \Delta T, \quad (8.26)$$

где M – масса калориметрической жидкости; c_p – изобарная теплоемкость калориметрической жидкости.

2. Использование процессов фазового перехода для определения подведенной (отведенной) мощности при кипении или конденсации вспомогательного теплоносителя

$$Q = M \cdot r, \quad (8.27)$$

где r – теплота парообразования калориметрической жидкости.

3. Использование тепломеров для определения подведенной к измерительной ячейке мощности (рис. 8.3).

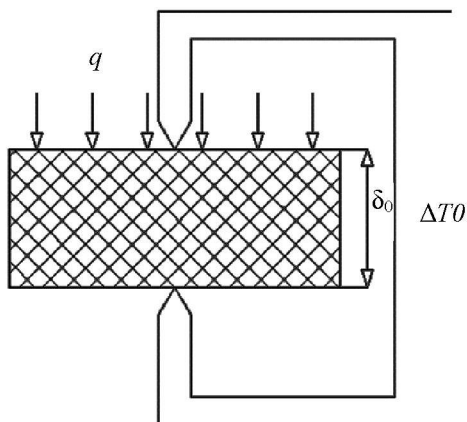


Рис. 8.3. Схема тепломера для определения мощности, подведенной к измерительной ячейке

Тепломер представляет собой пластину из вещества с известным коэффициентом теплопроводности. Плотность теплового потока, проходящей через пластину, равно

$$q = Q/F = \Delta T_0 / R_0 ; R_0 = \delta_0 / \lambda_0, \quad (8.28)$$

где индексом «0» обозначены параметры для пластины.

8.3. Стационарные методы исследования теплопроводности

Как уже указывалось в разделе 8.1, для определения теплопроводности жидкостей и газов используются следующие варианты стационарных методов: метод продольного теплового по-

тока, метод плоского горизонтального слоя, метод коаксиальных цилиндров, метод нагретой нити, метод сферического слоя и термоэлектрический метод. [16, 32, 58, 59, 61, 62].

8.3.1. Метод продольного теплового потока

Метод широко применяется для исследования теплопроводности металлов в форме стержней (рис. 8.4).

Идея метода заключается в следующем. Вдоль длинного, тонкого образца с поперечным сечением S создаётся тепловой поток Q . Между двумя сечениями стержня S_1 и S_2 , расположенными на расстоянии L друг от друга, измеряют разность температур.

Чтобы тепло распространялось вдоль оси стержня необходимо исключить потери тепла через боковую поверхность, то есть сформировать одномерный тепловой поток Q_x . В этом случае уравнение Фурье запишется следующим образом:

$$\frac{Q_x}{S} = -\text{grad}T \quad \text{или} \quad \frac{Q_x}{S} = -\lambda \frac{dT}{dx}. \quad (8.29)$$

Используя конечные разности для dT/dx запишем:

$$\frac{Q_x}{S} = \frac{\lambda(T_1 - T_2)}{l}, \quad (8.30)$$

где T_1 и T_2 – температуры, измеренные в двух сечениях стержня; l – расстояние между сечениями.

Тогда формула для расчета теплопроводности примет вид:

$$\lambda = \frac{Q_x l}{S(T_1 - T_2)} = K \frac{Q_x}{\Delta T}, \quad (8.31)$$

где $K = l/S$ – геометрическая постоянная ячейки; $\Delta T = T_1 - T_2$ – измеренная разность температур.

На рис. 8.4 показана принципиальная схема установки. Один конец стержня 2 закреплён в держателе-нагревателе 1, второй — в держателе-холодильнике 6. Держатель 1 снабжен электрическим нагревателем, мощность которого Q измеряют. В средней части стержня на расстоянии l друг от друга расположены спай термопар 5. Для исключения перетока тепла в радиальном

направлении используют охранный цилиндр 3, на котором с одной стороны смонтирован нагреватель 4, с другой — холодильник 7. Регулируя температуру оболочки с помощью нагревателя 4 и холодильника 7 добиваются распределения температуры по длине оболочки такого же, как и в стержне.

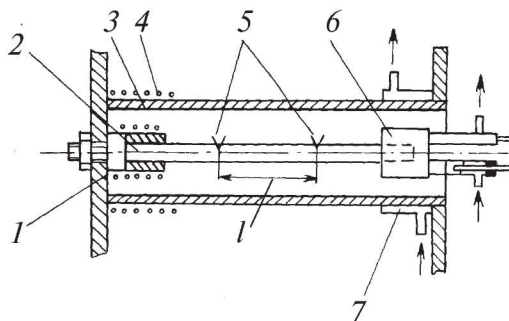


Рис. 8.4. Схема установки для определения теплопроводности по методу продольного теплового потока:

1 – держатель-нагреватель; 2 – стержень; 3 – охранный цилиндр;
4 – нагреватель; 5 – термопары; 6,7– холодильники

В этом случае поток тепла в радиальном направлении от стержня к стенке цилиндра будет отсутствовать. Однако, на практике, полностью исключить радиальный перенос тепла не удаётся. Поэтому в расчетную формулу (8.31) необходимо внести поправку $\Delta Q_{\text{ут}}$ на утечки тепла

$$\lambda = K \frac{Q - \Delta Q_{\text{ут}}}{T_1 - T_2}, \quad (8.32)$$

где Q – мощность нагревателя стержня.

В литературе есть примеры применения метода до 3300 К, в частности при исследовании теплопроводности тугоплавких материалов, таких как карбид кремния. Образцы имели диаметр от 8 до 12 мм и длину 50—70 мм. Применялся электронный нагрев конца стержня. Температура измерялась оптическим пирометром, который визировался в специально изготовленные в образце отверстия. Неопределенность результатов составила 10–15% при температурах 2500–3000 К.

8.3.2. Метод плоского горизонтального слоя

Метод плоского горизонтального слоя [16, 32, 37, 50, 58, 59, 61, 62] впервые был предложен Христиансоном в 1881 г. Этот метод включает ряд действий, в том числе:

а) заполняют исследуемым веществом (жидкостью, газ) пространство между двумя горизонтальными параллельными пластинами достаточно большой протяженности (чтобы тепловой поток между ними был одномерным);

б) обеспечивают изотермичность верхней пластины; чтобы избежать возникновения конвекции в зазоре, поддерживают температуру верхней пластины более высокой, чем температура нижней пластины (рис. 8.5);

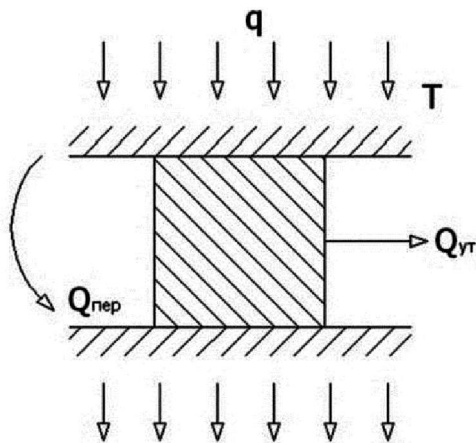


Рис. 8.5. К стационарному методу горизонтального плоского слоя:

$Q_{ут}$ – утечки теплоты; $Q_{пер}$ – «перетекание» теплоты

в) поддерживают постоянными температуры T_1 и T_2 – на внешних поверхностях стенки.

В указанных граничных условиях на основании закона Фурье можно записать

$$Q = \lambda F \tau \frac{T_1 - T_2}{\delta}, \quad (8.33)$$

где δ – расстояние между пластинами.

В этом случае выражение для определения λ представим в виде

$$\lambda = \frac{Q\delta}{F\tau(T_1 - T_2)} = \frac{q\delta}{(T_1 - T_2)}. \quad (8.34)$$

В рамках метода измеряют:

- а) величину теплового потока q ,
- б) толщину слоя исследуемого вещества δ ,
- в) температуры T_1 и T_2 .

Величину λ вычисляют по расчетному уравнению метода (8.34), при этом это значение должно быть отнесено к давлению, при котором находится вещество в измерительной ячейке, и средней температуре вещества в зазоре между пластинами ($T = T_2 + (T_1 - T_2) / 2$). Поскольку в данном методе необходимо достичь установившегося режима теплопередачи в измерительной ячейке, этот метод считается стационарным. Верхняя пластина служит источником теплоты («горячая»), нижняя пластина является «холодной». Источник теплоты обычно представляет собой электрический нагреватель, установленный на верхней пластине, а нижняя пластина охлаждается водой.

В большинстве стационарных методов применяется абсолютный метод определения величины теплового потока, который реализуется или измерением мощности электрического нагревателя, или измерением количества теплоты, которая воспринимается калориметром (нижней пластиной). Однако следует учитывать, что подведенное количество теплоты идет не только на передачу теплоты теплопроводностью, но и на ряд шумовых эффектов (возможную конвекцию $Q_{\text{конв}}$, перенос тепла излучением $Q_{\text{луч}}$ и т.п.)

$$Q_{\text{подв}} = Q_{\lambda} + Q_{\text{конв}} + Q_{\text{луч}} + \dots \quad (8.35)$$

Существуют также и такие шумовые эффекты как утечки – $Q_{\text{ут}}$ и «перетекание» теплоты $Q_{\text{пер}}$ (рис. 8.5).

Основные трудности при реализации метода горизонтально-го плоского слоя – это исключение утечек теплоты и возможности появления конвективного теплообмена. Во избежание утечек теплоты в установках предусматриваются охранные кольца с нагревателями.

Для исключения конвективного теплообмена слой исследуемого вещества должен быть тонким и располагаться строго горизонтально. Тепловой поток направляется сверху вниз. В отсутствии конвекции убеждаются путем измерения теплопроводности при различных толщинах слоя и при различных перепадах температур в слое. Отличия полученных при этом результатов не должны превышать неопределенность выполненных измерений.

Если все величины, входящие в выражение (8.34), определяются на основании прямых измерений, метод носит название «*абсолютный метод плоского горизонтального слоя*».

Если сконструировать установку, в которой при установленном режиме тепловой поток будет проходить последовательно через два плоских слоя различных веществ, он создаст в них градиенты температур, обратно пропорциональные теплопроводности

$$q = \lambda_1 (T'_1 - T'_2) / \delta_1 = \lambda_2 (T''_1 - T''_2) / \delta_2, \quad (8.36)$$

где λ_1 , λ_2 , δ_1 , δ_2 , $(T'_1 - T'_2)$ и $(T''_1 - T''_2)$ – величины, относящиеся к первому и второму слою веществ в измерительной ячейке, соответственно.

Из уравнения (8.36) можно получить выражение для расчета теплопроводности исследуемого вещества

$$\lambda_1 = \lambda_2 \delta_1 (T''_1 - T''_2) / \delta_2 (T'_1 - T'_2). \quad (8.37)$$

Пользуясь уравнением (8.37), можно определить теплопроводность исследуемого вещества λ_1 , если известна теплопроводность эталонного вещества λ_2 , а также значения толщин обоих слоев веществ и определены перепады температур в каждом слое. В этом случае не нужно измерять тепловой поток q . Этот метод определения теплопроводности носит название «*относительный метод плоского горизонтального слоя*».

Для определения отношения δ_1 / δ_2 не обязательно измерять толщины слоев. Если оба плоских слоя установки заполнить одним и тем же веществом с известным коэффициентом теплопроводности λ , то из (8.37) можно получить

$$\delta_1 / \delta_2 = (T'_1 - T'_2) / (T''_1 - T''_2). \quad (8.38)$$

Проведя эксперимент с одним веществом несколько раз, можно определить среднее значение отношения δ_1/δ_2 достаточно точно. Таким образом, для определения теплопроводности в относительном методе плоского горизонтального слоя нужно измерять только перепады температур в двух слоях жидкостей.

8.3.3. Метод коаксиальных цилиндров

В методе коаксиальных цилиндров [16, 32, 37, 50, 58, 59, 61, 62] в зазор между коаксиально расположенными цилиндрами измерительной ячейки помещают исследуемое вещество. При подводе теплоты к внутреннему цилиндру (равномерно по его длине), в установившемся режиме, через слой исследуемого вещества будет проходить стационарный тепловой поток. При этом температура в слое исследуемого вещества будет меняться в радиальном направлении (рис. 8.6).

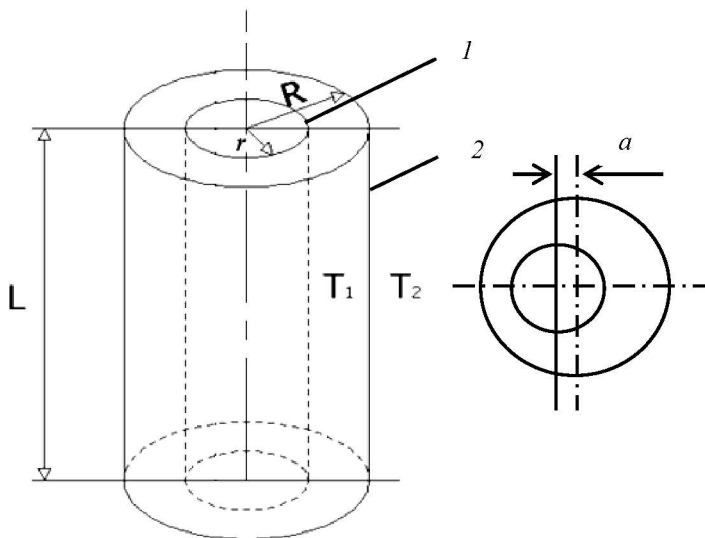


Рис. 8.6. К стационарному методу коаксиальных цилиндров: 1 – внутренний цилиндр, 2 – внешний цилиндр; a – эксцентриситет

В соответствии с законом Фурье при рассмотрении задачи стационарной теплопроводности в цилиндрической стенке количество теплоты, проходящей через слой исследуемого вещества при длине коаксиальных цилиндров l , может быть рассчитана по формуле

$$Q = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda(T_1 - T_2)}{\ln R / r}. \quad (8.39)$$

Если в измерительной ячейке определить при постоянном тепловом режиме количество теплоты Q , которая проходит через слой исследуемого вещества длиной l , и температуры T_1 и T_2 на границах слоя исследуемого вещества, то можно рассчитать теплопроводность. Это значение коэффициента теплопроводности относится к давлению, при котором находится вещество и к средней температуре в слое исследуемого вещества

$$\bar{T} = T_2 + \frac{(T_1 - T_2)}{2}. \quad (8.40)$$

Предложенный метод является стационарным, так как температурное поле в слое исследуемого вещества во времени не изменяется.

Из уравнения (8.39) можно получить выражение для расчета коэффициента теплопроводности

$$\lambda = \frac{Q \ln \frac{R}{r}}{2\pi \cdot l (T_1 - T_2)}. \quad (8.41)$$

В случае, когда все величины, входящие в (8.41), определяются по результатам измерений, метод называется «*абсолютный метод коаксиальных цилиндров*». Метод коаксиальных цилиндров был впервые предложен и применен Винкельманом.

В практике исследования теплопроводности жидкостей и газов получил широкое распространение также *относительный метод коаксиальных цилиндров*. Для указанного метода расчетное уравнение имеет вид

$$\lambda = A \frac{Q}{(T_1 - T_2)}, \quad A = \frac{\ln \frac{R}{r}}{2\pi \cdot l} = \lambda_{\text{эт}} \frac{T_1 - T_2}{Q}, \quad (8.42)$$

где $\lambda_{\text{эт}}$ – теплопроводность эталонной жидкости, A – постоянная измерительной ячейки.

Величина A определяется при градуировке установки с использованием информации о теплопроводности эталонного вещества (чаще всего – толуола). Неопределенность данных о теплопроводности веществ, полученных методом коаксиальных цилиндров, обычно не превышает (0,8–1,5)% и в значительной степени зависит от однородности теплового потока в слое исследуемого вещества и точности измерения разности температур $T_1 - T_2$ в слое исследуемого вещества.

8.3.4. Метод нагретой проволоки (нити)

Реализация *метода нагретой проволоки* для определения λ осуществляется в ячейке (рис. 8.7), в которой по оси цилиндра натянута проволока небольшого диаметра (около 0,1 мм). В отечественной литературе этот метод иногда называют *методом нагретой нити* [8, 16, 32, 37, 50, 52, 58, 59, 61, 62]. Нить используется одновременно как нагреватель и как термометр сопротивления. Внутренний диаметр цилиндра необходимо делать минимальным с целью исключения конвективного теплообмена в слое исследуемого вещества. Расчетное уравнение метода является аналогичным выражениям (8.41) и (8.42). Метод был впервые предложен Шлеермахером в 1888 г. В настоящее время этот метод является одним из самых распространенных методов исследования λ жидкостей и газов.

Классический вариант метода нагретой проволоки представлен на рис. 8.7.

Проволоку АВ, как правило, изготавливают из платины, которая обладает стабильными термометрическими характеристиками. Проволока должна быть установлена строго по оси измерительной ячейки. Внешний цилиндр изготавливают из стеклянной или кварцевой трубки, либо из медного цилиндра с высверленным в нем отверстием. На поверхность трубки наматывают термометр сопротивления НТС (рис. 8.8). Перепад температуры в стенке трубки обычно определяется расчетным путем. В современных разработках вместо стеклянных или медных трубок используют платиновый капилляр, который одновременно может служить и термометром сопротивления. Собранный измерительная ячейка помещается в автоклав высокого давления, который располагается в термостате (печи).

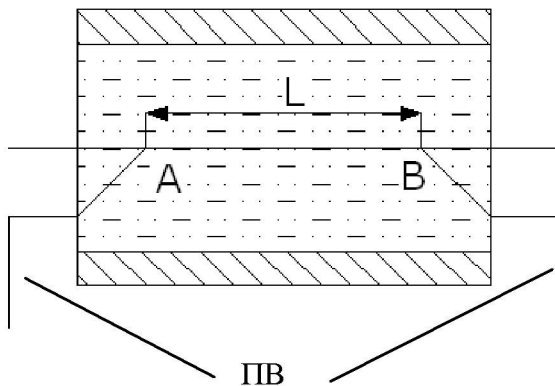


Рис. 8.7. К стационарному методу нагретой проволоки:
 AB – проволока; L – длина рабочего участка; ПВ – потенциальные выводы

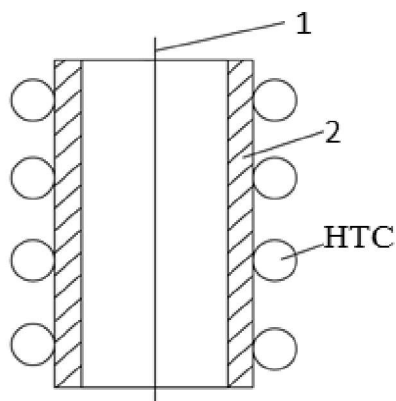


Рис. 8.8. «Классический» вариант схемы измерительной ячейки метода нагретой проволоки:
 1 – проволока; 2 – капилляр; НТС – наружный термометр сопротивления

Теплота от проволоки, нагреваемой электрическим током, проходит в радиальном направлении через слой исследуемого вещества. После достижения теплового равновесия измеряются следующие величины: сила тока и падение напряжения на проволоке для определения количества подведенной теплоты Q ; температуры T_1 и T_2 в слое исследуемого вещества (с учетом конструкции измерительной ячейки). Имея в распоряжении информацию о геометрических размерах элементов измерительной ячейки d_1 , d_2 и l (определяются заранее), рассчитывается постоянная измерительной ячейки A (см. выражение (8.42)). В этом случае метод измерения коэффициента теплопроводности называется «*абсолютный метод нагретой проволоки*».

В том случае, если постоянная измерительной ячейки A определяется по результатам тарировочного эксперимента с использованием вещества с известной теплопроводностью $\lambda_{эт}$, то метод будет называться «*относительный метод нагретой проволоки*». Неопределенность экспериментальных данных по теплопроводности, получаемых этим методом, обычно не превышает 2%. Следует отметить, что метод нагретой проволоки рекомендуется применять для измерения теплопроводности диэлектрических жидкостей.

Метод Блейса и Манна

Блейсом и Манном был предложен метод нагретой проволоки для исследования теплопроводности водорода в широком диапазоне температур [8, 52]. В этом методе выполняют ряд действий, в том числе:

а) температуру наружной поверхности измерительной ячейки (рис. 8.7) поддерживают постоянной и равной примерно 310 К;

б) температуру проволоки (рис. 8.7) меняют за счет изменения электрического тока в ней; температура проволоки фиксируется как последовательный ряд значений;

в) на каждом шаге измеряют температуру проволоки, а также напряжение на проволоке и ток в ней.

Уравнение Фурье для теплового потока Q , от проволоки к стенке запишем в форме

$$Q = \frac{2\pi l}{\ln d_2 / d_1} \int_{T_{ст}}^T \lambda dT. \quad (8.43)$$

где $T_{ст}$ – температура стенки трубки; T – температура проволоки.

Опыты проводят таким образом, что температура проволоки принимает последовательно ряд значений, а температура стенки остаётся неизменной. Каждому стационарному состоянию отвечает пара значений Q_i и T_i .

Набор таких значений позволяет получить зависимость в графическом виде (рис. 8.9) или в виде полинома

$$Q(T_{\text{пр}}) = b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3 + \dots \quad (8.44)$$

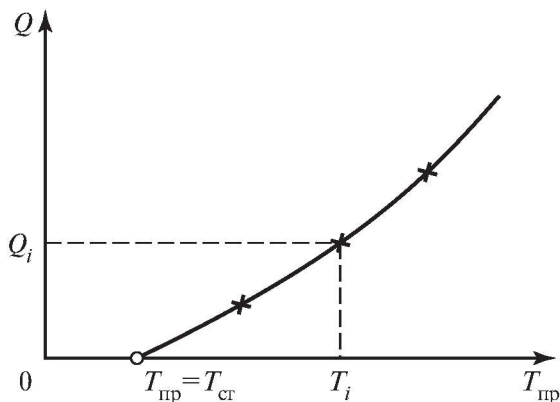


Рис. 8.9. Зависимость

Дифференцируя эту зависимость, получим значения теплопроводности во всём диапазоне температур

$$\lambda(T) = A \frac{dQ}{dT}, \quad (8.45)$$

где $A = \frac{\ln d_2 / d_1}{2\pi l}$ или

$$\lambda(T) = A(b_1 + 2b_2 T + 3b_3 T^2 + \dots). \quad (8.46)$$

Такой способ позволил авторам провести исследования теплопроводности водорода до 2000 К, сохраняя умеренной температуру измерительной ячейки. Погрешность результатов достигает 5–10 %. Это связано с тем, что при высоких температурах проволоки по отношению к температуре стенки трубки поправка на до-

лю тепла, передаваемого излучением, становится существенной. Кроме этого давления газа должны быть малы, чтобы конвекция не оказывала существенное влияние на результаты. Необходимо также вносить поправки на изменение температуры внутренней поверхности стенки трубки при различных температурах проволоки. Остальные поправки аналогичны обычному методу нагретой проволоки.

Следует отметить как достоинство метода то, что все измерения связаны только с проволокой. Это снижает систематическую погрешность результатов.

Модифицированный метод Буринского и Тоцкого

Модификация, которую предложили Тоцкий и Буринский [8, 52] для метода Блейса и Манна, была использована в исследованиях λ шестифтористой серы в широком интервале давлений и температур, включая критическую область состояний.

В этом методе выполняют ряд действий, в том числе:

а) температуру $T_{ст}$ наружной поверхности цилиндра меняют; эту температуру фиксируют как последовательный ряд значений ($T_{ст1}, T_{ст2}, T_{ст3} \dots$),

б) на каждом шаге при $T_{стi} = \text{const}$ меняют температуру T проволоки за счет изменения электрического тока в ней; температура проволоки фиксируется как последовательный ряд значений,

В этих опытах максимальный перегрев проволоки по отношению к температуре стенки не должен приводить к появлению конвекции. На практике оказалось, что для реализации метода достаточно двух режимов на проволоке, в которых измеряют величину электрического тока в ней и напряжение на рабочем участке. Из этих измерений находят тепловой поток Q от проволоки к стенке трубки и температуру T проволоки. Для двух соседних режимов, используя вместо дифференцирования конечные разности (ΔQ и ΔT), вычисляют теплопроводность по формуле

$$\lambda = A \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad (8.47)$$

где $\Delta Q = Q_2 - Q_1$; $\Delta T = T_2 - T_1$; $A = \frac{\ln d_2 / d_1}{2\pi l}$.

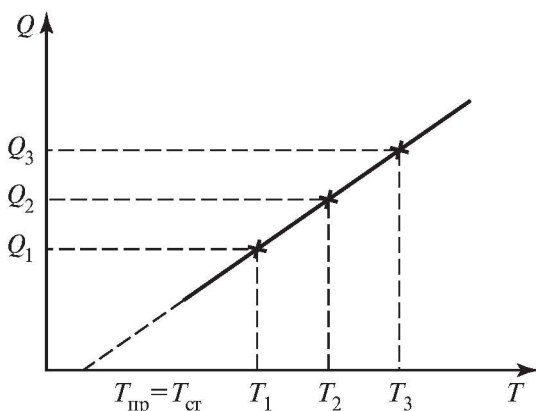


Рис. 8.10. Зависимость

Следует заметить, во-первых, что систематические отклонения точек от прямой линии (обычно при $T > T_3$, рис. 8.10) в одном эксперименте ($T_{ст} = \text{const}$) свидетельствуют о появлении конвекции. Для такой проверки достаточно задать 5–7 режимов на проволоке.

Во-вторых, использование разностей (ΔQ и ΔT) в обработке результатов, полностью исключает систематическую погрешность, связанную с измерениями Q и T . Это, в свою очередь, позволяет иметь перегревы проволоки по отношению к стенке в десятые доли градуса и проводить исследования теплопроводности вблизи критической точки.

8.3.5. Метод сферического слоя

Для реализации этого метода в оболочке сферической формы устанавливают точечный или сферический нагреватель (рис. 8.11). Формула для расчета коэффициента теплопроводности имеет вид

$$\lambda = \frac{Q \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right)}{2\pi\Delta T}. \quad (8.48)$$

Преимущества этого метода измерения теплопроводности очевидны: нет концевых потерь теплоты. Но остаются другие методические погрешности метода сферического слоя: лучистый теплообмен и конвекция в слое исследуемого вещества.

Кроме того, к недостаткам метода сферического слоя следует отнести значительную сложность конструкции измерительной ячейки, связанную с точностью изготовления сферических оболочек и центрированием нагревателя в объеме внешней сферической оболочки.

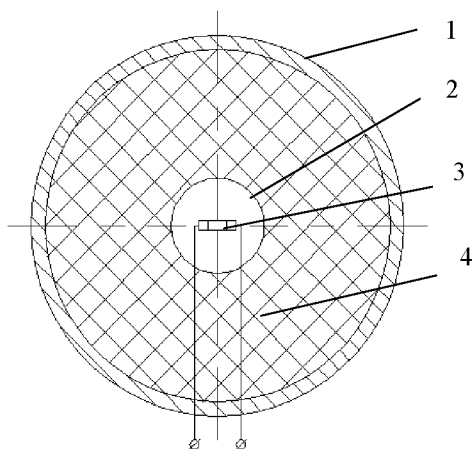


Рис. 8.11. К стационарному методу сферического слоя:
1 – наружная оболочка; 2 – внутренняя оболочка; 3 – нагреватель;
4 – исследуемое вещество

Этот метод нашел наиболее широкое применение для исследования теплопроводности твердых и сыпучих тел [16, 32, 37, 50, 58, 59, 61]. Неопределенность получаемых этим методом данных по теплопроводности веществ обычно не превышает 5%.

8.3.6. Термоэлектрический метод

Разработкой этого метода применительно к исследованию теплопроводности газов и жидкостей занимались сотрудники кафедры Инженерной теплофизики, в частности Тимрот и Махров [8]. Метод основан на использовании эффекта Пельтье.

Рассмотрим электрическую цепь, составленную из термоэлектродов *A* и *B* (рис. 8.12).

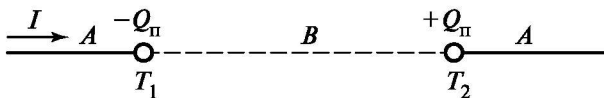


Рис. 8.12. К термоэлектрическому методу

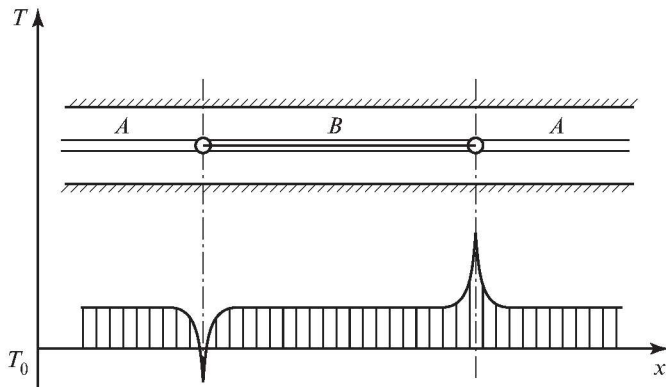


Рис. 8.13. Распределение температуры вдоль проводников

При прохождении электрического тока, помимо Джоулева тепла, в спае 1 будет поглощаться, а в спае 2 выделяться теплота Пельтье. При этом спаи будут иметь температуры T_1 и T_2 (рис. 8.13)

$$Q_{\text{П}} = \Pi_{AB} \cdot I. \quad (8.49)$$

Здесь I – электрический ток в цепи; Π_{AB} – коэффициент Пельтье.

Разность температур $\Delta T = T_1 - T_2$ будет зависеть от теплопроводности среды и термического сопротивления участка цепи. Если собрать электрическую цепь из тонких термоэлектродов и разместить её вдоль оси тонкой трубки, то получим измерительную ячейку для исследования теплопроводности (рис. 8.13). Длина термоэлектродов должна быть такой, чтобы температуры двух соседних спаев не влияли друг на друга. Разность температур между спаями ΔT , а следовательно термо-ЭДС E будет зависеть от теплопроводности среды, материалов термоэлектродов, величины электрического тока в цепи и термоэлектрических свойств материалов термопары

$$\frac{\Delta E}{T} = A(T) \frac{1}{\sqrt{\lambda_{\text{сп}}}} + C. \quad (8.50)$$

Постоянные $A(T)$ и C могут быть определены в экспериментах с веществами, теплопроводность которых хорошо изучена. Для этого можно провести эксперименты с двумя различными газами, меняя величину электрического тока в цепи. Результаты такого эксперимента представлены на рис. 8.14. Постоянная может быть найдена из графиков по углу наклона изотерм. Величину C находят путём экстраполяции изотерм на значения до пересечения их с осью ординат. Принципиальная схема измерительной ячейки показана на рис. 8.15.

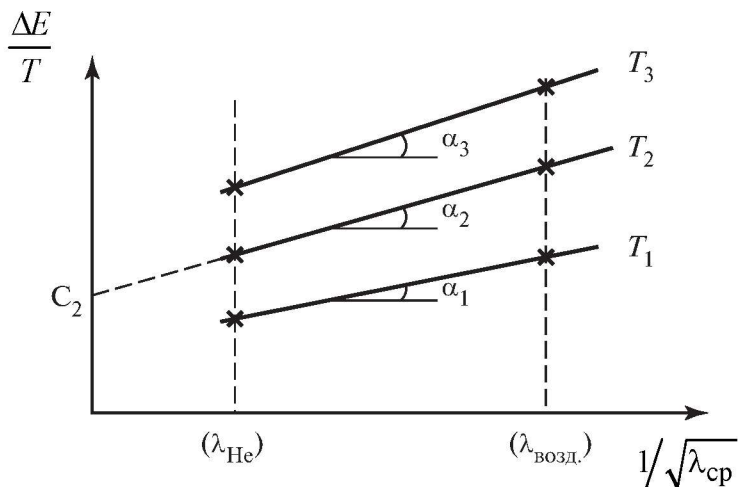


Рис. 8.14. Результаты экспериментов с гелием и воздухом для трех изотерм

Спаи N и M размещены в двух каналах ячейки. Величину электрического тока в цепи определяют по падению напряжения на образцовом сопротивлении. Для нахождения ЭДС измеряют падение напряжения между точками 1 и 2 (U_{12}) и 3 и 4 (U_{34}). Учитывая, что $U_{12} = U_{NM} = IR_b$, а $U_{34} = U_{NM} + \Delta E = IR_b + \Delta E$ и, вычитая одно из другого, получим значение ΔE

$$\Delta E = U_{34} - U_{12} = IR_b + \Delta E - IR_b. \quad (8.51)$$

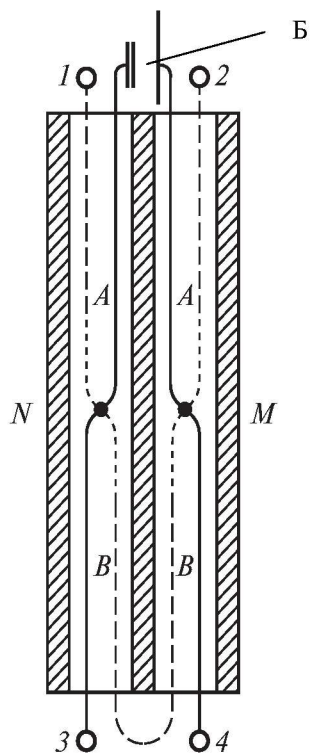


Рис. 8.15. Принципиальная схема измерительной ячейки:
 А и В – термоэлектроды, М и N – спаи, 1,2,3 и 4 – выводы,
 Б – источник тока

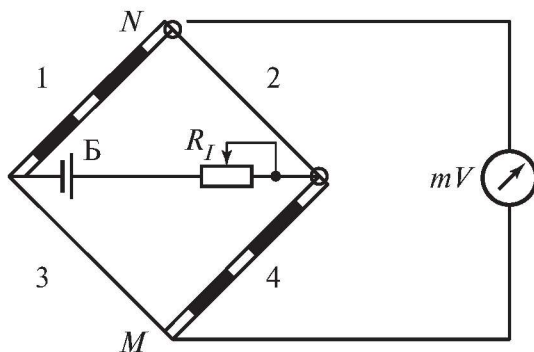


Рис. 8.16. Многоспайная цепь в виде мостовой схемы:
 1, 2, 3 и 4 – плечи моста; Б – источник тока; R_I – переменное
 сопротивление; mV – измерительный прибор

Порядок искомой величины можно оценить на примере хромель-копелевой термопары.

Для разности температур между спаями в один градус её термо-ЭДС составит 60 мкВ. Измерение такой величины даже с помощью потенциометра высокого класса приведёт к значительным погрешностям. Поэтому удобнее использовать многоспайную цепь в виде мостовой схемы, как показано на рис. 8.16. Если подобрать активные сопротивления четырёх плеч моста одинаковыми, то измеряемая величина будет связана только термоэлектродной силой

$$U = 2n\Delta E. \quad (8.52)$$

В случае использования десятиспайной хромель-копелевой термопары величина сигнала составит 1200 мкВ. В этом случае погрешность измерения будет мала, а погрешность определения теплопроводности будет определяться погрешностью газов, используемых для градуировки. Благодаря малой разности температур между спаями метод можно применять для исследований в критической области.

8.4. Введение поправок и учет погрешностей при измерении теплопроводности стационарными методами

Приведенные выше расчетные формулы для определения теплопроводности стационарными методами позволяют вычислить искомую величину с некоторой погрешностью. Эта погрешность зависит от неопределенностей непосредственно измеряемых в эксперименте величин (силы тока, напряжения, температуры), а также от погрешности определения постоянной прибора и соблюдения в ходе эксперимента теоретически постулированных краевых условий. Поэтому оценить общую неопределенность результатов эксперимента можно, только рассмотрев конкретную конструкцию измерительной ячейки, которая реализует тот или иной метод измерения коэффициента теплопроводности.

Рассмотрим источники характерных погрешностей, которые могут иметь место при измерении теплопроводности:

- утечки теплоты по подведенным к измерительной ячейке проводам (торцевые эффекты);

- теплота, которая переносится излучением в слое исследуемого вещества;
- конвективный теплообмен в слое исследуемого вещества;
- температурный скачок на границе «твердое тело-газ» в измерительной ячейке;
- эксцентриситет между осями внутреннего и внешнего цилиндра (нити) в измерительной ячейке;
- отличие температуры в месте установки измерительной термопары и температуры на границе вещества у поверхности измерительной ячейки;
- наличие термодиффузии в слое исследуемого вещества при изучении теплопроводности растворов.

8.4.1. Исключение утечек теплоты в радиальном направлении в методе плоского слоя

Причиной *утечек теплоты*, которые влияют на работу установки по исследованию теплопроводности [16, 59] является то, что размеры измерительной ячейки ограничены, в результате чего на границе измерительного участка часть теплоты перетекает в окружающую среду в радиальном направлении (рис. 8.17).

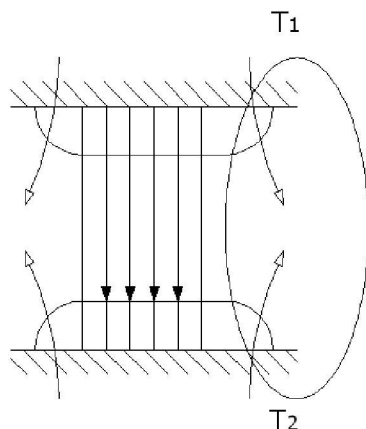


Рис. 8.17. Концевые потери теплоты при измерении теплопроводности методом плоского горизонтального слоя

Параллельные изотермические плоскости в слое исследуемого вещества (например, в методе плоского горизонтального слоя) имеют место только в измерительной ячейке неограниченной площади. У краев ограниченной пластины изотермические поверхности изгибаются. В результате возникает методическая погрешность, обусловленная двумя факторами:

- погрешностью измерения количества теплоты, которая переносится теплопроводностью $Q_{\text{изм}} = Q_{\lambda} + Q_{\text{потерь}}$;
- в зонах, примыкающих к торцевым участкам измерительной ячейки, температурное поле становится неоднородным, а, следовательно, уравнения для расчета теплопроводности на этих участках измерительной ячейки несправедливы.

Для устранения этих погрешностей обычно используют *охранные нагреватели*. Подход заключается в следующем. Из общего теплового потока выделяется центральная часть, которая соответствует равномерному температурному полю. Для выделенной зоны измерительной ячейки выполняются условия: равенства измеряемого теплового потока $Q_{\text{изм}}$ и теплового потока, передаваемого в процессе теплопроводности Q_{λ} , $Q_{\text{изм}} = Q_{\lambda}$; отсутствия тепловых потерь $Q_{\text{потерь}} = 0$.

Как правило, измерительная ячейка имеет несколько источников подвода и отвода теплоты (рис. 8.18).

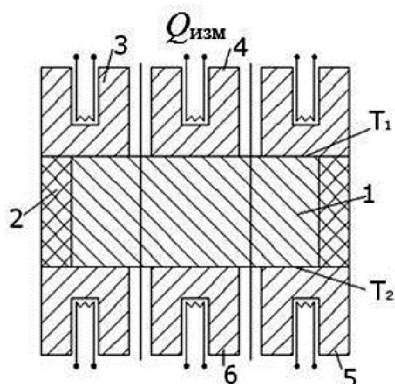


Рис. 8.18. Метод охранных нагревателей:

1 – исследуемый образец; 2 – теплоизоляция; 3 – кольцевой охранный нагреватель; 4 – основной нагреватель; 5 – охранный холодильник; 6 – основной калориметр (холодильник); $Q_{\text{изм}}$ – измеряемый тепловой поток

Мощность нагревателей регулируется так, чтобы на краях образца перепад температур был таким же, как и в центре измерительной ячейки. Этого добиваются подбором мощности охранных нагревателей. Целесообразно измерять энергию, которая подводится к измерительной ячейке, и которая отводится от неё. В случае однородного температурного поля количество подведенной и отведенной теплот должны быть равны. При определении теплопроводности в расчетную формулу подставляется площадь поверхности основного нагревателя или калориметра (они обычно одинаковы).

Аналогично выполняются охранные нагреватели в методе коаксиальных цилиндров. Их устанавливают в торцах цилиндров, компенсируя утечки тепла в осевом направлении.

Для уменьшения торцевых утечек тепла используют комбинации методов коаксиальных цилиндров и плоского слоя. В конструкции этих ячеек в торцах цилиндров организуют «плоский слой» вместо охранных нагревателей. В этом случае геометрический коэффициент будет представлять собой совокупность двух геометрических коэффициентов. Аналогично можно объединить метод коаксиальных цилиндров и сферический метод в конструкции одной ячейки.

В методе нагретой нити для охранных нагревателей не хватает места из-за небольшого размера измерительной ячейки. Разработано несколько методов уменьшения концевых потерь теплоты в методе нагретой нити.

1. Используя потенциальные электрические провода n , выбирают длину рабочего участка l , на котором температура не меняется. Участок используется как нагреватель и как термометр сопротивления (рис. 8.19).

2. Определяют отвод теплоты вдоль проволоки (нагревателя) расчетным способом. Поскольку теплопроводность материала нагревателя известна, можно определить количество теплоты, отводимой вдоль нагретой проволоки к её концам на участках l_T (рис. 8.19). Это количество теплоты считают тепловой потерей и вычитают из мощности, выделяемой нагревателем.

$$Q_\lambda = IU - 2\lambda \frac{\pi d^2}{4} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (8.53)$$

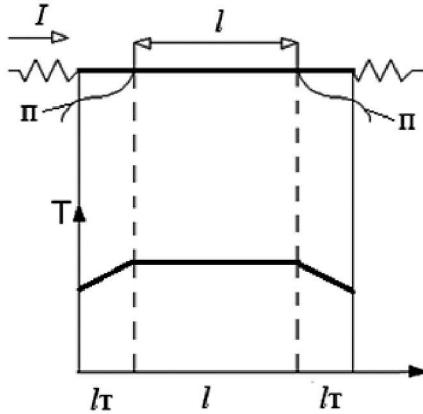


Рис. 8.19. К методу уменьшения конечных потерь теплоты в методе нагретой нити:

Π – потенциальные электрические провода; l_T – конечные участки нити

3. Целесообразно увеличить длину ячейки за счет измерительного участка. Концевые потери при этом не изменятся, однако их относительный вклад в подаваемую на нагретую проволоку мощность уменьшится.

4. Ряд авторов рекомендуют исследовать одно вещество на двух идентичных измерительных ячейках с разной длиной рабочего участка l . В этом случае

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_{1\text{изм}} + 2Q_T; \\ Q_2 &= Q_{2\text{изм}} + 2Q_T; \\ Q_1 - Q_2 &= Q_{1\text{изм}} - Q_{2\text{изм}}. \end{aligned} \quad (8.54)$$

При проведении исследований на двух измерительных ячейках разной длины расчетная формула для определения теплопроводности будет иметь вид

$$\lambda = \frac{(Q_1 - Q_2) \ln \frac{d_2}{d_1}}{2\pi(l_1 - l_2) \Delta T}, \quad (8.55)$$

где $(l_1 - l_2)$ – длина участка, соответствующая подводу теплоты $(Q_1 - Q_2)$. Температурное поле на этом участке будет однородным.

8.4.2. Учет лучистого теплообмена

Подведенная к измерительной ячейке теплота распределяется на количество теплоты: которое передается теплопроводностью Q_λ ; конвекцией $Q_{\text{конв}}$; излучением $Q_{\text{луч}}$; термодиффузией $Q_{\text{т.диф}}$; торцевыми утечками теплоты $Q_{\text{торц}}$ и др.

$$Q = Q_\lambda + Q_{\text{конв}} + Q_{\text{луч}} + Q_{\text{т.диф}} + \dots + Q_{\text{торц}}. \quad (8.56)$$

Количество теплоты, переданное излучением, может быть определено по закону Стефана–Больцмана

$$Q_{\text{луч}} = \sigma C \left[(T_1)^4 - (T_2)^4 \right] F, \quad (8.57)$$

$$C = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1}. \quad (8.58)$$

где C – коэффициент излучения горячей поверхности, ε_1 и ε_2 – степени черноты поверхностей; F – площадь теплообмена; σ – постоянная Стефана–Больцмана.

Теплообмен излучением заметно проявляется при высоких температурах – на уровне (400–500)°С и выше [46]. Поправка на излучение вводится при исследовании теплопроводности газов. Напротив, при исследовании теплопроводности жидкостей ее обычно не учитывают, поскольку уровень температур, при котором существует жидкая фаза, как правило, не превышает 300°С.

В соответствии с уравнением (8.57), для уменьшения эффекта переноса теплоты излучением необходимо уменьшать площадь излучающих поверхностей F , т.е. уменьшить диаметр измерительных ячеек.

Следует отметить, что многие органические жидкости относятся к классу «полупрозрачных сред» в инфракрасной зоне спектра. Как показали проведенные исследования, в этих условиях наблюдается сложный радиационно-кондуктивный теплообмен, при котором происходит поглощение излучения и его «переизлучение» слоем исследуемого вещества [46].

Теоретическое решение этой задачи показало, что вклад лучистой составляющей зависит от интегрального коэффициента поглощения среды, степени черноты рабочих поверхностей изме-

рительной ячейки и величины рабочего зазора. Оценка этого вклада свидетельствует, что влиянием лучистого теплообмена на результаты измерений можно пренебречь при толщине слоя исследуемого вещества менее 0,7 мм.

8.4.3. Учет конвективной составляющей теплообмена

При конструировании измерительной ячейки установки для определения теплопроводности жидкостей и газов её геометрические размеры, конструкция и температурный режим должны исключить возможность появления конвективного теплообмена во всем интервале температур исследования теплопроводности [16, 59].

К первым работам по изучению конвекции следует отнести работы Рэлея, который исследовал условия возникновения конвективного переноса теплоты в слое жидкости между плоскими параллельными пластинами. Было теоретически установлено, что порог наступления конвекции определяется величиной критерия Рэлея (Ra), который является произведением двух критериев - критерия Грасгофа (Gr) и критерия Прандтля (Pr). Напомним, что критерии Грасгофа и Прандтля вычисляются по формулам:

$$Gr = \frac{l^3 \gamma^2 \beta \Delta T}{g \eta^2} = \frac{l^3 \beta g \Delta T}{\nu^2}; \quad (8.59)$$

$$Pr = \frac{\nu}{a}; \quad (8.60)$$

где $l = d_2 - d_1$ – толщина слоя для метода коаксиальных цилиндров; $\gamma = g\rho$; $\nu = \eta / \rho$; β – коэффициент объемного расширения вещества; a – коэффициент температуропроводности вещества.

Справедливость результатов этих исследований была подтверждена опубликованными позднее теоретическими и экспериментальными работами [6, 22, 32, 37, 59].

Экспериментальное исследование естественной конвекции и факторов, ее определяющих, для цилиндрических поверхностей было проведено различными учеными [16, 59]. Крауссолд ввел понятие «мнимого» или «эффективного» коэффициента тепло-

проводности λ' , который учитывает перенос теплоты как теплопроводностью, так и конвекцией, и коэффициента конвекции $\varepsilon = \lambda'/\lambda$. Для коаксиальных цилиндров формула для расчета теплопроводности имеет вид

$$\lambda' = \frac{Q \ln \frac{d_2}{d_1}}{2\pi l \Delta T}. \quad (8.61)$$

Если конвекции в зазоре между цилиндрами нет, то $\lambda' = \lambda$ и $\varepsilon = 1$.

На основании обработки экспериментальных данных была предложена зависимость

$$\varepsilon = 0,11 GrPr^{0,29}, \quad (8.62)$$

которая справедлива в диапазоне параметров, соответствующих условию $3,8 \leq GrPr \leq 6,0$. Эти исследования показали, что при $GrPr > 1000$ возникает конвективная передача теплоты. Однако использование этой зависимости может существенно увеличить погрешность определения теплопроводности, поскольку в критерии Gr и Pr входят различные теплофизические свойства, имеющие свою погрешность.

Дальнейшие исследования влияния конвекции на погрешность измерения теплопроводности указывают на зависимость коэффициента конвекции от геометрии слоя исследуемого вещества и его расположения (вертикального или горизонтального). Для горизонтального расположения (цилиндрическая геометрия) измерительной ячейки обобщенная зависимость для $\varepsilon(Ra)$ лежит значительно выше зависимости, полученной для вертикального расположения измерительной ячейки. При этом критическая величина числа Рэлея, равная 1000 по теории Крауссольда–Михеева, является непостоянной. Так, для метода нагретой нити Варгафтиком при $\delta = 0,47$ мм было получено $Ra_{кр} = (1700-2000)$, а в других исследованиях до 3500.

Наиболее подробно этот вопрос был экспериментально исследован Тарзимановым, который показал, что для узких цилиндрических промежутков коэффициент конвекции определяется не только значениями Ra , но и величиной зазора между изотермическими поверхностями измерительной ячейки.

С целью уменьшения конвективной составляющей в методе коаксиальных цилиндров и методе нагретой нити толщина слоя исследуемого вещества должна быть такой, чтобы $GrPr \leq (700 \dots 800)$. Однако самым простым и надежным способом контроля за появлением конвекции в измерительной ячейке следует признать проведение исследований при различных перепадах температур в слое исследуемого вещества.

8.4.4. Учет эксцентриситета рабочих поверхностей измерительной ячейки

В методах коаксиальных цилиндров и нагретой проволоки ось внутреннего цилиндра (проволоки) должна строго совпадать с осью внешнего цилиндра [11], [12]. Если между ними есть эксцентриситет, то расчет коэффициента теплопроводности по формуле

$$\lambda = \frac{Q \ln \frac{d_2}{d_1}}{2\pi l (T_1 - T_2)} \quad (8.63)$$

будет давать неправильное (завышенное) значение теплопроводности. Поэтому необходимо учитывать эксцентриситет a между осями внутреннего и внешнего цилиндров

$$\lambda = \frac{Q \ln \frac{\sqrt{(R+r)^2 - a^2} + \sqrt{(R-r)^2 - a^2}}{\sqrt{(R+r)^2 - a^2} - \sqrt{(R-r)^2 - a^2}}}{2\pi l \Delta T} \quad (8.64)$$

Эта формула справедлива и для метода нагретой нити.

8.4.5. Учет температурного скачка на внутренних поверхностях измерительной ячейки

Температура газа вблизи внутренней поверхности измерительной ячейки может отличаться от температуры самой поверхности. То есть имеет место «скачок» в значениях температур на границе «поверхность–газ» [16, 46, 59, 62]. Поэтому нельзя точно

рассчитать величину теплопроводности по результатам измерения температур внутренних поверхностей измерительной ячейки, ограничивающих слой исследуемого газа (рис. 8.20).

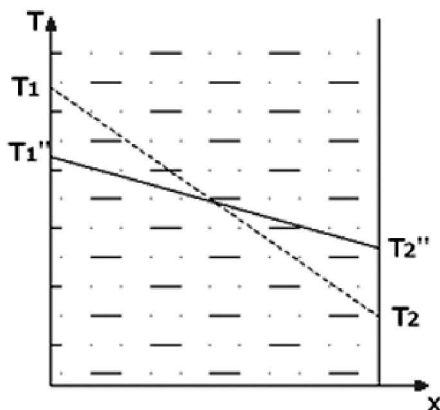


Рис. 8.20. К учету температурных скачков на поверхностях измерительной ячейки

Если бы в месте контакта газа с поверхностью измерительной ячейки коэффициент теплоотдачи $\alpha \rightarrow \infty$, то в этом случае разность между температурами стенки и исследуемого вещества стремилась бы к нулю. На самом деле величина α имеет конечное значение, и поэтому возникает скачок между температурой стенки измерительной ячейки и температурой исследуемого вещества вблизи стенки измерительной ячейки.

Поправки на температурный скачок особенно велики при исследованиях теплопроводности разреженного газа, где длина свободного пробега молекул становится соизмеримой с толщиной слоя газа.

Величина температурного скачка пропорциональна градиенту температуры и зависит от *коэффициента аккомодации* α_k и длины свободного пробега молекул l , которая обратно пропорциональна давлению. Коэффициент аккомодации рассчитывается по формуле

$$\alpha_k = \frac{(E_{\Pi} - E_0)}{(E_{\Pi} - E_T)}, \quad (8.65)$$

где E_{Π} – средняя энергия молекулы, «падающей» на поверхность стенки измерительной ячейки; E_{O} – средняя энергия молекулы, «отраженной» от стенки; E_{T} – средняя энергия молекулы при температуре стенки (рис. 8.21).

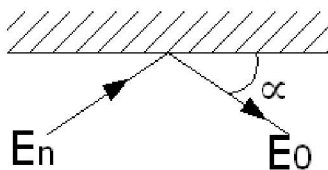


Рис. 8.21. К определению коэффициента аккомодации

Коэффициент аккомодации характеризует статическое взаимодействие поверхностей стенки измерительной ячейки с молекулами. Величина коэффициента аккомодации может быть вычислена, если известны функции распределения «падающих» и «отраженных» молекул. Как правило, функция распределения «отраженных» молекул неизвестна. Для ее нахождения используют модельные предположения, позволяющие определить ее по функции распределения «падающих» молекул.

Обычным и надежным методом получения достоверных сведений о величине коэффициента аккомодации является его экспериментальное определение. Рассмотрение этих методов не входит в задачу авторов учебника. Отметим лишь, что, используя элементарные представления молекулярно-кинетической теории газа и решая уравнение Больцмана, было получено для одноатомного газа следующее выражение для расчета температурного скачка

$$\Delta T = \frac{15}{8} \cdot \frac{2 - a_k}{a_k} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot \bar{\ell}, \quad (8.66)$$

где $\bar{\ell}$ – средняя длина свободного пробега молекулы.

Позднее было показано, что формула для температурного скачка для многоатомного газа имеет аналогичную форму, как и для одноатомного газа.

Таким образом, величина коэффициента теплопроводности $\lambda_{эф}$, определенная без учета температурного скачка (для метода плоского горизонтального слоя) может быть рассчитана по формуле

$$\lambda_{эф} = \frac{q}{\frac{T_1 - T_2}{\delta}} \quad (8.67)$$

и будет отличаться от величины коэффициента теплопроводности λ , рассчитанного с учетом температурного скачка

$$\lambda = \frac{q}{\frac{T_1 - T_2}{\delta + \frac{15}{8} \cdot \frac{2 - \alpha_k \bar{l}}{\alpha_k}}} = \lambda_{эф} (1 + \alpha), \quad (8.68)$$

где $\alpha = \frac{\delta}{\frac{15}{8} \cdot \frac{2 - \alpha_k \bar{l}}{\epsilon \epsilon_k}}$.

Очевидно, что результаты теоретических расчетов теплопроводности газа можно сравнивать с экспериментально определенными величинами только в том случае, если учитывается температурный скачок на границе между внутренней поверхностью ячейки и веществом.

При экспериментальном определении теплопроводности газа температурный скачок можно учесть следующим образом (рис. 8.22).

При рассмотрении метода учета температурного скачка введем следующие обозначения:

- $T_1 - T_2 = \Delta T$ – измеренный перепад температур между горячей и холодной стенками измерительной ячейки;
- $T'_1 - T'_2 = \Delta T'$ – истинный перепад температур в слое исследуемого газа.

Тепловой поток через слой газа между стенками измерительной ячейки с учетом температурного скачка равен

$$T_1 - T_2 = \frac{q}{\frac{\lambda}{\delta}} + \frac{q}{\lambda} \frac{15}{8} \frac{2 - \alpha_k \bar{l}}{\alpha_k} \frac{P_0}{P}. \quad (8.69)$$

Поскольку

$$\lim_{P^{-1} \rightarrow 0} (T_1 - T_2) = \frac{q}{\lambda} = T_1' - T_2', \quad (8.70)$$

Получим

$$T_1 - T_2 = (T_1' - T_2') + \frac{B}{T}, \quad (8.71)$$

где

$$B = 15(2 - a_k) \bar{l}_0 \frac{P_0}{8\alpha_k} \quad (8.72)$$

В полученном выражении (8.73) величина $(T_1' - T_2')$ является перепадом температур в слое исследуемого газа. Значение этой величины определяется экстраполяцией зависимости (8.73) для разности $\Delta T_{\text{изм}} = (T_1 - T_2)$ при $q = \text{const}$ к значениям $P^{-1} = 0$ (рис. 8.22).

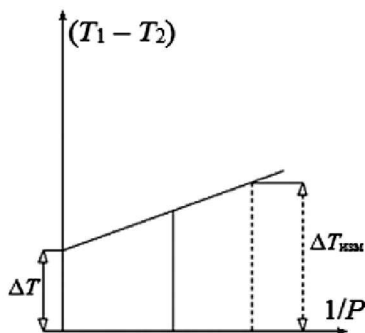


Рис. 8.22. Зависимость разности $(T_1 - T_2)$ от $1/P$

Таким образом, координата точки пересечения графика $(T_1 - T_2) = f(1/P)$ с осью ординат позволяет получить значение перепада температур в слое исследуемого газа.

8.4.6. Влияние термодиффузии на теплопроводность газовых смесей

Влияние термодиффузии на теплопроводность проявляется для газовых смесей, когда компоненты сильно отличаются по молекулярной массе [62]. Градиент температуры в смеси газов

вызывает относительное движение компонентов, которое приводит к возникновению градиента относительной концентрации (молекулы с большей молекулярной массой накапливаются у горячей пластины, с меньшей молекулярной массой – у холодной). Одновременно с термодиффузией возникает концентрационная диффузия, эффект которой противоположен эффекту термодиффузии. В результате, в устойчивом термодинамическом состоянии распределение концентраций компонентов смеси в зазоре измерительной ячейки будет функцией градиента температуры

$$n_1 - n'_1 = K_T \ln \frac{T'}{T}, \quad (8.73)$$

где n_1 – концентрация частиц в области исследуемой смеси газов с температурой T ; n'_1 – концентрация частиц в зоне исследуемой смеси газов с температурой T' ; K_T – термодиффузионное отношение при температуре эксперимента

$$\bar{T} = \left(\frac{TT'}{T' - T} \right) \ln \left(\frac{T'}{T} \right). \quad (8.74)$$

Термодиффузионное отношение является свойством, характерным для данной смеси газов; T и T' – температуры в различных точках объема газа в измерительной ячейке.

В результате при экспериментальном изучении теплопроводности смеси газов возникает неопределенность:

- неизвестно, к какой концентрации отнести измеренное значение коэффициента теплопроводности λ ;
- равновесное стационарное состояние слоя смеси газов соответствует равновесию двух молекулярных потоков, которые переносят не только массу, но и энергию!

Выполненные исследования показывают, что возникновение термодиффузии существенно зависит от соотношения объемов «нагретой» и «холодной» зон в измерительной ячейке. Относительное изменение концентрации компонентов смеси будет меньше там, где объем больше. Поэтому, чтобы исключить влияние термодиффузионного эффекта разделения смеси на измеряемую величину теплопроводности, объем нагретой части измерительной ячейки должен превышать объем холодной части при-

мерно в 9–10 раз (при температуре на уровне 700 К). При таком соотношении объемов эффект от изменения концентраций компонентов смеси в измерительной ячейке обычно не превышает неопределенности измерения теплопроводности.

Формула для поправки на термодиффузию смеси имеет вид:

$$\Delta\lambda_{TD} = \alpha_T \frac{PD_{12}}{T} \left(T \frac{dx_1}{dT} + \alpha_T x_1 x_2 \right) \quad (8.75)$$

где α_T – термодиффузионная постоянная; D_{12} – коэффициент взаимной диффузии.

Для контроля теоретических результатов по влиянию термодиффузии на экспериментальное определение теплопроводности смесей рекомендуется проводить эксперименты на двух установках с различными соотношениями объемов измерительных ячеек.

8.4.7. Учет влияния контактного сопротивления в методе плоского слоя

При исследовании теплопроводности твёрдых тел необходимо учитывать влияние контактного сопротивления, особенно для тел, у которых коэффициент теплопроводности превышает 0,5 Вт/мК. Контактное сопротивление обусловлено влиянием тонкого слоя между исследуемым материалом и поверхностью пластины. Теплопроводность этого слоя зависит от чистоты обработки поверхностей пластины и исследуемого материала, от среды, заполняющей микронеровности, а также от величины контактного давления.

Механизм переноса тепла в контактном слое двоякий. С одной стороны он связан с влиянием контактирующих поверхностей и вносит свой вклад в удельную проводимость α_m . С другой – зависит от удельной тепловой проводимости среды α_c , заполняющей зону контакта

$$\alpha_m = 8 \cdot 10^{-3} \bar{\lambda}_m \left(\frac{Pk}{3\sigma_B} \right)^{0,86}, \quad (8.76)$$

где $\bar{\lambda}_m = \frac{2\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}$, а λ_1 и λ_2 – теплопроводность контактирующих поверхностей; P – контактное давление; σ_B – предел прочности для

более пластичного материала; $k = 15 \cdot 10^{-6} / (h_1 + h_2)$, h_1 и h_2 – средняя высота микронеровностей контактирующих поверхностей.

Формула (8.76) справедлива для $h_1 + h_2 \leq 10$ мкм.

$$\lambda = \frac{\lambda_c Y}{2(h_1 + h_2)}, \quad (8.77)$$

где λ_c – теплопроводность среды в зоне контакта; Y – относительная величина зазора (например, для шлифованных поверхностей при нормальных условиях $Y = 3,33$).

Таким образом, величина контактного сопротивления P_k может быть определена как

$$P_k = \alpha_k^{-1}, \quad (8.78)$$

где

$$\alpha_k = \alpha_c + \alpha_m. \quad (8.79)$$

Оптимальные условия для эксперимента определяются чистотой обработки поверхностей 0,4–1,6 мкм, давлением $P = (1-2) 10^5$ Па и применением жидких смазок с хорошей теплопроводностью. При температурах от 80 до 670К хорошо зарекомендовали себя кремнийорганические жидкости, типа ПФМС-4. При более высоких температурах контактный слой заполняют газами с высокой теплопроводностью Ag, He, или жидкими металлическими смазками на основе индия и галлия In-Ga.

В случае исследования теплопроводности пористых материалов смазки не применяют, так как они могут впитываться в материал и существенно менять его свойства. В этих случаях используют сухие смазки на основе мелкодисперсных порошков алюминия, графита, серебра и др.

8.5. Нестационарные методы исследования теплопроводности

Как было отмечено в разделе 8.1, в зависимости от характера изменения температуры во времени, все методы определения теплопроводности делятся на стационарные и нестационарные.

Нестационарные методы в свою очередь делятся на две группы: методы *начальной стадии теплообмена* (чисто нестационарные или иррегулярные) и методы *регулярного теплового режима* [16, 32, 37, 50, 59].

8.5.1. Нестационарный метод нагретой нити

Среди нестационарных методов начальной стадии теплообмена наиболее широкое применение нашел нестационарный метод нагретой нити. Впервые этот метод был применен Карлсроу и Егером в 1959 г. [16, 59]. В дальнейшем этот метод использовался многими авторами для исследования теплопроводности различных жидкостей в широких диапазонах параметров состояния. Такое широкое применение нестационарного метода нагретой нити объясняется наличием целого ряда преимуществ перед традиционными методами исследований (например, по сравнению со стационарным методом нагретой нити). Остановимся на некоторых из них.

1. Относительная простота конструкции измерительной ячейки. Если сравнить измерительные ячейки, реализующие стационарный и нестационарный методы нагретой нити, то для второго случая конструкция будет гораздо проще, так как отсутствует внешний термометр сопротивления и количество токоподводящих проводов вдвое меньше.

2. Этот метод обеспечивает достаточную точность полученных данных, и процесс измерения занимает не более нескольких секунд.

3. Конвективная составляющая в нестационарном методе нагретой нити минимальная.

4. Радиационная составляющая также минимальна, что особенно важно для жидкостей, полупрозрачных в инфракрасной зоне спектра.

Следует отметить, что, несмотря на относительную простоту измерительной ячейки, при реализации нестационарного метода нагретой нити возникают проблемы, связанные с использованием тонкой проволоки (диаметром 20–50 мкм), которая используется в качестве термометра сопротивления.

Теория этого метода основана на решении уравнения Фурье для линейного источника теплоты, который представляет собой бесконечно длинную и тонкую нить и рассеивает теплоту в бесконечную среду

$$\frac{1}{\alpha_f} \frac{\partial \Delta T}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Delta T}{\partial r} \right), \quad (8.80)$$

где $\Delta T = T - T_0$; T – конечная температура, T_0 – начальная температура; r – расстояние в радиальном направлении; τ – время; α_f – коэффициент термодиффузии.

Граничные условия могут быть записаны в виде:

$$\tau = 0; r = 0; \quad \lim_{r \rightarrow 0} r \frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{q}{2\pi\lambda}, \quad (8.81)$$

$$\tau \geq 0; r = \infty; \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \Delta T(r, \tau) = 0, \quad (8.82)$$

где q – плотность теплового потока.

С учетом этих условий изменение температуры в радиальном направлении от источника теплоты может быть записано в виде уравнения

$$\Delta T(r, \tau) = T(r, \tau) - T_0 = \frac{q}{4\pi\lambda} Ei \left(\frac{r^2}{4D\tau} \right), \quad (8.83)$$

где Ei – критерий Эйлера.

Для любого фиксированного расстояния в радиальном направлении изменение температуры равно

$$\Delta T_2 - \Delta T_1 = \frac{q}{4\pi\lambda} \ln \left(\frac{\tau_2}{\tau_1} \right). \quad (8.84)$$

Из приведенной формулы следует, что график изменения температуры как функции логарифма времени является прямой линией, а наклон этого графика пропорционален коэффициенту теплопроводности. В этом случае теплопроводность может быть рассчитана по уравнению

$$\lambda = \frac{q}{4\pi} \frac{d \ln(\tau)}{d \Delta T}. \quad (8.85)$$

Таким образом, для расчета коэффициента теплопроводности необходимо измерять тепловой поток и изменение температуры во времени в том интервале времени, где наблюдается линейная зависимость температуры от логарифма времени.

Конструкция измерительной ячейки, реализующей нестационарный метод нагретой нити, приведена на рис. 8.23.

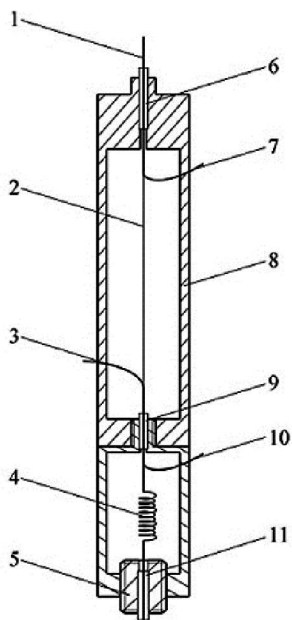


Рис. 8.23. Конструкция измерительной ячейки, реализующей нестационарный метод нагретой нити:

1, 10 – токовые провода; 2 – платиновая нить (термометр сопротивления); 3, 7 – потенциальные выводы; 4 – вольфрамовая пружина; 5 – узел натяжения; 6, 9, 11 – стеклянные капилляры; 8 – корпус

При конструировании измерительной ячейки должны учитываться различия между характерными размерами ячейки и размерами идеальной ячейки (большая длина нити, малые диаметры нити и цилиндра).

Основным элементом измерительной ячейки является термометр сопротивления 2, который изготовлен из платиновой проволоки диаметром 50 мкм и длиной 60 мм. Рабочий участок нити припаян к токоведущим проводам 1 и 10 диаметром 0,1 мм, верх-

ний из которых запаян в центрирующий стеклянный капилляр 6. Нижний провод подводит ток через изолирующий стеклянный капилляр 9, присоединенный к вольфрамовой пружине 4, которая в свою очередь смонтирована в узле натяжения 5. Пружина растягивается грузом массой 2г и фиксируется стопорным винтом. Такая конструкция позволяет обеспечить постоянное во времени и независимое от параметров состояния натяжение рабочей нити и создать условия для стабильной работы нити как термометра сопротивления.

Для измерения температуры нити (компенсационным методом) рекомендуется использовать цифровой мультиметр, позволяющий измерять температуру с временным шагом (0,01–0,02) с.

8.5.2. Методы регулярного теплового режима

Методы регулярного теплового режима, теория которых разработана Кондратьевым [22, 29], основаны на закономерностях нагрева или охлаждения тела в среде постоянной температуры и позволяют с помощью простой аппаратуры определять коэффициент температуропроводности в небольших температурных интервалах.

Метод регулярного теплового режима первого рода

Рассмотрим *методы регулярного теплового режима*. Основными их преимуществами являются:

- простота конструкции установки;
- сравнительно небольшое время проведения эксперимента.

Эти методы основаны на решении нестационарной задачи теплопроводности

$$\frac{\partial T(x, y, z, \tau)}{\partial \tau} = a \nabla^2 T(x, y, z, \tau) \neq 0. \quad (8.86)$$

Анализ решений приведенного уравнения для тел различной геометрической формы показывает, что все они имеют одинаковую структуру, т.е. могут быть представлены суммой бесконечного ряда, члены которого являются быстро уменьшающимися экспоненциальными функциями

$$\vartheta = \sum_{n=1}^{\infty} A_n U_n e^{-m_n \tau}, \quad (8.87)$$

где $\vartheta = T - T_0$ – избыточная температура – разность между температурой в любой точке тела и температурой окружающей среды.

Специфика геометрической формы тел и начальных условий учитывается различным видом множителей A_n и U_n . При небольших значениях τ от $\tau = 0$ до $\tau = \tau_1$ (рис. 8.24) распределение температуры внутри тела и скорость изменения во времени температуры в отдельных точках тела зависят от особенностей начального распределения температур. В этих условиях поле температур в теле будет определяться не только первым, но и последующими членами ряда (8.87).

Этот первый период охлаждения (нагрева), при котором скорость изменения температуры внутри тела зависит от вида начального распределения температуры, называется *неупорядоченной (иррегулярной) стадией* процесса охлаждения (нагрева).

Однако, начиная с некоторого момента времени $\tau > \tau_1$, начальные условия уже играют второстепенную роль. Процесс полностью определяется только условиями охлаждения на границе твердого тела и среды, физическими свойствами тела, его геометрической формой и размерами. В этом случае температурное поле будет описываться только первым членом ряда (8.87). Таким образом, на второй стадии охлаждения, которую называют *регулярным режимом*, зависимость между ϑ и τ описывается уравнением

$$\vartheta = A_1 U_1 e^{-m_1 \tau}, \quad (8.88)$$

где A_1 – постоянная, которая определяется из начальных условий; U_1 – функция, зависящая от геометрии слоя исследуемого вещества в измерительной ячейке.

Напомним, что темп охлаждения m характеризует относительную скорость изменения температуры

$$m = -\frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \vartheta}{\partial \tau}. \quad (8.89)$$

Тепловой режим, который описывается уравнением (8.88), называется *регулярным режимом первого рода*.

Если прологарифмировать уравнение (8.88), получим

$$\ln \vartheta = \ln(AU) - m\tau. \quad (8.90)$$

Приведенное уравнение указывает на прямолинейную зависимость избыточной температуры от времени. Характер изменения температуры в различных точках измерительной ячейки демонстрирует рис. 8.24.

Из полученного в процессе экспериментального исследования графика можно определить темп охлаждения

$$m = (\ln \vartheta_1 - \ln \vartheta_2) / (\tau_2 - \tau_1). \quad (8.91)$$

Теоретической основой экспериментального определения теплопроводности является *вторая теорема Кондратьева* [29], которая гласит: «При $Bi \rightarrow \infty$ ($Bi = \alpha \delta / \lambda$) или, что то же самое, коэффициент теплоотдачи $\alpha \rightarrow \infty$, темп охлаждения m становится прямо пропорциональным коэффициенту температуропроводности»

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p} = Km_\infty, \quad (8.92)$$

где коэффициент K зависит только от геометрической формы и размеров тела.

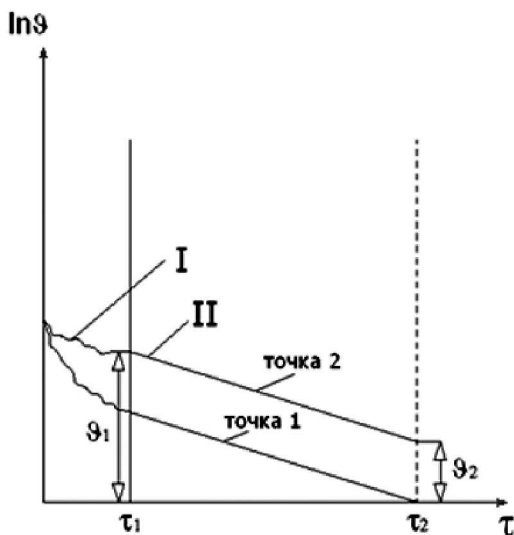


Рис. 8.24. Характер изменения температуры в различных точках измерительной ячейки:

I – неупорядоченный тепловой режим; II – регулярный тепловой режим

Наличие связи между темпом охлаждения, геометрическими параметрами измерительной ячейки и теплофизическими свойствами вещества позволяет использовать регулярный режим первого рода в образцах заданной геометрии для определения их теплофизических свойств. Регулярный режим охлаждения исследуемого вещества реализуется в специальном устройстве – так называемом *бикалориметре*.

Бикалориметр (рис. 8.25) является измерительной ячейкой с центральным металлическим ядром 1, которое окружено слоем исследуемого вещества 2. В общем случае измерительная ячейка может состоять из полый металлической оболочки (плоской, цилиндрической или сферической формы), внутри которой центрируется сплошное металлическое ядро такой же формы. Промежуток, образующийся между ними, заполняется исследуемым веществом. Если таким веществом является газ или жидкость, то, чтобы избежать конвекции, толщина промежутка должна быть незначительной.

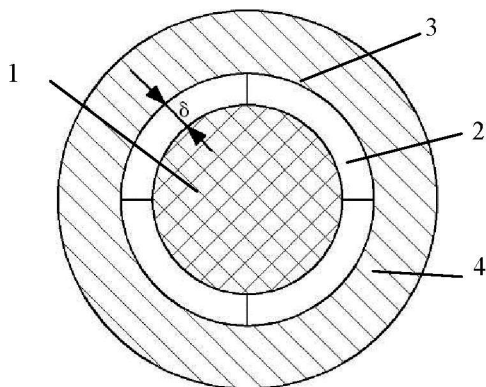


Рис. 8.25. Схема бикалориметра:

1 – металлическое ядро калориметра; 2 – исследуемое вещество;
3 – оболочка; 4 – корпус

Расчетные уравнения для определения теплопроводности были получены для *регулярного режима 1-го рода* при условиях:

- в металлическом ядре имеет место равномерное распределение температуры;
- теплоемкость слоев мала по сравнению с теплоемкостью ядра;
- теплообмен бикалориметра с окружающей средой должен происходить при $Bi \rightarrow \infty$.

При изготовлении бикалориметров необходимо обращать внимание на отвод теплоты по центрирующим распоркам и вдоль электродов термопар. Распорки необходимо выполнять из материала с низким значением теплопроводности (фарфор, фторопласт, гетинакс). Для изготовления ядра применяют медь, алюминий, серебро, для которых теплопроводность хорошо известна, а ее значение велико. Термопара должна быть плотно зачеканена или приварена к ядру.

Бикалориметр нагревают в печи до температуры, на (10–30) К превышающей температуру термостата, в который затем его погружают. В термостате обеспечивается интенсивный теплообмен для соблюдения условия $Bi \rightarrow \infty$.

В процессе эксперимента измеряют: температуру термостата; разность температур ϑ ; время τ .

Условием наступления регулярного режима 1-го рода является $Fo \geq (0,35-0,5)$, где $Fo = \alpha\tau/\delta^2$ – критерий Фурье (безразмерное время).

При исследовании температуропроводности определяется факт наступления регулярного режима (если его нет – рекомендуется увеличить перегрев бикалориметра относительно температуры термостата). Затем рассчитывается темп охлаждения m по формулам для тел определенной геометрии и определяется теплопроводность исследуемого вещества.

Для ограниченного цилиндра высотой $2h$ и диаметром $2R$ расчетная формула для вычисления температуропроводности имеет вид

$$a = m_{\infty} \frac{1}{\left(\frac{5,783}{R^2} + \frac{\pi^2}{4h^2} \right)}. \quad (8.93)$$

Метод регулярного теплового режима второго рода для измерения температуропроводности

Следует напомнить, что *регулярный режим второго рода* наступает, когда граничные условия характеризуются температурой среды $T_{жс}$, которая изменяется с постоянной скоростью [22, 29] в виде

$$T_{жс} = T_0 + b\tau, \quad (8.94)$$

где коэффициент b имеет постоянное значение.

При значениях критерия Фурье $Fo \geq 0,55$ температурное поле перестает зависеть от особенностей начального теплового состояния тела и приобретает упорядоченный характер. Он выражается в том, что изменение температуры во времени во всех точках тела происходит по линейному закону (8.94) со скоростью, равной скорости изменения температуры окружающей среды. При этом распределение температуры по сечению описывается параболическим законом. Указанное тепловое состояние называется *регулярным режимом второго рода* или *линейным регулярным режимом*.

Если обеспечить условие теплообмена между термостатом и измерительной ячейкой $Bi = \alpha\delta/\lambda \rightarrow \infty$ и принять во внимание, что в этом случае температуры среды и поверхности (стенки) будут одинаковы $T_{ж} = T_c$, тогда

$$b\tau = T_c - T_0. \quad (8.95)$$

В этом случае решением дифференциального уравнения теплопроводности будет зависимость

$$a = \frac{b(R^2 - x^2)}{2K\Delta T}, \quad (8.96)$$

где $\Delta T = T_{ж} - T$; $2R$ – толщина пластины, диаметр шара или цилиндра; x – текущая координата; K – коэффициент формы измерительной ячейки.

Зависимость (8.96) является исходным уравнением для экспериментального определения температуропроводности (или теплопроводности) различных тел.

Абсолютный метод исследования температуропроводности предусматривает ряд действий, в том числе:

- исследуемое тело в форме пластины, цилиндра или шара нагревается с постоянной скоростью (постоянным тепловым потоком на поверхности);
- во время опыта измеряются температуры тела на поверхности и на оси исследуемого тела;
- строится график зависимости температуры от времени; регулярный режим второго рода характеризуется наличием линейных участков на двух полученных при измерении температур линиях;

- скорость нагревания определяется по угловому коэффициенту этих прямолинейных участков.

На основании изложенного абсолютного метода измерения температуропроводности был разработан целый ряд относительных методов нагрева с постоянной скоростью. Рассмотренный метод нашел применение для определения температуропроводности, теплопроводности и теплоемкости твердых тел.

Метод регулярного теплового режима третьего рода

Регулярный тепловой режим третьего рода [22, 29] наступает, когда изменение температуры среды или поверхности тела во времени происходит по периодическому закону

$$T_c = T_{c0} + T_{c\max} \cos(2\pi \tau / \tau_0), \quad (8.97)$$

где T_c – текущая температура на поверхности тела (стенки измерительной ячейки); T_{c0} – температура в начальный момент времени; $T_{c\max}$ и τ_0 – амплитуда и период колебаний температур стенки измерительной ячейки, соответственно; τ – время, отсчитываемое от произвольного начального момента.

После достижения определенного момента времени, соответствующего значению критерия $Fo \geq 0,5$, влияние начального распределения температуры в теле перестает проявляться. Тогда температура в глубоких слоях тела также начинает изменяться по закону гармонических колебаний около среднего значения с тем же периодом, но со сдвигом по фазе и с уменьшенной амплитудой колебаний (рис. 8.26).

Указанное стационарное периодическое тепловое состояние тела в основной стадии процесса теплопроводности называется *регулярным режимом третьего рода или режимом с температурными волнами*.

Метод температурных волн применяется для исследования теплопроводности как хороших, так и плохих проводников тепла. Обычно используют образцы в форме стержней постоянного поперечного сечения. Металлы в жидком состоянии могут помещаться в тонкостенные контейнеры из нержавеющей стали. В экспериментах может осуществляться как осевой, так и радиальный нагрев.

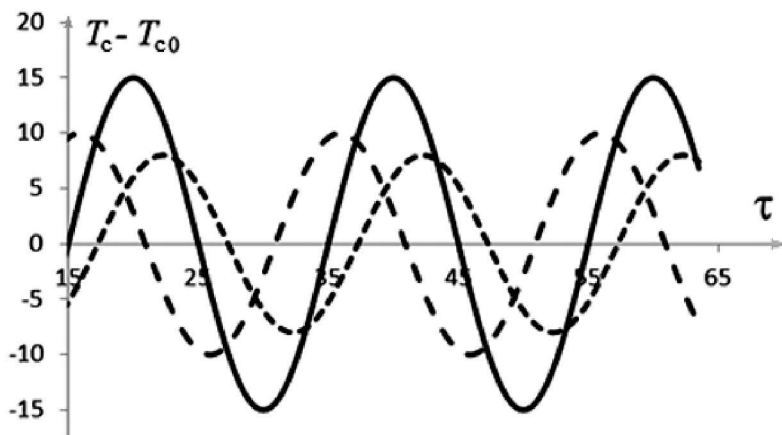


Рис. 8.26. Изменение температуры тела по закону гармонических колебаний

При определении теплопроводности образцов в форме полуограниченного стержня измеряется температура в двух фиксированных точках образца с расстояниями от поверхности x_1 и x_2 . Расчетное уравнение для определения теплопроводности имеет вид

$$\lambda = \frac{\pi r c_p l^2}{\tau_0 \ln \frac{T_{\max 1}}{T_{\max 2}} (\Psi_1 - \Psi_2)}, \quad (8.100)$$

где $l = x_1 - x_2$ – расстояние между точками, в которых измеряются температуры; Ψ_1 и Ψ_2 – фазы первой гармоники в этих точках. По оценке авторов, использовавших этот метод для измерения теплопроводности, неопределенность полученных данных составляет (1,5–5)%. В силу сложности реализации граничных условий третьего рода метод не нашел широкого применения.

Метод непрерывного нагрева с переменной скоростью

В регулярном режиме второго рода нагрев исследуемых веществ осуществляется с постоянной скоростью. Метод нагрева с переменной скоростью рассчитан на произвольный темп изменения температуры во времени при условии, что это изменение температуры имеет монотонный и плавный характер [37, 50].

Нагрев образца исследуемого материала может осуществляться теплопроводностью, конвекцией или излучением. Метод является динамическим, поскольку позволяет за один опыт изучить температурную зависимость теплопроводности во всем интервале температур.

Общее решение дифференциального уравнения теплопроводности может быть представлено бесконечным рядом (см. (8.87)). По отношению к основной стадии процесса теплопроводности можно ограничиться двумя слагаемыми ряда, причем второе слагаемое составляет по величине всего (4-5)% от первого.

Если разность температур по радиусу цилиндрического образца может быть определена в процессе экспериментального исследования, то решение дифференциального уравнения теплопроводности позволяет получить расчетное уравнение для нахождения температуропроводности

$$a = \frac{R^2}{4\Delta T_R} \frac{\partial}{\partial \tau} \left(T_0 + \frac{1}{4} \Delta T_R \right) (1 - \eta), \quad (8.99)$$

где T_0 – температура на оси образца; T_R – температура на поверхности образца; η – поправка, учитывающая зависимость физических параметров образца от температуры

$$\eta = \frac{1}{4a} \frac{\partial a}{\partial T} \Delta T_R. \quad (8.100)$$

Эта поправка будет незначительной по величине, если при проведении эксперимента применять небольшие радиальные температурные напоры в образцах.

При реализации этого метода иногда вводят понятие *времени запаздывания* $\Delta\tau$ температуры на оси по сравнению с температурой на его поверхности

$$\Delta T_R = \frac{\partial T_0}{\partial \tau} \Delta \tau. \quad (8.101)$$

В этом случае уравнение (8.99) примет вид

$$a = \frac{R^2}{4\Delta\tau} (1 + \varepsilon + \eta). \quad (8.102)$$

В уравнении (8.100) поправка η входит с обратным знаком по сравнению с уравнением (8.99). Величина ε в уравнении (8.102) учитывает влияние непостоянства скорости нагрева и выражается зависимостью

$$\varepsilon = \frac{1}{4\Delta T_R} \frac{\partial \Delta T_R}{\partial \tau} \Delta \tau. \quad (8.103)$$

Влияние температурных перекосов по длине образца учитывается поправкой

$$\beta = \frac{1}{2} \left(\frac{d}{l} \right) \frac{\Delta T_l}{\Delta T_R}, \quad (8.104)$$

где ΔT_l – осевой перепад температур внутри и на конце образца; ΔT_R – радиальный перепад температуры в образце исследуемого вещества.

При большой относительной длине образца l/d поправка β пренебрежимо мала. Таким образом, для определения температуропроводности a необходимо измерить температуру в двух точках по сечению образца – на оси и в точке, температура которой равна средней температуре образца (или время запаздывания в одной из этих точек по сравнению с другой). Условие измерения средней температуры вводится для того, чтобы исключить влияние изменения интенсивности теплообмена на температуропроводность.

Для цилиндрического образца относительная координата точки тела, температура которой принимается средней, равна

$$x = \frac{r}{R} = 0,707. \quad (8.105)$$

Установки, реализующие метод монотонного (непрерывного) нагрева, имеют простую конструкцию. В качестве примера рассмотрим установку для исследования температуропроводности, предложенную Осиповой [37] (рис. 8.27).

Нагреватель обычно изготавливают трехсекционным. Две крайние секции – охранные (для устранения перепада температур вдоль оси образца). Корпус нагревателя изолирован от нагревателя с помощью слюды. Чтобы избежать замыкания витков нагревателя

теля при нагреве, на внешнюю поверхность нагревателей наносится слой огнеупорной обмазки (футеровки). Тепловая защита электрического нагревателя состоит из двух слоев изоляции. Между этими слоями располагается змеевик теплообменника, по которому циркулирует охлаждающая вода. Теплообменник нужен для ускорения охлаждения установки до начальной температуры при переходе к исследованию следующего образца. В образце исследуемого материала установлены термопары: одна – на оси (в сверлении); две другие – по торцам (для контроля равномерности температурного поля по высоте образца); четвертая – на поверхности или внутри сечения образца. Для измерения температур рекомендуется использовать полуавтоматические потенциометры, мультиметры. Измерения можно производить как по *методу температурных перепадов*, так и по *методу времени запаздывания*. Для этого на потенциометрах выставляются показания, соответствующие определенным значениям температуры, и фиксируется (с помощью электронного секундомера) время прохождения этой температуры на одной (T_0) и на другой (T_c) термопарах.

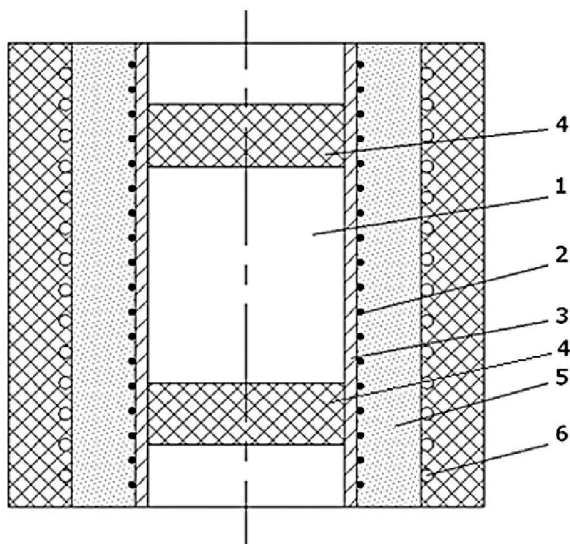


Рис. 8.27. Схема установки, реализующей метод монотонного (непрерывного) разогрева:

- 1 – образец; 2 – нагреватель; 3 – корпус нагревателя; 4, 5 – изоляция;
6 – змеевик теплообменника (холодильника)

Скорость нагрева обычно составляет (400–900) К/час. При такой скорости радиальные перепады составляют (2–100) К. Длительность опыта от комнатной температуры до 900°C может не превышать один час. По оценке авторов, неопределенность данных о температуропроводности образцов не превышает (2–3) %.

8.6. Метод ударных волн для исследования теплофизических свойств веществ при высоких температурах и давлениях

Этот метод применяется для исследования свойств образцов в газовой фазе при сверхвысоких значениях температур и давлений [12]. Измерительной ячейкой в установке, реализующей метод ударных волн, является *ударная труба*.

Ударная труба позволяет исследовать:

- физико-химические свойства вещества, в том числе степень диссоциации вещества, теплопроводность и вязкость;
- газодинамические процессы в сильно сжатых и нагретых газах (исследование процессов обтекания тел, влияние профиля тел на течение газа);
- молекулярные процессы, обусловленные возбуждением степеней свободы атомов и молекул.

Схема ударной трубы и графики изменения температуры и давления по длине трубы изображены на рис. 8.28.

Ударная труба состоит из трех камер: *КВД* – камера высокого давления, которая отделена от других частей трубы диафрагмой; *УС* – участок стабилизации фронта ударной волны (ее длина колеблется от 10 до 20 диаметров ударной трубы); *ИУ* – измерительный участок, бывает открытым или закрытым.

Камера высокого давления заполняется толкающим газом при высоком давлении (около 10 бар). Другая часть ударной трубы заполняется исследуемым газом. Давление исследуемого газа в начальный момент ниже, чем давление толкающего газа $P \gg P_0$. Отношение P_1/P_0 является характерной величиной для ударной трубы, которая определяет скорость ударной волны. Максимальная величина отношения P_1/P_0 зависит от прочности используемых диафрагм. В качестве толкающего газа обычно используются

H_2 и He . Это повышает скорость ударной волны. Динамику изменения температуры и давления в ударной трубе демонстрирует рис. 8.29.

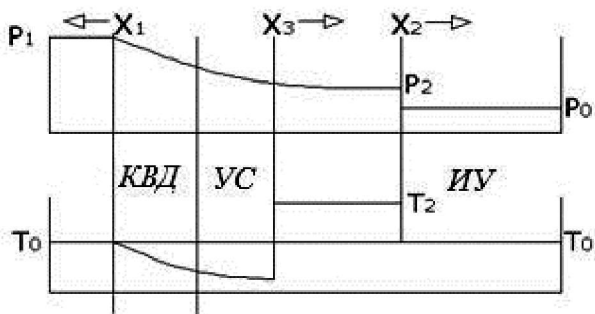


Рис. 8.28. Распределение температуры и давления по длине ударной трубы (начальный этап процесса):

x_1 – координата фронта волны разрежения; x_2 – координата фронта волны сжатия; x_3 – координата поверхности раздела толкающего и исследуемого газов; *КВД* – камера высокого давления; *УС* – участок стабилизации; *ИУ* – измерительный участок

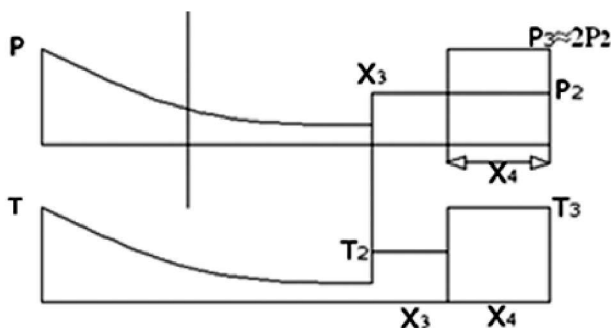


Рис. 8.29. Распределение температуры и давления по длине ударной трубы (завершающий этап процесса):

x_3 – координата поверхности раздела, толкающего и исследуемого газов; x_4 – координата фронта отраженной волны

В момент «выстрела» диафрагма разрывается, толкающий газ приходит в соприкосновение с исследуемым газом, начинается процесс расширения толкающего газа и сжатия исследуемого газа. В обе стороны от диафрагмы движется волна возмущения: вправо – волна сжатия, влево – волна разрежения.

Ударная волна формирует поверхность (фронт), на котором все параметры состояния исследуемого газа меняются скачкообразно. Необходимо, чтобы после начала расширения фронт волны приобрел плоскую форму, независимо от начальных условий эксперимента (см. рис. 8.30).

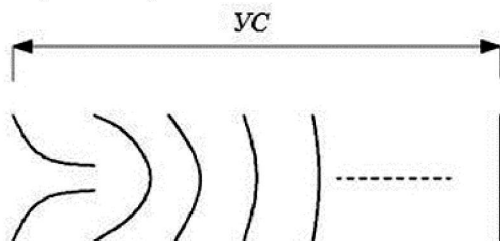


Рис. 8.30. Фронт волны после начала расширения газа в ударной трубе

Перед фронтом ударной волны формируется так называемая *пробка* сжатого и нагретого исследуемого газа.

Значительный интерес представляет момент подхода волны сжатия к торцу трубы. Эта волна отражается и идет в обратном направлении. Параметры исследуемого газа определяются взаимодействием набегающей и отраженной волн.

Чтобы использовать эти процессы для экспериментального исследования теплопроводности газов, рассмотрим момент, когда фронт ударной волны взаимодействует с торцом ударной трубы. При этом возникает процесс теплообмена между газом и торцом трубы.

Задача определения теплопроводности сводится к решению нестационарной задачи теплообмена газа в пробке при переменной температуре и торца с постоянной температурой T_0 . Для выполнения расчетов необходимо знать начальные параметры газа, который подходит к торцу (P_2, T_2) и параметры газа за фронтом ударной волны (P_3, T_3). Кроме того, необходимо экспериментально определить температуры стенки трубы в результате взаимодействия с ударно нагретым газом. Имея эту информацию, можно определить темп охлаждения газа, а, следовательно, и теплопроводность газа.

1. *Определение параметров газа за фронтом ударной волны.*

Задача решается на основе теории ударных волн. Основой теории являются закономерности адиабатического расширения газа. Уравнение и график адиабаты Пуассона (рис. 8.31) имеет вид

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{\kappa}}, \quad (8.106)$$

где $\kappa = c_p/c_v$ – показатель адиабаты. Данный процесс является квазистационарным.

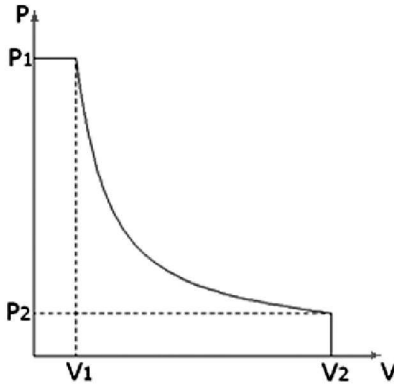


Рис. 8.31. График адиабаты Пуассона

На самом деле реальный процесс в ударной трубе является неравновесным (рис. 8.32). Для этого процесса справедливо уравнение Гюгонио (уравнение ударной адиабаты)

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{(\kappa + 1) \frac{P_2}{P_1} + (\kappa - 1)}{(\kappa - 1) \frac{P_2}{P_1} + (\kappa + 1)}. \quad (8.107)$$

Это уравнение устанавливает зависимость между степенью сжатия и степенью повышения давления.

Основной характеристикой состояния вещества за фронтом ударной волны является скорость ударной волны, которая определяет все термодинамические параметры газа. Обычно скорость волны относят к скорости звука в этой среде, т.е оперируют *числом* $M = v/a_0$, где a_0 – скорость звука при давлении P_0 .

Эта величина является критерием для определения режима течения: при $M > 1$ режим является сверхзвуковым; при $M > 5$ режим называется гиперзвуковым. Число Маха связано со степенью P_2/P_0 повышения давления в форме

$$\frac{P_2}{P_0} = \frac{2k}{k+1} M^2 - \frac{k-1}{k+1}; \quad (8.108)$$

$$T^2 = \frac{2k-1}{(k+1)^2} \frac{v^2 \mu}{R}, \quad (8.109)$$

где v – скорость ударной волны; μ – молекулярная масса исследуемого газа; R – газовая постоянная.

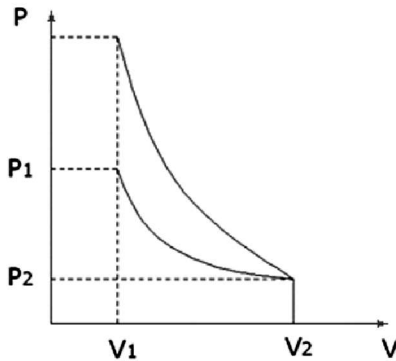


Рис. 8.32. График неравновесного процесса в ударной трубе

С учетом (8.108 и 8.109) можно выбрать алгоритм расчета свойств газа в виде последовательности: $v \rightarrow M \rightarrow P_2/P_0 \rightarrow T_2/T_0$. При проведении эксперимента определяют параметры газа P_2 , T_0 , а затем, решая задачу интерференции, параметры T_3 , P_3 . Для определения параметров отраженной волны решается задача интерференции волны при $T_3 < 2T_2$.

Для измерения скорости ударной волны обычно используются датчики давления, которые устанавливают на измерительном участке ударной трубы на определенном расстоянии друг от друга. Датчиками являются пьезоэлементы, обеспечивающие малую инерционность и достаточно высокую прочность (материал – кварц, титанит бария). Для определения скорости волны необходимо иметь в распоряжении информацию о расстоянии между датчиками давления l_p .

Сигнал от первого датчика обеспечивает включение электрической схемы измерения времени прохождения волны, а от

второго – прекращение ее работы. С этой целью обычно используется осциллограф со спиральной разверткой

$$v = \frac{l_p}{\tau} = \frac{l_p w}{\alpha}, \quad (8.110)$$

где w – частота вращения развертки; α – угол поворота.

Электрическая схема установки должна также включать генератор высокой частоты и счетчик импульсов.

2. Определение параметров теплообмена.

Для определения параметров теплообмена на торцевой поверхности трубы установлены датчики температуры, с помощью которых измеряется температура газа в области, непосредственно примыкающей к торцевой поверхности трубы. Основные требования к датчику температуры – малая инерционность и точность. Обычно с этой целью используют пленочный термометр сопротивления (толщина такого термометра составляет от 2 до 10 микрон). В качестве материала термометра выбирают платину. Для изготовления датчика температуры используют технологию напыления металла в вакууме или покрытие амальгамой поверхности датчика с последующим отжигом. В качестве подложки используют стекло с полированной поверхностью. Сигнал от датчика температуры фиксируется прибором – осциллографом (рис. 8.33). Поскольку температура T_2 известна, то эту информацию можно использовать для построения градуировочной кривой.

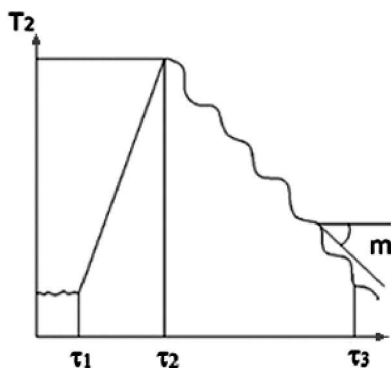


Рис. 8.33. Фиксация осциллографом сигнала от датчика температуры:
 τ_1 – момент подхода волны к датчику; $(\tau_1 - \tau_2)$ – время запаздывания датчика;
 $(\tau_2 - \tau_3)$ – время охлаждения газа

Определив темп охлаждения m , можно рассчитать теплопроводность газа.

Контрольные вопросы и задания

1. Какие теоретические основы имеет стационарный метод исследования теплопроводности?
2. Перечислите возможные источники погрешностей при измерении теплопроводности.
3. Опишите способы уменьшения влияния утечек теплоты при измерении теплопроводности.
4. Выполните анализ влияния температурного скачка при измерениях теплопроводности.
5. Как учесть конвекцию в измерительной ячейке при измерении теплопроводности?
6. Как учесть термодиффузию при измерении теплопроводности?
7. Какие средства измерения используются в методе горизонтального плоского слоя для измерения теплопроводности (абсолютный метод).
8. Какая установка используется в методе горизонтального плоского слоя для измерения теплопроводности (относительный метод).
9. Какие средства измерения используются в методе коаксиальных цилиндров для измерения теплопроводности.
10. Как определить значение постоянной прибора в стационарных методах измерения теплопроводности?
11. Какие средства измерения используются в методе нагретой нити для измерения теплопроводности.
12. Как определить, что в исследуемом веществе появилась конвекция?
13. Сформулируйте метод регулярного режима первого рода для измерения теплопроводности.
14. Как определить темп охлаждения?
15. Какие требования предъявляются к бикалориметру?
16. Сформулируйте вторую теорему Кондратьева.
17. Сформулируйте метод регулярного режима второго рода для измерения теплопроводности.
18. Сформулируйте метод регулярного режима третьего рода для измерения теплопроводности.
19. Сформулируйте метод монотонного режима для измерения теплопроводности.
20. Какие поправки вводятся в методе монотонного нагрева при измерении теплопроводности?
21. Приведите описание установки, реализующей метод монотонного нагрева для измерения теплопроводности.

9. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ

Диффузия представляет собой процесс на молекулярном уровне и определяется случайным характером движения отдельных молекул, например, перемещение молекул в соответствии с механизмом броуновских случайных скачков. Скорость диффузии пропорциональна средней скорости молекул. В случае газов средняя скорость малых молекул больше, поскольку она обратно пропорциональна квадратному корню из массы молекулы и растёт с повышением температуры. Диффузия относится к одному из самых распространенных процессов, которые рассматривает молекулярная физика [18, 34, 35, 44, 54, 56, 75, 68, 71, 72, 74, 77, 79]. При протекании химических реакций диффузия обеспечивает перемещение и взаимодействие молекул. В связи с этим трудно представить себе химический процесс, в ходе которого не было бы диффузионной стадии. Теоретическое описание диффузионных явлений хорошо разработано в [56, 75].

9.1. Основные понятия и определения

Рассмотрим диффузионный процесс, в котором частицы самопроизвольно перемещаются по механизму броуновских случайных скачков. Например, при заданных (P, T) параметрах в начальный момент газы A и B помещают в объем V , разделенный перегородкой, при этом газ A занимает часть 1, а газ B размещен в части 2 указанного объема. На втором этапе убирают перегородку, и диффузия приводит:

- к перемещению молекул A из части 1 в часть 2;
- к перемещению молекул B из части 2 в часть 1.

Диффузия вещества A происходит в направлении падения концентрации C_A вещества A . Диффузия вещества B происходит в направлении падения концентрации C_B вещества B . На конечном этапе диффузия приводит:

- к равномерному распределению концентраций C_A и C_B веществ по объему V ;
- к выравниванию парциальных химических потенциалов φ_A и φ_B указанных веществ в объеме V .

С учетом изложенного, *диффузией* называется самопроизвольное взаимное перемещение частиц (молекулы, атомы, кластеры) одного вещества между частицами другого вещества. Этот процесс приводит к выравниванию концентраций частиц во всем занимаемом объеме [18, 56].

Диффузия происходит в ряде сред (газы, жидкости, твердые тела и др.), причем диффундировать могут как частицы посторонних веществ, находящихся в них, так и собственные частицы (самодиффузия). Так, диффузия крупных взвешенных частиц или молекул в жидкости осуществляется благодаря их тепловому движению. Диффузия в газах происходит быстро, диффузия в жидкостях происходит медленнее, диффузия в твердых телах протекает еще медленнее. Указанный характер диффузии обусловлен тем, что рассматриваемые среды существенно различаются скоростью теплового движения частиц. Траектория движения каждой частицы газа является ломаной линией, поскольку при столкновениях частицы меняют направление и скорость своего движения. Неупорядоченность движения приводит к тому, что каждая частица постепенно удаляется от места, где она находилась, причем ее смещение по прямой гораздо меньше пути, пройденного по ломаной траектории. Поэтому диффузное проникновение значительно медленнее свободного движения (скорость диффузионного распространения запахов, например, гораздо меньше скорости молекул).

В жидкостях в соответствии с характером теплового движения молекул диффузия осуществляется переходами молекул из одного временного положения равновесия в другое. Каждый переход происходит, если молекула получает энергию (*энергию активации*), которая является достаточной для разрыва ее связей с соседними молекулами; в итоге молекула переходит в новую точку пространства. Данная точка соответствует новому энергетически выгодному положению молекулы. В среднем переход не превышает межмолекулярного расстояния. Скорость диффузии в жидкости увеличивается с температурой, что обусловлено увеличением флуктуаций плотности; в итоге происходит «рыхление» структуры жидкости и соответствующее увеличение числа перемещений молекул или числа перескоков в единицу времени [18, 56].

В твердом теле могут действовать несколько механизмов диффузии, включая:

- обмен местами атомов с вакансиями (незаняты узлы кристаллической решетки);
- перемещение атомов между узлами;
- одновременное циклическое перемещение нескольких атомов;
- прямой обмен местами двух соседних атомов.

Первый механизм преобладает, например, при образовании твердых растворов замещения, второй является существенным при образовании твердых растворов внедрения.

Скорость диффузии в твердых телах крайне чувствительна к дефектам кристаллической решетки, которые возникают при нагреве, механических напряжениях, деформациях и других воздействиях. Увеличение числа дефектов, в первую очередь увеличение вакансий облегчает перемещение атомов в твердом теле и приводит к росту скорости диффузии. Хаотичный обмен местами между атомами, находящимися на поверхности твердого тела и внутри него, протекает при обычных температурах слишком медленно, чтобы можно было легко обнаружить последствия этого процесса. Однако при высоких температурах скорость диффузии такова, что, например, серебряное или хромовое покрытия «впитываются» в сталь в течение нескольких недель. Другим примером применения диффузии для получения слоистой структуры может служить кристаллический триод (транзистор). Необходимые слои примесей можно получить в течение нескольких минут за счет их диффузии при температуре, близкой к точке плавления германия. Однако при комнатной температуре строение такого кристаллического триода остается неизменным практически неограниченно долгое время.

Особое значение процессы диффузии имеют в тонкопленочных структурах, состоящих из нескольких слоев материалов, различных по своей природе. Такие структуры являются основой практически всех микроэлектронных устройств. Если локальные изменения состава массивных материалов, происходящих в результате взаимной диффузии в слоях толщиной несколько микрометров и более, слабо влияют на свойства этих материалов, то

в тонкопленочных композициях такие процессы диффузии могут привести к коренному изменению состава и структуры отдельных слоев и, как следствие, к деградации параметров приборов и интегральных схем и даже выхода их из строя.

Процессы диффузии можно разделить на два типа:

- свободная диффузия;
- вынужденная диффузия.

Движущей силой свободной диффузии является *градиент концентрации*. Этот процесс всегда направлен в сторону выравнивания концентрации.

Различают два случая свободной диффузии в веществе:

- *взаимная диффузия (гетеродиффузия)*;
- *самодиффузия*.

Гетеродиффузия представляет собой проникновение посторонних частиц при наличии градиента их концентрации в веществе. *Самодиффузия* представляет собой перемещение частиц в веществе, которое состоит из изотопов (A_1, A_2, \dots), в таких условиях, когда в образце созданы градиенты концентраций изотопов (A_1, A_2, \dots). Например, такой градиент создают в следующих условиях: наносят слой вещества, которое обогащено изотопом A_1 , на поверхность образца, который обогащен изотопом A_2 . В указанных условиях возникают градиент изотопа A_1 в образце и перемещение изотопов A_1 . Указанные действия и условия используются для экспериментального исследования процесса самодиффузии изотопов (A_1, A_2, \dots) в соответствующих образцах.

Вынужденная диффузия возникает под действием направленных внешних сил. Этот вид диффузии, как правило, приводит не к выравниванию, а к увеличению градиента концентрации. В зависимости от природы внешних сил, различают следующие основные виды вынужденной диффузии:

- термодиффузия;
- электродиффузия;
- бародиффузия;
- восходящая диффузия.

Термодиффузия происходит под действием градиента температуры. Поток при этом направлен в сторону низких температур, например, диффузия носителей заряда от горячего спая к холодному в термоэлектрических преобразователях энергии.

Электродиффузия протекает под действием градиента электрического поля. Так, в этом процессе положительно заряженные частицы диффундируют в сторону отрицательного полюса. В полупроводниках *электродиффузия* обусловлена внутренними электрическими полями.

Бародиффузия происходит под действием поля притяжения или давления.

Восходящая диффузия возникает под действием градиента упругого напряжения. Поток атомов больших размеров при этом направлен в сторону, испытывающую напряжение растяжения, а поток атомов малых размеров в область, испытывающую напряжение сжатия.

Процессы диффузии можно разделить на объемные и поверхностные. *Поверхностная диффузия* – процесс, связанный с перемещением частиц (атомы, молекулы или кластеры), которое происходит на поверхности конденсированного тела в пределах первого поверхностного слоя атомов (молекул) или поверх этого слоя. Имеется некоторая аналогия между поверхностной диффузией и объемной диффузией.

Процессы диффузии могут быть *нестационарными* (разность концентраций компонентов смеси в ходе процесса уменьшается) и *стационарными*. При стационарной диффузии разность концентраций компонентов смеси искусственным путем поддерживается неизменной.

9.2. Законы Фика

Количественное описание процессов диффузии выполнил немецкий физиолог Фик в 1855 г. [18, 56]. Согласно *первому закону Фика* представим плотность J потока вещества в форме

$$J = -D \cdot \text{grad } C, \quad (9.1)$$

где J – плотность потока вещества; $\text{grad } C$ – градиент концентрации; D – коэффициент диффузии.

Из уравнения Фика видно, что поток вещества направлен в сторону уменьшения концентрации.

Коэффициент диффузии – количество вещества (в массовых единицах), проходящее в единицу времени через участок еди-

ничной площади (например, 1 м^2) при градиенте концентрации, равном единице (что соответствует изменению $1 \text{ моль/л} \rightarrow 0 \text{ моль/л}$ на единицу длины).

В системе СИ коэффициент диффузии измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$. Соотношения между размерностью коэффициента диффузии в различных системах единиц даны в табл. 9.1

Второй закон Фика учитывает то, что поток атомов (молекул) в процессе диффузии может изменяться. Этот закон относится к нестационарной диффузии и рассматривает скорость накопления вещества, которое диффундировало в данный объем; эта скорость определяется как разность между входящим и выходящим потоками атомов (молекул) за единицу времени.

Таблица 9.1

Соотношение между размерностями коэффициента диффузии в различных системах единиц

| Единицы измерения | Перевод в систему СИ ($\text{м}^2/\text{с}$) | Единицы измерения | Перевод в систему СИ ($\text{м}^2/\text{с}$) |
|------------------------|--|------------------------|--|
| $\text{м}^2/\text{с}$ | 1 | ft^2/s | $9,29 \cdot 10^{-2}$ |
| $\text{см}^2/\text{с}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | ft^2/h | $25,806 \cdot 10^{-6}$ |

Если выделить в одномерном диффузном потоке две параллельные плоскости, которые имеют площадь F и расположены перпендикулярно этому потоку, то поток через первую плоскость отвечает выражению

$$J_x = -D \frac{dC}{dx}. \quad (9.2)$$

Формула (9.2) отвечает следующим граничным условиям: $F = 1$; расстояние между плоскостями равно dx .

Поток через вторую плоскость отвечает выражению

$$J_x + \frac{dJ_x}{dx} = -D \frac{dC}{dx} - \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right). \quad (9.3)$$

Разность двух потоков (9.2) и (9.3) запишем в виде

$$\frac{dJ_x}{dx} = -\frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right). \quad (9.4)$$

Изменение концентрации в слое во времени пропорционально этой разности 2-х потоков.

При условии, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации, получим *второй закон Фика* для одномерной диффузии в дифференциальной форме (здесь переходим к частным производным)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (9.5)$$

Для трехмерной диффузии второй закон Фика принимает вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (9.6)$$

Большинство экспериментальных методов измерения коэффициента диффузии основаны на создании условий, которые являются близкими к одномерным и отвечают формуле (9.5). Расчет коэффициента диффузии из экспериментальных данных производится с помощью закона Фика или одной из его модификаций.

Коэффициент диффузии отражает скорость диффузии и определяется свойствами среды и типом диффундирующих частиц. Коэффициент диффузии зависит от температуры. Для коэффициента диффузии в твердых телах характерна резкая (экспоненциальная) зависимость от температуры. Так, коэффициент диффузии цинка в медь возрастает на четырнадцать порядков при повышении температуры от 20 до 300°C.

Коэффициенты диффузии существенно различаются для диффузных процессов в газовых и конденсированных (жидких и твердых) средах: быстрее перенос частиц происходит в газах (D около 10^{-4} м²/с при нормальных температуре и давлении), медленнее – в жидкостях (около 10^{-9} м²/с), еще медленнее – в твердых телах (около 10^{-14} м²/с).

В газах диффузия определяется средней длиной свободного пробега молекул, которая существенно превышает среднее расстояние между молекулами. В жидкостях среднее расстояние между молекулами имеет тот же порядок, что и радиус сил взаимодействия между молекулами. В жидкости силы взаимодействия

между молекулами превышают силы взаимодействия, которые являются характерными для молекул газа. Применительно к жидкости понятие свободного пробега молекулы не используется.

Коэффициенты диффузии для некоторых веществ приведены в табл. 9.2 и 9.3.

Таблица 9.2

**Коэффициент диффузии газов в воздухе при 0°С
и атмосферном давлении**

| Газ | $D \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$ | Газ | $D \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{с}$ |
|--------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
| Амиак | 0,20 | Метан | 0,20 |
| Ацетилен | 0,19 | Метиловый спирт | 0,13 |
| Бензин авиационный | 0,08 | Сероуглерод | 0,09 |
| Бензол | 0,08 | Толуол | 0,07 |
| Водород | 0,64 | Углекислый газ | 0,14 |
| Водяной пар | 0,21 | Этиловый спирт | 0,10 |
| Кислород | 0,18 | Этиловый эфир | 0,08 |

Таблица 9.3

**Коэффициент диффузии твердое тело–жидкость
и твердое тело–твердое тело при 20°С и атмосферном давлении**

| Вещество, которое диффундирует | Основной компонент | Коэффициент диффузии, $\text{ м}^2/\text{с}$ |
|--------------------------------|--------------------|--|
| Соль (NaCl) | Вода | $1,1 \cdot 10^{-9}$ |
| Сахар | Вода | $0,3 \cdot 10^{-9}$ |
| Золото | Свинец | $4 \cdot 10^{-14}$ |
| Самодиффузия | Свинец | $7 \cdot 10^{-15}$ |

9.3. Методы экспериментального исследования взаимной диффузии

Экспериментальные методы определения коэффициента диффузии предусматривают ряд действий с использованием той или иной экспериментальной установки; среди этих действий от-

метим: а) приведение в контакт диффундирующих веществ и б) анализ состава веществ, который изменяется во времени в связи с диффузией [34, 35, 54].

В рамках *метода исследования коэффициента D* определяют состав смеси, которая образовалась в результате диффузии, через некоторые промежутки времени после начала процесса диффузии. Полученная численная информация (данные о концентрации компонентов, интервалы времени, геометрические размеры ячейки, (P, T) параметры смеси и др.) дают возможность вычислить коэффициент- D по расчетному уравнению метода. Концентрацию компонента, который продиффундировал, определяют физическими, химическими, оптическими (по изменению показателя преломления, или по изменению коэффициента поглощения), масс-спектроскопическими методами, методом меченых атомов и др.

Методы экспериментального исследования взаимной диффузии в газовых и жидких средах можно разделить на следующие:

- нестационарные;
- квазистационарные;
- стационарные.

Каждый из указанных методов имеет свои достоинства и недостатки.

9.3.1. Нестационарные методы исследования взаимной диффузии

Схема экспериментальной установки для определения коэффициента диффузии, в которой реализуется нестационарный метод (метод Лошмидта) [34, 35, 54], показана на рис. 9.1.

Стеклянный цилиндр разделен краном на две части, которые заполняются исследуемыми газами (верхняя – легким, нижняя – тяжелым). После выравнивания давления газов в обеих частях цилиндра кран открывается, и с этого момента ведется отсчет времени процесса диффузии. После окончания процесса определяется состав смесей в обеих частях цилиндра. Коэффициент диффузии рассчитывается по данным о геометрических размерах прибора, времени опыта и изменению концентрации смесей.

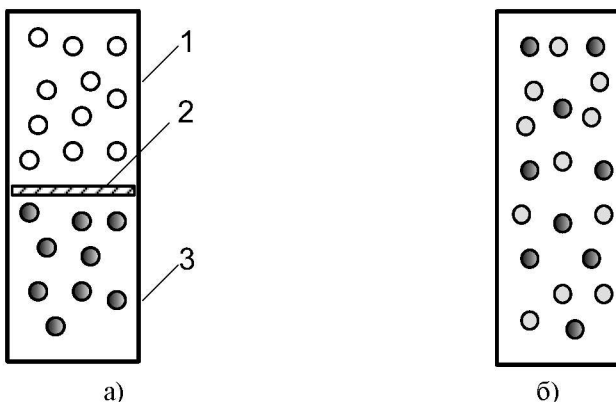


Рис. 9.1. Ячейка экспериментальной установки для определения коэффициента диффузии (нестационарный метод):
 а – начало процесса, б – окончание процесса диффузии;
 1, 3 – верхняя и нижняя камеры, 2 – перегородка

Нестационарные методы позволяют описать устойчивый режим смешивания в бинарных и многокомпонентных смесях. Один из недостатков этого метода – трудности в получении количественных результатов о величине парциальных потоков компонентов. Кроме того, в опытах по смешиванию трехкомпонентной смеси газов было выявлено возникновение конвекции. При этом выяснилось:

- аномальная неустойчивость возникает только при наличии третьего компонента, в бинарных смесях эффект отсутствует;
- для срыва механического равновесия необходимо, чтобы в верхней части трубки присутствовал тяжелый компонент;
- наиболее ярко эффект проявляется в смесях с большими различиями в значениях коэффициентов диффузии и молекулярных масс компонентов.

9.3.2. Квазистационарные методы исследования взаимной диффузии

Широко используемый квазистационарный метод исследования процессов диффузии носит название «метод двух объемов» или «двухколбовый метод» [34, 35, 54]. Принципиальная схема

экспериментальной установки для определения коэффициента диффузии, которая реализует метод двух объемов, показана на рис. 9.2.

После создания изотермических условий и выравнивания давления газов в обеих частях цилиндра с помощью запирающего устройства открывают диффузионную ячейку, и с этого момента времени начинается процесс диффузии. Изменение концентрации смесей в обеих частях цилиндра (или в одной из них) определяется с помощью анализатора состава. Таким образом, в методе «двухколбового» прибора рассматривается квазистационарный процесс диффузии газов в противоположных направлениях вдоль диффузионного канала площадью поперечного сечения S и длиной L из одного сосуда объемом V_1 в другой объемом V_2 , когда естественным образом реализуется среднечисловая (среднеобъемная) система отсчета.

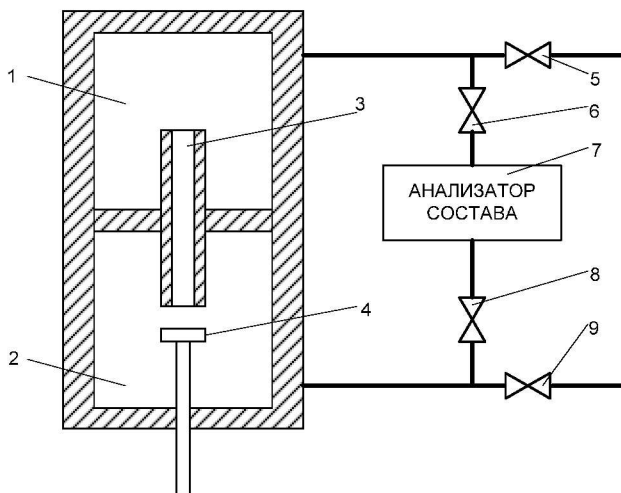


Рис. 9.2. Схема экспериментальной установки для определения коэффициента диффузии, реализующей метод двух объемов:

1, 2 – верхняя и нижняя камеры; 3 – диффузионная ячейка; 4 – запирающее устройство; 5, 6, 8, 9 – вентили; 7 – анализатор состава

Анализ состава газовых смесей может быть проведен различными способами:

- хроматографическим методом;

- оптическими методами (применяется широкий круг интерферометров, в том числе голографические интерферометры, интерференционные лазерные микроскопы;
- по измерениям коэффициента теплопроводности смеси в одной или обеих камерах прибора;
- по измерениям плотности смеси в одной или обеих камерах прибора.

Коэффициент диффузии рассчитывается с использованием уравнения Фика на основе первичных данных (состав смеси, интервалы времени, геометрические размеры прибора и др.) по формуле

$$D_i^{\text{эф}} = \frac{L_{\text{эф}}}{S\tau} \frac{1}{\left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right)} \ln \frac{\Delta C_{i0}}{\Delta C_{i\tau}}, \quad (9.7)$$

где $L_{\text{эф}}$ и S – эффективные длина и площадь поперечного сечения диффузионного канала, соответственно; $L_{\text{эф}} = L + kd$; d – диаметр канала; $k = (0,745 + 0,012)$; V_1 и V_2 – объемы колб прибора; ΔC_{i0} и $\Delta C_{i\tau}$ – разности концентраций компонента в смесях, которые находятся в разных колбах в начальный и конечный моменты времени, соответственно; τ – время диффузии.

Этот метод является одним из классических методов, который используется при измерении коэффициентов взаимной диффузии, самодиффузии, термодиффузии, изучении диффузного бароэффекта в широкой зоне параметров. Метод двух объемов позволяет исследовать процессы смешивания в широких диапазонах как по давлению и концентрации компонентов, так и по области диффузионного и конвективного смешивания. К достоинствам этого метода можно отнести возможность использования небольших количеств газов, необходимых для проведения экспериментов.

Наряду с достоинствами этот метод имеет и ряд недостатков, на которые необходимо обратить внимание:

- значительная продолжительность экспериментов (при высоких давлениях время опыта может достигать нескольких суток);
- усредненность (по сечению и по длине диффузионного пути) получаемых коэффициентов диффузии;

- необходимость соблюдать условия, связанные с теми допущениями, которые заложены при выводе расчетной формулы метода;
- сложность и трудоемкость эксперимента, в ходе которого требуется выполнять несколько серий однотипных измерений;
- отсутствие возможности для оператора, реализующего данный метод, регулировать парциальные потоки компонентов в процессе смешивания.

Изучение процесса изотермической диффузии в многокомпонентных газовых смесях показало, что при определенных условиях возможно нарушение устойчивости механического равновесия смеси и возникновение конвективных потоков (*диффузионной неустойчивости*). На интенсивность конвективного переноса существенно влияют как термодинамические параметры, так и геометрические характеристики диффузионного канала. В работах Косова было предложено использовать теневой метод для визуализации конвективных потоков в диффузионном канале [34, 35 54].

При измерении коэффициента диффузии в *диффузионно-неустойчивой системе* целесообразно использовать следующие конструктивные и методические приемы:

- уменьшить диаметр диффузионного канала (однако такая процедура значительно увеличивает продолжительность эксперимента с достижением необходимого сдвига концентраций компонентов для анализа их с заданной погрешностью);
- стабилизировать процесс диффузии, уменьшая давление в эксперименте или поднимая температуру (в зависимости от конструкции экспериментальной установки и природы газов эти операции можно совместить, чтобы добиться наилучшего результата);
- увеличить длину диффузионного канала, изменить ориентацию газов в колбах диффузионного аппарата (этот вариант возможен только для газов и газовых смесей равной плотности) и т.д., однако такие приемы достаточно сложны в применении;
- если необходимо исследовать процесс диффузии в неустойчивой системе с балластным газом, то его можно сделать устойчивым, заменив (если это позволяет технология) начальный газ-растворитель на газ-растворитель с меньшей плотностью, чем имеет самый тяжелый основной диффундирующий газ.

9.3.3. Стационарные (проточные) методы исследования взаимной диффузии

Стационарный проточный метод широко применяется для исследования диффузии [34, 35, 54]. Идея метода заключается в реализации условий взаимной диффузии путем выравнивания суммарных объемных потоков газов (жидкостей) в противоположных направлениях. Это достигается изменением гидродинамического сопротивления одного из потоков на выходе из трубопровода.

Стационарный проточный метод имеет ряд преимуществ перед другими методами:

- отсутствие запирающих устройств;
- экспрессивность;
- хорошая воспроизводимость результатов;
- возможность сочетания с прибором любой системы отсчета.

Необходимо отметить и недостатки этого метода:

- высокая чувствительность установки к внешним воздействиям;
- экспериментальная установка сложна в изготовлении, громоздка, а работа на ней связана с большим расходом газов;
- работа на установке требует от экспериментатора определенных навыков.

Принципиальная схема установки, реализующей стационарный проточный метод, приведена на рис. 9.3.

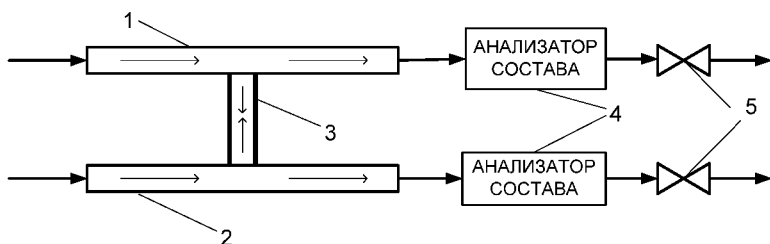


Рис. 9.3. Схема установки, реализующей стационарный проточный метод:

- 1, 2 – каналы; 3 – диффузионная кювета; 4 – анализаторы состава;
5 – вентили тонкой регулировки

Диффузионная ячейка, входящая в установку, представляет собой два канала 1 и 2, соединенных диффузионной кюветой 3 с набором капилляров. Геометрические параметры ячейки (углы диффузора каналов, углы конфузора каналов, расстояние от входа в канал до блока капилляров и другие параметры кюветы) подбираются такими, чтобы обеспечить безотрывное ламинарное течение газа в ячейке. В кювете можно использовать наборы капилляров различного диаметра.

Для создания газовых потоков служат два полированных и калиброванных цилиндра, в которых движутся поршни. Объемный расход газового потока варьируется в широких пределах – от 0,001 до 1,5 см³/с. Для сглаживания возможных пульсаций газовых потоков служат маностаты. Контроль давления в системе осуществляется непрерывно образцовыми манометрами (или преобразователями давления). Для выравнивания давления в обоих цилиндрах служит балластная емкость. В качестве анализатора газовой смеси используется интерферометр. Все основные части установки (диффузионная ячейка, цилиндры, маностаты, интерферометр) термостатируются с использованием жидкостного термостата. Неопределенность полученных экспериментальных данных обычно не превышает (1...2) %.

Для расчёта коэффициента диффузии используется формула

$$D = \frac{CvL_{эф}}{S(1-C)}, \quad (9.8)$$

где C -- объемная концентрация продиффундировавшего газа; $L_{эф}$ – эффективная длина капилляров; S – площадь поперечного сечения капилляров; v – объемный расход газового потока.

9.4. Методы определения коэффициентов молекулярной диффузии в системе жидкость–жидкость

Отличительной особенностью диффузии в жидкостях является следующий эффект, возникающий в эксперименте. Изменение концентрации раствора влияет на физические свойства получаемого раствора, в том числе на плотность, электропроводность

и вязкость. Так, изменение плотности, которое возникает в растворе в результате диффузии, способствует появлению конвективных перемещений слоев раствора, пренебрежение которыми может привести к существенным ошибкам в измерении коэффициентов молекулярной диффузии. Возможность появления конвекции за счет разности концентраций, а также за счет термических или механических действий в процессе эксперимента нашло отражение в конструкции диффузионных ячеек, способных значительно снизить влияние этого явления на диффузионный процесс.

9.4.1. Метод пористой диафрагмы

Большинство исследований диффузии в стационарных условиях было выполнено с применением ячейки с пористой диафрагмой [18, 56,75,79]. При реализации метода пористой диафрагмы создают условия для диффузии молекул растворенного вещества в капиллярах, которые пронизывают пористую диафрагму (рис. 9.4). Ячейка с пористой диафрагмой представляет собой вертикальный сосуд, разделенный на две секции горизонтальной стеклянной пористой перегородкой.

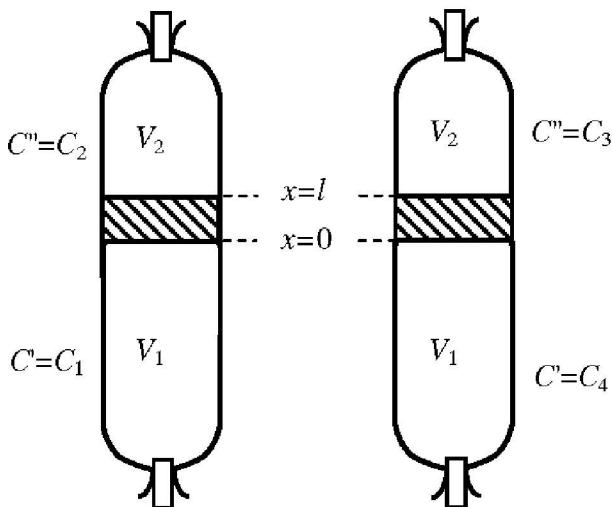


Рис. 9.4. Схема ячейки с пористой диафрагмой

Процесс диффузии должен проходить только в капиллярах диафрагмы. При этом постоянство концентраций в верхней и нижней частях ячейки обеспечивается за счет конвективного перемешивания. В результате диффузии концентрация раствора в верхней секции понижается, а в нижней – возрастает. При этом неизбежно возникает конвективное перемешивание в обеих секциях, приводящее к выравниванию общей концентрации раствора в каждой из секций. Однако такая конструкция ячейки имеет два основных недостатка:

- сохранение вблизи диафрагмы тонкого застойного слоя, толщина которого зависит от исследуемых жидкостей, а также от градиента концентраций поперек диафрагмы;
- возможность переноса вещества не только диффузией, но и потоком через капилляры диафрагмы.

Поиски преодоления этих двух существенных недостатков и привели к созданию ячейки с пористой диафрагмой и магнитными мешалками. Мешалки прижимаются к диафрагме и своим вращением «смывают» застойные слои в непосредственной близости к диафрагме.

Расчетное уравнение было получено из закона Фика в следующем виде

$$D_{AB}^j = \frac{1}{\beta\tau} \ln \frac{C_1 - C_2}{C_3 - C_4}, \quad (9.9)$$

где β – постоянная ячейки, τ – время опыта, C_1 , C_2 , C_3 и C_4 – концентрации раствора в начале и конце опыта.

Следует отметить, что метод пористой диафрагмы дает значительные отклонения в результате поверхностных явлений в порах диафрагмы.

9.4.2. Кондуктометрический метод

Кондуктометрический метод основан на измерении изменения электропроводности раствора в процессе диффузии [75, 77, 79]. В основном метод применялся для изучения диффузии в растворах электролитов, причем с его помощью появилась возможность надежно измерить коэффициенты диффузии в разбавленных растворах.

Схема кондуктометрической ячейки показана на рис. 9.5. Ячейка заполняется исследуемыми жидкостями. Вещество растворяется и диффундирует из нижней части ячейки в растворитель до тех пор, пока не устанавливается желаемая концентрация, которая определяется путем измерения электропроводности растворов нижней парой электродов. После выдержки в течение длительного времени с помощью калибровочного моста проводятся измерения электропроводности через определенные промежутки времени. После окончания процесса диффузии раствор перемешивается, например, за счет нагревания его лампой накаливания. При этом создаются конвективные потоки, которые позволяют перемешать раствор через несколько часов. Затем снимаются конечные показания электропроводностей между нижней и верхней парами электродов и по этим данным находится постоянная разность в показаниях. Это позволяет определить коэффициенты диффузии, когда раствор является гомогенным

$$D = \frac{a^2}{\pi^2 r}, \quad (9.10)$$

где a – постоянная ячейки, r – простая функция темпа диффузии.

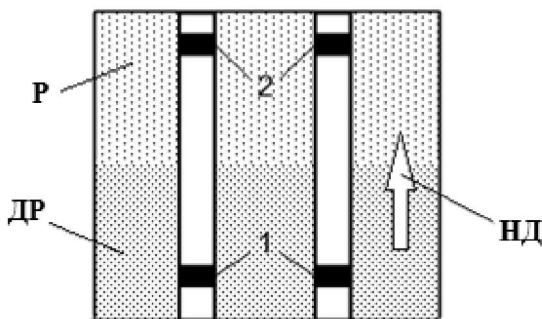


Рис. 9.5. Схема кондуктометрической ячейки:

1 – нижняя пара электродов; 2 – верхняя пара электродов; Р – растворитель; ДР – диффундирующий раствор; НД – направление движения молекул диффундирующего вещества

Полученные результаты являются дифференциальными коэффициентами диффузии в растворе с усредненной концентрацией.

9.4.3. Оптические (интерференционные) методы

Главной особенностью оптических методов является возможность исследования процесса диффузии бесконтактным способом, т. е. данные методы практически исключают разного рода механические воздействия на изучаемый процесс [68, 72, 74]. Их отличительной чертой является возможность фиксировать изменение концентрации диффундирующего вещества в растворителе по направлению диффузии и во времени. В основу всех оптических методов положено явление изменения показателя преломления раствора в зависимости от концентрации вещества, находящегося в нем, и получение изменяющейся во времени интерференционной картины. Скорость изменения интерференционной картины зависит от скорости изменения концентрации диффундирующего вещества, которая, в свою очередь, определяется коэффициентом молекулярной диффузии данного вещества в данном растворителе при определенной температуре.

Основы интерференционной микроскопии

Свет, испускаемый обычными источниками, можно рассматривать как хаотическую последовательность отдельных цугов синусоидальных волн. Длительность отдельного цуга не превышает 10^{-8} с даже в тех случаях, когда атомы источника не взаимодействуют (газоразрядные лампы низкого давления). Любой регистрирующий прибор имеет значительно большее время разрешения, поэтому наблюдение интерференции невозможно. Для наблюдения интерференции света необходимо иметь когерентные световые пучки, для чего применяются различные приёмы. В опытах Юнга когерентные пучки получали разделением и последующим сведением световых лучей, исходящих из одного и того же источника (метод деления волнового фронта). Образование интерференционной картины при делении волнового фронта показано на рис. 9.6.

Прошедший через узкую длинную щель S свет вследствие дифракции образует расходящийся пучок, который падает на второй экран B с двумя параллельными между собой узкими щелями S_1 и S_2 , расположенными близко друг к другу на равных расстоя-

ниях от S . Эти щели действуют как вторичные синфазные источники, и исходящие от них волны, перекрываясь, создают интерференционную картину, наблюдаемую на удаленном экране C . Интерференция наблюдается в области, в которой перекрываются волны от когерентных источников света (поле интерференции). На экране видно чередование полос с максимумом и минимумом интенсивности. Типичные интерференционные картины показаны на рис. 9.7.

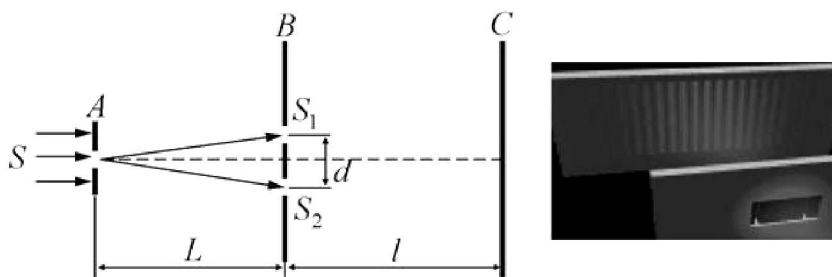
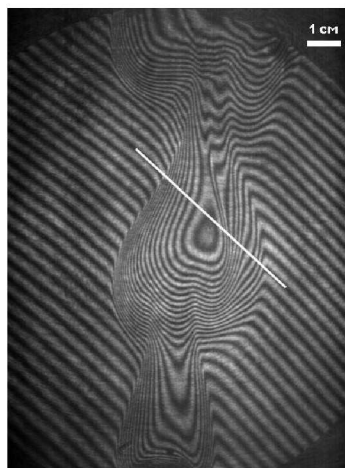


Рис. 9.6. Образование интерференционной картины при делении волнового фронта:
 A, B, C – экраны; S, S_1, S_2 – щели



а)



б)

Рис. 9.7. Типичные интерференционные картины:
 а) горящая спичка, б) диффузия в трубе

Интерференционная микроскопия основана на интерференции света и осуществляется с помощью интерференционного микроскопа. Метод интерференционного контраста (интерференционная микроскопия) состоит в том, что каждый луч раздваивается, входя в микроскоп. Один из полученных лучей направляется сквозь наблюдаемую среду, другой – мимо неё по той же или дополнительной оптической ветви микроскопа. В окулярной части микроскопа оба луча вновь соединяются и интерферируют между собой. Один из лучей, проходя через объект, запаздывает по фазе (приобретает разность хода по сравнению со вторым лучом).

Этот метод дает возможность наблюдать прозрачные и бесцветные объекты, но их изображения могут быть и разноцветными (интерференционные цвета). Метод интерференционного контраста часто применяют совместно с другими методами микроскопии, в частности с наблюдением в поляризованном свете или в ультрафиолетовых лучах.

Основными элементами оптических методов исследования диффузии являются диффузионная ячейка, в которой непосредственно осуществляется изучаемый процесс, и оптическая система, реализующая различные способы получения интерференционной картины. Диффузионная ячейка, используемая во многих методах, представляет собой вертикальный сосуд, в нижнюю часть которого подается раствор, содержащий диффундирующее вещество (более плотный раствор), а в верхнюю часть – растворитель (менее плотный раствор), при этом образуется довольно отчетливая граница раздела этих растворов. Главное отличие оптических методов между собой заключается в применении различных оптических систем для получения интерференционной картины при просвечивании диффузионной ячейки пучками света.

Метод коллимированного пучка света

Наиболее широкое распространение среди известных оптических методов изучения коэффициентов молекулярной диффузии в бинарных жидкостных смесях нашел метод коллимированного пучка света [44] (тонкого параллельно идущего потока излучения), который известен как метод Гуи (рис. 9.8).

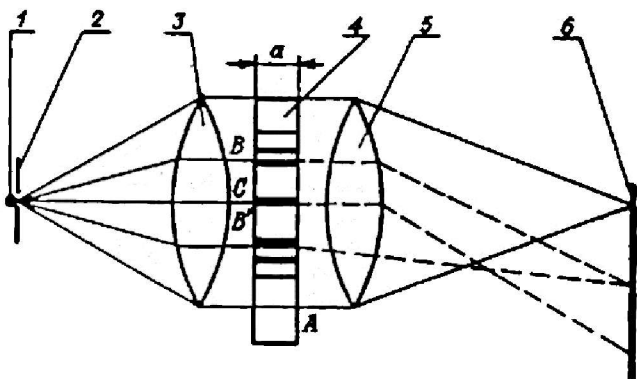


Рис. 9.8. Схема интерференционного эффекта в методе Гуи:
 1 – источник света; 2 – щель; 3, 5 – линзы; 4 – диффузионная ячейка;
 6 – экран

Получение интерференционной картины по методу Гуи основано на следующем. Когда коллимированный пучок света проходит через диффузионную ячейку перпендикулярно к направлению потока диффузии, то в фокальной плоскости собирающей линзы будет наблюдаться интерференционная картина, состоящая из конечного числа горизонтальных темных и светлых полос, причем частота их чередования увеличивается по мере приближения к границе раздела диффундирующего вещества и растворителя. В большинстве случаев ячейка располагается таким образом, чтобы оптическая ось проходила именно через границу раздела растворов. По мере удаления от границы раздела частота чередования полос постепенно уменьшается, причем последняя полоса является самой широкой и имеет размытую нижнюю границу.

На равных расстояниях от границы раздела в одну и другую сторону слои жидкости имеют одинаковый градиент показателя преломления (рис. 9.9). Вследствие этого параллельный пучок света, который проходит через любую пару слоев жидкости, находящихся на одинаковом расстоянии от границы раздела, будет в одинаковой степени отклоняться вниз, так как каждая пара действует подобно сужающейся кверху призме. В слоях, наиболее удаленных от границы раздела, изменения концентрации начального раствора не происходит, и показатель преломления в этих слоях постояен. Лучи света не отклоняются

и собираются линзой в фокус, лежащий на оптической оси. В центре диффузионной ячейки градиент показателя преломления является максимальным.

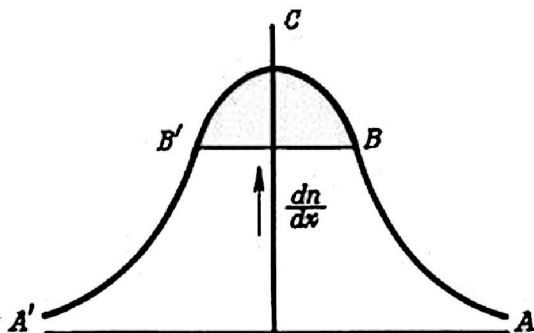


Рис. 9.9. Изменение показателя преломления по высоте диффузионной ячейки проточного типа в методе Гуи

Слой жидкости, находящиеся между границей раздела и слоем с постоянным показателем преломления, будут в одинаковой мере отклонять лучи и фокусировать их в одной точке. Однако длина пути этих лучей неодинакова. В зависимости от этой длины и длины волны лучи будут усиливать или ослаблять друг друга. При усилении лучей на интерферограмме получают светлую полосу, при ослаблении – темную. Таким образом, если известны длина волны λ_m и расстояние до самой нижней светлой полосы C_τ , то зависимость для расчета коэффициента диффузии имеет вид

$$D_{AB} = \frac{(I_m b \lambda_m)^2}{4\pi\tau C_\tau^2}, \quad (9.11)$$

где I_m – запаздывание света, проходящего через различные слои жидкости; b – фокусное расстояние линзы.

Метод разделения светового пучка

В методе разделения светового пучка [71, 75] применяется специальная оптическая система рис. 9.10, с помощью которой можно анализировать пучок света, проходящий через диффузионную ячейку, в том числе наблюдать и регистрировать интерфе-

ренционные полосы и с их помощью строить графики изменения коэффициента преломления. Некоторые компоненты интерферометра показаны на рис. 9.10.

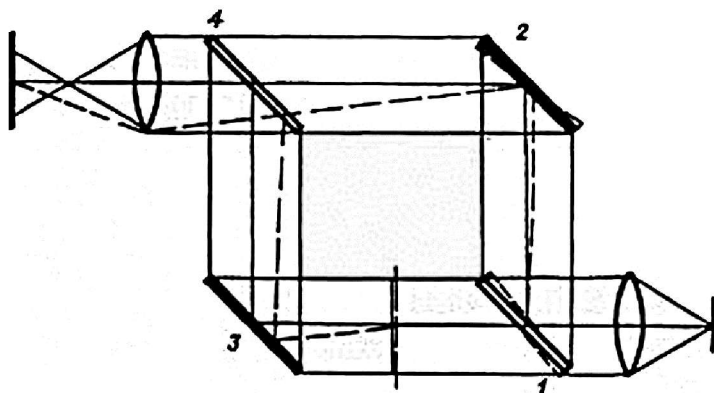


Рис. 9.10 Схема интерферометра:
1, 4 – полупрозрачные зеркала; 2, 3 – зеркала

Пучок параллельных монохроматических световых лучей, испускаемых точечным источником, расщепляется по амплитуде с помощью полупрозрачного зеркала 1. После отражения двумя полными зеркалами 2 и 3 лучи подвергаются рекомбинации с помощью полупрозрачного зеркала 4. Интерференция между этими двумя пучками лучей происходит в соответствии с известными оптическими законами, когда оптические пути 1–3–4 и 1–2–4 являются почти одинаковыми, то есть когда все четыре зеркала расположены параллельно друг другу. Небольшое вращение зеркал 1 и 2 вокруг их осей дает интерференционные полосы в плоскости пересечения отдельных лучей.

Эти полосы выравниваются параллельно оси вращения зеркал, и, если разность между длинами оптических путей является небольшой, полосы располагаются параллельно друг другу; расстояние между соседними полосами является постоянным на любом участке оптического пути. С помощью подходящих сочетаний вращательного и поступательного перемещения зеркал можно получать системы интерференционных полос практически на любом желаемом расстоянии, любой ориентации и любого местоположения.

Если в один из пучков поместить раствор, имеющий переменный коэффициент преломления, то произойдет отклонение интерференционных полос от их начального положения. Это отклонение затем оценивается количественно.

Метод поляризованного светового пучка

В методе поляризованного светового пучка (метод Брингдаля) [70] используется эффект, связанный с прохождением поляризованного света через пластину, которая состоит из двух склеенных друг с другом одноосных кристаллов кварца; оптические оси указанных кристаллов направлены по отношению друг к другу под углом 90° (пластина Саварта), (рис. 9.11).

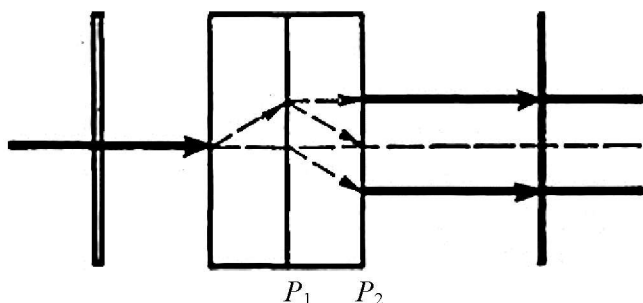


Рис. 9.11. Пластина Саварта

По отношению к направлению светового луча оси этих кристаллов расположены также под углом 90° . Параллельные лучи света проходят через первую поляризующую пластинку P_1 и поляризуются таким образом, что плоскость колебаний пересекает две основные плоскости пластины Саварта. При этом волновой фронт разделяется на два одинаково мощных пучка света, поляризованных перпендикулярно друг другу. С помощью второго поляризатора P_2 , установленного по отношению к основным плоскостям кристаллических пластинок под углом 45° , обеспечивается эффект интерференции. Получаемая интерференционная картина состоит из набора горизонтально расположенных пар (интерференционных) полос.

Оптическая система, реализующая этот метод при определении коэффициентов молекулярной диффузии в разбавленных бинарных растворах, показана на рис. 9.12.

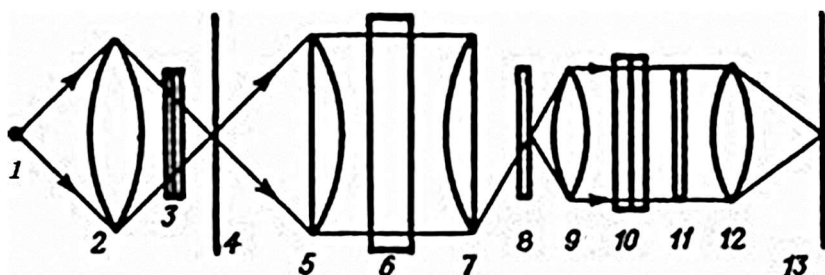


Рис. 9.12. Оптическая система, реализующая метод поляризованного светового пучка:

- 1 – источник света; 2, 5, 7, 9, 12 – линзы; 3 – фильтры; 4 – щель;
 6 – диффузионная ячейка; 10 – пластина Саварта; 8, 11 – поляризаторы;
 13 – экран

Узкий луч света фокусируется конденсорной короткофокусной линзой 2 через инфракрасный и зеленый фильтры 3 на регулируемую по горизонтали щель 4. Далее с помощью двух одинаковых линз 5 и 7 и линзы 9 свет коллимируется через диффузионную ячейку 6 с ярко выраженной границей раздела растворов. Таким образом, через пластину Саварта 10 проходят параллельные лучи света. Перед линзой 9 и после пластины Саварта помещены поляризаторы 8 и 11, соответственно. Получаемое после пластины Саварта изображение с помощью линзы 12 увеличивают до желаемых размеров. Происходящая в растворе диффузия регистрируется с помощью фотокамеры.

Уравнение для расчета коэффициентов диффузии из данных опыта было получено на основе второго закона Фика.

9.5. Самодиффузия. Методы определения коэффициентов самодиффузии

Самодиффузия – частный случай диффузии в чистом веществе или растворе постоянного состава, при которой диффундируют собственные частицы вещества [18, 56]. При самодиффузии атомы, участвующие в диффузионном движении, обладают одинаковыми химическими свойствами, но атомы могут отличаться, например, атомной массой, т.е. быть разными изотопами одного элемента.

Наиболее быстро самодиффузия происходит в газах, медленнее – в жидкостях и еще медленнее в твердых телах, что обусловлено характером теплового движения частиц в этих средах. В жидкостях в соответствии с тепловым движением молекул самодиффузия осуществляется переходами молекул из одного устойчивого положения в другое. Каждый переход происходит при сообщении молекуле энергии, достаточной для разрыва ее связей с соседними молекулами и перехода в окружение других молекул в новое энергетически выгодное положение. Среднее перемещение при таком скачке не превышает межмолекулярного расстояния.

Методы определения коэффициентов самодиффузии являются «безградиентными». Их можно разделить на три группы:

- метод меченых атомов (радиоактивных меток);
- метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР);
- нейтронный метод

9.5.1. Метод меченых атомов

Меченые атомы, т.е. атомы, искусственно введенные или созданные в исследуемом образце, отличаются от других атомов того же элемента составом ядра (изотопы) или энергетическим состоянием ядра (изомеры). Во многих случаях в качестве меченых атомов используют радиоактивные изотопы или изомеры. Эти частицы дают радиоактивное излучение, которое можно измерить с помощью соответствующей аппаратуры. Известен метод, в котором применяются стабильные изотопы. В этом случае характеристики диффузии определяются с помощью масс-спектрометрического анализа.

Метод меченых атомов является «безградиентным», он обладает меньшей погрешностью по сравнению с погрешностью некоторых известных методов. Большое количество радиоактивных изотопов (известно около 1100 искусственно созданных радиоактивных изотопов и 250 стабильных изотопов) позволяет рассматривать метод меченых атомов как весьма универсальный.

Среди методов регистрации радиоактивного излучения меченых атомов применяются следующие:

- фотографические способы;

- электрические способы;
- масс-спектрометрические способы.

Из *фотографических* методов наибольшее распространение получили *метод автордиографии* и *метод счета следов*. Эти методы способы основаны на том, что радиоактивное излучение действует на фотографическую эмульсию и вызывает ее почернение так же, как и видимый свет.

В *электрических методах* регистрируется электрический ток или заряд, возникающий при взаимодействии излучения с веществом (ионизация, фотоэффект и т.д.).

Изменение изотопного состава в зависимости от времени описывается уравнением диффузии в форме

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{1,1} \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (9.12)$$

где C – концентрация изотопов.

Уравнение (9.12) используется как основа для формулы, с помощью которой вычисляется коэффициент самодиффузии $D_{1,1}$.

9.5.2. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Явление ядерного магнитного резонанса было открыто в 1938 г. Раби, за что он был удостоен Нобелевской премии 1944 г. В основе явления ядерного магнитного резонанса лежат магнитные свойства атомных ядер с ненулевым спином (собственным вращательным моментом) [47].

Все ядра несут электрический заряд. В большинстве разновидностей ядер этот заряд «вращается» относительно оси ядра, и это вращение ядерного заряда генерирует магнитный дипольный момент, который способен взаимодействовать с внешним магнитным полем. Среди всех ядер лишь ядра, содержащие одновременно чётное число нейтронов и чётное число протонов (чётно-чётные ядра), в основном состоянии не обладают вращательным моментом, а следовательно, и дипольным магнитным моментом.

Физические основы ЯМР и ЯМР-спектроскопия

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, со-

державшим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого вещества. В методах ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные преобразования.

В основе явления ядерного магнитного резонанса лежат магнитные свойства атомных ядер, состоящих из нуклонов с полуполным спином $1/2$, $3/2$, $5/2$ и т. д. Ядра с чётными массовым и зарядовым числами (чётно-чётные ядра) не обладают магнитным моментом, в то время как для всех прочих ядер магнитный момент отличен от нуля. Ядро может находиться в $2I+1$ состояниях (I – спиновое квантовое число).

Так, у протона (или другого ядра с $I = 1/2$ – ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P и т.п.) магнитный момент может находиться только в двух состояниях. Следует отметить, что в отсутствие внешнего магнитного поля все состояния с различными магнитными моментами имеют одинаковую энергию, т.е. являются вырожденными. Вырождение снимается во внешнем магнитном поле, при этом расщепление относительно вырожденного состояния пропорционально величине внешнего магнитного поля и магнитного момента состояния, и для ядра со спиновым квантовым числом I во внешнем магнитном поле появляется система из $2I+1$ энергетических уровней (рис. 9.13).

Главным элементом спектрометра ЯМР является мощный магнит. В эксперименте образец, помещенный в стеклянную ампулу, заключается между полюсами сильного электромагнита. Затем, для улучшения однородности магнитного поля, ампула начинает вращаться, а магнитное поле, действующее на нее, постепенно усиливают. В качестве источника излучения используется радиочастотный генератор высокой добротности. Под действием усиливающегося магнитного поля начинают резонировать ядра, на которые настроен спектрометр. При этом экранированные ядра резонируют на частоте чуть меньшей, чем ядра, лишённые элек-

тронных оболочек. Поглощение энергии фиксируется радиочастотным мостом и затем записывается самописцем. Частоту увеличивают до тех пор, пока она не достигнет некоего предела, выше которого резонанс невозможен. Так как идущие от моста токи весьма малы, снятием одного спектра не ограничиваются, а делают несколько десятков проходов. Все полученные сигналы суммируются на итоговом графике, качество которого зависит от отношения сигнал/шум прибора. В данном методе образец подвергается радиочастотному облучению неизменной частоты, в то время как сила магнитного поля изменяется, поэтому его еще называют *методом непрерывного облучения*.

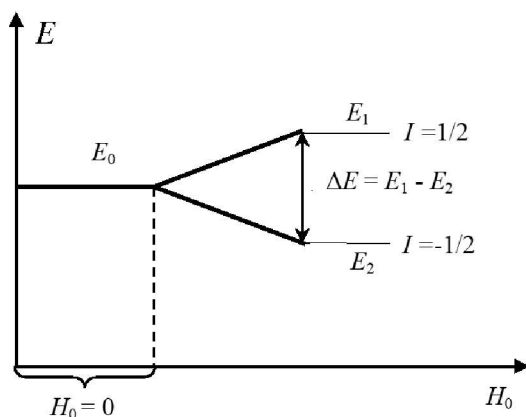


Рис. 9.13. Расщепление энергетических уровней ядра с $I = 1/2$ в магнитном поле B_0

Этот метод ЯМР-спектроскопии имеет ряд недостатков. Во-первых, он требует большого количества времени для построения каждого спектра. Во-вторых, он очень требователен к отсутствию внешних помех, и как правило, получаемые спектры имеют значительные шумы. В-третьих, он непригоден для создания спектрометров высоких частот (300, 400, 500 и более МГц).

Поэтому в более современных приборах ЯМР используется метод так называемой *импульсной спектроскопии*, основанной на Фурье-преобразованиях полученного сигнала. В настоящее время все ЯМР-спектрометры строятся на основе мощных сверхпроводящих магнитов с постоянной величиной магнитного поля.

В импульсном варианте ЯМР-спектроскопии возбуждение ядер осуществляют не «постоянной волной», а с помощью короткого импульса большой мощности продолжительностью несколько микросекунд. Продолжительность импульса выбирают так, чтобы ширина частотной полосы была больше ширины спектра на один-два порядка. Мощность достигает нескольких тысяч Вт. В результате импульсной спектроскопии получают не обычный спектр с видимыми пиками резонанса, а изображение затухающих резонансных колебаний, в котором смешаны все сигналы от всех резонирующих ядер, так называемый, «спад свободной индукции».

Для преобразования данного спектра используют математические методы, так называемое, *Фурье-преобразование*, по которому любая функция может быть представлена в виде суммы множества гармонических колебаний.

Пример такого спектра показан на рис. 9.14. В слабом поле (синглет $\sim 9,25$ м.д.) сигнал протона одной группы, в сильном (триплет $\sim 1,85-2$ м.д.) – протонов другой группы.

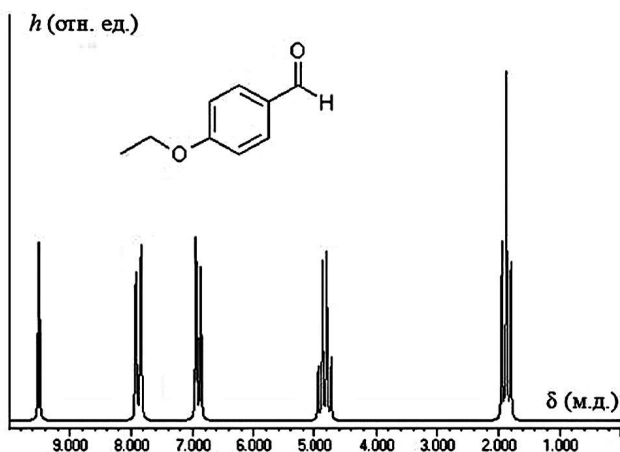


Рис. 9.14. Импульсный ЯМР-спектр

Анализ спектров основан на следующих свойствах данного метода:

- сигналы ядер атомов, входящих в определенные функциональные группы, лежат в строго определенных участках спектра;

- интегральная площадь, ограниченная пиком, строго пропорциональна количеству резонирующих атомов;
- ядра, лежащие через 1–4 связи, способны давать мультиплетные сигналы.

Наиболее важными для практических применений являются спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР-спектроскопия), а также спектроскопия ЯМР на ядрах углерода-13 (^{13}C ЯМР-спектроскопия), фтора-19 (^{19}F ЯМР-спектроскопия), фосфора-31 (^{31}P ЯМР-спектроскопия).

Таким образом, метод ЯМР позволяет следить за движением ядерных спинов молекул в пространственно изменяющемся магнитном поле и даёт возможность измерять диффузию на расстояниях в несколько микрометров. Регистрируемый сигнал ЯМР состоит из вкладов разных молекул, находящихся в исследуемом образце и содержащих спиновую метку. Обычно удается определить коэффициенты самодиффузии всех компонентов сложных жидких смесей с хорошей точностью и всего за несколько минут.

ЯМР-метод измерения коэффициента самодиффузии с постоянным градиентом магнитного поля

Наибольшее распространение получил метод измерения коэффициента самодиффузии с постоянным градиентом магнитного поля (метод Хана). Схема ЯМР-спектрометра изображена на рис. 9.15.

В этом методе используются явления резонансного поглощения ядрами со спином $1/2$, находящихся в магнитном поле H_0 (спиновой системе), энергии радиочастотного поля H_1 , с последующим высвобождением этой энергии после прекращения действия поля H_1 .

Находясь в поле H_0 , спиновая система создает макроскопическую намагниченность M , направленную вдоль этого поля. Если воздействовать на такую систему внешним переменным магнитным полем H_1 , перпендикулярным полю H_0 , то макроскопическая намагниченность будет поворачиваться вокруг поля H_1 . Если за время действия поля H_1 поворачивается на 90 градусов, то такой импульс называется 90-градусным, если поворот осуществляется на 180 градусов – это «180-градусный импульс». После прекращения действия поля H_1 спиновая система оказывается в неравно-

весном состоянии. Возвращение к равновесному состоянию характеризуется процессами релаксации, с характеристическими временами T_1 – временем спин-решеточной (продольной) релаксации, T_2 – временем спин-спиновой (поперечной) релаксации.

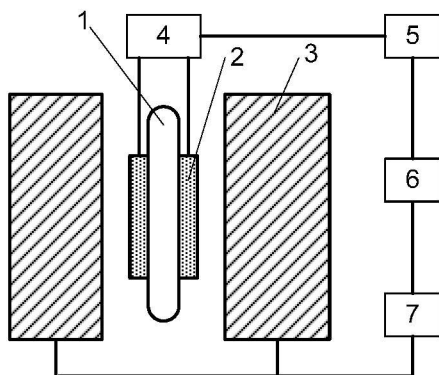


Рис. 9.15. Схема ЯМР-спектрометра:

1 – исследуемый образец; 2 - катушки модуляции поля; 3 – магнит;
4 – генератор радиочастотного поля; 5 – усилитель; 6 – спиновый детектор;
7 – генератор модулирующего напряжения

Образец вещества для ЯМР помещается в тонкостенную стеклянную трубку (ампулу). Когда её помещают в магнитное поле, ЯМР-активные ядра (такие как ^1H или ^{13}C) поглощают электромагнитную энергию. Резонансная частота, энергия абсорбции и интенсивность испущенного сигнала пропорциональны силе магнитного поля. В спектрометре ЯМР регистрируется сигнал, наведенный в приемо-передающей катушке, ось которой перпендикулярна полю H_0 , компонентой макроскопической намагниченности M_{xy} , лежащей в плоскости xy , перпендикулярной полю H_0 . Интенсивность A этого сигнала пропорциональна величине M_{xy} . После 90-градусного импульса величина A в процессе релаксации изменяется от максимального значения до нуля. Это изменение называется спадом свободной индукции (ССИ).

Для измерения времени спин-спиновой релаксации Хан предложил на спиновую систему воздействовать импульсной последовательностью 90-τ-180 (последовательность Хана). В момент

времени 2τ после начала 90-градусного импульса формируется так называемое спиновое эхо (рис. 9.16).

Зависимость амплитуды спинового эха от интервала τ в последовательности Хана описывается выражением

$$A(\tau) = A_0 \exp(-2\tau/T_2), \quad (9.13)$$

где A_0 – начальная амплитуда ССИ; $A(\tau)$ амплитуда спинового эха, τ – интервал времени между 90-градусным и 180-градусным импульсами.

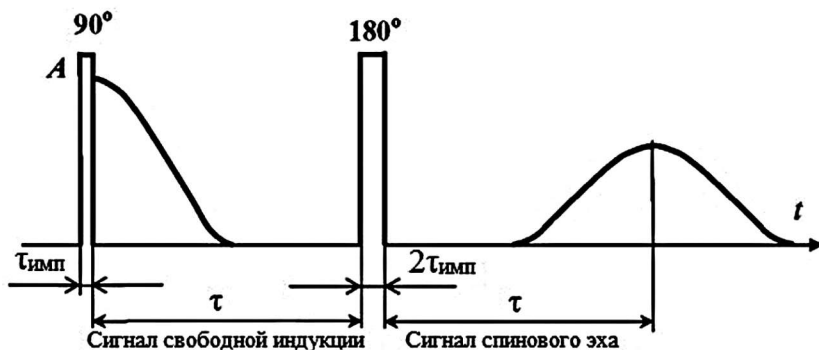


Рис. 9.16. Формирование сигналов свободной индукции и спинового эха:

$\tau_{имп}$ и $2\tau_{имп}$ – длительности импульсов

Метод Хана позволяет определить значение T_2 только в том случае, когда за время 2τ молекулы не перемещаются. Однако, как известно, молекулы в жидкости находятся в состоянии непрерывного теплового движения. Такое движение молекул характеризуется коэффициентом самодиффузии $D_{1,1}$, который численно равен среднеквадратичному смещению $\langle r^2 \rangle$, которое испытывает молекула за время диффузии t_d

$$D = \langle r^2 \rangle / 6t_d. \quad (9.14)$$

Поэтому реально с учетом релаксационного и диффузионного вкладов амплитуда эха будет описываться выражением

$$A(t) = A_0 \exp(-2\tau/T_2) \exp\left(-\frac{2}{3} \gamma^2 g^2 \tau^3 D_{1,1}\right), \quad (9.15)$$

где γ – гиромагнитное отношение; g – градиент внешнего магнитного поля.

Экспериментальное измерение коэффициента самодиффузии заключается в получении диффузионного затухания спинового эха. Для этого, зафиксировав наиболее удобный интервал τ и оставляя его постоянным, получают затухание спинового эха в зависимости от величины градиента магнитного поля g . Найдя затухание амплитуды эха в e раз и определив g_e вычисляют коэффициент самодиффузии по выражению

$$D_{1,1} = \frac{3}{2} \gamma^2 \tau^3 g_e^2, \quad (9.16)$$

где g_e – величина градиента, при котором амплитуда спинового эха уменьшается в e раз.

Более подробно с методами исследования процессов диффузии в растворах можно познакомиться в [18, 56, 75, 77, 79].

Контрольные вопросы и задания

1. Дайте определение понятию «диффузия».
2. Как изменяется диффузия жидкостей с увеличением температуры?
3. Объясните механизм диффузии в твердых телах.
4. Какие разновидности процесса диффузии существуют?
5. Что является движущей силой свободной диффузии?
6. Дайте определение понятию «гетеродиффузия».
7. Дайте определение понятию «самодиффузия».
8. В чем заключается явление термодиффузии?
9. В чем заключается явление электродиффузии?
10. В чем заключается явление бародиффузии?
11. При каких условиях возникает восходящая диффузия и в чем заключается это явление?
12. Сформулируйте первый закон Фика.
13. Дайте определение коэффициента диффузии.
14. Сформулируйте второй закон Фика.
15. Какие существуют экспериментальные методы изучения взаимной диффузии?

16. Сформулируйте принципы нестационарных методов измерения диффузии.
17. Сформулируйте принципы квазистационарных методов измерения диффузии.
18. Сформулируйте принципы стационарных (проточных) методов измерения диффузии.
19. Приведите преимущества стационарных методов измерения диффузии.
20. Приведите недостатки стационарных методов измерения диффузии.
21. Сформулируйте принципы метода пористой диафрагмы для исследования диффузии в жидкостях.
22. Приведите недостатки метода пористой диафрагмы.
23. Сформулируйте принципы кондуктометрического метода измерения диффузии.
24. Сформулируйте основы интерференционной микроскопии.
25. В чем заключаются принципы метода коллимированного пучка света?
26. Опишите схему установки, реализующей метод разделения светового пучка.
27. Опишите схему установки, реализующей метод поляризованного светового пучка.
28. Какие существуют методы изучения самодиффузии?
29. Сформулируйте принципы метода меченых атомов для исследования самодиффузии.
30. В чем заключается явление ядерного магнитного резонанса?
31. Какие средства измерения используются в методе непрерывного облучения.
32. Какая установка используется в методе непрерывного облучения?
33. Опишите суть метода импульсной спектроскопии.
34. Опишите ЯМР-метод измерения коэффициента самодиффузии с постоянным градиентом магнитного поля.

10. ОСНОВЫ МЕТОДОВ КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Если необходимо получить информацию по нескольким теплофизическим свойствам, то такой набор данных может быть получен путем использования двух или нескольких экспериментальных установок. Такой подход к получению информации о теплофизических свойствах объектов исследования вызывает ряд неудобств, связанных с идентичностью образцов, различием диапазонов измеряемых параметров и т.п. Поэтому в последнее время уделяется большое внимание возможности одновременного определения нескольких теплофизических свойств в рамках выполнения одного эксперимента на одной установке и на одном образце. Такие методы получили название *комплексных методов* исследования теплофизических свойств веществ [37, 50].

Комплексные методы могут базироваться на:

- теории начальной стадии нестационарной теплопроводности;
- теории основной стадии нестационарной теплопроводности;
- совокупности двух стадий нестационарной теплопроводности;
- на процессах теплопроводности, протекающих в условиях установившегося теплового режима.

Начальная стадия процесса теплопроводности реализуется при значениях критерия Фурье $F_0 \leq 0,55$. Следовательно, такой эксперимент будет кратковременным. В этом его несомненное преимущество. Однако в этой стадии температурные поля являются сложными функциями не только физических свойств, геометрической формы тела и граничных условий, но и начального теплового состояния тела. Данные температурные поля в этой стадии нестационарного теплообмена выражаются сложными математическими зависимостями, которые приводят к сложным расчетным уравнениям, к сложной обработке данных. Поэтому неопределённость полученных с использованием этих методов данных сравнительно велика – до (5–10) %.

10.1. Методы регулярного теплового режима первого рода для комплексного исследования теплофизических свойств веществ (метод двух α и двух Bi)

Этот метод состоит в том, что образец исследуемого материала одинаковых размеров охлаждается (нагревается) в среде при двух разных коэффициентах теплоотдачи [37, 50].

Применительно к образцу сферической формы могут быть использованы два уравнения теплообмена с окружающей средой:

$$\begin{aligned}\frac{\alpha_1 R}{\lambda} = Bi_1 = f_1 \left(R \sqrt{\frac{m_1}{a}} \right); \\ \frac{\alpha_2 R}{\lambda} = Bi_2 = f_2 \left(R \sqrt{\frac{m_2}{a}} \right),\end{aligned}\tag{10.1}$$

где R – радиус исследуемого образца; m_1 и m_2 – темпы охлаждения, соответствующие различным интенсивностям теплообмена при коэффициентах теплоотдачи α_1 и α_2 ; λ – теплопроводность исследуемого материала; a – температуропроводность исследуемого материала, которая вычисляется из приведенных уравнений после проведения эксперимента.

Второй вариант метода исследования: условия охлаждения не изменяются, а используются два образца из исследуемого материала с разными радиусами R_1 и R_2 . В этом случае

$$\begin{aligned}\frac{\alpha_1 R_1}{\lambda} = Bi_1 = f_3 \left(R_1 \sqrt{\frac{m_1}{a}} \right); \\ \frac{\alpha_2 R_2}{\lambda} = Bi_2 = f_4 \left(R_2 \sqrt{\frac{m_2}{a}} \right),\end{aligned}\tag{10.2}$$

Значения коэффициентов теплоотдачи α_1 и α_2 зависят от радиусов R_1 и R_2 и определяются из предварительных экспериментов с образцами, изготовленными из материала, физические свойства которого известны. Температурную зависимость теплофизических свойств веществ определяют по данным, полученным для ряда фиксированных значений температуры в эксперименте.

10.2. Методы непрерывного нагревания образца с переменной скоростью

Методы непрерывного нагревания образца с переменной скоростью, разработанные Платуновым [50], предназначены для быстрого измерения теплофизических свойств веществ в широком интервале температур. В основу данных методов положено монотонное нагревание образцов небольших размеров. Схема установки [50], реализующей один из указанных методов (установка λ, c_p – калориметр), представлена на рис. 10.1.

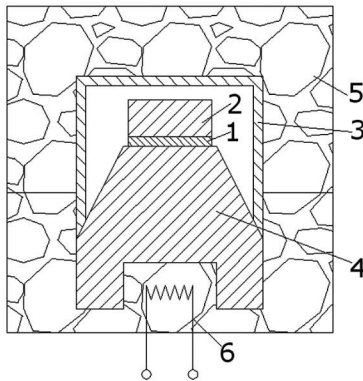


Рис. 10.1. Схема экспериментальной установки (λ, c_p – калориметр):
1 – пластина толщиной $\delta=(0,5... 3)$ мм; 2 – стержень; 3 – охранный колпак; 4 – металлический блок из дюралюминия; 5 – теплоизоляция; 6 – нагреватель

Диаметр пластины и стержня составляет порядка (10–25) мм. Тепловой поток может быть определён по скорости нагрева пластины и стержня и по их удельным теплоёмкостям c_p . Теплообмен с колпаком пренебрежимо мал. Тепловой поток может быть также определён по теплопроводности λ_{II} пластины и разности температур в ней ΔT_{II} .

Следовательно, в процессе эксперимента необходимо:

- измерять скорость нагревания стержня и перепад температур в пластине; в этом случае по известной теплоёмкости материала стержня c_{pC} можно определить теплопроводность материала пластины λ_{II} ;

- измерять изменение температуры стержня и перепад температур в пластине; в этом случае при известной теплопроводности материала пластины λ_{Π} можно определить теплоёмкость материала стержня c_{PC} .

Таким образом, при измерении теплопроводности образца λ_{Π} стержень является эталоном теплоемкости, а пластина исследуемым объектом. Напротив, при исследовании теплоёмкости образца c_{PC} пластина является эталоном теплопроводности, а стержень исследуемым объектом.

Расчетные формулы при $F_0 \geq 0,5$ имеют вид:

$$\lambda_{\Pi} = \frac{\delta}{f \Delta T_{\Pi}} \left(c_{PC} G_C + 0,5 c_{P\Pi} G_{\Pi} \right) \frac{dT_C}{d\tau};$$

$$c_{PC} = \frac{1}{G_C} \left(\frac{\lambda_{\Pi} f}{\delta} \frac{\Delta T_{\Pi}}{dT_C/d\tau} - 0,5 c_{P\Pi} G_{\Pi} \right), \quad (10.3)$$

где f – площадь образцов; G – масса образцов; c_p – теплоемкость; λ – теплопроводность; индекс «п» – принадлежность пластине; индекс «с» – принадлежность стержню.

Если обеспечить условие $c_{PC} G_C \gg c_{P\Pi} G_{\Pi}$, формулы (10.3) примут вид

$$\lambda_{\Pi} = \frac{c_{PC} G_C}{f \Delta T_{\Pi}} \frac{dT_C}{d\tau}; \quad (10.4)$$

$$c_{PC} = \frac{\lambda_{\Pi} f \Delta T_{\Pi}}{\delta G_C} \frac{dT_C}{d\tau}. \quad (10.5)$$

Неопределенность полученных с использованием этого метода данных обычно не превышает 5%.

Контрольные вопросы и задания

1. Приведите характеристику методов измерения теплопроводности и температуропроводности, которые основаны на начальной стадии процесса нестационарной теплопроводности.

2. Выполните анализ методов регулярного режима первого рода для комплексного исследования теплофизических свойств веществ.

3. Какие величины необходимо определить в эксперименте, чтобы рассчитать теплопроводность и температуропроводность в методе регулярного режима первого рода?

4. Изложите основные принципы метода непрерывного нагревания с переменной скоростью при комплексном исследовании теплофизических свойств.

5. Какие величины нужно измерять при изучении теплопроводности веществ по методу непрерывного нагревания с переменной скоростью при комплексном исследовании теплофизических свойств?

6. Какие величины нужно измерять при изучении теплоемкости веществ по методу непрерывного нагревания с переменной скоростью при комплексном исследовании теплофизических свойств?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адам, Н.К. Физика и химия поверхностей / Н.К. Адам. – М.: Гостехиздат, 1974.
2. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979.
3. Амирханов, Х.И. Исследование теплоемкости c_p воды и водяного пара вблизи пограничной кривой, включая критическую область / Х.И. Амирханов, А.М. Керимов // Теплоэнергетика. – 1957. – №3. – С.68.
4. Анисимов, М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М.А. Анисимов. – М.: Наука, 1987.
5. Анисимов, М.А. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ и материалов / М.А. Анисимов, В.А. Рабинович, В.В. Сычёв. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
6. Берд, Р. Явления переноса / Р. Берд, В. Стьюарт, Е. Лайтфут. – М.: Химия, 1974.
7. Бошняк, Л.П. Измерения при теплотехнических исследованиях / Л.П. Бошняк. – Л.: Машиностроение, 1974.
8. Буринский, В.В. Методы экспериментального определения теплофизических свойств веществ: учебное пособие / В.В. Буринский. – М.: Издательский дом МЭИ, 2014.
9. Буринский, В.В. Экспериментальные методы исследования теплофизических свойств веществ. Лабораторные работы: практикум / В.В. Буринский, О.Д. Захарова, В.И. Мирошниченко и др. – М.: Изд-во МЭИ, 2016.
10. Ван-дер-Ваальс, И.Д. Курс термостатики. Термические равновесия материальных систем / И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм. – М.: ОНТИ, 1936.
11. Гаджиев, С. Н. Бомбовая калориметрия/ С. Н. Гаджиев. – М.: Химия, 1988.
12. Гейдон, А. Ударная труба в химической физике высоких температур / А. Гейдон, И. Герл. – М.: Мир, 1966.
13. Гиббс, Дж. В. Термодинамические работы / Дж. В. Гиббс. – М.-Л.: Гостехиздат, 1950.
14. Голубев, И.Ф. Вязкость газовых смесей / И.Ф. Голубев, Н.Е. Гнездилов. – М.: Изд-во стандартов, 1971.
15. Голубев И.Ф. Вязкость предельных углеводородов / И.Ф. Голубев, Н.А. Агаев. – Баку: Азернешр, 1964.
16. Горшков, Ю.А. Измерение теплопроводности газов / Ю.А. Горшков, А.С. Уманский. – М.: Энергоиздат, 1982.
17. ГОСТ Р 54500.3-2011. Руководство по выражению неопределенности измерения. – М.: Стандартинформ, 2012.

18. Гроот, С. де. Неравновесная термодинамика, С. де Гроот, П. Мазур. – М.: Мир, 1964
19. Железный В.П. Теплофизические свойства растворов хладагентов в компрессорных маслах: монография / В.П. Железный, Ю.В. Семенюк. – Одесса: Феникс, 2013.
20. Железный, В.П. Исследование поверхностного натяжения холодильных агентов в широком диапазоне температур, включая окрестность критической точки / В.П. Железный // Теплофизические свойства веществ и материалов – 1985. – №20. – С.117–127.
21. Измерение массы, плотности, вязкости / В.Я. Кузьмин, С.И. Торопин, Ю.В. Тарбеев и др. – М.: Изд-во стандартов, 1988.
22. Исаченко, В.П. Теплопередача: учебник для вузов / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел. – М.: Энергия, 1975.
23. Капица, П.Л. Эксперимент. Теория. Практика: статьи и выступления / П.Л. Капица. – М.: Наука, 1987.
24. Кивилис, С.С. Плотномеры / С.С. Кивилис. – М.: Энергия, 1980.
25. Кириллин, В.А. Исследование термодинамических свойств веществ / В.А. Кириллин, А.Е. Шейндлин. – М.: Госэнергоиздат, 1963.
26. Кириллин, В.А. Техническая термодинамика / В.А. Кириллин, В.И. Сычев, А.Е. Шейндлин. – М.: Издательство МЭИ, 2008.
27. Кириллин, В.А. Термодинамика растворов / В.А. Кириллин, А.Е. Шейндлин. – М., Энергия, 1980.
28. Ковалев, С. И. Термодинамика. Экспериментальные методы исследования: Лаб. раб. № 5: Метод. пособие по курсам «Термодинамика», «Экспериментальные методы исследования» для студентов, обучающихся по направлению «Техническая физика» / С.И. Ковалев. – М.: Изд-во МЭИ, 2004.
29. Кондратьев, Г.М. Регулярный тепловой режим / Г.М. Кондратьев. – М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1954.
30. Мартынец, В.Г. P,V,T,N-данные растворимости аргона в двуокиси углерода / В.Г. Мартынец, Э.В. Матизен // Теплофизические свойства веществ и материалов. – 1979. – №13. – С. 13–23.
31. Мейсон, Э.А. Вирриальное уравнение состояния / Э.А. Мейсон, Т. Сперлинг. – М.: Мир, 1972.
32. Методы определения теплопроводности и температуропроводности / А.Г. Шашков, Г.М. Волохов, Т.Н. Абраменко и др. – М.: Энергия, 1973.
33. Низкотемпературная калориметрия / пер. с англ. Ю.В. Мамонина и В.З. Новикова. – М.: Мир, 1971.
34. Николаев, Н.И. Диффузия в мембранах / Н.И. Николаев. – М.: Химия, 1980.

35. Овчинников, А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов / А.А. Овчинников, С.Ф. Тимашев, А.А. Белый. – М.: Химия, 1986.
36. Олейник, Б.Н. Точная калориметрия / Б.Н. Олейник. – М.: Изд-во стандартов, 1973.
37. Осипова, В.А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена: учебное пособие / В.А. Осипова. – М.: Энергия, 1979.
38. Перспективы применения нанотехнологий в холодильной технике. Ч. 1. Теплофизические свойства наноплюидов: монография / В.П. Железный, Ю.В. Семенов, О.Я. Хлиева и др. – Одесса: Феникс, 2019.
39. Попов, М.М. Термометрия и калориметрия / М.М. Попов. – М.: Изд-во МГУ, 1954.
40. Рабинович, В.А. Экспериментальная установка для определения C_v жидкостей и газов в широком диапазоне параметров состояния / В.А. Рабинович, О.М. Олейник-Дзядик // Теплофизические свойства веществ и материалов. – 1970. – № 2. – С. 22–26.
41. Равновесие между жидкостью и паром / Э. Хала, П. Пик, В. Фрид и др. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
42. Рид, Р.С. Свойства газов и жидкостей / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. – Л.: Химия, 1982.
43. РМГ 43-2001. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений». – Минск: Изд-во стандартов, 2001.
44. Робинсон, Р.А. Растворы электролитов / Р.А. Робинсон, Р.Г. Стокс. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
45. Роулинсон, Дж.Ш. Молекулярная теория капиллярности / Дж. Роулинсон, Б. Уидом. – М.: Мир, 1986.
46. Сергеев, О.А. Теплофизические свойства полупрозрачных материалов / О.А. Сергеев, А.А. Мень. – М., Издательство стандартов, 1977.
47. Сергеев, Н.А. Основы квантовой теории ядерного магнитного резонанса / Н.А. Сергеев, Д.С. Рябушкин. – М.: Логос, 2013.
48. Скуратов, С. М. Термохимия / С. М. Скуратов, В.П. Колосов, А.Ф. Воробьев. – М.: Изд-во МГУ, 1966.
49. Сумм, В.Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / В.Д. Сумм, Ю.А. Горюнов. – М.: Химия, 1976.
50. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин и др. – Л.: Машиностроение, 1986.
51. Термодинамика. Основные понятия. Терминология. Буквенные обозначения величин. – М.: Наука, 1984.
52. Устюжанин, Е. Е. Экспериментальная теплофизика: Лабораторные работы N 1,4,5: Методическое пособие по курсу «Экспериментальная теплофизика» / Е.Е. Устюжанин, В.В. Буринский. – М.: Изд-во МЭИ, 1999.

53. Физика простых жидкостей. Экспериментальные исследования / Г. Темперли, Дж. Роулинсон, Дж. Рашбрук и др. – М.: Мир, 1973.
54. Франк-Каменецкий, Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – Долгопрудный: Интеллект, 2008.
55. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975.
56. Хаазе, Р. Термодинамика необратимых процессов / Р. Хаазе. – М.: Мир, 1967.
57. Хеммингер, В. Калориметрия: теория и практика / В. Хеммингер, Г. Хене. – М.: Химия, 1989.
58. Цветков, О.Б. Холодильные агенты: монография / О.Б. Цветков. – Л.: СПб.: СПбГУНиПТ, 2004.
59. Цедерберг, Н.В. Теплопроводность газов и жидкостей / Н.В. Цедерберг. – М.: Госэнергоиздат, 1963.
60. Циклис, Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях / Д.С. Циклис. – М.: Химия, 1976.
61. Чайковский, В.Ф. Теплофизические свойства рабочих веществ холодильных машин / В.Ф. Чайковский, В.З. Геллер. – Киев; Одесса: Вища шк., 1986.
62. Шашков, А.Г. Теплопроводность газовых смесей / А.Г. Шашков, Т.Н. Абраменко. – М., «Энергия» 1970.
63. Шенк, Х. Теория инженерного эксперимента / Х. Шенк. – М.: Мир, 1972.
64. Шпильрайн, Э.Э. Основы теории теплофизических свойств веществ / Э.Э. Шпильрайн, П.М. Кессельман. – М.: Энергия, 1977.
65. Экспериментальные методы исследования теплофизических свойств веществ: лабораторная работа № 9: Определение коэффициента теплопроводности твердых теплоизоляционных материалов: для студентов, обучающихся по направлению 14.03.01 «Ядерная энергетика и теплофизика» / В.В. Буринский, О.Д. Захарова, В.И. Мирошниченко, и др. – М.: Издательство МЭИ, 2018.
66. Альохіш, О. Д., Дорош А.К., Рудніков Є.Г. Критичний стан речовини в полі гравітації Землі: монографія / О.Д. Альохіш, А.К. Дорош, Є.Г. Рудніков. – К.: ДП МОУ «Воєнне видавництво України «Варта», 2013.
67. Железний, В. П. Експериментальна теплофізика. Методи дослідження теплофізичних властивостей / В. П. Железний, В. З. Геллер, Ю. В. Семенюк. – Одеса: Фенікс, 2016.
68. Albright, J.G. The diffusion coefficients of formamide in dilute aqueous solution at 25 °C as measured with the Gouy diffusometer / J.G. Albright, L.J. Gosting // J. Phys. Chem. – 1960. – V. 64.– № 10. – P. 1537–1539.

69. Zhelezny, V. An influence of Al₂O₃ nanoparticles on the caloric properties and parameters of the phase transition of isopropyl alcohol in solid phase / V. Zhelezny, I. Motovoy, O. Khliyeva, N. Lukianov // *Thermochimica Acta*. – 2019. – 671. – P. 170–180.
70. Bryngdahl, O. A new interferometric method for the determination of diffusion coefficients of very dilute solutions / O. Bryngdahl, G. Lagerström, M. Frydman и др. // *Acta. Chem. Scand.* – 1957. – V. 11. № 6. – P. 1017–1033.
71. Caldwell, C.S. Mach-Zehnder interferometer for diffusion measurement in volatile liquid systems / C.S. Caldwell, J.R. Hall, A.L. Babb // *Rev. Sci. Inst.* – 1957. – V. 28. № 10. – P. 816–821.
72. Christoffer, H.J. The diffusion coefficient densities and viscosities of solutions of acetamide in water / H.J. Christoffer, G. Kegeles // *J. Am. Chem. Soc.* – 1963. – V. – № 17. – P. 2562–2565.
73. Dohrn, R. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000-2004) / R. Dohrn, S. Peper, J. Fonseca // *Fluid Phase Equilibria*. – 2010. – 288 (1–2). – P. 1–54.
74. Dunlop, P.J. A study of the diffusion of glycolamide in water at 25 °C with the Gouy interference method / P.J. Dunlop, L.J. Gosting // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75. – № 20. – P. 5073–5075.
75. Gordon, A.R. Diffusion constant of an electrolyte and its relation to concentration / A.R. Gordon // *J. Chem. Phys.* – 1937. – V. 5. – P. 522–527.
76. Guggenheim, E.A. *Thermodynamics* / E.A. Guggenheim. – North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1957.
77. Harned, H.S. The diffusion coefficient of potassium chloride in dilute aqueous study / H.S. Harned, R.L. Nuttall // *J. Chem. Soc.* – 1947. – V. 69. – № 4. – P. 736–740.
78. Nikitin, E. D. Measurement of the critical properties of thermally unstable substances and mixtures by the pulse-heating method / E. D. Nikitin, P. A. Pavlov, P. V. Skripov // *J. Chem. Thermodyn.* – 1993. – 25. – P. 869– 880.
79. Northrop, J.H. A method for the determination of diffusion constants and the calculation of the radius and weight of the hemoglobine molecule / J.H. Northrop, M.L. Anson // *J. Can. Physiol.* – 1929. – V. 12. – P. 543.
80. Shestova, T. D. Modifying gradient theory to predict the surface properties of halogenated hydrocarbons / T.D. Shestova, T.L. Lozovsky, V.P. Zhelezny // *Russian J. of Phys. Chem. A*. – 2014. – Vol. 88, Issue 5. – P. 851–857.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Составлено в соответствии с изданием [51].

1. Общие определения термодинамики

- | | |
|---|--|
| 1. Термодинамическая система Thermodynamic system | Тело (совокупность тел), способное (способных) обмениваться с другими телами (между собой) энергией и (или) веществом. |
| 2. Открытая термодинамическая система Open thermodynamic system | Термодинамическая система, которая может обмениваться веществом с другими системами. |
| 3. Закрытая термодинамическая система Closed thermodynamic system | Термодинамическая система, которая не может обмениваться веществом с другими системами. |
| 4. Изолированная термодинамическая система Isolated thermodynamic system | Термодинамическая система, которая не может обмениваться энергией и веществом с другими системами. |
| 5. Адиабатная термодинамическая система Adiabatic thermodynamic system | Термодинамическая система, которая не может обмениваться теплотой с другими системами. |
| 6. Гетерогенная термодинамическая система Heterogeneous thermodynamic system | Термодинамическая система, состоящая из отдельных частей, разграниченных поверхностями раздела. Примечание. При переходе через поверхность раздела хотя бы одно термодинамическое свойство вещества изменяется скачкообразно. |
| 7. Гомогенная термодинамическая система Homogeneous thermodynamic system | Термодинамическая система, между любыми частями которой нет поверхностей раздела. Примечание. Гомогенная термодинамическая система, во всех частях которой свойства одинаковы, называется «однородной термодинамической системой» |
| 8. Фаза Phase | Гомогенная часть гетерогенной термодинамической системы, ограниченная поверхностью раздела. |
| 9. Конденсированная термодинамическая система Condensed thermodynamic system | Термодинамическая система, состоящая только из твердых и (или) жидких фаз. |

| | |
|---|--|
| 10. Термодинамический параметр Thermodynamic parameter | Одна из совокупности термодинамических величин, характеризующих состояние термодинамической системы. |
| 11. Стационарное состояние Stationary state Steady state | Состояние термодинамической системы, при котором значения параметров во всех частях ее остаются неизменными во времени благодаря внешнему воздействию потоков вещества, энергии, импульса, заряда и т. п. |
| 12. Нестационарное состояние Nonsteady state | Состояние термодинамической системы, при котором значения параметров изменяются во времени. |
| 13. Равновесное состояние Равновесие Equilibrium state | Состояние термодинамической системы, характеризующееся при постоянных внешних условиях неизменностью параметров во времени и отсутствием в системе потоков. Примечание. Состояние термодинамической системы, не удовлетворяющее данному определению, называется «неравновесным состоянием». |
| 14. Устойчивое равновесное состояние Стабильное состояние Stable equilibrium | Состояние термодинамической системы, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение ее состояния, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние. |
| 15. Неустойчивое равновесное состояние Лабильное состояние Nonstable equilibrium | Состояние термодинамической системы, при котором бесконечно малые воздействия вызывают изменения состояния, которые не исчезают при устранении этих воздействий. |
| 16. Метастабильное равновесное состояние Относительно устойчивое равновесное состояние Metastable equilibrium | Состояние термодинамической системы, при котором бесконечно малые воздействия вызывают бесконечно малые изменения состояния, а некоторые малые конечные воздействия - конечные изменения состояния, которые не исчезают при устранении этих воздействий. |
| 17. Термическое равновесное состояние Thermal equilibrium | Состояние термодинамической системы, при котором во всех ее частях температура одинакова. |

| | |
|---|---|
| 18. Фазовое равновесие Phase equilibrium | Равновесное состояние термодинамической системы, состоящей из двух или большего числа фаз. |
| 19. Теплота Heat | Энергия, передаваемая более нагретым телом менее нагретому, не связанная с переносом вещества и совершением работы. |
| 20. Работа Work | Энергия, передаваемая одним телом другому, не связанная с переносом теплоты и (или) вещества. |
| 21. Уравнение состояния Equation of state | Уравнение, связывающее любой термодинамический параметр (любое термодинамическое свойство) системы с параметрами, принятыми в качестве независимых переменных. Примечание. Уравнение состояния, связывающее для однородного тела давление, объем и температуру, называется «термическим уравнением состояниях». |
| 22. Идеальный газ Perfect gas Ideal gas | Газ, подчиняющийся уравнению состояния $p v = R T$, где p – давление, v – мольный объем, R – универсальная газовая постоянная, T – термодинамическая температура. |
| 23. Нормальные термодинамические условия Normal thermodynamic conditions | Температура $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давление, равное 101325 Па. |
| 24. Индивидуальное вещество Individual substance | Вещество, состоящее из частиц (молекул, атомов, ионов и т. д.) одинакового вида. |
| 25. Стандартное состояние Standard state | Состояние термодинамической системы, при котором значения некоторых термодинамических функций принимаются за начало отсчета для этих функций. Примечание. Для индивидуальных жидких или кристаллических веществ при некоторой температуре в качестве стандартного состояния принимается их реальное состояние при данной температуре и давлении, соответствующем нормальным термодинамическим условиям; для индивидуальных газов при некоторой температуре – гипотетическое состояние, которое |

достигается, когда при данной температуре газ сначала расширяется до бесконечно малого давления, а затем вновь сжимается, но уже по изотерме идеального газа, до давления, соответствующего нормальным термодинамическим условиям. Для каждого из компонентов раствора стандартным состоянием является обычно состояние соответствующего индивидуального вещества при тех же температуре и давлении и в том же фазовом состоянии, что и раствор, либо состояние компонента в бесконечно разбавленном растворе. Применяются и другие способы выбора стандартных состояний.

26. Многокомпонентная термодинамическая система
Multicomponent system

Термодинамическая система, состоящая из двух или более индивидуальных веществ (компонентов термодинамической системы).

Примечание. Многокомпонентными термодинамическими системами являются, например, раствор, смесь, сплав.

2. Определения параметров термодинамических систем

27. Экстенсивный термодинамический параметр
Extensive thermodynamic parameter

Термодинамический параметр, пропорциональный количеству вещества или массе данной термодинамической системы.

Примечание. Экстенсивными термодинамическими параметрами являются, например, объем, энтропия, внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гельмгольца, энергия Гиббса.

28. Интенсивный термодинамический параметр
Ehtensive thermodynamic parameter

Термодинамический параметр, не зависящий от количества вещества или массы термодинамической системы.

Примечание. Интенсивными термодинамическими параметрами являются, например, давление, термодинамическая температура, концентрация, молярные и удельные термодинамические величины.

| | |
|---|--|
| 29. Молярная термодинамическая величина Mole value | Термодинамический параметр (экстенсивный), относящийся к одному молю. |
| 30. Удельная термодинамическая величина Specific value | Термодинамический параметр (экстенсивный), относящийся к одному килограмму вещества. |
| 31. Термодинамические степени свободы Thermodynamic degrees of freedom | Независимые термодинамические параметры, определяющие состояние каждой фазы равновесной системы. Примечание. Число термодинамических степеней свободы определяется формулой $f = m - n + 2,$ где m – число компонентов системы, n – число равновесно сосуществующих фаз. |
| 32. Плотность Density | Масса вещества, заключенного в одном кубическом метре. Примечание. Величина, обратная плотности, называется «удельным объемом». |
| 33. Приведенный термодинамический параметр Reduced thermodynamic parameter | Отношение термодинамического параметра в данном состоянии системы к этому параметру в некотором выбранном состоянии (в частности, в критическом состоянии). |
| 34. Концентрация Concentration | Величина, характеризующая относительное содержание данного компонента в многокомпонентной термодинамической системе. |
| 35. Массовая концентрация Массовая доля Mass concentration | Концентрация, выраженная отношением массы компонента к массе всей многокомпонентной термодинамической системы. |
| 36. Молярная концентрация Молярная доля Mole concentration Mole fraction | Концентрация, выраженная отношением числа молей компонента к общему числу молей многокомпонентной термодинамической системы. |
| 37. Моляльная концентрация Моляльность Molal concentration Molality | Концентрация, выраженная числом молей растворенного вещества, приходящихся на 1 кг растворителя. |
| 38. Термодинамическая температура Absolute temperature | Температура, отсчитываемая по термодинамической шкале температур от абсолютного нуля. |

| | |
|---|--|
| 39. Температура фазового равновесия Phase equilibrium temperature | Температура, при которой существует фазовое равновесие вещества при заданном давлении. |
| 40. Температура плавления Melting temperature Fusion temperature | Температура системы «кристаллическое тело-жидкость» в состоянии фазового равновесия. |
| 41. Температура насыщения Saturation temperature | Температура системы «пар-жидкость» или «пар-кристалл» в состоянии фазового равновесия. |
| 42. Давление насыщения Давление насыщенного пара Упругость насыщенного пара Saturation pressure Vapour pressure | Давление в системе «пар-жидкость» или «пар-кристалл» в состоянии фазового равновесия. |
| 43. Критическое давление Critical pressure | Давление вещества в критическом состоянии |
| 44. Критический удельный объем Critical volume | Удельный объем вещества в критическом состоянии |
| 45. Критическая температура Critical temperature | Температура вещества в критическом состоянии |

3. Определения термодинамических свойств и состояний вещества

| | |
|--|---|
| 46. Универсальная газовая постоянная Universal gas constant | Постоянная (\tilde{R}) в уравнении состояния для моля идеального газа $P\tilde{v} = \tilde{R}T$, одинаковая для всех веществ. |
| 47. Удельная газовая постоянная Specific gas constant | Универсальная газовая постоянная, отнесенная к 1 кг данного вещества. |
| 48. Теплоемкость Heat capacity | Производная от количества теплоты по температуре в каком-либо термодинамическом процессе: $C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_x$. |
| 49. Изобарный коэффициент расширения Volume expansion coefficient | Примечание. В изохорном процессе – «изохорная теплоемкость», в изобарном процессе – «изобарная теплоемкость». Коэффициент, выражаемый следующей формулой: $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ |
| 50. Адиабатный коэффициент сжимаемости Adiabatic compressibility | Коэффициент, выражаемый следующей формулой: $\beta_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ |

| | |
|--|--|
| 51. Изотермический коэффициент сжимаемости Isothermic compressibility | Коэффициент, выражаемый следующей формулой: $\alpha_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ |
| 52. Изохорный коэффициент давления Isochoric pressure coefficient | Коэффициент, выражаемый следующей формулой: $\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ |
| 53. Фактор сжимаемости Kompressibility factor | Величина (Z) , определяемая уравнением $Z = \frac{PV}{RT}$ |
| 54. Вириальные коэффициенты Virial coefficients | Коэффициенты в уравнении состояния, представляющем собой разложение величины Z в бесконечный ряд по степеням плотности, зависящие только от температуры. |
| 55. Состояние насыщения Saturation condition | Состояние системы «пар–жидкость» или «пар–кристалл» при фазовом равновесии. |
| 56. Влажный пар Wet vapour | Равновесная смесь, состоящая из паровой и жидкой фаз. |
| 57. Степень сухости влажного пара Сухость пара Vapour quality | Массовая доля насыщенного пара во влажном паре. Примечание. Массовая доля жидкой фазы во влажном паре называется степенью влажности пара или «влажностью пара». |
| 58. Перегретый пар Superheated vapour | Пар, имеющий температуру более высокую, чем температура насыщенного пара при том же давлении. |
| 59. Влагосодержание Moisture content | Величина, определяемая соотношением, $\frac{m_{H_2O}}{m_{с.г.}}$, |
| | где m_{H_2O} – масса воды или водяного пара; $m_{с.г.}$ – масса сухого газа. |
| 60. Критическое состояние Critical state | Состояние термодинамической системы, характеризующееся исчезновением различия между фазами, находящимися в равновесии друг с другом: между жидкостью и ее паром, между двумя жидкостями. |

4. Определения функций состояния термодинамических систем

61. Характеристическая функция
Characteristic function
- Функция состояния термодинамической системы соответствующих независимых термодинамических параметров, характеризующаяся тем, что посредством этой функции и производных ее по этим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы.
- Примечание. Наиболее часто используются в термодинамике следующие характеристические функции: 1) энтропия; 2) внутренняя энергия; 3) энтальпия; 4) энергия Гельмгольца; 5) энергия Гиббса
62. Термодинамический потенциал
Thermodynamic potential
- Характеристическая функция, убывающая в равновесном процессе, протекающем при постоянстве значений соответствующих независимых параметров, равна полезной внешней работе.
- Примечание. Наиболее часто используются в термодинамике следующие термодинамические потенциалы: 1) внутренняя энергия; 2) энтальпия; 3) энергия Гельмгольца; 4) энергия Гиббса.
63. Энтропия
Entropy
- Функция состояния термодинамической системы, определяемая тем, что ее дифференциал (dS) при элементарном равновесном (обратимом) процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты (dQ), сообщенной системе, к термодинамической температуре (T) системы
- $$dS = dQ / T.$$
64. Внутренняя энергия
Internal energy
- Функция состояния закрытой термодинамической системы, определяемая тем, что ее приращение в любом процессе, происходящем в этой системе, равно сумме теплоты, сообщенной системе, и работы, совершенной над ней.
- Примечание. Внутренняя энергия является характеристической функцией, если энтропия и объем являются независимыми параметрами.

| | |
|--|---|
| 65. Энтальпия Enthalpy | <p>Функция состояния термодинамической системы, равная сумме внутренней энергии и произведения объема на давление.</p> <p>Примечание. Энтальпия является характеристической функцией, если энтропия и давление являются независимыми параметрами.</p> |
| 66. Энергия Гельмгольца Helmholtz energy | <p>Функция состояния термодинамической системы, равная разности между внутренней энергией и произведением термодинамической температуры на энтропию.</p> <p>Примечание. Энергия Гельмгольца является характеристической функцией, если объем и термодинамическая температура являются независимыми параметрами.</p> |
| 67. Энергия Гиббса Gibbs energy | <p>Функция состояния термодинамической системы, равная разности между энтальпией и произведением термодинамической температуры на энтропию.</p> <p>Примечание. Энергия Гиббса является характеристической функцией, если давление и термодинамическая температура являются независимыми параметрами.</p> |
| 68. Химический потенциал Chemical potential | <p>Частная производная от характеристической функции по массе компонента при постоянных соответствующих независимых параметрах и массах остальных компонентов.</p> |

5. Определения термодинамических процессов

| | |
|--|---|
| 69. Термодинамический процесс Thermodynamic process | Изменение состояния термодинамической системы, характеризующееся изменением ее параметров. |
| 70. Равновесный процесс Equilibrium process | Термодинамический процесс, представляющий собой непрерывную последовательность равновесных состояний. |
| 71. Неравновесный процесс Nonequilibrium process | Термодинамический процесс, представляющий собой последовательность состояний, среди которых не все являются равновесными состояниями. |

| | |
|---|---|
| 72. Обратимый процесс Reversible process | Термодинамический процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние без того, чтобы в системе и окружающей среде возникали какие-либо остаточные изменения. |
| 73. Необратимый процесс Irreversible process | Термодинамический процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) не могут возвратиться в начальное состояние без возникновения остаточных изменений в системе или окружающей среде. |
| 74. Изобарный процесс Constant-pressure process Isobaric process | Термодинамический процесс, происходящий при постоянном давлении в системе. |
| 75. Изохорный процесс Constant-volume process Isochoric process | Термодинамический процесс, происходящий при постоянном объеме системы. |
| 76. Изотермический процесс Isothermal process | Термодинамический процесс, происходящий при постоянной температуре системы. |
| 77. Адиабатный процесс Adiabatic process | Термодинамический процесс, в котором система не обменивается теплотой с окружающей средой. Примечание. Равновесный адиабатный процесс является «изэнтропным процессом». |
| 78. Изэнтропный процесс Isoentropic process | Термодинамический процесс, происходящий при постоянной энтропии системы. |
| 79. Политропный процесс Polytropic process | Термодинамический процесс, удовлетворяющий соотношению $p v^n = \text{const}$, где n – показатель политропы есть величина постоянная. |
| 80. Изэнтальпийный процесс Constant-enthalpy process Isoenthalpic process | Термодинамический процесс, происходящий при постоянной энтальпии системы. |
| 81. Дросселирование Throttling process Throttling | Необратимый термодинамический процесс перетекания газа (жидкости) от большего давления к меньшему, происходящий без отдачи работы вовне. |

| | |
|--|---|
| 82. Адиабатное дросселирование Adiabatic throttling | Дросселирование, протекающее без теплообмена с окружающей средой. |
| 83. Изотермическое дросселирование Isothermal throttling | Дросселирование, протекающее при теплообмене с окружающей средой, в результате которого конечная температура газа (жидкости) становится равной начальной. |
| 84. Дроссельный эффект Эффект Джоуля-Томсона Joule-Thomson coefficient Joule-Thomson effect | Отношение приращения температуры газа (пара) или жидкости к приращению давления в процессе адиабатного дросселирования. |
| 85. Фазовый переход Фазовое превращение Phase transition | Термодинамический процесс перехода вещества из одной фазы в другую. |
| 86. Фазовый переход первого рода First order phase transition | Фазовый переход, при котором претерпевают скачки первые производные от химического потенциала. |
| 87. Фазовый переход второго рода Second order phase transition | Фазовый переход, при котором первые производные от химического потенциала непрерывны, но претерпевают скачки его вторые производные. |
| 88. Парообразование Vaporization | Фазовый переход вещества из жидкого состояния в состояние пара. |
| 89. Конденсация Condensation | Фазовый переход вещества из парообразного состояния в жидкое (или кристаллическое). |
| 90. Сублимация Sublimation | Фазовый переход вещества из кристаллического состояния непосредственно в парообразное. |
| 91. Десублимация Desublimation | Фазовый переход вещества из газообразного состояния в кристаллическое. |
| 92. Кристаллизация Crystallization | Фазовый переход вещества из жидкой или газовой фазы в кристаллическую фазу. |
| 93. Плавление Fusion Melting | Фазовый переход вещества из кристаллического состояния в жидкое. |
| 94. Полиморфный переход Полиморфное превращение Polymorphic transformation Polymorphic transition | Фазовый переход вещества из одной кристаллической или жидкокристаллической модификации в другую. |

6. Определения тепловых эффектов

| | |
|--|--|
| 95. Тепловой эффект химической реакции | Теплота, поглощаемая (выделяемая) в результате химического превращения |
|--|--|

Heat of reaction

96. Теплота фазового перехода
Теплота фазового превращения
Heat of phase transition
97. Теплота образования
Энтальпия образования
Formation heat

исходных веществ в продукты реакции в количествах, соответствующих уравнению химической реакции при следующих условиях: 1) единственно возможной работой при этом является работа против давления окружающей среды; 2) как исходные вещества, так и продукты реакции имеют одинаковую температуру.

Примечания. 1. Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объеме, и равный изменению внутренней энергии системы в процессе, называется «изохорным тепловым эффектом».

2. Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении, и равный изменению энтальпии системы в процессе, называется «изобарным тепловым эффектом» или «энтальпией химической реакции».

Теплота, поглощаемая (выделяемая) в результате равновесного перехода вещества из одной фазы в другую.

Изобарный тепловой эффект химической реакции образования данного химического соединения из простых веществ, отнесенный к одному моллю или к одному килограмму этого соединения.

Примечание. Теплота образования одного моля химического соединения, характеризующаяся тем, что исходные вещества и продукт химической реакции находятся в стандартных состояниях, называется «стандартной теплотой образования» или «стандартной энтальпией образования».

7. Определения термодинамики газового потока

98. Обратимое адиабатное течение
Изоэнтропное течение
Adiabatic reversible flow
99. Местная скорость звука
Local sound velocity
100. Критические параметры газового потока
Critical flow parameters
101. Критическое отношение давлений
Critical pressure ratio

Обратимый процесс течения газа без теплообмена с окружающей средой и при отсутствии внутренних источников теплоты. Скорость распространения звука в данной точке потока.

Термодинамические параметры газового потока при течении со скоростью, равной местной скорости звука.

Отношение критического давления в газовом потоке к давлению в потоке при скорости, равной нулю.

102. Параметры заторможенного потока
Параметры торможения
Stagnation parameters

Термодинамические параметры газа, устанавливающиеся при обратимом адиабатном торможении потока до скорости, равной нулю.

8. Определения химической термодинамики

103. Экзотермическая реакция
Exothermal reaction
104. Эндотермическая реакция
Endothermal reaction
105. Химическое равновесие
Chemical equilibrium

Химическая реакция, сопровождающаяся выделением теплоты.

Химическая реакция, сопровождающаяся поглощением теплоты.

Термодинамическое равновесие, устанавливающееся в химически реагирующей системе.

Примечание. Химическое равновесие в однофазной системе называется «гомогенным химическим равновесием», а в системе из двух или более фаз - «гетерогенным химическим равновесием».

106. Термодинамическая активность
Thermodynamic activity

Безразмерная величина a_B , определяемая для вещества B в данной фазе равенством

$$\ln a_B = (\mu_B - \mu_B^0) / (RT),$$

где μ_B - химический потенциал вещества B в этой фазе при данных температуре и давлении, μ_B^0 - химический потенциал вещества B в стандартном состоянии при тех же температуре и давлении.

Примечание. Безразмерная величина λ_B , определяемая для вещества B в данной фазе (растворе) равенством $\ln \lambda_B = \mu_B / (RT)$, называется «абсолютной термодинамической активностью».

107. Коэффициент активности
Activity coefficient

Отношение активности вещества к его концентрации.

108. Летучесть
Фугитивность
Fugacity

Величина f_B для вещества B в данной фазе, имеющая размерность давления и определяемая равенствами

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f_B}{P_B} = 1, \quad \ln \frac{f'_B}{f''_B} = \frac{\mu'_B - \mu''_B}{RT},$$

где P - общее давление, P_B - парциальное давление вещества B в фазе, если она газообразна, или в равновесном паре, если рассматриваемая фаза конденсированная, f''_B ,

f'_B и μ'_B , μ''_B - летучести и химические потенциалы вещества B для двух равнотемпературных состояний (') и (") рассматриваемой фазы.

109. Константа химического равновесия
Equilibrium constant

Величина K_a (или K_f , K_p , K_x , K_c и др.), выражающая для данной химической реакции $\sum_i \nu_i B_i = 0$ соотношение между

равновесными значениями активностей a_i (или летучестей f_i , парциальных давлений p_i , мольных долей x_i , мольно-объемных концентраций c_i и др.) реагирующих веществ B_i в форме

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (\text{или} \quad K_f = \prod_i f_i^{\nu_i},$$

$$K_p = \prod_i P_i^{\nu_i}, \quad K_x = \prod_i x_i^{\nu_i}, \quad K_c = \prod_i c_i^{\nu_i}$$

и др.), где ν_i – стехиометрические коэффициенты (положительные для продуктов реакции и отрицательные для исходных веществ).

110. Химическое сродство
Chemical affinity

Величина для данной химической реакции

$$\sum_i \nu_i B_i = 0, \quad \text{равная} \quad - \left(\sum_i \nu_i \mu_{B_i} \right), \quad \text{где}$$

μ_{B_i} – химический потенциал вещества B_i

при данной температуре и исходной (до начала химической реакции) концентрации (давлении) реагирующих веществ.

111. Стандартное химическое сродство
Standard chemical affinity
Standard affinity

Химическое сродство реакции, рассчитанное для условий, когда каждое из веществ, участвующих в реакции, находится в стандартном состоянии при заданной температуре реакции.

9. Некоторые определения термодинамики растворов

112. Идеальный раствор
Ideal solution

Раствор, активности компонентов которого тождественно равны их мольным долям во всем интервале концентрации (от нуля до единицы) и производные от активностей по давлению и температуре при постоянных концентрациях равны нулю.

113. Растворимость
Solubility

Концентрация вещества в растворе в условиях равновесия раствора с этим веществом.

114. Давление насыщенного пара раствора
Vapour pressure of solution

Давление пара, находящегося в равновесии с раствором при данных температуре и составе.

115. Температура кипения раствора
Boiling temperature of solution

Температура, при которой жидкий раствор находится в равновесии со своим паром, давление которого равно внешнему давлению.

| | |
|--|--|
| 116. Азеотропный раствор Azeotropic solution | Раствор, у которого при определенных давлениях и температурах равновесно сосуществующие жидкость и пар имеют одинаковый состав. |
| 117. Температура начала кристаллизации раствора Температура ликвидуса Solution crystallization temperature | Температура, при которой из жидкого раствора с данной концентрацией могут появляться первые равновесные с ним кристаллы. |
| 118. Температура начала плавления раствора Температура солидуса Solution melting temperature | Температура, при которой из твердого раствора с заданной концентрацией могут появляться первые капли равновесной с ним жидкости. |
| 119. Парциальное давление газа Partial pressure | Давление, которое имел бы газ, находящийся в газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре. |
| 120. Парциальная мольная величина компонента Partial mole value | Частная производная от любой экстенсивной величины по количеству вещества данного компонента (в молях) при постоянных давлении, температуре и числах молей каждого из остальных компонентов многокомпонентной термодинамической системы. |
| 121. Объемная концентрация Объемная доля Volume ratio Volume concentration | Концентрация, выраженная отношением парциального объема компонента к объему многокомпонентной термодинамической системы. |

10. Определения, относящиеся к термодинамическим диаграммам (для индивидуальных веществ)

| | |
|---|---|
| 122. Термодинамическая диаграмма Thermodynamic diagram | Диаграмма, в которой по осям координат откладываются значения термодинамических параметров или функций состояния. Примечание. В случае многокомпонентной системы термодинамической диаграммой является также диаграмма, по осям координат которой откладываются термодинамическое свойство и состав. |
| 123. Фазовая диаграмма Phase diagram | Термодинамическая диаграмма, в которой по осям координат откладываются давление и температура и наносятся кривые фазового равновесия. |
| 124. Критическая точка Critical point | Точка на термодинамической диаграмме, соответствующая критическому состоянию вещества. |
| 125. Тройная точка Triple point | Точка на фазовой диаграмме, соответствующая состоянию, в котором нахо- |

126. Кривая фазового равновесия
Phase equilibrium curve

127. Кривая плавления
Melting curve.

Fusion curve

128. Кривая парообразования
Vaporization curve

129. Кривая сублимации
Sublimation curve

130. Пограничная кривая
Coexistence curve

Boundary curve

131. Пограничная кривая жидкости.

Нижняя пограничная кривая; левая пограничная кривая

Liquid-saturated curve

Saturated-liquid curve

132. Пограничная кривая пара

Верхняя пограничная кривая; правая пограничная кривая; кривая сухого насыщенного пара

Saturated vapour curve

133. Кривая Бойля

Boyle's curve

134. Кривая инверсии

Inversion curve

дятся в равновесии три фазы индивидуального вещества.

Примечание. Тройная точка, соответствующая состоянию, в котором находятся в равновесии кристаллическая (твердая), жидкая и паровая фазы индивидуального вещества, иногда называется «основной тройной точкой».

Кривая на фазовой диаграмме, соответствующая состояниям равновесно сосуществующих фаз.

Кривая на фазовой диаграмме, соответствующая равновесному сосуществованию твердой и жидкой фаз.

Кривая на фазовой диаграмме, соответствующая равновесному сосуществованию жидкой и паровой фаз.

Кривая на фазовой диаграмме, соответствующая равновесному сосуществованию твердой и паровой фаз.

Кривая на термодинамической диаграмме, отделяющая области двухфазных состояний от однофазных.

Пограничная кривая на термодинамической диаграмме, отделяющая область жидкости от области сосуществования жидкой и паровой фаз.

Пограничная кривая на термодинамической диаграмме, отделяющая область перегретого пара от области сосуществования конденсированной и паровой фаз.

Кривая на термодинамической диаграмме, для которой справедливо

$$\text{уравнение } \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P} \right]_T = 0$$

Примечание. Температура в точке кривой Бойля, соответствующей давлению, равному нулю, называется «температурой Бойля».

Кривая на фазовой диаграмме, в каждой точке которой дроссельный эффект равен нулю.

Учебное издание

Буринский Валерий Васильевич
Железный Виталий Петрович
Листратов Ярослав Игоревич
Семенюк Юрий Владимирович
Устюжанин Евгений Евгеньевич

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕПЛОФИЗИКА

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ

Учебник

Редактор Т. А. Феоктистова
Компьютерная верстка М. К. Петушкевой

| | | |
|------------------------------|------------------|-------------------|
| Подписано в печать 16.07.21. | Печать офсетная. | Формат 60x90 1/16 |
| Печ. л. 27,5. | Тираж 200 экз. | Изд. № 20у-085 |
| | | Заказ № |

Оригинал-макет подготовлен в РИО НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14.
Отпечатано в типографии НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 13.