

ИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ДРОССЕЛЬ-ЭФФЕКТ ГАЗОВ**Аппаратура для измерения изотермического дроссель-эффекта***КУРИН Н. П.***Введение**

Эффект Джоуля-Томсона, так же как изотермический дроссель-эффект для некоторых газов, например, окиси углерода и газовых смесей, экспериментально еще не был определен, хотя подобные измерения являются желательными как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Зная эффект Джоуля-Томсона или изотермический дроссель-эффект для большого интервала давлений и температур, можно построить диаграммы, характеризующие состояние газов и их смесей (дифференциальный эффект как функция давления и *t*-ры; энтальпия—температура; теплоемкость *C_p*—*t*-ра; *C_p*—давление; температура—энтропия; энтальпия—энтропия; *PV, P, <PV* и др.

Эффект Джоуля-Томсона [1]

До сих пор для построения *i—T—P* диаграмм наибольшее распространение получил эффект Джоуля-Томсона. Как известно, этот эффект заключается в том, что при адиабатическом расширении реального газа без отдачи внешней работы происходит понижение, а иногда, в зависимости от выбранных условий дросселирования, и повышение температуры.

Различаются два эффекта Джоуля-Томсона, а именно: дифференциальный и интегральный эффекты.

Первый представляет собой отношение бесконечно малого изменения температуры газа (чаще всего понижение *t*-ры) к бесконечно малому адиабатическому падению его давления без совершения внешней работы и определяется следующим уравнением:

$$L_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i,$$

где *L_i* — дифференциальный эффект Джоуля-Томсона,
T — абсолютная *t*-ра газа,
p — давление газа,
i — энтальпия.

Практически принято под дифференциальным эффектом подразумевать изменение *t*-ры газа при его дросселировании на 1 атм.

Интегральный эффект Джоуля-Томсона есть изменение температуры газа при больших пределах падения давления и вычисляется интегрированием уравнения

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \alpha_i dp = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_i dp,$$

где T_1 и T_2 , соответственно, начальная и конечная т-ры газа при дросселировании.

Для теории и техники большое значение имеет дифференциальный эффект Джоуля-Томсона, так как он дает возможность определить зависимость энтальпии от давления и построить указанные выше диаграммы.

Техника измерения эффекта Джоуля-Томсона

Первая попытка определить изменение внутренней энергии газа в зависимости от изменения объема принадлежит Гей-Люссаку [2]. Последний в 1806 г. опубликовал результаты своей работы в этом направлении. Опыты производились следующим образом: два сосуда емкостью каждый по 12 литров, соединенные трубкой с краном (рис. 1), тщательно высушивались и эвакуировались. Затем один из сосудов наполнялся воздухом. После выравнивания т-ры кран (K) открывался, и газ (воздух) из сосуда (A) частично переходил в сосуд (B). При этом одновременно измерялось изменение т-ры в каждом из сосудов. Эти опыты показали, что падение температуры в сосуде A точно соответствовало повышению т-ры в сосуде B .

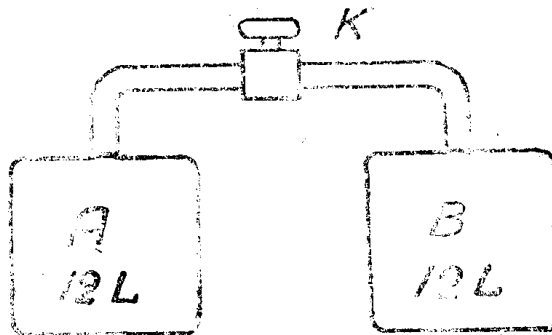


Рис. 1. Аппарат Гей-Люссака

Спустя 39 лет, в 1845 году, Джоуль [3] с большой точностью измерения температур (до 0.003°C) повторил опыты Гей-Люссака. Опыты производились в двух вариантах (рис. 2 и 3). По 1-му варианту сосуды A и B помещались в общий водяной калориметр. Сосуд A наполнялся газом до 22 атм, и затем после выравнивания температур в калориметре газ через

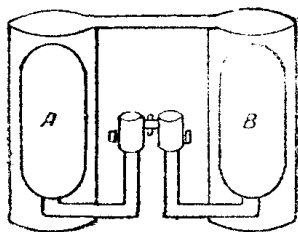


Рис. 2

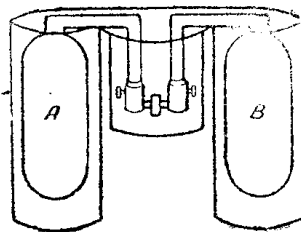


Рис. 3

кран (K) перепускался из сосуда A в сосуд B . В результате этих опытов было выяснено, что температура калориметра оставалась неизменной.

По второму варианту сосуды A и B помещались в разных калориметрах. Однако, при расширении газа, так же как и в опытах Гей-Люссака, падение т-ры (2.36°C) в сосуде A равнялось повышению т-ры (2.38°C) в

сосуде *B*. На основании своих опытов Джоуль пришел к выводу, что внутренняя энергия газа не зависит от объема, т. е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0.$$

Для проверки положения, что внутренняя энергия газа не зависит от объема, Гирн [4] провел опыты по следующей схеме (рис. 4).

В частях трубки (*A*) и (*B*), разъединенных газонепроницаемой мембраной (*в*), находился воздух под атмосферным давлением, так что в этом

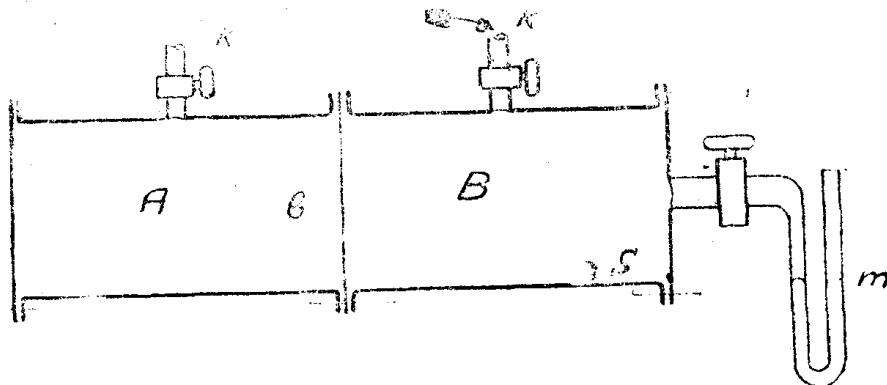


Рис. 4.

положении манометр (*m*) показывал нуль. Затем, отъединив через край (*h*) манометр, воздух из (*A*) перекачивали в (*B*) до тех пор, пока давление в (*B*) не становилось равным 1.5 атм, а в *A* только 0.5 атм.

Далее быстрым движением всей трубки шарик (*S*) разрывал мембрану (*в*), и давления в (*A*) и (*B*) выравнивались, при этом одновременно манометр (*m*) снова сообщался с камерой (*B*). Предполагавшееся при этом, вследствие расширения воздуха, изменение т-ры должно было бы немедленно вызвать изменение давления, однако, этого не произошло, так как манометр попрежнему показывал начальное давление в трубке.

Однако, несмотря на эти неудачные попытки отыскания зависимости внутренней энергии газа от объема, в 1852 г. Томсон совместно с Джоулем [5] снова произвели опыты по проверке закона Джоуля $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$, при-

чем в отличие от предыдущих исследователей они использовали динамический метод. Они заставили газ непрерывным потоком проходить через трубку (рис. 5), внутри которой помещалась дросселирующая пористая пробка из ваты или шелка, в результате чего по обе стороны пробки устанавливалась определенная разность давлений. В целях предупреждения теплообмена с окружающей средой трубка (*h*) изготовлялась из материала с плохой теплопроводностью (дерево), кроме того, она покрывалась толстым слоем шелковой изоляции. Температура газа до пробки и после нее измерялась с помощью ртутных термометров. Опыты производились при постоянных температурах от 4 до 100° С и давлениях до пробки—4.5 атм и после нее—1 атм. При этом оказалось, что в исследованном интервале температур и давлений большинство газов (воздух, кислород, азот и углекислый газ) при дросселировании понижают свою температуру и лишь водород повышает ее. Таким образом, этими классическими опытами

Джоулем и Томсоном было установлено, что внутренняя энергия реального газа зависит также от объема, т. е. в общем случае

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \neq 0.$$

Последующими многочисленными работами других авторов указанное явление изменения t -ры газа при его дросселировании было исследовано для большинства важнейших газов (воздух, кислород, азот, углекислый газ, водород, гелий) в широком пределе температур и давлений. Не останавливаясь подробно на результатах этих работ, укажем лишь, что эффект Джоуля-Томсона зависит как от давления, так и в сильной степени от начальной температуры дросселирования. Интересующихся этим вопросом отсылаем к специальной литературе [6].

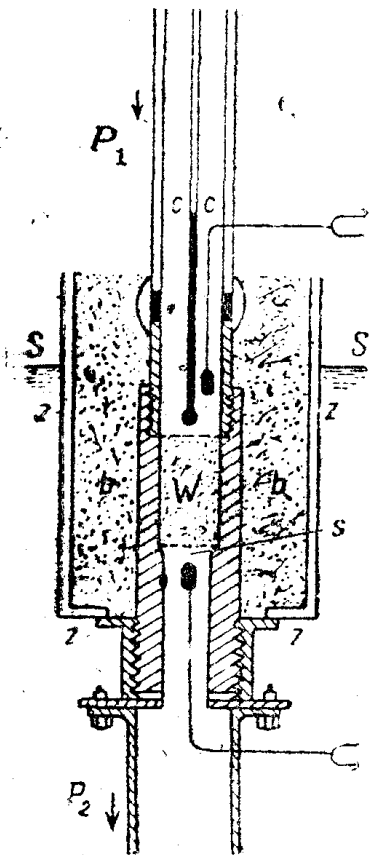


Рис. 5.

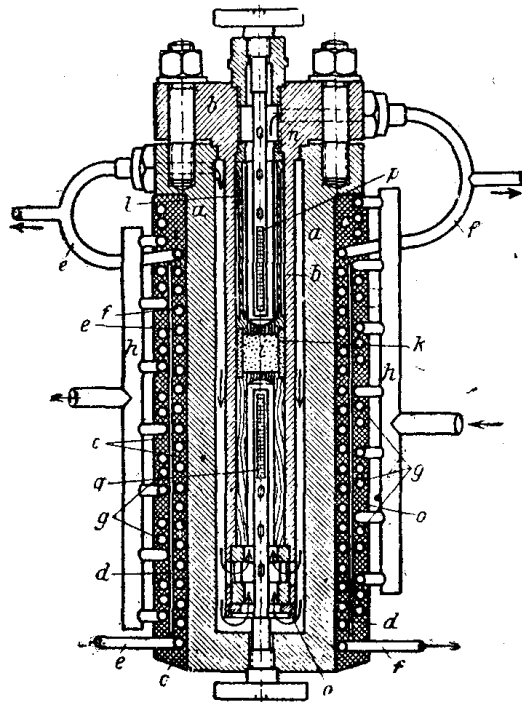


Рис. 6.

Установки для измерения эффекта Джоуля-Томсона по характеру применяемых в них дроссель аппаратов можно подразделить на три типа. В первом—в качестве дросселя употребляется пористая пробка, помещенная в трубку, изготовленную из материала с плохой теплопроводностью.

Во втором типе пористая пробка заменена цилиндрической пористой фарфоровой трубкой, так что дросселируемый газ проходит в радиальном направлении к направлению оси наружной трубки, несущей давление.

И, наконец, третий тип представляет собой узкое отверстие переменной величины, т. е. вентиль.

Новейший дроссель-аппарат, имеющий в качестве дросселя пробку, был предложен Гаузенем [6] и др. [7] [8].

Конструкция дроссель-аппарата Гаузена изображена на рис. 6.

Корпус аппарата (a) и внутренняя трубка (b) изготовлены из сименс-мартеновской стали. Снаружи корпус аппарата окружен медным змееви-

ком, залитым в оловянную рубашку, служащую металлическим термостатом. Внутренняя часть трубки (*b*) для предохранения от теплообмена выложена деревянной обкладкой. Дроссельная пробка изготовлена из войлока и с боков покрыта слоем мягкого каучука. Измерение температур до дросселирования и после него производилось при помощи двух платиновых термометров сопротивления (*P*).

Подвергаемый дросселированию воздух подводился в змеевик (*a*), где он за счет холода уже дросселированного воздуха охлаждался до нужной температуры и затем через межстенное кольцевое пространство, образованное стенкой корпуса (*a*) и трубкой (*b*), омывая платиновый термометр сопротивления, достигал дроссель-пробки (*i*). Дальше газ, проходя через пробку (*i*), дросселировался и, омывая второй термометр сопротивления, проходил в змеевик (*f*), в котором отдавал холод текущему навстречу ему свежему воздуху.

При этом одновременно с замером температур измерялась специальным ртутным дифференциальным манометром разность давлений; из полученных данных определялся эффект Джоуля-Томсона.

Дроссель-аппаратом второго типа является аппарат (рис. 7), предложенный Бернетт и Роубак [9]. Этот аппарат состоит из металлической рубашки (*C*), которая внутри изолирована толстым слоем теплоизоляцион-

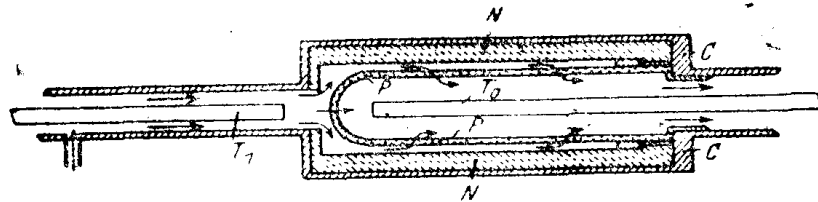


Рис. 7.

ного материала (*N*), и пористой дросселирующей фарфоровой трубки (*P*). Газ с определенной температурой, омывая термометр сопротивления (T_1), проходил затем в радиальном направлении через фарфоровую трубку (*P*), где он дросселировался, и далее, омывая второй термометр сопротивления (T_0), выходил из дроссель-аппарата.

Большим недостатком такого типа аппарата является то, что вследствие небольшой толщины пористой фарфоровой трубки (~ 1 мм), а следовательно, относительно большой ее теплопроводности процесс дросселирования трудно вести адиабатически, что приводит к большим ошибкам.

Примером третьего типа дроссель-аппарата является представленный на рис. 8 дроссель-вентиль, использованный Вредлей и Хейл [10]. В целях сведения к минимуму теплового обмена с окружающей средой этот вентиль изготовлен из вулканизированной фибры. Для создания достаточной механической прочности вентиль снабжен металлической рубашкой. Шпindelъ (*S*), служащий для регулирования степени дросселирования, в целях надлежащей прочности изготовлялся из металла, но его продолжение наружу делалось из дерева, в результате чего теплообмен через шпindelъ сводился к минимуму. Весь дроссель-аппарат тщательно изолировался волосяным войлоком. Температуры до дросселирования и после него измерялись с помощью платиновых термометров сопротивления.

Во всех трех аппаратах начальная температура газа достигалась за счет холода криостата или путем теплообмена с дросселированным отходящим газом.

Из приведенных типов дроссель-аппаратов, наиболее удовлетворяющим высокие требования точности является аппарат, у которого в качестве дросселя служит пробка. Именно с таким аппаратом Гаузен достиг большой точности (1%) измерения эффекта Джоуля-Томсона для воздуха.

Причина этого заключается в том, что вследствие большой толщины и плохой теплопроводности материала пробки, а также хорошей изоляции внутренней трубки (*b*) деревом (рис. 6), процесс дросселирования наиболее близко подходит к адиабатическому процессу, и поэтому с большой точностью можно измерить не только интегральный, но и, что особенно является важным, — дифференциальный эффект Джоуля-Томсона.

Применение в качестве дросселя фарфоровых трубок не дало положительных результатов, т. к. ошибки, вызываемые отступлением процесса дросселирования от адиабатического процесса, слишком велики. Таким образом, для точных измерений дифференциального эффекта Джоуля-Томсона указанный тип дросселя не подходит.

Однако путем применения хорошей внешней изоляции и работе с большими скоростями газа пористые фарфоровые трубки могут оказаться пригодными для измерения интегрального дроссель-эффекта, так как в этом случае тепловые потери на единицу пропущенного газа будут составлять незначительную величину. Напротив, дроссель-вентиль, по сравнению с фарфоровыми трубками, оказался более пригодным.

Все рассмотренные типы дроссель-аппаратов обладают общим недостатком, связанным с потерями тепла вследствие работы с разностями температур, состоящим в том, что для получения достаточно точных результатов необходимо работать с чрезвычайно большими для лабораторных условий скоростями газа.

Так, при наиболее точных измерениях дифференциального эффекта Джоуля-Томсона для воздуха необходимо было через дроссель пропускать 2000 молей газа в час (т. е. 44.8 м³/час). Последнее обстоятельство, помимо необходимости применять мощные компрессора, связано с затруднением при исследовании редких и дорогих газов (He, Ar и др.), которые в этом случае требуются в значительных количествах.

Все эти недостатки в значительной степени отпадают при изучении изотермического дроссель-эффекта.

Изотермический дроссель-эффект

Под изотермическим дроссель-эффектом понимают то бесконечно малое количество тепла, которое необходимо сообщить одному молю газа при данном давлении и *t*-ре, чтобы точно компенсировать падение температуры, происходящее вследствие бесконечно малого падения давле-

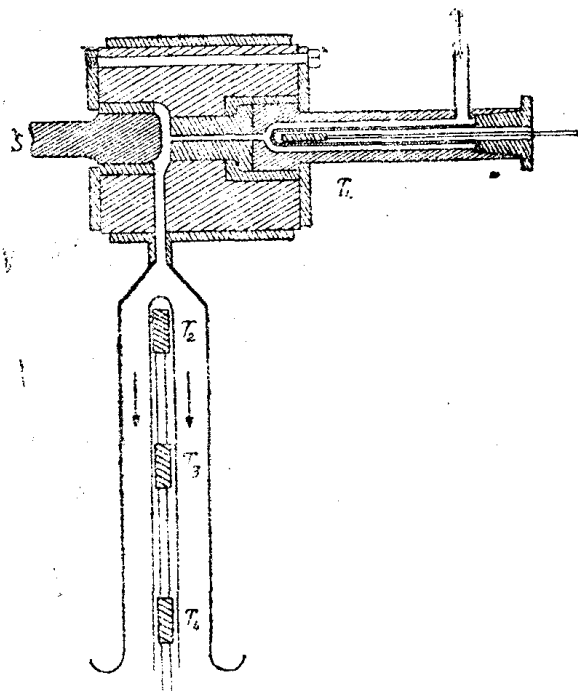


Рис. 8.

ния газа без отдачи внешней работы. Термодинамически изотермический дроссель-эффект определяется следующим уравнением:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = \beta$$

где i — энтальпия газа,

p — давление,

T — абсолютная т-ра,

β — изотермический дроссель-эффект.

По аналогии с эффектом Джоуля-Томсона можно рассматриваемый эффект подразделить на дифференциальный изотермический дроссель-эффект, характеризуемый приведенным уравнением, и на интегральный изотермический дроссель-эффект, определяемый уравнением:

$$i_2 - i_1 = \int_{P_1}^{P_2} \beta \cdot dp = \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T \cdot dp$$

Однако для построения i — T — P диаграмм большее значение имеет дифференциальный изотермический дроссель-эффект.

Дифференциальный эффект Джоуля-Томсона с дифференциальным изотермическим дроссель-эффектом связан следующим уравнением:

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = -C_p \alpha_i = -C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_i$$

где C_p — истинная теплоемкость газа при постоянном давлении.

В 1903 году Баккингемом [11] были сделаны первые попытки грубого определения изотермического дроссель-эффекта. Установка указанного автора состояла из трубки с расположенной внутри ее пористой пробкой, в которой помещалась нагревательная обмотка. Происходящее понижение т-ры газа при его расширении в пробке компенсировалось теплом, выделяемым нагреваемой спиралью, так что т-ра газа до дросселирования и после него оставалась постоянной.

Несколько позднее Радж [12] определял изотермический дроссель-эффект углекислоты. Он исходил из жидкой CO_2 , которая в определенном количестве помещалась в небольшой стальной бомбе P (рис. 9). Углекислота, испаряясь, проходила сначала через отверстие O , величину которого можно по желанию изменять посредством винта S , затем попадала в окружающий бомбу медный сосуд K и отсюда через змеевик R выходила наружу. Для наблюдения за равенством температур калориметра и газа, выходящего из змеевика, служили термометры (T_1) и (T_2). Тепло, отданное калориметром дросселированной углекислоте, компенсировалось теплом электрического нагревателя.

В данном случае, для получения изотермического дроссель-эффекта газообразной углекислоты при ее расширении от давления P_s , равного упругости пара при данной т-ре опыта, до конечного давления P_0 , необходимо из общего количества затраченного на моль газа тепла вычесть теплоту испарения.

Аппаратура для точных измерений изотермического дроссель-эффекта при различных температурах и давлениях была описана в 1932 году Эйкенным с сотрудниками [13], [14], пользуясь этим методом, они измерили изотермический дроссель-эффект метана при давлениях от 10 до 110 атм и температурах от $+20$ до $-108^\circ C$.

На основании результатов этой работы составлены i — T — P диаграммы для метана, точность которых, во всяком случае, не меньше точности

аналогичных диаграмм для воздуха, составленных Гаузенем на основании своих измерений дифференциального эффекта Джоуля-Томсона:

Принцип измерения изотермического дроссель-эффекта состоит в том, что исследуемый газ при данной температуре и давлении, проходя через дроссель-вентиль, расширяется до определенного конечного давления, и происходящее при этом, вследствие эффекта Джоуля-Томсона, охлаждение газа точно компенсируется теплом, выделяемым электрическим током, проходящим через нагревательную проволоку, расположенную внутри дроссель-вентили. Таким образом, зная абсолютное давление газа до и после дросселя, а также разность давлений, скорость газа и количество подводимого тепла, можно вычислить изотермический дроссель-эффект при данной температуре и данном давлении (среднем). Единственным недостатком этого метода по сравнению с методом определения эффекта Джоуля-Томсона, является то, что, кроме разности давлений и наблюдений за изотермией, необходимо также измерять третью величину, —

скорость газа, в то время как для эффекта Джоуля-Томсона необходимо знать только разность давлений и разность температур. Однако этот недостаток перекрывается тем большим преимуществом, что благодаря работе изотермическим способом, т. е. при постоянной температуре, сводятся к минимуму все тепловые потери, связанные в эффекте Джоуля-Томсона с разностью температур. Вследствие этого имеется возможность производить точные измерения с количествами газа во много раз меньшими по сравнению с таковыми, необходимыми для точных измерений эффекта Джоуля-Томсона. Так, например, при приблизительно одной и той же точности Эйкен с сотрудниками применяли количество газа, примерно, в 200 раз меньшее, чем использовал Гаузен. Последнее обстоятельство позволяет производить точные измерения изотермического дроссель-эффекта, а, следовательно, и построить $i-T-P$ диаграммы с газами, которые имеются лишь в небольших количествах.

Кроме того при подобных измерениях также отпадает необходимость применения мощных компрессоров, которые с успехом могут быть заменены лабораторными компрессорами и обычными баллонами со сжатыми газами.

Изложенные преимущества побудили нас при исследовании изотермического дроссель-эффекта остановиться на этом методе.

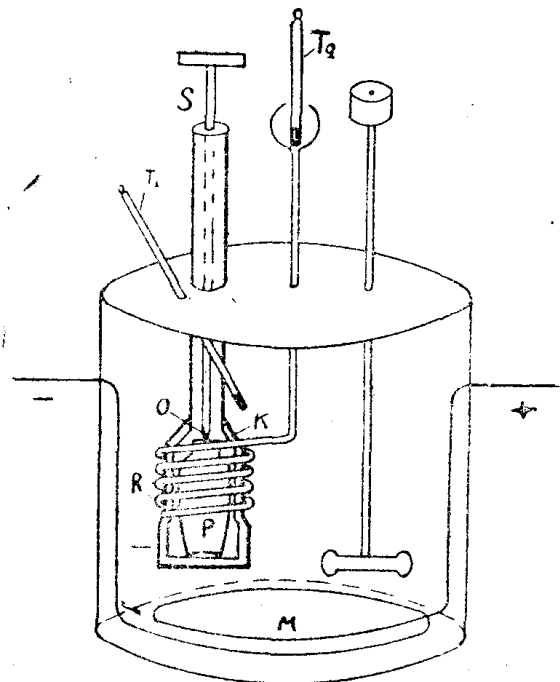


Рис. 9.

Схема установки

Сухой и очищенный от посторонних примесей газ из баллонов (5, рис. 10) направлялся через вентиль тонкой регулировки (6) в медный змеевик (8). Последний вместе с медным стаканом (9) помещался в жидкость криостата (7). При прохождении через змеевик газ охлаждался до температуры криостата и затем поступал в расположенный внутри стакана

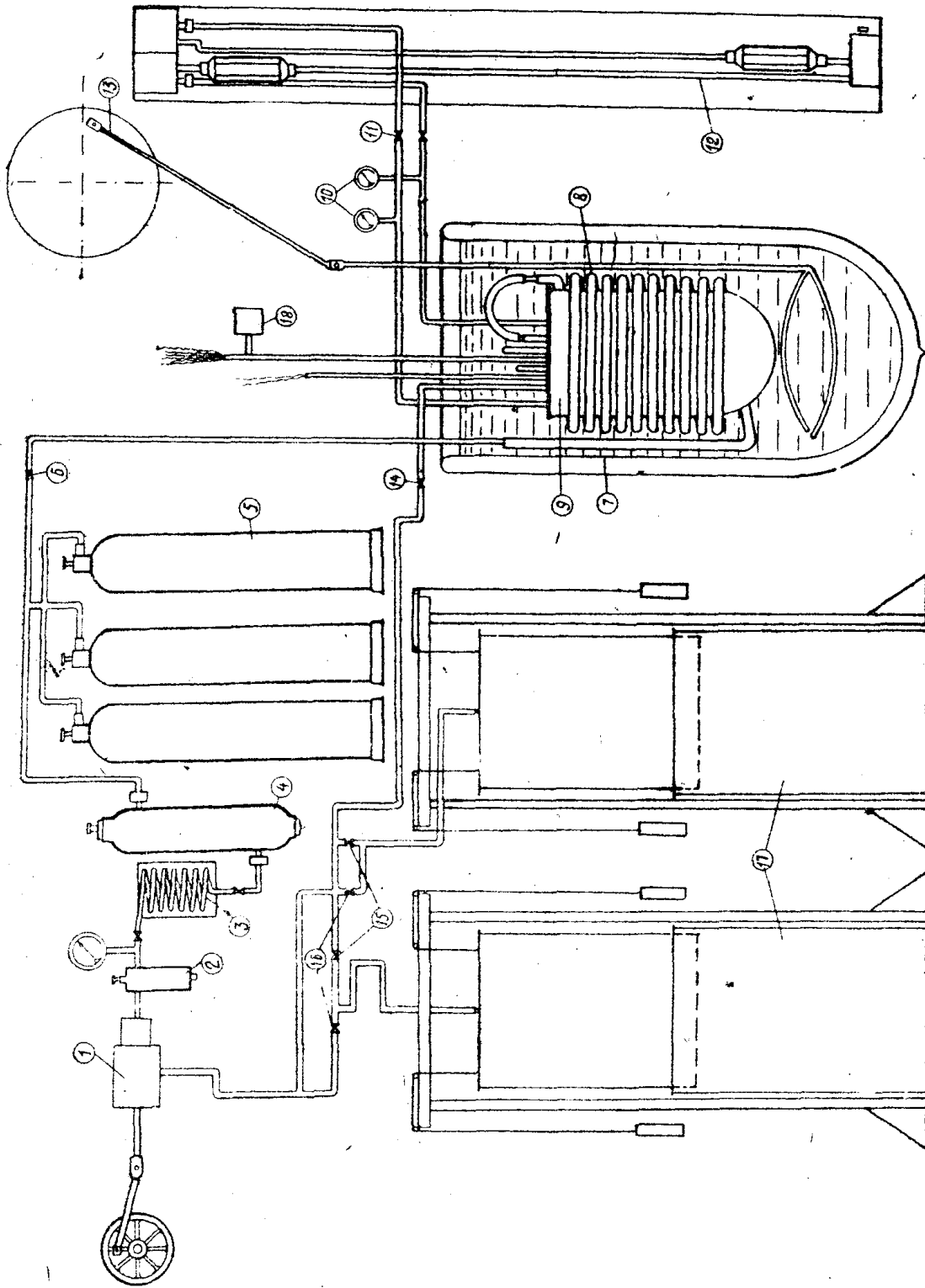


Рис. 10

дроссельный вентиль, в котором происходило его дросселирование на 4,5 атм с одновременной компенсацией охлаждения нагреванием с помощью электрического тока. Газ после дросселирования через второй вентиль с тонкой регулировкой (14) поступал в один из двух заранее откалиброванных газометров (17), с помощью которых и измерялась скорость газового потока.

От линии, подводящей газ к дросселю и отводящей его от дросселя, ответвляются две трубки, которые соединяются со стальнотрубчатыми манометрами (10), предназначенными для измерения абсолютного давления газа до дросселя и после него, а также с коленами высокого и низкого давления дифференциального манометра (12).

Из газометров (17) газ компрессором (1), через маслоотделитель (2), холодильник (вода-лед) (3), наполненный твердым едким натрием осушитель и декарбонизатор (4) снова направлялся в баллоны (5).

Конструкция дроссель-вентилля

Дроссель-вентиль (рис. 11) представляет собой разъемный полый медный цилиндр (1), внутри которого расположен второй цилиндр (3), дроссельное гнездо (4) и дроссельная игла (5). На дроссельном гнезде поме-

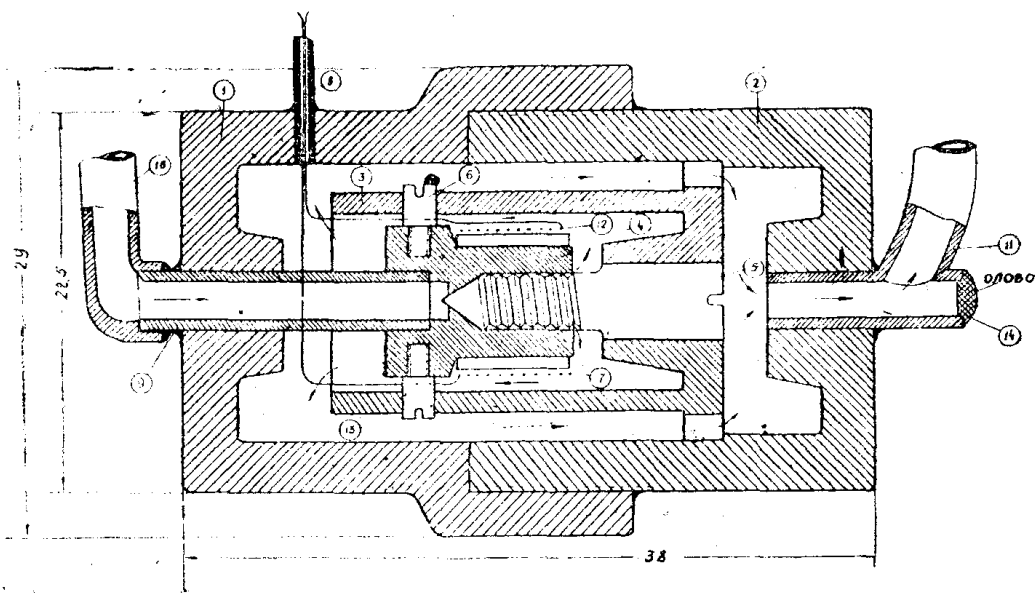


Рис. 11

щается склеенный посредством шеллака из нескольких слоев слюды цилиндр (7), на котором намотана нагревательная спираль (12). Нагревательная спираль изготовлена из тонкой константановой проволоки ($d = 0.07$ мм), общее сопротивление которой равно ~ 60 ом. Концы нагревательной спирали при помощи электрической искры приваривались к изолированным медным проводам, которые через трубку (8) выводились к источнику электрического тока. Трубка (8) по выходе из криостата закупоривалась пинцем. После намотки нагревательной спирали и припайки к ней медных проводов обе части дроссель-аппарата (1) и (2) свинчивались и для полной герметичности запаивались оловом. Трубки (8), (10), (11), изготовленные из железа, также припаивались оловом.

Газ поступает по трубке (10), дросселируется в дроссельном гнезде (4) и для лучшей теплопередачи проходит винтообразно по нарезке сталь-

ной дроссельной иглы (5), затем газ омывает нагреваемую электрическим током спираль (12), в результате чего его температура, понизившаяся вследствие дросселирования, снова повышается до первоначальной своей величины. Для лучшего выравнивания температуры газ пропускается через межстенное пространство (13), а затем через железную трубку (11) направляется в газометр. Для обеспечения наиболее быстрого выравнивания температур все части дроссель-ventиля, за исключением латунного дроссельного гнезда (4) и стальной иглы (5), изготовлены из красной меди.

Эйкен указывает, что в его опытах с воздухом, при достижении одинаковых температур входящего и выходящего газа, тело дроссель-ventиля нагревалось несколько выше т-ры криостата, поэтому могли возникнуть значительные потери тепла через лучеиспускание, что привело бы к значительным ошибкам. Поэтому для сведения к минимуму указанных ошибок поверхность дроссель-ventиля тщательно отполировывалась.

Для регулирования степени дросселирования каждый раз приходится отпаивать заглушку (14) на газоотводящей трубке (11) и через образовавшееся отверстие отверткой ввертывать или вывертывать стальную иглу (5). В последней работе Эйкен [14] применил для установки иглы на нужную степень дросселирования червячную передачу, с помощью которой регулировку дросселя можно производить снаружи, не разбирая аппаратуры. Однако мы отказались от применения подобного приспособления, так как оно должно понижать точность получаемых результатов, вследствие потери тепла дроссель-ventилем через металлические детали червячной передачи.

Расположение измерительной аппаратуры в стакане

На рис. 12 изображено расположение измерительной аппаратуры в стакане.

Газ с температурой криостата входит в трубку (15), которая на нижнем своем конце снабжена расширением (4). Для контроля за температурой входящего газа служит расположенный внутри трубки (15) термоэлемент (b), второй конец которого помещен в медном чехле (7), так что с помощью этого термоэлемента можно определить, насколько температура входящего газа отличается от т-ры криостата. Далее газ проходит через расширенную часть трубки (4), внутри которой помещен один конец сложного десяти-парного термоэлемента (a), затем газ протекает через дроссель-ventиль (1), в котором происходит дросселирование с одновременной компенсацией охлаждения и, наконец, поступает в расширенную часть трубки (14), внутри которой помещен второй конец сложного термоэлемента (a). Таким образом, собственно изотермия процесса контролируется по показаниям сложного термоэлемента (a) в расширенных частях трубок, через которые входит и выходит газ.

Минимальные отклонения показаний зеркального гальванометра, включенного в цепь сложного термоэлемента от нулевого положения, или полное отсутствие этих отклонений, указывают на наступление равенства температур входящего и выходящего газа. Для контроля температуры отходящего газа, а также температуры поверхностей расширенных частей трубок и дроссель-аппарата (1) служат соответственно термоэлементы (c) и (e), (d) и (f).

Вторые концы термоэлементов (b), (c), (d), (e) и (f), покрытые изоляцией, помещались в медный чехол (7) и заливались сплавом Вуда. Медный чехол соприкасался с жидкостью криостата и, таким образом, вследствие хорошей теплопроводности меди и сплава Вуда вторые концы указанных термоэлементов всегда имели температуру криостата.

В качестве изоляционного материала для вторых концов термоэлементов служил бакелитовый лак (спиртовой раствор). Ранее предпринятые нами попытки применять для этой цели спиртовой раствор шеллака оказались неудачными, так как термоэлементы при заливке их сплавом Вуда замыкались друг с другом. Медные провода всех перечисленных термоэлементов, прежде чем их вывести в виде общего пучка (12) из вакуум-

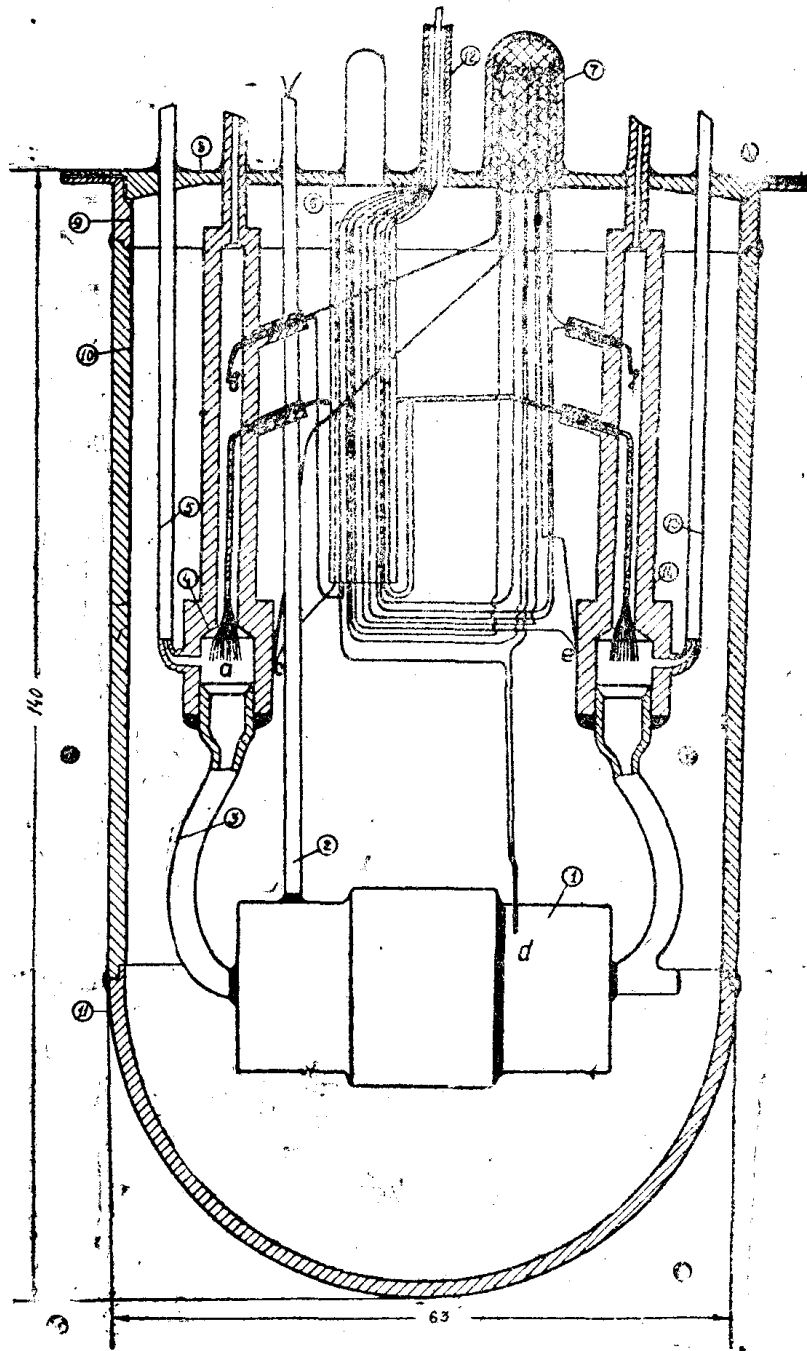


Рис. 12

ного стакана к измерительной аппаратуре, каждый в отдельности плотно запаковывался в одной из бороздок медной палочки (6). Уплотнение производилось при помощи шеллака и, кроме этого, для создания прочности наружная часть бороздки после укладки в нее провода покрывалась тонким слоем смоченной в шеллаке наскобленной волокнистой фильтр. бумаги.

Указанным приспособлением входящие медные провода термоэлементов приводились в хороший термический контакт с медной палочкой, в результате чего притекающее по этим проводам из окружающей среды тепло быстро уводилось через медную палочку в жидкость криостата, и, таким образом, изотермия не нарушалась. Последнее обстоятельство имеет особенно большое значение при работе в области низких температур (ниже 0°C).

Уплотнение термоэлементов (в) и (г), а также сложного термоэлемента (а) в трубках входящего и выходящего газа представило большие затруднения. Эта операция, учитывая тонкость проволок и высокое давление, требовала большой осторожности и тщательности исполнения, так как в противном случае можно, помимо плохой герметичности, разрушить сложный термоэлемент.

Было опробовано в качестве уплотняющих замазок большое количество веществ, но все они оказались малопригодными для работы при высоких давлениях и низких температурах. После продолжительных опытов был найден надежный способ герметичного уплотнения сальникового типа [15].

Для определения разности давлений от расширений трубок входящего и выходящего газа как раз в месте концов сложного термоэлемента ответвлялись тонкие трубки (5) и (13), которые соответственно соединялись с коленами высокого и низкого давления дифференциального манометра.

Здесь необходимо заметить, что в идеальном случае материал трубок входящего и выходящего газа, а также материал трубок, ведущих к дифференциальному манометру, и трубки, в которой выводятся из дроссель-аппарата медные провода, должен, помимо хороших механических качеств (прочность и гибкость), совершенно не проводить тепла. Последнее требование вытекает из необходимости по возможности избежать нарушающий изотермию посторонний подвод и отвод тепла из дроссель-вентили. Наиболее подходящим металлом для этой цели является нейзильбер, коэффициент теплопроводности которого равен 25; из-за отсутствия нейзильбера мы использовали железо, коэффициент теплопроводности которого, как известно, примерно, в два раза больше, именно = 45—50. Однако железо себя вполне оправдало. Все указанные трубки припаялись к крышке стакана оловом. Как крышка, так и верхняя часть стакана (9) изготовлены из железа, что позволило без сильного повышения температуры внутри стакана припаявать к нему крышку.

Измерение давлений

Абсолютные давления до дросселирования и после него измерялись при помощи калиброванных стальнотрубчатых прецезионных манометров (10—рис. 10).

Точное измерение разности давлений, равное приблизительно 4.5 атм, производилось ртутным дифференциальным манометром (12—рис. 10). По первоначальной конструкции для наблюдения за уровнем ртути на сторонах высокого и низкого давлений были применены толстостенные (d внутр. = 1—2 мм и d наружн. = 14—18 мм) стеклянные капилляры. Соединение капилляров со стальными трубками производилось при помощи сальников, набиваемых промасленным асбестовым шнуром. Однако гидравлическое испытание на давление такого диффер. манометра привело к отрицательным результатам. Капилляры, несмотря на их большую толщину, рвались при давлениях 80—120 атм.

В этой связи нами была разработана новая конструкция дифференциального манометра, в которой стеклянные капилляры были заменены контактными указателями уровня ртути [16]. Ртутно-электрический диффер. ма-

нометр имеет два таких указателя уровня ртути—верхний и нижний. Первый расположен на колене высокого давления, а второй—на колене низкого давления диффер. манометра. Работа такого диффер. манометра представляется в следующем виде: ртуть, под действием более высокого давления газа, из колена высокого давления поднимается в колено низкого давления, и при этом она постепенно, по мере поднятия, замыкает один за другим электрические контакты, каждый из которых соединен с источником электрического тока и лампочкой. При соприкосновении ртути с контактом лампочка загорается, это и служит показателем того, что уровень ртути находится не ниже данного контакта. Наоборот, на нижнем уровне, по мере опускания ртути, контакты размыкаются и лампочки гаснут.

Таким образом, зная, какая лампочка горит на том и другом уровне, можно определить разность высот столбов ртути и, следовательно, вычислить разность давлений. Каждый уровень имеет 40 контактов, расположенных друг от друга на расстоянии 5 мм.

Общее расстояние между первым и последним сороковым контактом каждого уровня составляет 195 мм, и, таким образом, имеется возможность изменять разность давлений в пределах 390 мм ртутного столба. Расстояние между двадцатыми контактами указателей уровней равно 3411,4 мм. Как уже указывалось, каждый контакт соединялся с отдельной занумерованной маленькой лампочкой (от карманного фонаря), и последние были смонтированы на двух общих щитах, соответствующих верхнему и нижнему указателям уровней ртути. Для питания лампочек электрический ток трансформировался с 120 до 4,5 вольт (мощность трансформатора 100 ватт).

Примененный нами диффер. манометр позволяет измерять разность давлений с точностью до 5 мм ртутного столба.

В работах Гаузена подобные измерения производились с точностью 10 мм Hg при разности давлений в 6,5 атм. Наш диффер. манометр, помимо большой точности, обладает еще тем большим преимуществом, что способен выдерживать высокие давления (он испытывается при 350 атм), и наблюдения за показателями уровней чрезвычайно упрощаются, так как щиты с лампочками можно расположить в удобном для наблюдения месте.

При вычислении разности давлений по показаниям уровней ртути вносилась поправка на изменение плотности ртути с температурой, для чего в каждом опыте записывались температуры верха, середины и низа диффер. манометра.

Измерение скорости газа

Скорость газа измерялась с помощью калиброванных газометров (рис. 13 и 14), изготовленных из листового железа. Емкость каждого газометра составляет 280 литров. В качестве гидравлического затвора применялась вода, поверх которой толстым слоем было налито машинное масло. Это было необходимо для предупреждения насыщения исследуемого газа парами воды. Каждый газометр снабжен термометром и ртутным манометром. Колпак газометра уравнивался противовесами.

Само измерение скорости газа производилось путем отсчетов через определенные промежутки времени показаний стрелки, укрепленной на колпаке газометра и вместе с ним поднимающейся вдоль миллиметровой шкалы.

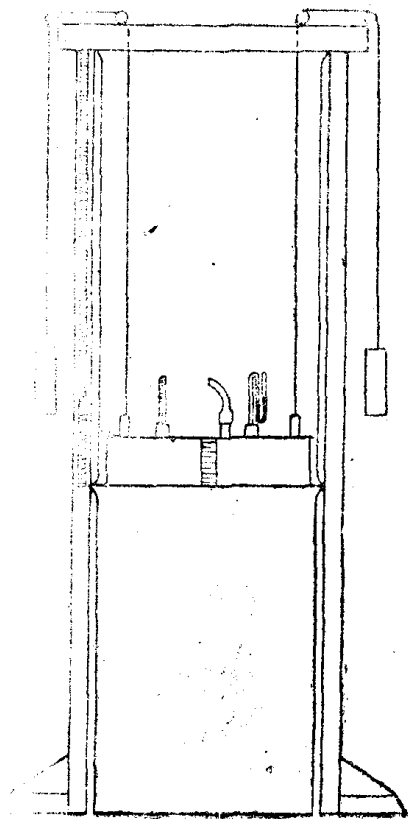


Рис. 13.

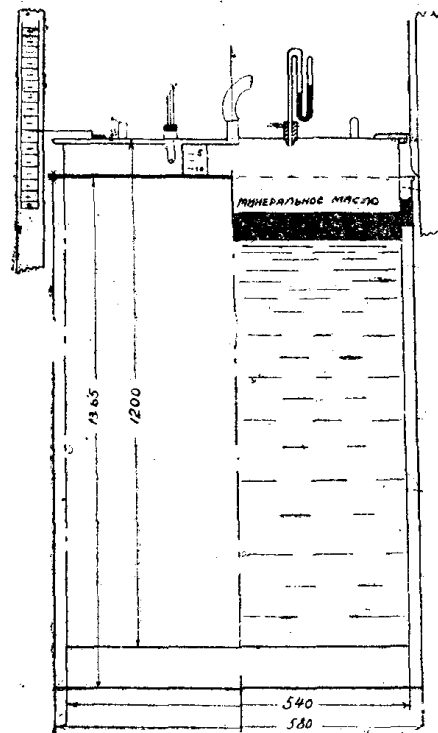


Рис. 14.

Измерение количества электроэнергии

Измерение количества электроэнергии, пошедшей на нагревание газа при его дросселировании для поддержания первоначальной температуры, производилось компенсационным методом. Схема установки для измерения электроэнергии представлена на рис. 15.

В качестве источника тока служила батарея свинцовых аккумуляторов. Для регулирования силы нагревательного тока в главную цепь были последовательно включены два реостата (R регул.—рис. 15). Первый из них представляет собой обычный движковый реостат, который служил для предварительной грубой регулировки силы тока, второй реостат, предназначенный для тонкой регулировки, состоял из погружаемого в ртуть тонкого графитового штифта. Графитовый реостат позволяет плавно и очень точно регулировать силу нагревающего тока. Количество пошедшей на нагревание энергии определялось путем измерения силы тока и падения напряжения.

Для измерения силы тока в главную нагревательную цепь было включено прецизионное сопротивление в 10 ом.

Падение напряжения на прецизионном сопротивлении (R прецез.) и на нагревательной спирали (R нагр.) определялось компенсационным способом. Для этой цели от клемм прецизионного сопротивления (R прецез.) и от концов нагревательной спирали отщеплялись провода, ведущие к компенсационному аппарату. Соединение компенсационного аппарата с прецизионным сопротивлением и нагревательной спиралью производилось попеременно посредством ножевых переключателей. Сам компенсационный аппарат состоит из мостика Уитстона нормального элемента Вестона, 2 и 4-вольтовых аккумуляторов. Для измерения падения напряжения замыкались ножевые переключатели (А) и в большую цепь компенсационного аппарата посредством ртутного переключателя включался 2-вольтовый аккумулятор. При компенсации падения напряжения на нагревательной спирали замыкались ножевые переключатели (В) и в большую цепь компенсационного аппарата включался 4-вольтовый аккумулятор.

При полной компенсации падения напряжения включенный в малую цепь чувствительный нуль-аппарат (10^{-6} ампера) не давал отклонений. Проверка напряжений 2 и 4-вольтовых аккумуляторов производилась с помощью нормального элемента Вестона.

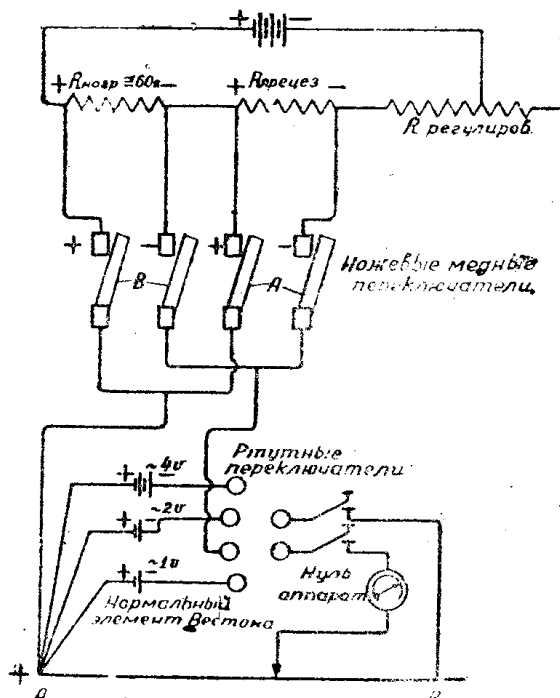


Рис. 15

Измерение температур

Измерение высоких температур криостата производилось с помощью откалиброванного нормального ртутного термометра. Более низкие температуры измерялись толуоловым и пентановым термометрами. Как указывалось выше, для контроля за изотермией, а также для определе-

ния—насколько температура входящего и выходящего из дросселя газа отклоняется от температуры криостата, служили сложный термоэлемент (а) и термоэлементы (b), (c), (d), (e), и (f) (рис. 12). Схема включения сложного и простых термоэлементов изображена на рис. 16. Возникающая вследствие разности температур электродвижущая сила каждого термо-

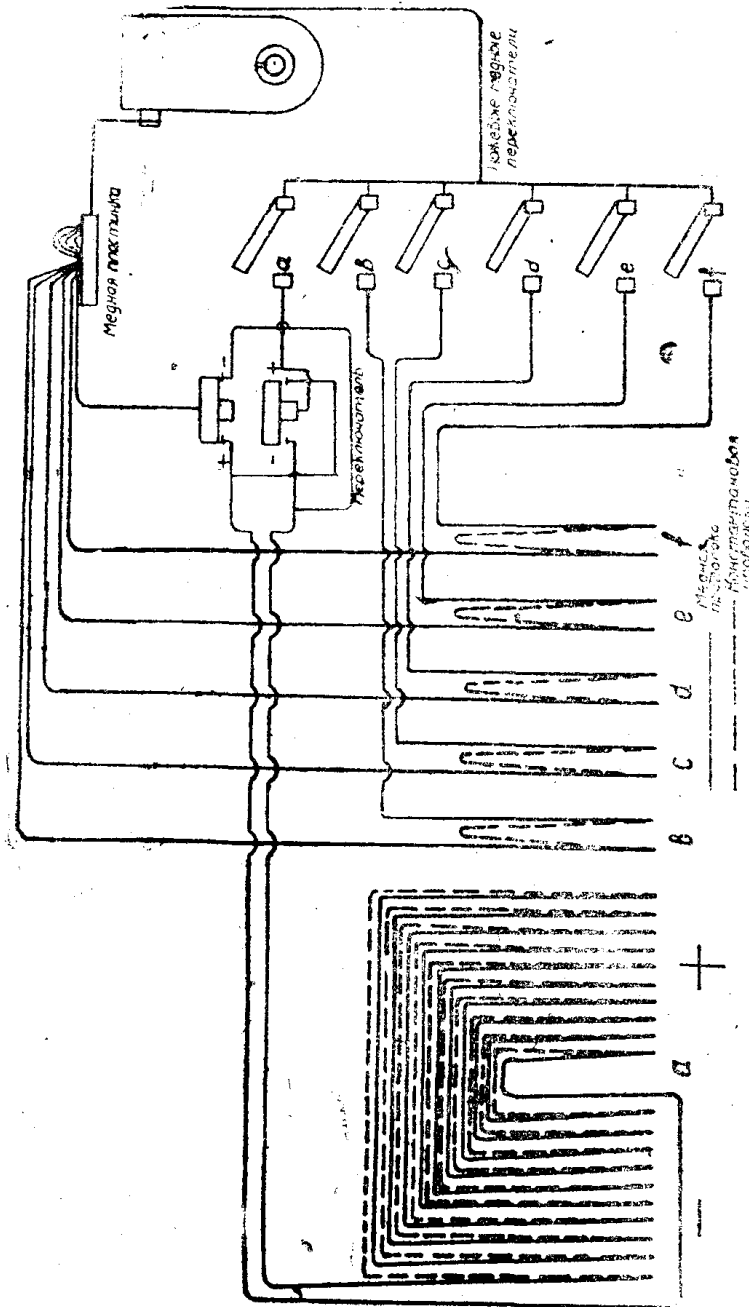


Рис. 16

элемента через переключатель передается на чувствительный зеркальный гальванометр. Отклонение зеркальца последнего наблюдается через зрительную трубу. С целью достижения большей чувствительности шкала расположена от зеркального гальванометра на расстоянии 3 метров и зрительная труба—на расстоянии 1 м. Шкала была выгнута по радиусу 3 метров, в результате чего отпадала необходимость поправок показаний зеркального гальванометра. Каждый термоэлемент до помещения в аппарат калибровался. Калибрование заключалось в определении откло-

нений зеркального гальванометра в делениях шкалы при определенной разности температур на концах данного термоэлемента.

Чувствительность одинарных термоэлементов (b), (c), (d), (e), (f) равнялась 50 делениям шкалы на 1° разности температур, т. е. 1 деление шкалы соответствовало 0.02°C . Чувствительность сложного десятипарного термоэлемента (a) составляла 0.0018°C , и, таким образом, для наглаз деление шкалы, можно было измерить разность температур в расширенных частях трубок входящего и выходящего из дросселя газа с точностью до 0.001°C .

Для исключения возможных искажений показаний термоэлементов паразитарными электродвижущими силами все медные провода, соединяющие термоэлемент с зеркальным гальванометром, делались из целого куска проволоки, и все медные переключатели помещались в ящик, покрытый толстым слоем шерстяной ваты.

Изготовление термоэлементов

Все термоэлементы изготовлены из меди и константана.

Чтобы избежать большого подвода тепла из окружающей среды, медные провода как простых, так и сложных термоэлементов имели небольшую толщину — $d = 0.1$ мм.

Константановые проволоки в простых термоэлементах имели диаметр 0.32 мм и в сложном термоэлементе только 0.07 мм. Применение таких тонких константановых проволок вызывалось необходимостью изготовить сложный термоэлемент, состоящий из 20 проводов, по возможности меньшего диаметра, т. к., в противном случае, его нельзя было бы ввести и уплотнить в узких газовых трубках.

Спайка концов тонких медных и константановых проволок термоэлементов вызвала серьезные затруднения. Испробованные для этой цели способы автогенной сварки, а также сварки в пламени вольтовой дуги, возникающей между двумя графитовыми электродами, оказались для этой цели непригодными, т. к., помимо сильной коррозии и частого перегорания тонких проволок, получаемые головки спаев имели слишком большие размеры — 0.7 мм.

Для преодоления этих затруднений мы разработали способ изготовления спаев простых и сложных термоэлементов с помощью электрической искры под водой [17]. Пользуясь этим методом, были изготовлены весьма изящные термоэлементы с очень малой головкой спаев $d = 0.2 - 0.3$ мм. Последнее обстоятельство имело особенно большое значение при изготовлении сложного термоэлемента, т. к. большие головки спаев не позволили бы его ввести в трубку.

Проволочки как простого, так и сложного термоэлементов покрывались тонким слоем шеллака. Это необходимо было сделать как для предупреждения замыкания отдельных проволочек друг с другом в сложном термоэлементе, так и для исключения возможности короткого замыкания термодпары через корпус газовых трубок.

Регулирование температуры и проведение опытов

Для получения хороших результатов при измерении изотермического дроссель-эффекта необходимо, чтобы температура криостата была постоянна и колебания ее не превышали бы $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Как показали наши опыты, получение постоянных температур $\sim 20^\circ$ и выше легко достигается с помощью обычных электрических ртутнооловых терморегуляторов и применения в качестве термостатной жидкости интенсивно перемешиваемой воды. Изотерма 0°C создавалась с по-

мощью холодильной смеси вода-лед. В этом случае лед в виде мелких кусочков помещался в сетчатый цилиндр механической мешалки (1—рис. 17), в результате чего исключилась возможность всплывания льда на поверхность воды и этим обеспечивалось требуемое постоянство температуры по

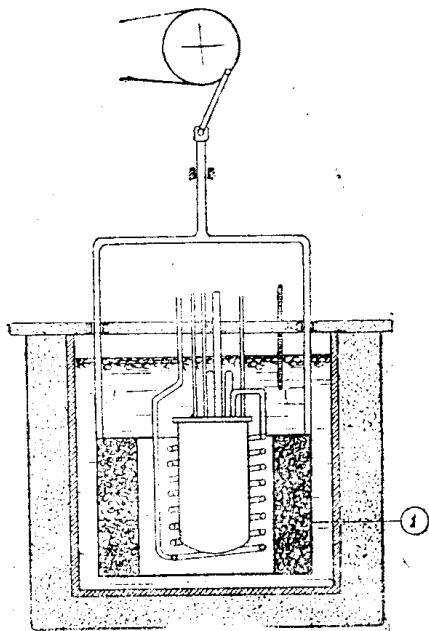


Рис. 17

высоте термостата. Низкие температуры порядка -180°C легко получались с помощью ванны из жидкого кислорода. Что касается промежуточных температур от 0 до -150°C , то поддержание их постоянства вызвало наибольшие затруднения. После продолжительных опытов нам удалось разработать два метода, дающие удовлетворительные результаты. Так, для получения постоянных температур от 0 до -65°C в качестве автоматических изотермических компенсаторов теплообмена между поступающим на дросселирование газом и жидкостью криостата были использованы криогидраты. Необходимая для этого аппаратура изображена на рис. 18. Водные растворы соответствующих солей (KCl , NH_4Cl , NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , KOH) точно криогидратного состава заливались в криостат (3—рис. 18) и частично замораживались с помощью жидкого воздуха или кислорода, пропускаемого по трубке (1—рис. 18) из сосуда Дьюара (2—рис.

18), при этом в криостате устанавливалась постоянная температура, равная температуре замерзания криогидрата. При избытке подвода холода по сравнению с теплом, вносимым дросселируемым газом и из ок-

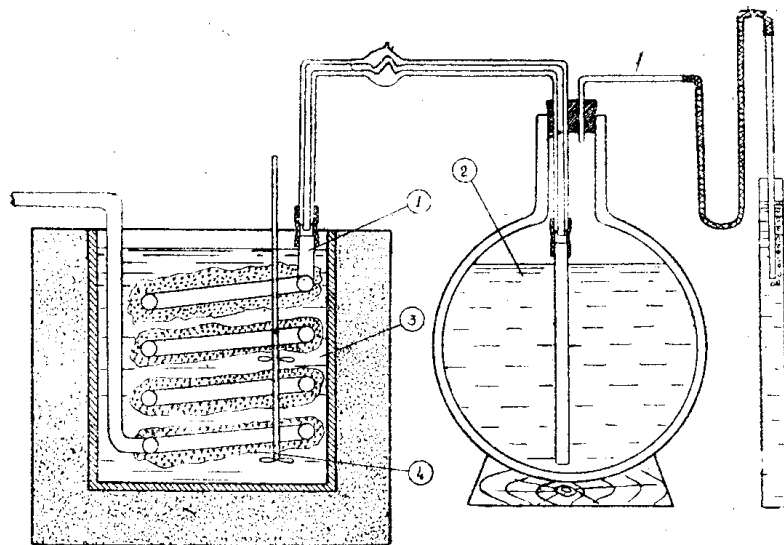


Рис. 18

ружающей среды, слой твердого криогидрата нарастал на трубке (1), а при недостатке его—таял; несовершенство регулировки поступления жидкого воздуха меняло лишь количество твердого криогидрата в криостате, не затрагивая постоянства температуры жидкости термостата. Для создания достаточной интенсивности теплообмена между жидкостью ванны

твердым криогидратом и металлическими частями аппаратуры необходимо было интенсивное перемешивание жидкости механической мешалкой (4—рис. 18) и достаточное развитие поверхности трубки (1—рис. 18). Разумеется, заменив криогидраты чистыми жидкостями с соответствующими и низкими температурами замерзания, можно было бы указанным методом удобно получать постоянные температуры ниже -65°C . Однако по ряду причин мы не могли экспериментально это проверить.

Использованная нами аппаратура для получения более низких температур изображена на рис. 19, и принцип ее действия основан на точном соблюдении равенства количества тепла и холода, подведенных в жидкость термостата. Жидкий воздух или кислород из металлического сосуда Дьюара (1) через эвакуированную двухстенную стеклянную трубку (2) поступал в холодильник (3), откуда в газообразном состоянии он при комнатной температуре проходил через реометр (4). Руководствуясь показаниями реометра (4) и термометра криостата, с помощью крана (5) устанавливался такой приток жидкого воздуха, который был необходим для поддержания постоянной температуры в криостате при заданном режиме дросселирования исследуемого газа. Дьюаровский сосуд (1) герметически закрывался пробкой и через трубку (6), наполненный плавленным едким натрием и фосфорным ангидридом, очиститель (7) и реометр (8) соединялся с атмосферой, а через трубку (9)—с вакуумным насосом. Кран (10) открывался настолько, чтобы небольшое количество очищенного атмосферного воздуха пробулькивало через жидкость в сосуде (1).

Описанное приспособление обеспечило постоянство поступления жидкого воздуха в криостат, независимо от его уровня в дьюаровском сосуде (1).

В этом способе для интенсивного теплообмена и создания одинаковых температур во всех точках криостата также необходимо было интенсивное перемешивание жидкости. При работе с температурами до -80°C криостат заполнялся этиловым спиртом, а при более низких температурах до -150°C — петролевым эфиром.

Абсолютная температура жидкости криостата измерялась ртутным, толуоловым и пентановым термометрами. После того как в криостате одним из описанных методов устанавливалась заданная температура, о наступлении изотермии в аппаратуре, расположенной в стакане, заключали только тогда, когда зеркальный гальванометр, попеременно подключаемый к термоэлементам (a), (b), (c), (d), (e), (f), давал лишь незначительные отклонения от нулевого положения. В сумме обычно на это затрачивалось 1—2 часа.

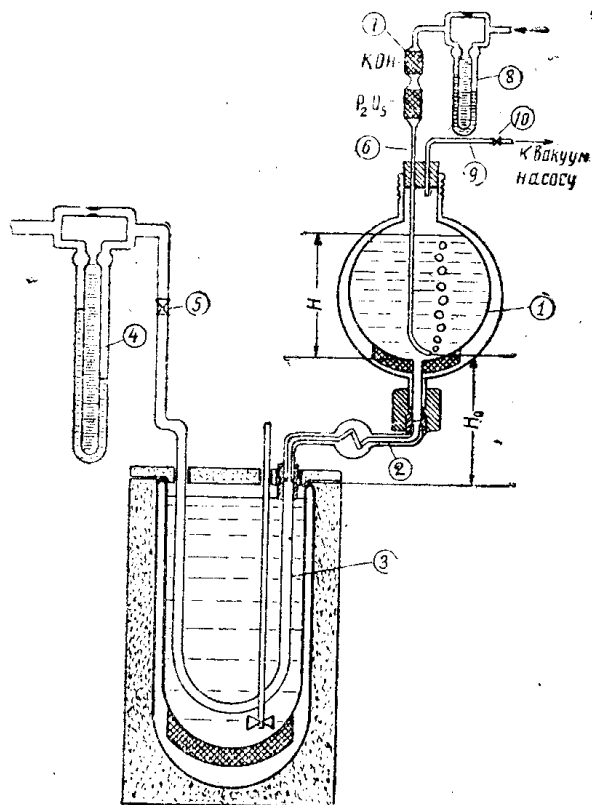


Рис. 19

Для исключения возможных потерь тепла из дроссель-вентиля через конвекцию стакан при помощи масляного насоса (18—рис. 10) сильно эвакуировался (в наших опытах остаточное давление равнялось 0.1—2 мм Hg). При этом, как показали опыты, снова происходило некоторое нарушение изотермии. По истечении некоторого времени (15—30 минут) температура внутри эвакуированного стакана снова выравнивалась, после чего через дроссель-аппарат пропусклся исследуемый газ с такой скоростью, чтобы измеряемая дифференциальным манометром разность давлений до дросселя и после него составляла ~ 4.5 атм и была бы, по возможности, постоянной. Установление нужного абсолютного давления и степени дросселирования производилось с помощью вентиля 6 и 14 (рис. 10). Одновременно с пропуском газа в нагревательную спираль дроссель-вентиля включался электрический ток. Сила греющего тока, необходимая для точной компенсации падения температуры газа, определялась следующим образом. На некоторое время сила тока давалась несколько больше, чем это было необходимо для компенсации охлаждения, в результате чего приключенный к чувствительному сложному термоэлементу зеркальный гальванометр давал отклонения в одном направлении, затем сила тока уменьшалась и отклонения зеркального гальванометра происходили в обратную сторону. Определив таким образом разность между немного большей и немного меньшей силой нагревательного тока, а также зная соответствующие отклонения зеркального гальванометра при включении сложного термоэлемента, можно посредством интерполяции определить, а затем и установить силу компенсирующего тока. Укажем, что для грубого предварительного определения силы тока пользовались милли-амперметром. Только после того, как достигалась полная компенсация охлаждения, приступали к регистрации и записи всех цифровых данных, нужных для вычисления изотермического дроссель-эффекта. При этом регистрировали абсолютное давление до дросселя и после него по манометрам (10—рис. 10), наблюдали разность давлений по дифференциальному манометру, регистрировали температуру криостата, определяли скорость газа по газометру и количество электроэнергии, идущей на нагревание дросселя.

Продолжительность опытов, после того как эвакуированный стакан вместе с расположенным внутри его дроссель-вентилем полностью принимал температуру криостата, составляла ~ 1 час; непосредственно же операции, связанные с замерахми и с записями данных после установления изотермии при пропуске газа, занимали для одного опыта, примерно, 15 минут.

В качестве примера записей опытных данных и последующих расчетов приводим выписку из лабораторного журнала.

Выписка из лабораторного журнала

(Дросселируемый газ — воздух)

1. Температура газа 273.2°C.
2. Абсолютное давление газа до дросселирования $P_1 = 23.0$ кг/см², после дросселирования $P_2 = 18.5$ кг/см².

Среднее абсолютное давление дросселирования:

$$P_m = \frac{23.0 + 18.5}{2} = 20.75 \text{ кг/см}^2$$

3. Разность давлений при дросселировании ΔP . Расстояние между двадцатыми контактами указателей верхнего и нижнего уровней ртути $H_0 = 3411.4$ мм.

Верхний уровень ртути находился между 7 и 8 контактами, а нижний уровень ртути между 22 и 23 контактами, откуда разность давлений ΔP в двух крайних случаях, соответствующих контактам (7 и 8) и (22 и 23), будет равна:

$$\Delta P_{\min} = 3411 - 13.5 + 2.5 = 3356 \text{ мм}$$

$$\Delta P_{\max} = 3411 - 12.5 + 3.5 = 3366 \text{ мм}$$

Средняя разность давлений:

$$\Delta P = \frac{3356 + 3366}{2} = 3361 \text{ мм}$$

при средней температуре диф. манометра 18.9°C (верх— 19.7 , середина— 19.0 и низ— 18.0°C .)

или $\Delta P = 4.554 \text{ кг/см}^2$ (с учетом поправки на изменение плотности ртути с температурой).

4. Скорость газа.

Степень наполнения газометра в делениях (мм) шкалы:

первый отсчет 450, 640, 755, 1030;

второй отсчет 550, 745, 875, 1130;

разность 100, 105, 120, 100;

время в секундах 393.8; 411.5; 469.7; 389.4.

Средняя скорость наполнения в мм шкалы за 1 секунду равна 0.2553 мм/сек , а 1 мм шкалы соответствует в газометре № 1 0.2177 литра.

Барометрическое давление 743.5 мм Hg при 0°C , давление в газометре $743.5 + 5 = 748.5 \text{ мм} = 0.9849 \text{ атм}$, средняя т-ра газа

$$\frac{19.9 + 19.6 + 19.5 + 19.5}{4} = 19.62^\circ\text{C} = 292.8^\circ\text{K}$$

Скорость газа

$$V = \frac{0.2553 \cdot 0.2177 \cdot 0.09849}{0.08204 \cdot 292.8} = 0.002279 \text{ моль/секунду.}$$

5. Количество тепла, вносимое в дроссель-вентиль электрическим током.

Согласно таблице 1 компенсационная сила тока соответствовала положению мостика 18.72 делений.

Таблица 1

Экспериментальные данные, необходимые для вычисления тепла, вносимого в дроссель-вентиль электрическим током

Время		Приблизит. сила нагреват. тока по миллиамперметру в шА	Показания зеркального гальванометра при включении в него термозойля		Падение напряжения на прецизионном сопротивлении (показания компенсационного мостика)	Падение напряжения на нагревательной спирали (показания компенсационного мостика)
Часы	Минуты		в прямом направлении	в обратном направлении		
5	00	35.3	6.52	5.98	18.84	—
5	15	35.3	6.38	6.10	18.80	58.51
5	30	35.3	6.34	6.14	18.74	—
5	35	35.3	6.30	6.20	18.72	—
5	40	35.3	6.27	6.23	18.72	58.22
5	45	35.3	6.25	6.25	18.72	58.22
5	50	35.3	6.25	6.25	18.72	58.22
5	55	35.3	6.25	6.25	18.72	58.22
5	00	35.3	6.25	6.25	18.72	58.22

Напряжение 2-вольтового аккумулятора, с помощью которого компенсировалось падение напряжения E_i , было равно 1.881 вольт (проверено по норм. элементу Вестона). Таким образом, падение напряжения на прецизионном сопротивлении

$$E_i = \frac{18.72}{100} \cdot 1.881 = 0.3521 \text{ вольт.}$$

Отсюда сила нагревательного тока

$$I = \frac{E_i}{R_{\text{прецез.}}} = \frac{0.3521}{9.9986} = 0.03522 \text{ ампер.}$$

Напряжение 4-вольтового аккумулятора было 3.856 вольт. Падение напряжения на нагревательной спирали составляло

$$E_E = \frac{58.22}{100} \cdot 3.856 = 2.245 \text{ вольт.}$$

Количество выделяемого током тепла

$$Q = \frac{E_E \cdot I}{4.1842} = \frac{2.245 \cdot 0.03522}{4.1842} = 0.01890 \text{ кал/сек.}$$

6. Изотермический дроссель-эффект

$$\left(\frac{Q}{V}\right) = \frac{0.01890}{0.002279} = 8.291 \text{ кал/моль}$$

и, наконец, изотермический дроссель-эффект

$$\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T = \frac{8.291}{4.554} = 1.821 \text{ кал/моль и кг/см}^2$$

Результаты опытов

Для проверки правильности работы собранной нами установки были проведены опыты по определению величины изотермического дроссель-эффекта воздуха. Аналогичные опыты были проведены Эйкеным [13]. Кроме того, изотермический дроссель-эффект воздуха можно найти из значений эффекта Джоуля-Томсона, который очень точно определен Гаузенем [6].

Нами были определены значения изотермического дроссель-эффекта воздуха при 0°C и при давлениях $P_m = 4.75$ и 20.75 атм.

Результаты этих измерений сведены в таблице 2.

Из приведенной таблицы 2 видно, что найденные нами числовые значения изотермического дроссель-эффекта воздуха по абсолютной своей величине при 4.75 и 20.75 атм (т-ра 0°C) находятся в хорошем совпадении как с определениями Эйкена с сотрудниками, так и в особенности с определениями Гаузена. По Эйкену изотермический дроссель-эффект при 0°C и среднем давлении 4.67 атм равен 1.91 кал/моль и кг/см².

Исходя из эффекта Джоуля-Томсона, определенного Гаузенем, мы вычислили изотермический дроссель-эффект, и он оказался при указанных давлениях и т-рах равным 1.877. По нашим измерениям аналогичная величина составила 1.880 кал/моль и кг/см².

Для среднего давления 20.75 атм и т-ре 0°C изотермический дроссель-эффект по нашим измерениям равен 1.822; вычисленный же нами, по данным Гаузена, он составляет 1.83. По Эйкену изотермический дроссель-

Сводка результатов по определению изотермического дроссель-эффекта воздуха.
Температура 0°C (криостат вода-лед)

№М по порядку	Ср. давл. P_m в кг/см^2	Разность давлений ΔP в кг/см^2	Скорость газа V в мол.сек.	Падение напряж. на нагрев. E_e в вольтах	Сила нагрев. тока I в амперах	Колич. тепла выделенного на нагревателе Q в кал/сек.	$\left(\frac{Q}{V}\right)$ в кал.моль	$\left(\frac{di}{dp}\right)_T$ кал.моль и кг/см^2	$\left(\frac{di}{dp}\right)_T$ по исследованию Эйкена с сотрудн.	$\left(\frac{di}{dp}\right)_T$ вычисл. нами по данным Гаузена	$\left(\frac{di}{dp}\right)_T$ вычисл. по данным Роубака
1	4.75	4.595	0.003288			0.02793	8.507	1.852	1.91	1.877	
2	4.75	4.595	0.002256	2.058	0.04413	0.01951	8.680	1.883	"	"	
3	4.75	4.233	0.002329	1.931	0.04017	0.01854	7.958	1.880	"	"	
4	4.75	4.329	0.001726	1.678	0.03502	0.01405	8.138	1.880	"	"	
5	4.75	4.627	0.003387	2.417	0.05148	0.02971	8.781	1.898	"	"	
6	4.75	4.627	0.003450	2.452	0.05192	0.03043	8.818	1.906	"	"	
7	4.75	4.509	0.003584	2.415	0.05133	0.02962	8.265	1.833	"	"	
8	4.75	4.509	0.003410	2.402	0.05096	0.02927	8.585	1.904	"	"	
9	4.75	4.572	0.003419	2.436	0.05135	0.02990	8.745	1.913	"	"	
10	4.75	4.572	0.001155	1.612	0.02522	0.009720	8.413	1.840	"	"	
11	4.75	4.508	0.001124	1.582	0.02473	0.009354	8.322	1.846	"	"	
12	4.75	4.625	0.001039	1.564	0.02444	0.009135	8.788	1.900	"	"	
13	4.75	4.521	0.001019	1.520	0.02376	0.008631	8.470	1.873	"	"	
14	20.75	4.554	0.002792	2.245	0.03522	0.01890	Среднее 8.291	1.880 1.821	1.85 при давлении	1.83	1.77
15	20.75	4.527	0.002236	2.221	0.03479	0.01847	8.258	1.824	28.7 атм	1.83	1.77

эффект даже при $P_m = 28.8$ атм равен 1.85 и при давлении 20.75 атм этот эффект должен быть еще больше, т. к. с увеличением давления $\left(\frac{di}{dp}\right)_T$ уменьшается. Вычисления по экспериментальным данным Роубака дают величину $\left(\frac{di}{dp}\right)_T$ равную 1.77.

Из всех указанных данных, полученных различными авторами, наиболее точными являются экспериментальные данные Гаузена, наши данные с ними совпадают.

Однако, несмотря на хорошее совпадение наших экспериментальных данных с полученными другими авторами, все же при среднем давлении дросселирования $P_m = 4.75$ атм и температуре 0°C мы не получили полного постоянства изотермического дроссель-эффекта воздуха. Так, при указанном давлении и температуре $\left(\frac{di}{dp}\right)_T$ по нашим измерениям колеблется от 1.83 до 1.91, хотя большая часть опытов для $\left(\frac{di}{dp}\right)_T$ дает величину в более узких пределах.

Такие колебания изотермического дроссель-эффекта, главным образом, объясняются трудностями создания при данном невысоком давлении $= 4.75$ атм постоянной скорости газа, в результате чего точная компенсация охлаждения становится затруднительной. Причиной указанного затруднения является недостаточная тонкость регулировки скорости газа посредством примененных нами конусных вентилях Гоффера. Для устранения указанного недостатка в последующих опытах с окисью углерода

параллельно вентилю Гоффера был включен плунжерный клапан, который позволил точно регулировать скорость газа и при низких давлениях.

При повышенных давлениях (в наших опытах 20.75 атм) это затруднение, связанное с поддержанием постоянной скорости газа, почти совершенно отпадает, и наблюдаемые при этом изотермические дроссель-эффекты находятся в хорошем совпадении друг с другом.

Например, опыты 14 и 15 дают значение $\left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_T$, соответственно, 1.821 и 1.824.

Эйкен с сотрудниками указывают, что для получения правильных значений изотермического дроссель-эффекта надо вносить поправки на разность кинетических энергий газа до дросселя и после него, причем эти поправки с понижением давления увеличиваются и при давлении 4.18 атм и t -ре 269.8° они достигают 7%.

Указанные поправки на кинетическую энергию газа можно вычислить, исходя из следующего уравнения:

$$K = A \left(\frac{w_2^2}{2g} - \frac{w_1^2}{2g} \right) M,$$

где A и M —соответственно механический эквивалент тепла и молекулярный вес газа,

$\frac{w_1^2}{2g}$ и $\frac{w_2^2}{2g}$ — кинетическая энергия 1 кг газа до дросселирования и после него.

Однако произведенные нами подсчеты по вышеприведенной формуле дали поправку, которой вполне можно пренебречь. Причиной этого является то обстоятельство, что на разность кинетических энергий в сильной степени оказывают влияние диаметры расширенных частей трубок, в которых помещены концы сложного термоэлемента. Повидимому, большие поправки, найденные Эйкеном с сотрудниками объясняются незначительным диаметром расширенной части примененной ими трубки, отводящей газ после дросселирования.

В заключение можно сказать, что смонтированная нами сложная опытная установка вполне себя оправдала, т. к. полученные на ней числовые значения изотермического дроссель-эффекта воздуха находятся в хорошем совпадении с исследованиями других авторов. Метод позволяет точно исследовать изотермический дроссель-эффект газов и их смесей, имеющих в сравнительно небольших количествах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Льюис и Рендалл.—Химическая термодинамика, ОНТИ, 47, 1936.
И. Р. Кричевский и Я. С. Казарновский.—Химическая термодинамика, изд. МХТИ им. Менделеева, 204, 1937.
И. П. Ишкин.—Производство азота и кислорода из воздуха, ОНТИ, 22, 1934.
С. Я. Герш.—Глубокое охлаждение, часть 1, ОНТИ, 1935.
К. Ф. Павлов и М. М. Малков.—Холод в химической промышленности, ОНТИ 105, 1937.
Д. А. Эпштейн.—Химия и технология связанного азота, ОНТИ, 155, 1935.
2. Гей-Люссак, Mem'd Arculib, 1807; Mach, Prinzipien der Wärmelehre, 464, 1923.
3. I. P. Joule, Phil. Mag. (3), 26, 369, 1845.
4. Hirn, Theoric mechanic de'lachaleur, 2, Aufl, 52.
5. W. Thomson and I. P. Joule, Phil. Mag., (4), 481, 1852.
6. H. Hausen, Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 274 1926.
7. E. Vogel, Dissertation, München, 1910, Forschungsarbeiten, 108/109, 1911.
8. F. Noell, Dissertation, München, 1914, Forschungsarbeiten, 184, 1916.
9. Burnett and Roebuck, Phys. Rev. 30, 529, 1910.
10. Bradley und Hale, Zt. f. compr. und fl. Gase 12 1909.
11. Buckingham, Phil. Mag., 6, 518, 1903.

12. D. Rudge, Phil. Mag. 6, 18, 159. 1909.
 13. A. Eucken, Clusius und W. Berger, Zt. f. techn. Phys., 13, 267, 1932.
 14. A. Encken und Berger, Zt. f. techn., Phys. 10, 369. 1934.
 15. Н. П. Курин.—Известия Томского ордена Трудового Красного Знамени Политехнического института им. С. М. Кирова, 59, III. 1941.
 16. Н. П. Курин.—Журнал техн. физики, VI, 11, 1944. 1936.
 17. Н. П. Курин.—Журн. техн. физики, VI, 3, 1350, 1936.
-