

УДК 541.11/18

## О ДОСТОВЕРНОСТИ ДАННЫХ О ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ВЕЩЕСТВ. ТРИ ПРИМЕРА

© 2015 г. Л. Р. Фокин

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

E-mail: lfokin@mail.ru

Поступила в редакцию 09.12.2013 г.

Для теплофизических свойств веществ на трех примерах: 1) плотность жидкой ртути при 20°C, 2) транспортные свойства и второй вириальный коэффициент разреженных газов, 3) сжимаемость паров щелочных металлов при высоких значениях температуры и давлений — проведен анализ согласованности данных в качестве основного метода оценки их достоверности.

DOI: 10.7868/S0040364415010056

### ВВЕДЕНИЕ

Из числа многих других воспользуемся двумя определениями: “достоверность — убеждение, основанное на знании” [1]; “оценка истины, проверяемой практикой, т.е. истина “для нас”, в отличие от заявленной, но недостаточно аргументированной оценки истины “для себя” [2]. В области естественных наук основным методом оценки достоверности является анализ согласованности. Именно такая формулировка (и метод) используется в работах по фундаментальным физическим постоянным, оценки достоверности которых получают в результате критического анализа группы разнородных опытных данных, связанных некоторыми зависимостями, и в дальнейшем при их совместной статистической обработке [3].

Процедура согласования в каждом конкретном случае требует специального обсуждения, и ее удобно рассматривать на конкретных примерах. Ниже рассматривается несколько примеров обеспечения и оценки достоверности применительно к теплофизическим свойствам веществ в контексте опыта и интересов автора этой работы.

### ВАРИАЦИЯ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТА

Классическим примером обеспечения достоверности результата за счет изменения условий эксперимента является работа по определению плотности жидкой ртути при стандартных условиях, выполненная в Национальной физической лаборатории Англии в 1957–1961 гг. [4, 5]. Ранее прецизионные измерения плотности ртути в области комнатных температур проводились в разных странах, и скорректированное значение при 0°C и давлении 1 атм составляло  $\rho_0 = 13595.11 \pm 0.07$  кг/м<sup>3</sup> [6]. Авторы [4, 5] ставили перед собой задачу умень-

шить в несколько раз указанную оценку погрешности. Были использованы два абсолютных метода. Для реализации первого метода — метода вытеснения (метод Архимеда) — был изготовлен кубик весом около 9 кг из сплава карбида вольфрама с плотностью, близкой к плотности ртути. Кубик, погруженный в ртуть, весил приблизительно 217 г. Это позволило использовать для взвешивания аналитические весы и, что не менее важно, очень тонкую нить подвеса диаметром 0.05 мм. Специально изучались с помощью рентгена углы смачивания нити ртутью. В результате поправка к весу тела за счет смачивания не превышала  $0.7 \times 10^{-6}$ . Длина каждого ребра куба (~8.9 см) измерялась с помощью оптического интерферометра. Для четырех образцов ртути (см. далее) было проведено приблизительно 50 взвешиваний. Вводились необходимые поправки за счет смачивания нити, глубины погружения кубика, за счет приведения результата к температуре 20°C. В те годы измерения температуры проводились в шкале МПТШ-48. Для удобства сравнения с новыми данными по плотности ртути, которые принято относить к 20°C в шкале ITS-90, надо ввести поправку к экспериментальным значениям  $\Delta\rho = \rho_{20}\alpha\Delta t$ , где плотность  $\rho_{20} = 13545$  кг/м<sup>3</sup>,  $\alpha = 1.812 \times 10^{-4}$  К<sup>-1</sup> — коэффициент термического расширения,  $\Delta t = t_{90} - t_{48} = -0.012$  К — разница в шкалах температур при 20°C [7]. В результате значение плотности жидкой ртути при 1 атм в шкале ITS-90, найденное этим методом, составило  $\rho_{20} = 13545.863 \pm 0.013$  кг/м<sup>3</sup> и приведенное к 0°C с учетом поправки на термическое расширение  $\rho_0 = 13595.086 \pm 0.027$  кг/м<sup>3</sup>. Указанные неопределенности значений учитывают в основном систематические погрешности измерений.

Искусство экспериментатора во многом связано с умением таким образом изменить условия проведения опыта, чтобы проявились недостатки или допущения методики и можно было бы оценить их влияние на результат измерений. Например, Д.Л. Тимрот при измерениях сжимаемости водяного пара при низких давлениях, опасаясь влияния адсорбции пара на стенках пьезометра, засыпая в пьезометр мелкую дробь, значительно изменил роль поверхности и продемонстрировал в пределах погрешности эксперимента отсутствие опасного влияния адсорбции.

В рассматриваемых работах по плотности ртути авторы опасались того, что на стенках куба, не смотря на всю тщательность обработки его поверхности, могли оставаться следы эфира. При этом определяемый оптическим методом объем куба будет меньше действительного и определяемая плотность окажется завышенной. В этой ситуации авторы создали другую установку, представляющую собой абсолютный вариант объемного пикнометрического метода. Ртуть находилась внутри рабочего объема пикнометра, влияние пленки могло дать обратный эффект, и измеряемая плотность ртути оказалась бы заниженной. Сам пикнометр представлял собой уникальную конструкцию. Тщательно отполированные шесть пластин оптического кварца соединялись без смазки за счет сил адсорбции, образуя куб, внутренняя поверхность которого через капилляр заполнялась ртутью. Предварительно внутренний объем куба измерялся оптическим методом с помощью интерферометра, а сам куб помещался в жидкую ртуть для снятия внутренних напряжений. В течение 19 месяцев в трех колбах на нескольких образцах было проведено 25 измерений плотности, разброс опытных данных не превышал  $5 \times 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>. Средняя величина плотности ртути  $\rho_{20}$  (1 атм, ITS-90) =  $13545.856 \pm 0.13$  кг/м<sup>3</sup>, как и ожидалось, оказалась меньше чем в методе вытеснения (см. выше). Согласованность результатов в пределах  $0.01$  кг/м<sup>3</sup> двух прецизионных, практически независимых экспериментов по плотности жидкой ртути явилась основным аргументом при обосновании их достоверности.

Как известно, каждый следующий знак в значении физической величины приводит к анализу дополнительных влияющих факторов. При анализе прецизионных данных о плотности жидкой ртути  $\rho_{20}$  необходимо учитывать вариации изотопного состава образцов, полученных из разных источников. Ртуть содержит семь стабильных изотопов с атомными массами (196–204) с близким по величине процентным содержанием каждого. И хотя массы отдельных изотопов известны с высокой точностью ( $\sim 5 \times 10^{-7}$ ), их распространенность в образцах естественного происхождения заметно изменяется. В результате в качестве

атомного веса ртути принимается значение  $M = 200.59 \pm 0.02$  а.е.м. [8]. В свое время авторы [4, 5] провели измерения плотности ртути из разных источников (Испания, Мексика, барометры НБС США). Разброс данных по отношению к среднему значению составил  $0.008$  кг/м<sup>3</sup>. В дальнейшем прецизионные измерения плотности жидкой ртути в стандартных условиях были выполнены в метрологических институтах разных странах (Россия, Австралия, Германия) с образцами разного происхождения. В настоящее время с учетом общего массива данных и, в первую очередь, классических результатов [4, 5] принято значение  $\rho_{20}$  (1 атм, ITS-90) =  $13545.850 \pm 0.012$  кг/м<sup>3</sup> [9]. При этом именно вариации изотопного состава образцов дают основной вклад в указанную выше погрешность. По мнению автора статьи, есть все основания принять некоторый образец ртути известного изотопного состава в качестве международного стандарта, что позволит провести на этом образце дополнительные межлабораторные сличения плотности ртути и предложить некоторое значение  $\rho_{20}$  (1 атм) с повышенной точностью.

Надо отметить, что на фазовой диаграмме ртути при  $20^\circ\text{C}$  давление насыщения  $p_{\text{нас}} \sim 1.3 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. Поэтому плотность жидкой ртути на линии насыщения с учетом коэффициента изотермической сжимаемости  $\beta_{20} = 4.013 \times 10^{-6}$  1/бар [6] будет равна  $\rho_{20}(p_{\text{нас}}, \text{ITS-90}) = 13545.80$  кг/м<sup>3</sup>.

## ФИЗИЧЕСКИ РАЗНОРОДНЫЕ ДАННЫЕ

Другой аспект достоверности связан с анализом согласованности физически разнородных данных, например данных о транспортных свойствах (вязкость, теплопроводность, коэффициент диффузии) и втором вириальном коэффициенте (ВВК) нейтральных газов в разреженном состоянии.

Приблизительно до 70-х годов прошлого столетия для инертных и атмосферных (Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) газов в распространенных справочниках [10–12] в интервале температур 200–1200 К приводились значения вязкости, основанные на опытных данных Траутца и соавторов (30-е годы прошлого столетия, Гейдельберг, Германия) при температурах до 1200 К, в первую очередь, на основе данных Траутца и Цинка [13]. Авторы этих работ при измерениях вязкости использовали метод ламинарного течения газа в капилляре, подчеркнем, при переменном расходе газа. Эти данные с помощью того же метода были подтверждены в 1945 г. в работах Василеско при температурах до 1800 К [14], а позже в работе Бониллы и соавторов для аргона до 1860 К [15]. Одновременно для этих газов в разных странах были проведены измерения сжимаемости ( $pVT$ -данные) в интервале температур 90–700 К и на базе этих данных

восстановлены значения ВВК. Для газов в разреженном состоянии с высокой точностью применима модель парных столкновений, для которой с использованием методов статистической физики разработаны метод и аппарат молекулярно-кинетической теории для расчета свойств с использованием сферически симметричных или усредненных по ориентациям потенциалов межчастичных взаимодействий [16]. Это открывает путь для анализа согласованности данных о ВВК и о транспортных свойствах и для разработки системы справочных данных. Если рассматривать проблему достоверности этих данных шире, надо анализировать согласование теплофизических свойств и независимой информации о потенциалах межчастичных взаимодействий одновременно.

В изданной в 1954 г. монографии по молекулярной теории жидкостей и газов [16] для большой группы газов в результате независимой аппроксимации на базе потенциала Леннарда-Джонса 12-6 известных в то время опытных данных о вязкости и ВВК были приведены оценки параметров потенциала. Например, для аргона из данных о вязкости — значения глубины ямы  $\varepsilon = 124$  К и диаметра столкновений  $\sigma = 3.418$  Å, а с использованием данных о ВВК —  $\varepsilon = 120$  К и  $\sigma = 3.405$  Å соответственно (оценки погрешностей параметров отсутствовали). Эти расхождения могли быть связаны или с недостатками двухпараметрического потенциала, или с погрешностями исходных данных. Во всяком случае, в этой ситуации вопросы согласования свойств и возможности их экстраполяции для удовлетворения запросов практики на высокие температуры до 2000–2500 К с помощью соотношений теории оставались открытыми. Вероятно, одними из первых на противоречие между опытными данными при высоких температурах Траутца и соавторов по вязкости аргона [13] и данными о ВВК, проводя их совместную обработку по соотношениям молекулярно-кинетической теории, обратили внимание Мейсон и Райс в работе 1954 г. [17]. В дальнейшем Кестин и соавторы из университета Брауна (США) в 60-е годы в результате измерений вязкости инертных и атмосферных газов методом колеблющегося диска в области температур 300–700 [18] пришли к выводу, что опытные данные Траутца и соавторов выше 400 К систематически занижены на 2–3%. К такому же выводу привели результаты прецизионных измерений методом диска вязкости газов в университете Росток (Германия) [19]. Наконец, в 1968–1971 гг. Баркер и соавторы (Мельбурн, Австралия) [20] провели обобщение широкого набора опытных данных для твердого, жидкого и газообразного аргона на основе 13-параметрического потенциала, в котором для подавления нереалистично большого вклада на малых расстояниях  $R \rightarrow 0$  члены дисперсионной энергии имели вид  $C_n/(R + \delta)^n$ , где  $\delta > 0$ . Набор опытных данных

включал высокоэнергетические данные о рассеянии атомных пучков, данные о ВВК, данные о свойствах аргона в твердом и жидком состоянии (теплота сублимации, температура Дебая и т.д.),  $pVT$ -данные для плотного газа. В работе 1971 г. авторами в результате совместной обработки данных были найдены следующие параметры потенциала:  $\varepsilon = 142.1$  К и  $\sigma = 3.3605$  Å [20]. Эти параметры и потенциальная функция в целом весьма близки к потенциалам Ar–Ar, которые были предложены позже в 90-е годы в работах Азиза и коллег на основе анализа и согласования совокупности физически разнородных опытных данных о колебательно-вращательном спектре димера, данных о рассеянии атомных пучков при высоких и тепловых энергиях, данных о ВВК, вязкости и теплопроводности пара при низких и высоких температурах [21]. Во всех случаях авторы отмечали, что опытные высокотемпературные данные о вязкости аргона [13, 14] (а в других работах для  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ) систематически занижены, в районе 1200 К отклонения достигают 5–6%.

В 1971 г. сотрудниками НБС и лаборатории Лос-Аламос США были рассмотрены возможные причины систематических погрешностей в работе [13], однако причины этих ошибок не были обнаружены [22]. По мнению автора статьи, возможный источник погрешности может быть связан с тем, что в работах [13–15] измерения вязкости проводились при переменном расходе газа, однако это предположение до сих пор остается гипотезой.

На рубеже 70-х годов были выполнены новые измерения вязкости инертных и атмосферных газов, в частности аргона и азота, при давлениях, близких к атмосферному, и температурах до 1600–2100 К. Гевара и соавторы (1969 г., Лос-Аламос, США, 1100–2100 К,  $H_2$ , He, Ar,  $N_2$ ) использовали вариант двух последовательно включенных капилляров (один при 298 К и другой при высокой температуре) при постоянном расходе газа [23]. Одновременно Смит и соавторы (1970 г., Оксфорд, Англия, 293–1600 К, He, Ne, Ar, Kr,  $N_2$ ) проводили измерения на вискозиметре с капилляром большой длины, но малого сечения, и опять же с переменным расходом газа [24]. Несмотря на то что в работах [23, 24] еще раз отмечались систематические расхождения с высокотемпературными данными о вязкости газов [13–15], в распространенном справочнике 1975 г. по вязкости жидкостей и газов (Тулукиан и соавторы) [25] эти новые результаты [23, 24], например для газообразного аргона, не учитывались и рекомендуемые значения вязкости в интервале температур 1000–2000 К были явно занижены. В этой ситуации принципиальное значение имели новые измерения вязкости, выполненные в ИВТАН (Москва) в 1976–1978 гг. с помощью другого метода [26]. Люстерник и Лавушев для определения вязкости аргона, кислорода, азота и воздуха в ши-

роком интервале температур измеряли перепад давлений при изотермическом дросселировании газа через пористую пробку из кварца или алунда (закон Дарси) при постоянном расходе газа. Расхождения опытных данных в трех работах [23, 24, 26] во всем интервале температур не превышали 1.5–2%. В совокупности новые результаты измерения вязкости газов [18, 19, 23, 24, 26] не только еще раз подтвердили наличие систематической ошибки в опытных данных [13–15], но в дальнейшем послужили базой для построения системы справочных данных о свойствах атмосферных газов в широком интервале температур до 2000–2500 К (например, [27]).

В последнее время в выступлениях разных авторов можно встретить предложения, к которым присоединяется автор статьи, принять одну из последних версий потенциала аргона, полученного при совместной обработке широкой совокупности опытных данных, например потенциал Азиза [21], в качестве эталона и в дальнейшем использовать этот потенциал для расчета согласованной системы данных о ВВК, вязкости, теплопроводности, коэффициентов само- и термодиффузии газа в широкой области температур от 90 до 5000 К. Эти предложения отчасти уже реализованы на практике, например в работах [28, 29] для вязкости и теплопроводности аргона (и для других инертных газов на базе других потенциалов). Более того, сотрудниками NIST США с учетом новых вычислительных возможностей недавно были проведены квантово-химические расчеты потенциала взаимодействия атомов гелия  $^4\text{He}$  в основном электронном состоянии и на базе этого потенциала в интервале температур 4–10000 К рассчитаны значения ВВК, вязкости  $\eta$  и теплопроводности  $\lambda$  (для последних двух с погрешностью, по мнению авторов,  $<0.1\%$  [30]). Эти данные, например, при 2000 К можно сравнить с результатами расчетов потенциалов и транспортных свойств для гелия, выполненных по несколько уточненной схеме [31] (см. табл. 1).

Надо отметить, что высокотемпературные опытные данные Гувары и сотрудников по вязкости гелия [23] менее 1700 К лежат до 0.5% выше рекомендуемого стандарта [30], но затем резко отклоняются вниз до 3.5% при 2100 К. Аналогичная ситуация имеет место для опытных данных Дейва и Смита (платиновый или кварцевый капилляры) в интервале 700–1600 К. Как и для гелия, для атомарного аргона в 2010 г. были проведены новые квантово-химические расчеты межатомного потенциала и в дальнейшем значений ВВК, вязкости и теплопроводности [32]. В табл. 2 дано сравнение справочных данных о транспортных свойствах газообразного аргона при 2000 К, рассчитанных ранее на основе потенциалов Азиза [21, 28, 29], и данных работы [32].

**Таблица 1.** Сравнение данных о вязкости и теплопроводности  $^4\text{He}$  при 2000 К

	$\eta$ , мкПа с	$\lambda$ , мВт/(м К)
mBtNIST, 2007, [30]	77.259	603.20
Rostock, 2007, [31]	77.253	603.15

**Таблица 2.** Сравнение данных о вязкости и теплопроводности газообразного Ar при 2000 К

	$\eta$ , мкПа с	$\lambda$ , мВт/(м К)
Rostock, 1990, [28] ГСССД, 1992, [29]	$88.54 \pm 0.9$	$69.36 \pm 0.7$
Rostock, 2010, [32]	88.609	69.416

Можно отметить высокую согласованность рассматриваемых данных, полученных для аргона в результате совместной обработки совокупности микро- и макроскопических свойств в 1990 г. [28], с одной стороны, и результатов *ab initio* расчетов потенциала и затем свойств [32], выполненных через 20 лет, с другой. В то же время, несмотря на высокую эффективность современных *ab initio* методов расчета потенциалов взаимодействия атомов с *s*-электронными оболочками, вопросы погрешности потенциалов и свойств, рассчитываемых на их основе, остаются во многом открытыми и традиционно проверяются сравнением с прямыми опытными данными по свойствам веществ. В этом отношении с позиций анализа достоверности принципиальный интерес представляют результаты новых прецизионных измерений вязкости разреженного аргона в интервале температур 290–680 К [33]. Результаты этих измерений, полученных методом диска на кварцевом вискозиметре, отклоняются от расчетных данных в пределах 0.15–0.2%. Работать с аргоном проще, чем с гелием, особенно при высоких температурах, и именно справочные данные о вязкости и теплопроводности аргона [28, 29, 32] представляется целесообразным использовать в дальнейшем для тарировки установок, предназначенных для измерения этих свойств в широком интервале температур.

Все это создает новую ситуацию в молекулярной физике: развитый аппарат расчетов свойств в рамках парных взаимодействий и информация о высокоточных потенциалах позволяют при построении термодинамического уравнения состояния (УС) и при расчете транспортных свойств плотных газов использовать данные о ВВК и о “нулевых” значениях вязкости и теплопроводности в качестве априорной, базовой информации. В некоторой степени такой подход был реализован при разработке УС паров щелочных металлов [34–36], например для паров цезия при использо-

вании “спектроскопического” потенциала [37]. Рассматривая путь от измерений вязкости газов в работах Траутца и соавторов в 30-е годы до квантово-химических расчетов последних лет для потенциалов атомов гелия и аргона, можно сказать, что “дорожная карта” согласований на пути от макро- к микро- и опять к макросвойствам со всей определенностью увеличивает точность определения и достоверность данных в рассматриваемой области молекулярной физики.

### СОГЛАСОВАННОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Аппарат термодинамических потенциалов, а также система дифференциальных уравнений позволяют обеспечить согласованность различных функций термического и калорического уравнений состояния типа  $(\partial C_V / \partial V)_T = T(\partial^2 p / \partial T^2)_V$  и т.п. (обозначения общепринятые). Внутренняя согласованность термодинамических свойств является необходимым условием их достоверности.

Процедуру оценки достоверности рассмотрим на примере опытных данных о сжимаемости ( $pVT$ -данные) паров щелочных металлов (ЩМ), в первую очередь для паров цезия. Экспериментальные высокотемпературные исследования термодинамических и транспортных свойств Na, K, Rb, Cs, выполненные в разных странах, в том числе в России, во второй половине 20-го века, с полным основанием можно отнести к числу достижений современной теплофизики. В частности, в NRL USA в 60-е годы были проведены  $pVT$  измерения паров Na, K, Cs при температурах до 1700 К и давлениях до 30–35 бар [38]. Измерения проводились в пьезометрах постоянного объема (~57 и 113 см<sup>3</sup>), изготовленных из сплава Nb–1% Zr с плоской мембраной из ниобиевой фольги толщиной 0.12 мм. Описание установки, процедуры измерений и опытные данные содержатся также в монографии [39] (для Cs 12 изохор, 156 опытных точек). Масса вещества, загружаемого в пьезометр, как правило, не превышала 0.5 г. Авторская оценка погрешности  $pVT$ -данных составила 0.2–0.3%. При независимом анализе достоверности этих данных именно процедура заправки и поведение малого количества агрессивного ЩМ в пьезометре при температуре выше 1000 К вызывают сомнения в особенности на фоне предлагаемой оценки погрешности. Отметим, что однотипные измерения  $pVT$ -данных о свойствах паров ЩМ методом пьезометра с использованием тех же материалов были проведены в других лабораториях США, а позднее до более высоких температур в Московском авиационном институте [40], но оценки погрешностей этих результатов были в 2–3 раза выше. Специфика паров ЩМ связана с тем, что в рассматриваемой области параметров в них происходит заметная димеризация атомов. В этом

случае термическое уравнение состояния (УС) можно в первом приближении рассматривать как УС диссоциирующего газа с константой равновесия  $K_p(T)$  реакции димеров и мономеров с поправками за счет образования более сложных групп атомов. Практически до 80-х годов для димеров ЩМ были известны только первые 20–30 колебательных уровней [41]. При этом оценка погрешности теплоты диссоциации составляла ~10%. В начале 70-х годов в МИФИ были выполнены измерения скорости звука в насыщенных  $a''(T)$  и перегретых  $a(T, p)$  парах цезия при температурах до 1280 К и давлениях до 10 бар с погрешностью 2–2.5% [42]. На  $p, T$ -диаграмме данные по скорости звука расположены на нижней границе массива  $pVT$ -данных [38]. Данные МИФИ существенно расширяли область анализа согласованности термодинамических свойств паров цезия [43], но проблема достоверности  $pVT$ -данных [38] при более высоких температурах и давлениях оставалась открытой. В связи с отсутствием других опытных данных о термодинамических свойствах пара для построения УС и анализа достоверности  $pVT$ -данных [38] оставалась единственная возможность включить в процедуру согласования свойств опытные данные давления насыщения. Для цезия в 1966–1972 гг. были выполнены измерения  $p_{\text{нас}}(T)$  в интервале температур 930–1870 К и давлений 0.09–8 МПа с погрешностью 0.5–1.5%. В этих работах были использованы разные методы: Стоун, Эвинг и соавторы (930–1758 К) – равновесие жидкость–пар на изохорах в двухфазной области; Шпильрайн, Никаноров (675–1500 К) и Чернеева, Проскурин (1028–1872 К) – метод точек кипения. Попытки совместного анализа рассматриваемых данных  $pVT$  и  $p_{\text{нас}}(T)$  проводились и ранее авторами в работах по УС паров цезия (а также для Na, K, см., например, [39, 40, 43]), однако отсутствие надежных данных о теплоте диссоциации затрудняло анализ достоверности результатов. Только после 1984 г. с использованием методов лазерной спектроскопии были детально исследованы спектры всех димеров ЩМ в основном электронном состоянии. Для молекулы Cs<sub>2</sub> были зарегистрированы 137 колебательных уровней вплоть до диссоционного предела [37]. Новое уточненное в этой работе значение энергии диссоциации  $D_e = 3649.5 \pm 0.8 \text{ см}^{-1}$  значительно отличалось от принятого ранее  $D_e = 3541 \pm 20 \text{ см}^{-1}$  [41]. Новые спектроскопические данные были использованы в рамках обратной задачи уравнения Шредингера для восстановления точек возврата потенциала  $^1\Sigma_g$  в области отрицательных энергий и в дальнейшем для построения синглетного потенциала взаимодействия атомов. В результате была создана представительная база опытных данных для совместного анализа термодинамических и спектроскопических данных для паров це-

зия, в частности для анализа достоверности опытных  $pVT$ -данных [38]. Результаты проведенных расчетов представлены в работах ОИВТ РАН 2001–2011 гг. [35, 44, 45].

Для расчета свойств пара были использованы полученные Семеновым А.М. разложения по степеням активности  $\xi$  для комплекса  $p/(RT)$  и плотности  $\rho$

$$p/(R_1 T) = \xi + b_2 \xi^2 + b_3 \xi^3 + \dots, \quad (1)$$

$$\rho = \xi + 2b_2 \xi^2 + 3b_3 \xi^3 + \dots,$$

где  $R_1$  – удельная газовая постоянная,  $b_i(T)$  – температурные функции групповых интегралов, коэффициент  $-b_2(T) = B(T)$  – второй вириальный коэффициент (ВВК) разложения по степеням плотности. Такая форма УС широко используется в работах Семенова А.М. и соавторов для описания свойств паров ЦМ, в частности для паров натрия [34]. ВВК атомов цезия представляет собой со своими весами сумму членов за счет синглетного  $^1\Sigma_g$  и триплетного  $^3\Sigma_u$  потенциалов

$$B(T) = 0.25B(^1\Sigma_g) + 0.75B(^3\Sigma_u). \quad (2)$$

Триплетный потенциал с неглубокой ямой (равновесное расстояние  $R_e = 6.24 \pm 0.05 \text{ \AA}$  и теплота диссоциации  $D_e = 270 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ ) известен с существенно меньшей точностью, чем синглетный потенциал. Однако в рассматриваемой области температур именно синглетный потенциал дает основной вклад во ВВК, что обеспечивает его высокую точность. Для Cs значения ВВК (2) были рассчитаны в интервале 400–2400 К и включены в процедуру совместной обработки данных со своими весами. Оценки погрешностей ВВК (1–3%) отражают невысокую точность триплетного потенциала и некоторый неучтенный вклад за счет термического возбуждения атомов цезия выше 1000 К (теплоемкость атомарного пара при 1000 К – 20.786 Дж/(моль К), при 2000 К – 21.343 Дж/(моль К) [41]). Высокая точность определения второго группового интеграла  $b_2(T)$  создает новую ситуацию при построении УС пара: ведущий член в УС пара  $b_2 \xi^2$  рассматривается как точное значение, как это сделано в [46], или как величина с малой погрешностью, а члены разложения в (1) за счет тройных и более сложных взаимодействий определяются как поправки при аппроксимации полного набора исходных опытных и расчетных данных.

В настоящее время опытные данные по давлению насыщенной жидкости широко используются при построении УС. Причем для неметаллических жидкостей при построении единых УС для жидкости и пара  $p_{\text{нас}}(T)$ -данные обычно вводятся в процедуру совместной обработки с помощью правила Максвелла и двух дополнительных условий для давления сосуществующих фаз, как, например, при построении УС азота в [47]. Для металлических жидкостей возможность построения

единого УС жидкости и в рассматриваемой области состояния диэлектрического пара кажется по крайней мере проблематичной. В этой ситуации для металлов разработана процедура расчета давлений насыщения на основе равенства энергий Гиббса сосуществующих фаз жидкости и пара

$$g'(T) = g''(T).$$

Что касается потенциала Гиббса насыщенного пара с УС (1), его выражение имеет вид

$$g''(T) = \Delta h_0^0 + [g^0 - h^0(0)] + R_1 T \ln(\xi'' R_1 T / p_0),$$

где  $\Delta h_0^0$  – теплота сублимации при 0 К (один из параметров аппроксимации),  $[g^0 - h^0(0)]$  – потенциал Гиббса для одноатомного пара в стандартном идеально-газовом состоянии при давлении  $p_0$ ,  $\xi''(T)$  – активность пара на линии насыщения.

Для ЦМ имеется информация о калорических свойствах твердой и жидкой фаз, в частности для жидкости – опытные данные об энтальпии и теплоемкости до 1200–1300 К. Последние для дальнейшего анализа удобно представить массивом значений теплоемкости  $C_{\text{нас}}(T)$  вдоль линии насыщения со своими оценками погрешностей, что позволяет адекватно отразить неопределенность свойств конденсированной фазы в дальнейшей процедуре согласования разнородных данных. Для потенциала Гиббса конденсированной фазы (отсчет функций от 0 К)

$$g'(T) = h' - Ts',$$

где энтропия жидкой фазы  $s'(T) = s'(T_{\text{пл}}) + \int_{T_{\text{пл}}}^T C_{\text{нас}}(T)/T dT$ ,  $T_{\text{пл}}$  – температура плавления. Энтальпия на линии насыщения составляет  $h'(T) = h'(T_{\text{пл}}) + \int_{T_{\text{пл}}}^T C_{\text{нас}}(T) dT + \int v'(T) dp$ , где предел интегрирования  $p = p_{\text{нас}}$ . Здесь  $C_{\text{нас}}(T)$  – теплоемкость жидкости вдоль линии насыщения,  $v'(T)$  – объем насыщенной жидкости. Температурные функции  $C_{\text{нас}}(T)$ ,  $v'(T)$ , а также  $b_i(T)$  представлены простыми зависимостями типа  $C_{\text{нас}}(T) = \Sigma a_i T^i$ , параметры которых находятся при аппроксимации массивов опытных данных. Необходимые пояснения по поводу формы записи выражений для калорических функций насыщенной жидкости можно найти в публикациях [35, 36, 44, 45]. При совместной обработке в рамках метода наименьших квадратов (МНК) совокупности исходных данных ( $b_2(T)$ ,  $p_{\text{нас}}(T) + pVT + a(T, p) + c_{\text{нас}}(T) +$  априорные оценки значений  $\Delta h_0^0$ ,  $s'(T_{\text{пл}})$  – со своими оценками погрешностей) варьировались структура и число членов выражений для групповых интегралов и теплоемкости  $C_{\text{нас}}(T)$ . Был определен вектор параметров, значимых на данном массиве данных: 6 параметров для  $b_2(T)$ , 3 – для  $b_3(T)$ , 1 – для  $b_5(T)$ , 3 – для  $C_{\text{нас}}(T)$ , теплота сублимации  $\Delta h_0^0$  и энтропия  $s'(T_{\text{пл}})$ . В УС (1) на данном массиве

опытных данных групповой интеграл  $b_4(T)$  оказался незначимым. В результате была создана система внутренне согласованных термодинамических свойств насыщенного и перегретого пара цезия в интервале температур от 300 до 1700 К при давлении до 5.25 бар с широким набором свойств. Таблицы справочных данных опубликованы в [35, 44, 45].

Что касается проблемы достоверности опытных  $pVT$ -данных [38] ( $n = 156$  точек, принятая погрешность – 0.4%), то анализ вариантов независимой и совместной аппроксимации массива этих данных показал следующее. Во-первых, в обоих случаях отклонения опытных  $pVT$ -данных от расчетной зависимости носят в первом приближении случайный характер и в основном не превышают 0.2–0.25%, что согласуется с авторской оценкой погрешностей [38]. Во-вторых, вклад этих данных в МНК-функционалы при независимой аппроксимации составляет  $S_1 = 24.6$ , а при совместной обработке данных  $S_2 = 25.0$ . Это позволяет построить отношение  $F = (S_2 - S_1)/(S_1/n) = 2.4$ , величина которого существенно меньше критического значения критерия Фишера  $F(1, 150, 1-0.05) = 3.9$  для отношения дисперсий. Имея в виду отмеченный выше характер отклонений опытных  $pVT$ -данных и результаты сравнения с критерием Фишера, разницу функционалов  $S_2$  и  $S_1$  можно считать незначимой в пределах допущений выполненной статистической обработки с вероятностью порядка 95%. Именно эти два результата совместного анализа разнородных термодинамических данных, кроме факта их внутренней согласованности, являются основными аргументами при обосновании достоверности опытных  $pVT$ -данных для паров цезия [38] в исследованном интервале параметров. С большим основанием этот вывод можно отнести к другим данным по сжимаемости паров натрия и калия, полученным в той же лаборатории.

Выполненные расчеты позволяют анализировать достоверность и других данных, которые прямо не участвовали в описанной выше процедуре согласования свойств. Например, Шпильрайн и Белова (Институт высоких температур при МЭИ) в 1967 г. опубликовали результаты измерений давлений насыщения цезия в интервале температур 823–1198 К [48]. Авторы использовали редкий метод регистрации “точек вскипания”, когда при сбросе давления в жидком металле резко меняются объем системы при достижении давления насыщения. Оказалось, что отклонения опытных данных этой работы от расчетных значений [44, 45] не превышают 0.2% при авторской оценке погрешностей 0.5%. Это говорит о работоспособности метода и тщательном проведении экспериментов.

Проблема достоверности многогранна. Рассмотренные выше примеры касаются в основном процедур согласования однородных или разнородных опытных данных. На следующем уровне знаний возникает более сложная задача оценок неопределенности результатов предыдущего этапа. На всех этапах в основе всех выводов лежат вероятностные представления. Специфика теплофизических справочных данных о свойствах веществ связана с тем, что эти данные представляют собой, как правило, не отдельные значения, а функциональные параметрические зависимости типа  $\eta(T, \mathbf{a})$  для вязкости разреженных газов или  $p(V, T, \mathbf{a})$  для сжимаемости жидкостей и газов, где  $\mathbf{a}$  – вектор параметров. Примеры построения оценок погрешностей термодинамических функций, представленных УС типа  $p(V, T, \mathbf{a})$ , можно найти, например, в работе по термодинамическим функциям азота [47] (структурная аппроксимация на заданном массиве данных, метод эквивалентных уравнений) или в статье по УС паров ртути (учет не только случайных, но и систематических погрешностей отдельных серий опытных данных в рамках МНК-аппроксимации) [49]. Обоснованность, достоверность этих методов оценок погрешностей функциональных зависимостей требуют дальнейшего анализа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существует обширная литература посвященная вопросам измерений, методам обеспечения и контроля необходимой точности результатов. В свое время была разработана методика оценки достоверности справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов в виде руководящего документа РД 50-449-84 Государственной службы стандартных справочных данных [50]. Вариант этой методики, учитывающий современные тенденции в метрологии, опубликован в 2009 г. [51]. В последние годы издательством Шпрингер издана целая серия справочников, посвященная свойствам веществ и методам их измерений, включая справочник по метрологии [52]. Эта литература отражает многолетний опыт измерений, накопленный специалистами в разных странах, деятельность Международного бюро мер и весов, а также структуру и примеры международного сотрудничества. Однако реальная практика исследований, в частности опыт определения свойств веществ и оценки достоверности результатов, богаче любых методических положений и рекомендаций. При анализе качества измерений приходится учитывать такие обстоятельства как творческий потенциал исследователей, традиции научной школы, подготовленность среды для критического восприятия результатов и т.д. Признавая важную роль рекомендаций и положений общего характера, надо отметить, что, по мнению

автора, именно конкретные примеры, отражающие возникающие противоречия в трактовке результатов и пути их преодоления, роль методов совместного анализа разнородных опытных данных при оценке достоверности, являются лучшей школой на трудном пути научных исследований. Естественно, каждый специалист имеет свой опыт организации работы, анализа и обеспечения качества проводимых измерений. Во всех случаях анализ согласованности данных, понимаемый в широком смысле, остается основным методом оценки их достоверности.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ (№ 11-08-00821-а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://ru.wikipedia.org>.
2. Элез И. Достоверность // Философская энциклопедия. Т. 2. М.: Сов. энц., 1962. С. 85.
3. Дюмонд Дж. Точные измерения универсальных физических постоянных // Наука и человечество. М.: Знание, 1964. С. 241.
4. Cook A.H., Stone N.W. Precise Measurements of the Density of Mercury at 20°C. I. Absolute Displacement Method // Phil. Trans. Royal Soc. London. 1957. V. A250. P. 279.
5. Cook A.H. Precise Measurements of the Density of Mercury at 20°C. II. Content Method // Phil. Trans. Royal Soc. London. 1961. V. A254. P. 125.
6. Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин Л.Р., Яковлев А.Т. Теплофизические свойства ртути. М.: Изд-во стандартов, 1971. 312 с.
7. CRC Handbook Chemistry and Physics / Ed. Lide D.R. 90 ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. Sect. 1–18.
8. CRC Handbook Chemistry and Physics / Ed. Lide D.R. 90 ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. Sect. 1–10.
9. Bettin H., Fahlauer H. Density of Mercury – Measurements and Reference Values // Metrologia. 2004. V. 41. P. S16.
10. Hilsenrath J., Becket C.W., Benedict W.W.S. et al. Tables of Thermodynamic and Transport Properties of Air, Ar, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and Steam. Oxford: Pergamon Press, 1960.
11. Andrussow L. Landolt-Bernstein, 6 Aufl. Bd II, Tl. 5a. Viskosität von Gasen. Berlin: Springer Verlag, 1969. S. 3.
12. Голубев И.Ф., Гнездилов Н.Е. Вязкость газовых смесей. М.: Изд-во комитета стандартов, 1971. 328 с.
13. Trautz M., Zink R. Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen. XII. Gasreibung bei hohen Temperaturen // Ann. Physik. 1930. Bd 7. № 5. S. 427.
14. Vasilesco V. Recherches experimentales sur la viscosité des gaz aux températures élevées // Annales de Physique (Paris). 1945. T. 20. P. 137.
15. Bonilla C.F., Wang S.J., Weiner H. The Viscosity of Steam, Heavy Water Vapor, and Argon at Atmospheric Pressure up to High Temperatures // Trans. ASME. 1956. V. 70. P. 1285.
16. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.
17. Mason E.A., Rice W.E. The Intermolecular Potentials for some Simple Nonpolar Molecules // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 522.
18. Kestin J., Ro S.T., Wakeham W.A. Viscosity of the Binary Gaseous Mixture Helium-Nitrogen // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. P. 4036.
19. Vogel E. Konstruktion eines Quarzglas-schwingviskosimeters und Messungen an Stickstoff und Argon // Wiss. Z., Univ. Rostock, Math.-Natur. Reihe, 1972. Bd 21(2). S. 169.
20. Barker J.A., Fisher R.A., Watts R.O. Liquid Argon: Monte Carlo and Molecular Dynamics Calculations // Molec. Phys. 1971. V. 21. P. 657.
21. Aziz R.A. A Highly Accurate Interatomic Potential for Argon // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 4518.
22. Guevara F.A., MacIntyre B.B., Ottesen D., Hanley H.J.M. A Critique of the High-Temperature Viscosity Measurements of Trautz and Zink. Boulder, Colorado, NBS, 1971 (LA-4643-MS).
23. Guevara F.A., McIntyre B.B., Ottesen D. High-Temperature Viscosity Ratios for H<sub>2</sub>, He, Ar, and N<sub>2</sub> // Phys. Fluids. 1969. V. 12. P. 2493.
24. Dawe R.A., Smith E.B.J. Viscosity of the Gases at High Temperatures // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 693.
25. Touloukian Y.S., Saxena S.C., Hestermans P. Thermophysical Properties of Matter. V. 11. Viscosity. N.Y.: IFI Plenum Press, 1975.
26. Люстерник В.Е., Лавуцев А.В. Исследование вязкости аргона до 2000 К методом протока через пористую среду // ТВТ. 1976. Т. 14. № 5. С. 970.
27. ГСССД 49-83. Азот. Второй вириальный коэффициент, коэффициенты динамической вязкости, теплопроводности, самодиффузии и число Прандтля разреженного газа в диапазоне температур 65–2500 К / Вигасин А.А., Зимина Н.Х., Люстерник В.Е. и др. М.: Изд-во стандартов, 1984. 34 с.
28. Bich E., Millat J., Vogel E. The Viscosity and Thermal Conductivity of Pure Monatomic Gases from their Normal Boiling Point up to 5000 K in the Limit of Zero Density at 0.101325 MPa // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1990. V. 19. P. 1289.
29. ГСССД 138-89. Гелий, неон, аргон, криптон, ксенон. Динамическая вязкость и теплопроводность при атмосферном давлении (0.101325 МПа) в диапазоне температур от нормальных точек кипения до 5000 К / Фогель Е., Миллат И., Бих Е., Рабинович В.А. и др. М.: Изд-во стандартов, 1992. 31 с.
30. Hurly J.J., Mehl J.B. <sup>4</sup>He Thermophysical Properties: New ab initio Calculations // J. Res. NIST. 2007. V. 113. P. 75.
31. Bich E., Hellmann R., Vogel E. Ab initio Potential Energy Curve for the Helium Atom Pair and Thermophysical Properties of the Dilute Helium Gas. II. Thermophysical Standard Values for Low Density Helium // Molec. Phys. 2007. V. 105. P. 3035.
32. Vogel E., Hellmann R., Bich E. Ab initio Potential Energy Curve for the Argon Atom Pair and Thermophysical Properties of the Dilute Argon Gas. II. Thermo-



- physical Standard Values for Low Density Argon // *Molec. Phys.* 2010. V. 108. P. 3335.
33. *Vogel E.* Reference Viscosity of Argon at Low Density in the Temperature Range from 290 K to 680 K // *Int. J. Thermophys.* 2010. V. 31. P. 447.
  34. *Кузнецова О.Д., Семенов А.М.* Уравнение состояния пара натрия // *ТВТ.* 1999. Т. 37. № 6. С. 871.
  35. *Мозговой А.Г., Попов В.Н., Фокин Л.Р.* Новое уравнение состояния и таблицы термодинамических свойств паров цезия при температурах <1700 К и давлениях <5.25 МПа // *Бутлеровские сообщения.* 2002. № 10. С. 35.
  36. *Мозговой А.Г., Попов В.Н., Фокин Л.Р.* Новое уравнение паров рубидия при температурах до 1600 К и давлениях до 4 МПа // *ТВТ.* 2006. Т. 44. № 1. С. 68.
  37. *Wickenmeir H., Diemer U., Wahl V. et al.* Accurate Ground State Potential for Cs<sub>2</sub> up to Dissociation Limit // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82. P. 5354.
  38. *Stone J.P., Ewing C.P., Spann E.W. et al.* High Temperature PVT Properties of Sodium, Potassium and Cesium // *J. Chem. Eng. Data.* 1966. V. 11. P. 309.
  39. *Шпильрайн Э.Э., Якимович К.А., Тоцкий Е.Е и др.* Теплофизические свойства щелочных металлов. М.: Изд-во стандартов, 1970. 488 с.
  40. *Варгафтик Н.Б., Воляк Л.Д., Степанов В.Г. и др.* Термодинамические свойства пара цезия при высоких температурах // *ТВТ.* 1985. Т. 21. № 4. С. 692.
  41. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. IV. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 623 с.
  42. *Васильев И.Н., Трелин Ю.С., Романов А.А.* Экспериментальные данные по скорости звука в насыщенных и перегретых парах цезия до 1280°C // *ТВТ.* 1971. Т. 9. № 1. С. 59.
  43. *Трелин Ю.С., Теряев В.В., Фокин Л.Р.* Анализ согласованности экспериментальных данных по скорости звука и плотности в парах цезия // *ТВТ.* 1974. Т. 12. № 5. С. 998.
  44. *Мозговой А.Г., Попов В.Н., Фокин Л.Р.* Термодинамические свойства паров цезия при температурах до 1700 К и давлениях до 5.2 МПа. Препринт № 1–463. М.: ИВТАН, 2002. 38 с.
  45. ГСССД 262-2011. Термодинамические свойства насыщенных и перегретых паров цезия в интервале температур 400–1700 К и давлений 0.01...5 МПа / *Мозговой А.Г., Попов В.Н., Фокин Л.Р.* М.: ФГУП “Стандартинформ”, 2011. 49 с.
  46. *Захарова О.Д., Петкогло Н.П., Семенов А.М.* Мало-константное полуэмпирическое уравнение состояния паров цезия // *ТВТ.* 2008. Т. 46. № 1. С. 374.
  47. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов А.Д. и др.* Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 260 с.
  48. *Шпильрайн Э.Э., Белова А.М.* Экспериментальное исследование давления насыщения цезия // *ТВТ.* 1967. Т. 5. № 3. С. 531.
  49. *Фокин Л.Р., Попов В.Н.* Уравнение состояния и термодинамические свойства насыщенных и перегретых паров ртути // *ТВТ.* 2011. Т. 49. № 6. С. 862.
  50. *Фокин Л.Р., Козлов А.Д., Рабинович В.А., Карпова Г.А.* Методика оценки достоверности справочных данных о свойствах веществ и материалов // *Измерительная техника.* 1988. № 11. С. 7.
  51. ГСИ. Оценка достоверности данных о физических константах и свойствах веществ и материалов. Основные положения / *Козлов А.Д., Мамонов Ю.В., Роговин М.Д.* М.: ФГУП “Стандартинформ”, 2009. 9 с.
  52. *Springer Handbook of Metrology and Testing / Eds. Czichos H., Saito T., Smith L.E.* 2nd ed. Berlin: Springer, 2011. 1500 p.