

УДК 546.32

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО КАЛИЯ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ: КРАТКАЯ ИСТОРИЯ ДЛИНОЮ В 50 ЛЕТ

© 2021 г. Л. Р. Фокин¹, *, Е. Ю. Кулямина¹, **¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: lfokin@mail.ru

**E-mail: kulyamina.elena@gmail.com

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.

После доработки 17.11.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

В статье рассматривается созданная в Объединенном институте высоких температур РАН установка уникальной конструкции, реализующая методику пикнометра постоянного объема и переменной массы. Получены данные о плотности жидкого калия на линии насыщения и на изобаре 100 атм в интервале температур 336–2030 К. Отмечается связь результатов реализованной в ОИВТ РАН методики и измерений сжимаемости воды и водяного пара, проводимых в МЭИ, начиная с работы В.А. Кириллина 1953 г. Анализируется достоверность экспериментальных данных о плотности жидкого калия 1976–1977 гг. в сравнении с результатами новых независимых измерений 1990 г. Найдено положение идеального, как у разреженного газа, коэффициента термического расширения жидкости на линии насыщения и на изобаре калия. Экспериментальные данные о плотности, сжимаемости, идеальных коэффициентах термического расширения использованы для оценки положения линии единичного фактора сжимаемости и линии инверсии эффекта Джоуля–Томсона для плотного калия в интервале температур ~1600–2300 К и давлений до ~2 кбар. Рассмотренные данные на термодинамической поверхности жидкого калия нуждаются в проведении новых экспериментальных и теоретических работ и расширении перечня анализируемых свойств.

DOI: 10.31857/S0040364421050057

ВВЕДЕНИЕ

В связи с юбилеем ОИВТ РАН есть все основания вспомнить сотрудников и работы, которые проводились на первых шагах становления института, проследить примеры использования результатов тех лет в последующие годы.

Вспоминается отдел жидкостей и газов начала 1970-х гг., помещения которого располагались в основном на пятом этаже института на Красноказарменной ул., 17а. Это было время, когда руководитель отдела Шпильрайн Эвальд Эмильевич уже защитил докторскую диссертацию (1963 г.) и была опубликована монография “Теплофизические свойства щелочных металлов”, подготовленная коллективом авторов МЭИ и ИВТАН [1]. Основные направления работ отдела были связаны с исследованиями теплофизических свойств рабочих тел и теплоносителей атомной энергетики и МГД-процессов на жидких металлах. Можно вспомнить, что, когда осенью 1956 г. один из авторов пришел на кафедру инженерной теплофизики МЭИ для выполнения дипломной работы, Шпильрайн Э.Э. взял амбарную книгу и на обложке крупно написал ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ.

С левой стороны зала Л-501 на пятом этаже институтского корпуса располагался ряд стендов для исследования свойств щелочных металлов, на

которых работали молодые сотрудники, в будущем известные специалисты по теплофизическим свойствам веществ:

– Мозговой А.Г.: капающий пикнометр с жидким металлом, расположенный в автоклаве с чувствительными весами. Управление весами под давлением инертного газа осуществлялось через стенку камеры с помощью сельсинов, $T_{\max} = 2030$ К, $p_{\max} = 250$ атм;

– Каган Д.Н.: метод смешения, декремент энталпии жидких металлов, блок: высокотемпературная печь – кипящий водяной калориметр, $T_{\max} = 1350$ К, герметичная ампула с магнитным подвесом, позволяющим проводить эксперимент при новых параметрах без разборки установки;

– Савченко В.А.: электрическое сопротивление столба чистого металла и сплавов, $T_{\max} = 1300$ К;

– Крайнова И.Ф.: теплопроводность, метод осевого теплового потока для столба жидкости, $T_{\max} = 1300$ К;

– Фомин В.А. и Сковородько С.Н.: вязкость жидких металлов, метод затухающих крутильных колебаний стаканчика, целиком заполненного жидким металлом без свободных поверхностей, $T_{\max} = 1300$ К.

В правом крыле зала Л-501 находились, в частности, два стенда для измерения давления насыщения пара, здесь работали:

– Белова А.М.: метод сброса давления, $T_{\max} = 1200$ К;

– Никанорова Э.В.: метод точек кипения, тарировка установки по давлению насыщения ртути, $T_{\max} = 1300$ К.

Результаты проведенных исследований свойств щелочных металлов представлены публикациями Шпильрайна Э.Э. и соавторов в основном в журнале “Теплофизика высоких температур”, например [2], и в монографии [1]. По этой тематике известна единственная статья отдельно Эвальда Эмильевича [3].

Каждая из перечисленных установок, методики эксперимента, результаты содержат много интересного. Но здесь остановимся на работах Мозгового А.Г., посвященных измерениям плотности жидкого калия [4–6], так как, во-первых, описание установки и основные результаты не публиковались после издания монографии 1970 г. [1] и, во-вторых, в работах 2012 г. [7, 8] по идеальному коэффициенту термического расширения (КТР) на линии насыщенной жидкости были использованы экспериментальные данные [4–6].

УСТАНОВКА И ДАННЫЕ А.Г. МОЗГОВОГО ДЛЯ КАЛИЯ

Установка представляет собой оригинальный вариант взвешенного пьезометра переменной массы. Ранее в 1963 г. Шпильрайн Э.Э. и Якимович К.А. на установке такого типа провели измерения плотности жидких лития и рубидия до ~1150 К, но при атмосферном давлении [9]. Мозговой А.Г., сохраняя высокую точность методики, создал аппаратуру и провел измерения плотности жидкого калия в интервале температур 347–2030 К на линии насыщения и на изобаре 100 атм [4–6]. Аналогов данного эксперимента неизвестно.

Ампула пикнометра, в которой находится жидкий металл при высокой температуре, подвешена на нити к аналитическим весам, расположенным в зоне комнатных температур. Пикнометр и весы находятся в кожухе под давлением инертного газа. При нагреве основного объема происходит расширение жидкого металла, и избыток жидкости удаляется через капилляр, приваренный снизу к ампуле. Равновесие на коромыслах весов, нагрузка гирь от грамм до миллиграмм устанавливается снаружи экспериментатором с помощью двух сельсинов: сельсина датчика (снаружи) и сельсина приемника (внутри). Здесь вспоминается бессальниковый насос в циркуляционном контуре установки А.Е. Шейндлина по измерению теплоемкости водяного пара.

Для пикнометра переменной массы расчетное выражение плотности исследуемой жидкости при параметрах эксперимента имеет вид

$$\rho = (m - \Delta m - m_{\text{кап}}) / (V_0 (1 + \alpha \Delta T)), \quad (1)$$

где m – начальная масса жидкости в ампуле; Δm , $m_{\text{кап}}$ – массы удаленной жидкости и жидкости в капилляре; $V_0 (1 + \alpha \Delta T)$ – начальный объем и поправка на термическое расширение ампулы. Весы, естественно, фиксируют общий вес жидкости и ампулы пикнометра. В работах [4–6] много внимания уделено деталям эксперимента, определяющим высокий уровень результатов, таким как чистота исходного металла до и после проведения экспериментов, очистке инертных газов, тарировке весов при работе под давлением, специальным исследованиям коэффициентов термического расширения конкретных образцов стали и сплавов молибдена, использованных при изготовлении ампул пьезометров, и т.п. Чтобы получить значение плотности на бинадали жидкой фазы, в установке при заданной температуре создавалось давление на несколько атмосфер выше расчетного давления насыщения, повышалась температура, через капилляр сбрасывался избыток жидкости и фиксировались показания весов. В каждой серии экспериментов постепенно повышалась температура и, если нужно, давление, что позволяло получать массив данных на изобаре или на бинадали жидкости без разборки установки.

Результаты экспериментов для калия в интервале температур 347–1785 К опубликованы в [4] и затем позже в интервале температур 1642–2027 К в [5, 6]. В статье [4] приведены экспериментальные данные $\rho(T)$ для пяти серий экспериментов на линии насыщения и двух серий на изобаре 100 атм. Это на примере калия дает возможность, в частности, проследить, как лежит изобара плотности по отношению к линии плотности насыщенной жидкости. На основании анализа случайных и систематических погрешностей эксперимента здесь приводятся оценки доверительных погрешностей экспериментальных данных: 0.15% ниже 1000 К, 0.2% до 1500 К и 0.25% при более высокой температуре. Краткие публикации [5, 6] включают 8 экспериментальных точек $\rho(T)$, полученных с применением ампул из разных сплавов. Для измерения температуры в интервале 1300–2100 К применялись термодпары PtRh 6-30. В статьях [5, 6] не сообщается, проверялась ли тарировка термодпар после высокотемпературного эксперимента. Авторская оценка погрешности этих данных 0.3%. Все рассмотренные выше данные на линии насыщения калия аппроксимированы единым полиномом шестой степени по температурам.

Работы подобного рода проводились в 1970-е гг. в МЭИ и в ИВТАН и по другим свойствам газов, жидкостей, твердых тел, и именно они обеспечили признание и авторитет теплофизической школы института. Надо отметить преемственность, связь этих ра-

бот с исследованиями свойств веществ на кафедрах МЭИ. В частности, пьезометры переменной массы широко использовались на кафедрах ТОТ (теоретических основ теплотехники) и ИТФ (инженерной теплофизики) для определения термодинамических свойств воды и водяного пара, диоксида углерода и других рабочих веществ при высоких параметрах. Если для определения плотности жидкого калия измерялся переменный вес капающего пикнометра (см. уравнение (1)), то на установках для определения удельного объема воды и водяного пара проводился на изотерме выпуск вещества из пьезометра в кюветы, масса выпусков по ходу эксперимента суммировалась и тем самым определялся удельный объем от низких до высоких давлений. Описание конструкции и работы пьезометра переменной массы в работе Кириллина В.А. и Румянцева Л.И. приводится в Трудах МЭИ за 1953 г. [10], а также в учебнике [11]. Этот экспериментальный метод и полученные результаты послужили основой докторской диссертации Кириллина В.А. Область параметров при исследовании свойств воды и водяного пара по этой методике постепенно расширялась, одновременно улучшалась приборная база и повышалась точность измерений удельного объема. Зубарев В.Н. провел новые измерения и опубликовал в 1955 г. экспериментальные данные до 500°C и 950 атм [12]. Улыбин С.А. расширил массив экспериментальных данных в околокритической области [13]. Александров А.А., используя методику пьезометра переменной массы, подготовил и защитил диссертацию на основе результатов измерений удельных объемов воды и водяного пара до 1200 атм и 900°C [14]. Через 10 лет эти исследования были расширены до 2000 атм [15]. Целое поколение экспериментаторов МЭИ при исследовании сжимаемости газов и газовых смесей использовало метод присоединяемых баллончиков с адсорбентом для отбора вещества из пьезометра, который применял Алтунин В.В. в 1959 г. при работе с диоксидом углерода [16]. На примере рассмотренных работ для щелочных металлов [1–6], воды и водяного пара [10–15], диоксида углерода [16] можно видеть перспективы применения пикнометров и пьезометров переменной массы при исследовании плотности жидкостей и газов в зависимости от температуры и давления.

Возвращаясь к работам по исследованию плотности жидких щелочных металлов, надо отметить, что в значительной степени по инициативе Мозгового А.Г. был подготовлен и опубликован в 1983 г. обзор экспериментальных данных. Также были предложены рекомендуемые значения плотности и КТР с оценками погрешностей на линии насыщения всех щелочных металлов, кроме франция, при температурах, на 10–15 К не доходящих до принятых в те годы оценок критических параметров [17], а именно для Li до 3660 К, для Na до 2500 К, для K до 2270 К, для Rb до 2080 К и для Cs до 2030 К [18]. В этой работе процедура анализа данных включала два этапа. Вначале было проведе-

но обобщение экспериментальных данных о плотности всех металлов на линии насыщения в приведенных координатах $\rho/\rho_c(T/T_c)$ в рамках метода наименьших квадратов с весами с помощью полинома шестой степени. Затем для каждого металла отдельно результаты этого обобщения и индивидуальные данные о плотности обрабатывались совместно в координатах $\rho(T)$. Результаты повторной обработки для каждого элемента были приняты в качестве рекомендуемых значений о плотности и КТР. Обзор [17] включает оценки погрешностей этих свойств, в частности для плотности калия на линии насыщения 0.25% до 1300 К, 0.5% в интервале 1300–1500 К, 1% при $T > 1500$ К. Позже этот обзор был воспроизведен в издании IUPAC по свойствам щелочных металлов [19], а рекомендуемые таблицы плотности этих элементов на линии насыщения включены в справочник по жидкометаллическим теплоносителям 1988 г., подготовленный Каганом Д.Н. и коллегами [20].

Что касается рекомендуемых значений плотности жидкого калия, то они до 1600 К практически воспроизводят экспериментальные данные Мозгового А.Г. 1976 г. [4]. Однако при более высоких температурах рекомендуемые значения лежат систематически выше, а экспериментальные данные ниже. В интервале температур 1730–2026 К отклонение экспериментальных данных 1977 г. [5, 6] увеличивается с 3 до 15%. В 1985 г. Мозговой А.Г. защитил кандидатскую диссертацию в форме научного доклада (руководитель Якимович К.А.) [21] через 8 лет после публикации своих экспериментальных данных по калию и через два года после издания обзора [18]. В качестве результата исследований автореферат включает таблицу данных о плотности, КТР и коэффициенте сжимаемости на линии насыщения калия до 2280 К. Однако выше 1600 К для плотности автор приводит не свои экспериментальные данные, а рекомендуемые значения из обзора [18]. Какие-либо соображения по этому поводу не приводятся. Подробное описание установки ИВТАН с капающим пикнометром, но без какого-либо анализа полученных экспериментальных данных о плотности жидкого калия приводится в международном справочном издании 1992 г. [22].

Ампула, капилляр и сам жидкий металл в рассматриваемом эксперименте находятся под давлением инертного газа, а именно гелия. Известно, что Мозгового А.Г. постоянно беспокоил вопрос, не мог ли газ из объема пикнометра в заметных количествах диффундировать через холодный капилляр в горячий объем ампулы и в жидкий калий, плотность которого на линии насыщения при высоких параметрах резко падает. Эта проблема растворимости газов в металлах нашла отражение в серии публикаций Шпильрайна Э.Э., Сквородько С.Н., Мозгового А.Г. [23–25]. Была разработана “дырочная” модель растворимо-

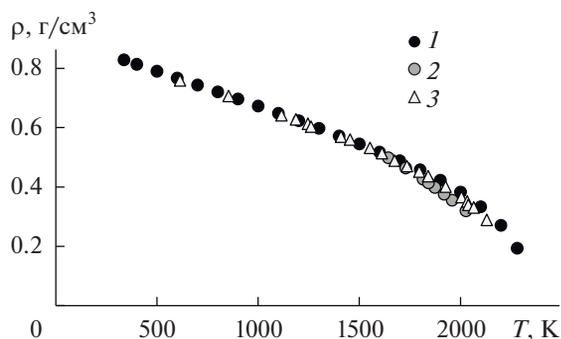


Рис. 1. Значения плотности жидкого калия на линии насыщения: 1 – данные [18, 21], 2 – высокотемпературные экспериментальные данные [5, 6], 3 – экспериментальные данные [26].

сти инертных газов в металлических расплавах, и, например, в работе [24] предложены оценки растворимости гелия во всех щелочных металлах при температурах 600–1500 К и давлениях до 10 МПа. Однако попытки перенести эти оценки на анализ диффузии и растворимости гелия в жидком калии для реальной установки Мозгового А.Г. отсутствуют. Вопрос о том, почему высокотемпературные данные [5, 6] оказались систематически ниже результатов обобщений [18, 19], остается открытым.

В 2000 г. Хензел с соавторами опубликовали новые результаты измерений плотности пара и жидкости на линии насыщения калия от 600 К до температуры, близкой к критической [26], которые совместно с данными [5, 6] образуют представительную базу данных о свойствах жидкого калия. В работе [26] была использована та же экспериментальная методика фиксации изменения наклона изохор при прохождении линии насыщения рубидия и цезия [27]. Давление на калий в пьезометре постоянного объема через капилляр волосяного сечения передавалось от внешней среды (аргон), что позволяло наблюдать термограмму процесса нагрева–охлаждения. Измерения температуры проводились с помощью тарированных W–Re-термопар. По оценкам авторов, погрешность определения температуры фазового перехода составляла 2–3 градуса. В работе [26] на рисунке в координатах ρ – T в интервале 600–2160 К показаны экспериментальные точки на обеих ветвях бинодали, а также их диаметр $(\rho' + \rho'')/2$. Видно, что эти линии при экстраполяции сходятся к температуре $T \sim 2178$ К и к значению плотности $\rho \sim 0.17$ г/см³, которые объявлены критическими параметрами калия. Данные оценки отличаются от рекомендованных ранее [18, 19] величин, на которые ориентировался Мозговой А.Г. в своей диссертации [21]. Независимые результаты измерений критических параметров цезия и рубидия [27, 28] также дают новые по сравнению с [18, 19] оценки критических параметров. Есть основания именно новые экспериментальные данные для критических

параметров щелочных металлов использовать в дальнейшем при разработке различных корреляций термодинамических свойств этих металлов. Отметим, что исследования свойств щелочных металлов на линии насыщения проводились также в ЭНИН им. Г.М. Кржижановского в 1970 г. В частности, Е.И. Чернеев проводил измерения давлений насыщения и критических параметров калия [29]. В эксперименте был использован метод сброса давления и фиксации температурного отклика. Известно, что вблизи критической точки этот метод теряет чувствительность, и к этим результатам относились весьма осторожно. Тем не менее данные Чернеева Е.И. для калия $T_c = 2140 \pm 13$ К, $p_c = 14.9 \pm 0.8$ МПа весьма близки к результатам 2000 г. [26]. В то же время в работах [26, 29] не приводятся важные детали температурных измерений в районе 2000 К, такие как температурное поле и контроль тарировки термопар после цикла измерений. Поэтому весьма вероятно, что для критической температуры, предложенной в [26], надо принимать осторожную оценку погрешности $\delta T_c = 10$ К, пока не будут получены новые экспериментальные данные.

На рисунке в работе [26] для жидкого калия на линии насыщения показаны 23 экспериментальные точки в интервале 600–2175 К. Современная компьютерная техника позволяет с высокой точностью провести оцифровку таких данных, и на рис. 1 дано сравнение старых и новых данных на бинодали жидкой фазы.

Можно видеть, что приблизительно до 1600–1650 К экспериментальные данные ИВТАН 1976 г. и новые данные 2000 г. [26] в границах оценок их погрешностей ~ 0.2 и 1.25% практически совпадают. Этот факт является важным результатом проведенного анализа свойств жидкого калия. От 1650 К новые экспериментальные данные в интервале температур 1780–2030 К лежат заметно выше данных [5, 6].

В свою очередь, результаты обобщения экспериментальных данных о плотности щелочных металлов на линии насыщения [18], в частности для калия, по отношению к данным работы [26] лежат выше и по температурам до 2270 К, т.е. попадают в область температур, которые выше новой оценки критической температуры калия.

Для обобщения экспериментальных данных в рамках весового МНК-метода был создан массив $\rho(T)$ значений n_i с оценками их погрешностей: в интервале 336–1600 К $n_1 = 14$, $\delta\rho = 0.3\%$ [21]; при 1700 К $n_2 = 1$, $\delta\rho = 0.5\%$ [21]; 600–2130 К $n_3 = 20$, $\delta\rho = 1.5\%$ [26]. Для аппроксимации этих данных в интервале от температуры плавления до критической было рассмотрено несколько параметрических зависимостей и в результате с учетом небольшого числа данных в околоскритической об-

ласти было принято простое выражение, берущее начало от функции Гуггенхайма [30]:

$$\rho(T) = \rho_c \left[1 + a_1(1 - \tau) + a_2(1 - \tau)^2 \dots + a_6\tau^{2.5}(1 - \tau)^{1/3} \right], \quad (2)$$

где $\rho_c = 0.175 \text{ г/см}^3$, $\tau = T/T_c$, $T_c = 2178 \text{ К}$. Данное уравнение обеспечивает правильную асимптотику поведения плотности и КТР при $T \rightarrow T_c$. Показатель степени $1/3$ в (2) принят в соответствии с логикой статистической обработки на конкретном массиве данных. В то же время надо иметь в виду, что в ряде работ для щелочных металлов авторы для критического индекса принимают значение 0.5. Это значение встречается, например, в работах Мартынюка М.М. [31], связанных с построением бинадали Cs, Rb, K и использованием трехпараметрического уравнения Ван-дер-Ваальса с переменным показателем n в выражении a/V^n . Однако это предмет специального анализа, для проведения которого нужно рассматривать данные на обеих ветвях бинадали. Демпфирующий множитель $\tau^{2.5}$ в последнем члене (2) введен “от руки”, чтобы ослабить влияние окологрнической области на регулярную часть уравнения.

Результаты аппроксимации: параметры $a_1 = 5.68240$, $a_2 = -1.51739$, $a_6 = 1.86491$; отклонения точек массива данных от расчетной зависимости (2) меньше заданных погрешностей, кроме точки при 1700 К, где вклад в МНК-функционал – 1.3; в безразмерном МКН-функционале в три раза меньше точек. Отклонения экспериментальных данных от расчетной зависимости показаны на рис. 2. Разброс экспериментальных данных по плотности жидкого калия при $T > 2000 \text{ К}$ увеличивается, что отражает трудности проведения эксперимента в окологрнической области.

ИДЕАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ

На линии насыщенной жидкости для всех известных веществ с ростом температуры плотность падает, и произведение ρT проходит через максимум. При температуре экстремума T_3 на изолинии КТР $\alpha = -\rho^{-1} dp/dT = 1/T_3$ равен обратной температуре, как у идеального газа. Ранее это обстоятельство было рассмотрено для большой группы веществ металлов и неметаллов [7] на основе экспериментальных данных и обобщенных зависимостей $\rho(T)$ для жидкостей на линии насыщения. В этой работе из металлов рассматривался только цезий, для которого с учетом новых экспериментальных данных [27] $T_3 = 1510 \text{ К}$, значение критической температуры $T_c = 1938 \text{ К}$ и отношение $\theta = T_3/T_c = 0.78$. Устойчивость этого отношения для других щелочных металлов имеет

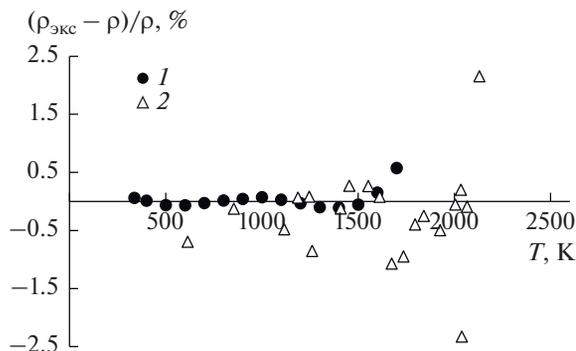


Рис. 2. Отклонение экспериментальных данных о плотности насыщенного калия $\rho_{\text{экс}}$ от результатов расчетной зависимости (2): 1 – [4], 2 – [26].

важное значение при анализе термодинамического подобия их свойств [8].

Проведенный выше анализ данных о плотности жидкого калия на линии насыщения показывает, что температура экстремума ρT для функции (2) равна $T_3 = 1645 \text{ К}$, т.е. попадает в область согласованных данных о плотности [4, 26]. При этом для калия отношение $\theta = T_3/T_c = 0.75$ несколько ниже, чем приведенная выше оценка для цезия, однако эти оценки не противоречат друг другу в пределах погрешностей их определения. Значение отношения θ на практике связано, в частности, с тем, что оно позволяет оценивать критическую температуру веществ на основе ограниченно массива экспериментальных данных о плотности жидкости на линии насыщения. В работах [7, 8] показано, что для большой группы неорганических веществ, от инертных газов до ассоциированной воды, отношение θ меняется в узких пределах и равно 0.8 ± 0.02 . Переход щелочных металлов в другую группу веществ требует дальнейшего анализа, в первую очередь для натрия.

В [4] представлены также две серии экспериментальных данных о плотности жидкого калия на изобаре 100 атм в интервале температур 876–1775 К. Эксперимент на изобаре в методе капяющего пикнометра проще, и экспериментальные данные надежнее, чем на линии насыщения, так как на изобаре не проводится дополнительная операция тщательной подгонки состояния вещества к бинадали. По этим данным произведение $(\rho T)_p$ имеет максимум при температуре $T_3 \approx 1580 \text{ К}$, которой соответствует идеальный изобарный КТР (здесь $\alpha_p = 1/T_3$). Этому состоянию соответствует температура на линии инверсии эффекта Джоуля–Томсона (эффекта дросселирования при постоянной энтальпии). Известно, что эта линия инверсии при высоких параметрах в p – T -координатах проходит через максимум линии единичного фактора сжимаемости $z_\sigma = 1$, где $z = p/(\rho RT)$, R – газовая постоянная. Для уравнения Ван-дер-Ваальса линия $z_\sigma = 1$ (линия Бачин-

ского, или Zeno line) в координатах p – T – это прямая $\rho/\rho_B + T/T_B = 1$. Здесь параметр ρ_B – оценка плотности, которая получается при экстраполяции линии $z_G = 1$ на нулевую температуру, а параметр T_B – обычно фиктивная температура, которая получается при экстраполяции $z_G = 1$ из области высоких плотностей на нулевую плотность.

В свое время на основе экспериментальных данных ИВТАН о плотности жидкого калия на линии насыщения и на изобаре 100 атм [4] были сделаны оценки среднего изотермического коэффициента сжимаемости $\beta(T)$ в широкой области температур [32]. Для плотной жидкости этот коэффициент меняется незначительно. Это позволяет провести пересчет данных о плотности насыщенной жидкости к давлению и плотности на линии единичного фактора сжимаемости. В статье [33] сделаны такие оценки для калия в интервале температур 400–1600 К, и при экстраполяции полученного отрезка Zeno line на нулевую температуру и нулевую плотность получены оценки параметров $\rho_B = 0.92$ г/см³ и $T_B = 4670$ К, близкие к рекомендуемым значениям. Значения плотности и температуры для максимума функции $z_G = 1$ модели Ван-дер-Ваальса в p – T -координатах вдвое меньше указанных выше величин, и оценка давления $p = 2.3 \times 10^3$ бар, т.е. приблизительно в 15 раз выше оценки критического давления калия. Это дает возможность очень приблизительно прямо нарисовать линию инверсии Джоуля–Томсона для калия от 100 атм и ~1580 К к высоким параметрам $\rho_3 = 0.92$ г/см³ и $T_3 = 2300$ К, естественно, в предположении монотонного изменения функции. Тем самым, объединяя результаты исследований за много лет, получаем общую картину термодинамической поверхности плотного калия в широкой области температур и давлений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования свойств щелочных металлов в широкой области температур и давлений – одна из ярких страниц в истории института. В настоящей статье в качестве примера рассмотрена работа по определению плотности жидкого калия на линии насыщения: создание уникальной установки, анализ достоверности опытных данных при сравнении с результатами новых независимых измерений, использование специфических особенностей данных на линии насыщения и на изобаре в виде идеального КТР для зондирования линии инверсии эффекта Джоуля–Томсона плотного калия от 100 до 2000 атм.

Применение пьезометров постоянного объема и переменной массы для измерений плотности жидкостей и газов при высоких температурах и давлениях, используемых в течение многих лет в МЭИ и ИВТАН, начиная с работ Кириллина В.А. 1953 г., показало свою высокую работоспособность.

В начале 1970-х гг. Мозговой А.Г. в ИВТАН под руководством Шпильрайна Э.Э. и Якимовича К.А. создал оригинальную установку для измерения плотности жидкого калия высоких параметров, реализующую метод капаящего пикнометра. При этом вместо выпуска вещества в кювету и ее взвешивания при обычных условиях на установке ИВТАН проводилось взвешивание самой ампулы с металлом на аналитических весах, находящихся внутри пьезометра под давлением. Управление весами осуществлялось “через стенку” с помощью сельсинов. По сведениям авторов, эта установка до сих пор не имеет аналогов.

Экспериментальные данные ИВТАН о плотности жидкого калия на линии насыщения, опубликованные в 1976 г., в интервале температур 347–1650 К согласуются в пределах ошибок экспериментов с результатами новых независимых наблюдений 2000 г. Однако в свое время Мозговой А.Г. при защите диссертации отказался от результатов своих измерений плотности калия при более высоких температурах (до 2030 К), заменив их некоторыми обобщенными данными. Как оказалось, новые экспериментальные данные подтвердили справедливость такого решения.

Данные о плотности жидкого калия на линии насыщения имеют характерную особенность в виде идеального КТР в районе 1645 К. Отношение температуры этой особенности T_3 к критической температуре калия равно приблизительно $T_3/T_c = 0.75$ и близко к подобной величине для цезия. Это значение отличается от аналогичной оценки $T_3/T_c = 0.80 \pm 0.02$, сделанной ранее для большой группы неорганических веществ [7]. Дальнейшего анализа заслуживают вопросы принципиальности характера отличия оценок и специфики щелочных металлов.

Результаты измерений плотности жидкого калия, полученные в ИВТАН в 1976–1977 гг., являются базой для анализа других особенностей поведения этого вещества при высоких температурах и давлениях. Информация об идеальном КТР на изобаре 100 атм и данные о сжимаемости жидкого калия позволяют наметить поведение линии инверсии эффекта Джоуля–Томсона от ~1600 К до ее пересечения с линией единичного фактора сжимаемости $z_G = 1$ при температуре ~2300 К и давлении $\sim 2 \times 10^3$ атм. Объединением результатов прошлых лет и новых данных получается, хотя и очень приближенная, картина термодинамической поверхности плотного калия в широком интервале параметров, и дело за новыми экспериментальными и теоретическими работами, которые смогут уточнить эти оценки.

Авторы выражают благодарность сотрудникам библиотеки ОИВТ РАН и в первую очередь Л.М. Яковлевой за библиографическое обеспечение данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е., Тимрот Д.Л., Фомин В.А. Теплофизические свойства щелочных металлов / Под ред. Кириллина В.А. М.: Изд-во стандартов, 1970. 488 с.
2. Шпильрайн Э.Э., Солдатенко Ю.А., Якимович К.А. и др. Экспериментальное исследование теплофизических и электрофизических свойств жидких щелочных металлов при высоких температурах // ТВТ. 1965. Т. 3. № 6. С. 930.
3. Shpilrain E.E. Thermodynamic Properties of Fluid Metals at Medium and Low Pressures // Experimental Thermodynamics. V. II. Experimental Thermodynamics of Non-reacting Fluids. London: Butterworth, 1968. P. 953.
4. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Мозговой А.Г. Экспериментальное исследование плотности жидкого калия при температурах до 1800 К и давлениях до 100 атм // ТВТ. 1976. Т. 14. № 3. С. 511.
5. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Мозговой А.Г. Экспериментальное исследование плотности жидкого калия при температурах до 1740–2030 К // ТВТ. 1977. Т. 15. № 5. С. 1104.
6. Yakimovich K.A., Mozgovoï A.G., Dubinin V.V. The Density of Liquid Potassium at Near-critical Temperatures // High Temp.–High Press. 1979. V. 11. P. 543.
7. Фокин Л.Р. Идеальный коэффициент термического расширения на линии насыщенной жидкости // Мониторинг: наука и технологии. 2012. № 2. С. 84.
8. Фокин Л.Р. Соответственное состояние для коэффициентов термического расширения насыщенных жидкостей // ТВТ. 2012. Т. 50. № 3. С. 467.
9. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А. Экспериментальная установка для исследования плотности жидких металлов // ТВТ. 1963. Т. 1. № 2. С. 173.
10. Кириллин В.А., Румянцев Л.И. Экспериментальное исследование термодинамических свойств воды и водяного пара при высоких давлениях и температурах // Тр. МЭИ. 1953. Вып. XI. С. 20.
11. Кириллин В.А., Шейндлин А.Е. Исследования термодинамических свойств веществ. М.–Л.: Госэнергоиздат, 1963. 510 с.
12. Кириллин В.А., Зубарев В.Н. Экспериментальное исследование удельных объемов воды и водяного пара при сверхвысоких давлениях // Теплоэнергетика. 1955. № 11. С. 19.
13. Кириллин В.А., Улыбин С.А. Экспериментальное исследование сжимаемости воды и водяного пара при температурах, близких к критическим // Теплоэнергетика. 1958. № 4. С. 53.
14. Вукалович М.П., Зубарев В.Н., Александров А.А. Экспериментальное исследование удельных объемов водяного пара до температур 700–900°C при давлениях до 1200 кг/см² // Теплоэнергетика. 1962. № 1. С. 49.
15. Зубарев В.Н., Прусаков П.Г., Барковский В.В. Экспериментальное определение удельных объемов водяного пара при температурах 673–873 К и давлениях до 200 МПа // Теплоэнергетика. 1977. № 8. С. 77.
16. Вукалович М.П., Алтунин В.В. Экспериментальное исследование зависимости $p-v-t$ углекислоты // Теплоэнергетика. 1959. № 11. С. 58.
17. Покрасин М.А., Рошупкин В.В., Фокин Л.Р., Хандмирова Н.Э. Интерполяционные уравнения и таблицы давлений насыщения натрия, калия, рубидия и цезия // Теплофизические свойства веществ и материалов. 1983. № 19. С. 33.
18. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Сквородько С.Н., Мозговой А.Г. Плотность и тепловое расширение жидких щелочных металлов // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1983. № 6(44). 89 с.
19. Shpilrain E.E., Yakimovich K.A., Fomin V.A., Skovorodjko S.N., Mozgovoï A.G. Density and Thermal Expansion of Liquid Alkali Metals // Handbook of Thermodynamic and Transport Properties of Alkali Metals / Ed. Ohse R.W. IUPAC. Boston: Blackwell SP, 1985. Ch. 6.3.
20. Быстров П.И., Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Жидкометаллические теплоносители тепловых труб и энергетических установок. М.: Наука, 1988. 264 с.
21. Мозговой А.Г. Термодинамические свойства жидкого калия при высоких температурах. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ИВТ АН СССР, 1985. 21 с.
22. Shpilrain E.E., Yakimovich K.A., Mozgovoï A.G. Apparatus for Continuous Measurement of Temperature Dependence of Density of Molten Melts by Method of a Suspended Pycnometer at High Temperatures and Pressures // Compendium on Thermophysical Property Measurement Methods. V. 2. Recommended Techniques and Practices / Eds. Maglich K.D., Cezairliyan A., Peletsky V.E. N.Y., USA: Plenum Press, 1992. P. 601.
23. Мозговой А.Г., Сквородько С.Н., Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А. Растворимость инертных газов в жидких щелочных металлах. Эксперимент // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. 1987. № 6(68). 80 с.
24. Шпильрайн Э.Э., Сквородько С.Н., Мозговой А.Г. Новые данные о растворимости инертных газов в жидких щелочных металлах // ТВТ. 2002. Т. 40. № 6. С. 891.
25. Сквородько С.Н., Мозговой А.Г., Резенова Е.В. Растворимость газообразного гелия в жидкой ртути при температурах 600–1500 К // ТВТ. 2011. Т. 49. № 2. С. 138.
26. Hensel F., Hohl G.F., Schaumleffer D., Pilgrim W.C. Empirical Regularities in the Behavior of the Critical Constants of Fluid Alkali Metals // Z. Phys. Chem. 2000. V. 214. P. 823.
27. Junst S., Knuth B., Hensel F. Observation of Singular Diameters in the Coexistence Curves of Metals // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55(20). P. 2160.
28. Vargaftik N.B., Kozhevnikov V.F., Ermilov P.N. Experimental $p-v-T$ Data and Equation of State of Liquid Cesium up to 2000 K and 600 bar // High Temp.–High Press. 1984. V. 16. P. 233.
29. Чернеев Е.И. Измерение параметров критической точки калия // Тр. Энерг. ин-та им. Г.М. Кржижановского. 1977. Вып. 61. С. 58.
30. Guggenheim E.A. The Principle of Corresponding States // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. P. 253.
31. Martynyuk M.M., Balasubramanian R. Equation of State for Fluid Alkali Metals: Binodal // Int. J. Thermophys. 1995. V. 16(2). P. 533.
32. Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Мозговой А.Г. Изотермическая сжимаемость жидкого калия при высоких температурах // ТВТ. 1976. Т. 14. С. 1099.
33. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. The Wide-range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid-gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals // J. Phys. Chem. B. 2015. V. 119. P. 11825.