

4. Соловьев А. Н., Каплун А. Б., Генрих В. Н. Вибрационный метод измерения вязкости жидких металлов при высоких температурах. В сб. «Исследования при высоких температурах», Новосибирск, «Наука», 1966.
5. Генрих В. Н., Каплун Л. Б., Соловьев А. Н. Исследование вязкости жидкостей вибрационным методом. В сб. «Исследование теплофизических свойств веществ», Новосибирск, «Наука», 1967.
6. Генрих В. Н., Каплун А. Б. Исследование вязкости рублидия вблизи температуры затвердевания. ПМТФ, 1970, № 6.
7. Liquid-Metals Handbook, Washington, 1954.
8. Басин А. С., Волчкова С. П., Соловьев А. Н. Исследование плотности легкоплавких металлов при переходе через точку плавления. ПМТФ, 1969, № 6, стр. 128—133.
9. Ситтиг М., Натрий. М., Атомиздат, 1961.
10. Новиков И. И., Соловьев А. Н., Хабахпашева Е. М., Груздев В. А., Приданцев А. И., Васенина М. Я. Теплофизические и физические свойства расплавленных щелочных металлов. Атомная энергия, 1956, т. 1, вып. 4, стр. 92—103.
11. Алабышев А. Ф., Грачев К. Я., Зарецкий С. А., Лантратов М. Ф. Натрий и калий. Л., Госхимиздат, 1959.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СКОРОСТИ ЗВУКА В ПАРАХ ФРЕОНА-113 И ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА

Г. А. Мухачев, О. Ф. Сусекон

(Казань)

Скорость звука как теплофизическая характеристика веществ широко используется непосредственно в расчетах термодинамических процессов. При наличии экспериментальных данных по скорости звука могут быть получены такие важные теплофизические характеристики веществ, как теплоемкости при постоянном объеме и давлении, показатель адиабаты и др. Скорость звука может быть использована для расчета или уточнения индивидуальных констант уравнения состояния.

Ниже приводятся результаты экспериментального исследования скорости звука в области параметров (температуры и давления) от атмосферных до критических в фреоне-113 ($C_2Cl_3F_3$) и диэтиловом эфире ($C_4H_{10}O$).

Исследования проведены с помощью акустического интерферометра на частоте 500 кГц, выполненного с некоторыми усовершенствованиями по сравнению с известными интерферометрами [1-3] и т. д., с учетом специфики исследования, а именно в связи с тем, что исследования проводились при температуре кипения, превышающей температуру окружающей среды; баллон для приготовления пара, все перепускные краны и датчик давления были смонтированы на одном блоке.

С целью сохранения высокой чувствительности интерферометра во всем диапазоне температур и давлений крепление кварца осуществлялось по нейтральной плоскости в держателе цангового типа.

Блок интерферометра помещался в жидкостный термостат ТС-24. Термостатирование осуществлялось с точностью $\pm 0.05^\circ$. Фактическое колебание температуры измеряемой среды было значительно меньше из-за применения массивного блока. Замер температуры производился с помощью образцового платинового термометра, изготовленного в ВНИИФТРИ ($R_0 = 10 \text{ ом}$), и потенциометры Р-307 с точностью $\pm 0.02^\circ \text{ С}$. Замер давления производился грузопоршневым манометром ПМ-60 класса 0.05 для давлений выше 5 бар, в диапазоне от 2 до 5 бар с помощью манометра ПМ-5 класса 0.05 и ниже 2 бар — U-образным ртутным пьезометром. Чувствительность датчика давления сильфонного типа 1 мм рт. ст.

Суммарная расчетная погрешность в замерах скорости звука в области перегрева 0.1%, на линии насыщения 0.2%. Разброс экспериментальных данных в пределах расчетной погрешности.

Исследовались следующие вещества:

фреон = 113

температура кипения при $p=760 \text{ мм. рт. ст. } 47.4^\circ \text{ С}$;

конечная температура перегонки при $p=760 \text{ мм. рт. ст. } 48^\circ \text{ С}$;

Таблица 1

Скорость звука в зависимости от давления в парах фреона-113

<i>p</i> , бар	<i>c</i> , м/сек	<i>p</i> , бар	<i>c</i> , м/сек	<i>p</i> , бар	<i>c</i> , м/сек
<i>T</i> = 320.56° K		2.08	128.6	<i>T</i> = 422.96° K	
0.25	122.6	2.465	127.4	0.504	140.1
0.312	122.2	2.905	126.23	1.1	138.7
0.402	121.8	3.305	124.8	2.027	136.8
0.453	121.61	3.745	123.34	3.107	134.56
0.564	120.88	4.205	121.74	3.9	132.5
0.723	120.16	4.565	120.98	4.97	130.38
0.807	119.77	5.0	119.5	6.067	127.77
0.816	119.77	5.325	118.03	7.027	125.35
0.847	119.3	<i>T</i> = 403.56° K		8.01	122.58
1.00	119.3	<i>f</i> = 500 кгц		8.99	119.9
<i>T</i> = 342.56° K		0.237	137.4	10.267	115.85
0.063	127.6	0.525	136.58	11.067	113.05
0.095	127.5	0.836	136.11	11.457	118.83
0.163	126.93	1.155	135.33	11.98	110.22
0.205	126.5	1.513	134.38	12.13	110.12
0.208	126.87	1.936	133.41	12.207	109.81
0.292	126.6	2.577	131.65	<i>T</i> = 443.26° K	
0.397	126.0	3.08	130.45	1.17	142.9
0.385	126.1	3.54	129.23	2.16	140.7
0.518	125.89	4.08	127.86	3.49	138.1
0.707	124.4	4.54	126.65	4.92	135.56
1.14	123.4	5.25	124.5	6.57	132.2
1.596	121.75	5.83	123.1	8.14	128.5
1.841	121.5	6.216	122.34	8.42	125.6
1.935	121.23	6.7	120.75	10.95	121.8
<i>T</i> = 362.46° K		7.1	119.49	12.37	117.96
0.094	130.9	7.436	118.4	13.93	113.4
0.165	130.56	7.72	117.6	15.25	109.1
0.227	130.34	<i>T</i> = 403.56° K		16.13	105.7
0.308	130.17	<i>f</i> = 900 кгц		16.67	103.8
0.360	129.8	0.0435	143.97	17.13	102.9
0.418	129.9	0.056	140.56	<i>T</i> = 463.6° K	
0.584	129.3	0.058	140.26	1.075	146.99
0.775	128.85	0.069	138.95	2.136	145.0
1.054	127.9	0.0725	139.6	3.536	142.8
1.316	127.13	0.087	138.4	5.066	140.1
1.343	126.83	0.193	138.3	7.046	136.1
1.705	125.69	0.215	137.9	8.84	132.8
1.966	124.9	0.415	137.3	11.23	128.35
2.4	123.4	1.046	135.75	13.45	123.35
2.74	122.2	1.63	134.25	15.27	118.86
3.00	120.8	2.31	132.56	16.61	115.8
3.4	120.2	3.33	129.67	19.23	108.27
<i>T</i> = 382.16° K		4.51	126.8	20.77	103.1
0.245	133.8	5.58	123.8	22.03	97.55
0.513	133.0	6.55	120.7	23.07	94.1
0.756	132.35	7.49	118.4	23.45	91.97
1.145	131.4			23.89	90.3
1.546	130.16				

содержание нелетучего остатка 0.003%;
содержание свободного хлора — нет;
содержание кислот — нет;

диэтиловый эфир

температура кипения при $p=760$ мм. рт. ст. 35°C ;
кислоты, сернистый газ, перекись водорода отсутствуют;
отсутствует остаток альдегидов;
вес нелетучего остатка 0.007%.

Исследуемое вещество перед заполнением дополнительно подвергалось обезвоживанию посредством перепуска через селикагель. Автоклав предварительно вакуумировался с помощью ВН-ИМГ до $p = 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

При исследовании скорости звука по линии насыщения были попутно получены значения p_s и t_s (давление и температура насыщения) в пределах от 20 до 212°C и сопоставлены с данными [4]. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [4], что косвенно является подтверждением высокой чистоты исследуемых веществ и точности замера.

Кроме того, установка апробирована ранее на азоте и гелии, затем достоверность замеров периодически контролировалась по эталонному газу (аргону).

Результаты замеров скорости звука представлены в табл. 1 и 2. Замеры проведены на частоте $f = 500$ кГц.

Таблица 2

Скорость звука в диэтиловом эфире

p , бар	c , м/сек	p , бар	c , м/сек	p , бар	c , м/сек
$T = 320.56^\circ\text{K}$		$T = 382.86^\circ\text{K}$		3.43	215.67
0.25	196	0.257	213.4	5.41	208.4
0.4313	194.5	1.025	210.6	5.9	208.0
0.637	192.5	2.025	206.4	8.03	199.86
1.1015	190.1	3.155	201.8	9.9	195.0
1.462	188.2	4.04	199.0	10.4	195.87
1.71	187.2	4.825	195.5	11.9	189.6
$T = 342.78^\circ\text{K}$		6.125	189.3	13.3	181.99
0.2091	202.6	6.95	185.3	14.9	175.28
0.591	200.2	7.595	182.6	16.42	166.0
1.055	197.9	8.03	179.8	17.48	161.99
1.636	194.8	$T = 403.96^\circ\text{K}$		17.8	160.28
2.225	190.5	0.363	218.4	180.2	156.9
2.585	189.0	1.0821	216.73	$T = 444.36^\circ\text{K}$	
2.985	187.6	1.967	213.62	0.32	229.8
$T = 362.5^\circ\text{K}$		3.48	209.1	1.335	227.46
0.215	208.3	5.017	203.1	2.29	225.3
0.6260	206.1	6.06	200.5	4.85	220.1
1.22	203.5	7.05	196.0	5.5	215.3
1.94	200.1	7.76	192.66	8.25	210.59
2.48	197.6	8.57	190.4	10.7	202.32
2.895	196.0	9.55	185.3	13.53	193.67
3.5	193.17	10.15	184.0	15.1	189.63
4.195	189.7	10.65	181.8	16.57	184.8
4.605	187.7	11.9	173.9	19.2	174.0
5.07	186.2	12.01	172.26	20.1	171.5
		$T = 423.56^\circ\text{K}$		21.25	165.19
		0.385	223.47	22.54	157.1
		1.43	220.24	23.03	153.9
				24.0	145.4
				25.0	136.0

С целью выявления границы равновесной термодинамической скорости звука методом вариации давления проведено дополнительное исследование дисперсии скорости звука в фреоне-113 при $t = 130^\circ\text{C}$ на частоте 900 кГц с использованием двухкварцевой схемы интерферометра (излучатель — приемник). Выходной сигнал приемного кварца записывался потенциометром ЭППВ-60.

Исследования проведены в интервале изменения параметра f/p от 1 до 85 Мгц/бар. Результаты исследования представлены на фиг. 1. Сплошная кривая получена расчетом по уравнению Кнейзера

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)^2 = 1 + R \frac{C_{v_0} + (\omega\tau)^2 C_{v\infty}}{C_{v_0}^2 + (\omega\tau)^2 C_{v\infty}^2} \quad (1)$$

Здесь c_0 — скорость звука при «нулевой» частоте, ω — круговая частота колебаний, τ — время релаксации, C_{v_0} и $C_{v\infty}$ — теплоемкости при постоянном объеме соответственно при малых и больших частотах вынужденных колебаний, R — газовая постоянная.

Полученное время релаксации колебательных степеней свободы

$$\tau^* = 3 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$$

Как видно из фиг. 1, уже при давлении $p = 0.05$ бар величина дисперсии скорости звука находится в пределах точности замера.

Время релаксации диэтилового эфира согласно [5]

$$\tau^* = 6.6 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$$

что соответствует началу заметной дисперсии, начиная с давления $p \leq 0.1$ бар.

Приводим полученное значение показателей адиабаты при низких давлениях k_0 и для сравнения значения k_{0p} , полученные по данным C_p^0 из работы [4].

$t^\circ \text{C}$	47	69	89	109	130	150	170
k_{0p}	1.085	1.072	1.068	1.065	1.061	1.058	1.054
k_0	1.086	1.073	1.068	1.067	1.061	1.058	1.055
k_{0p}	1.0715	1.071	1.069	—	—	—	—
k_0	1.072	1.069	1.067	1.063	1.061	1.059	1.057

Здесь первые две строки — данные для $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, две последних — для $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$. Расхождение не превышает 0.2%, что соответствует разнице в скорости звука 0.1%.

Все это говорит о том, что в интервале давления $p > 0.1$ бар для обоих веществ дисперсия отсутствует и скорость звука является термодинамической.

Полученные экспериментальные результаты были обработаны на ЭЦВМ с использованием уравнения для скорости звука в функции вириальных коэффициентов уравнения состояния и плотности

$$\left(\frac{c}{c_0}\right)_T^2 = 1 + 2\rho \left[B + T(k_0 - 1) \frac{dB}{dT} + \frac{T^2(k_0 - 1)^2}{2k_0} \frac{d^2B}{dT^2} \right] + \rho^2 \left[\frac{(2k_0 + 1)}{k_0} C + \frac{T(k_0^2 - 1)}{k_0} \frac{dC}{dT} + \frac{T^2(k_0 - 1)^2}{2k_0} \frac{d^2C}{dT^2} \right] \quad (2)$$

Здесь c_{0T} и c_T — соответственно скорости звука при нулевом и текущем значениях давления при постоянной температуре, ρ — плотность, T — температура, k_0 — показатель адиабаты при низких давлениях, B и C — второй и третий вириальные коэффициенты.

Вириальные коэффициенты рассчитывались по потенциалу взаимодействия Леннарда—Джонса [6]. При выборе потенциала исходили из того, что молекулы многоатомных газов ($\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ и $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) по форме близки к сферическим. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений скорости звука позволяет считать возможным такое допущение.

Для коэффициентов полиномов

$$B = A_{11} + \frac{A_{21}}{T} + \frac{A_{31}}{T^2} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кг}}\right), \quad C = A_{12} + \frac{A_{22}}{T} + \frac{A_{32}}{T^2} \left(\frac{\text{м}^3}{\text{кг}}\right)^2$$

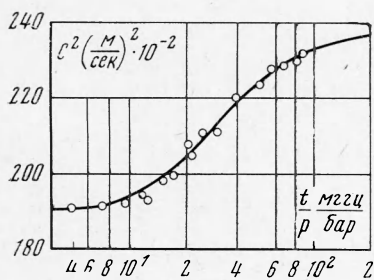
приводим численные значения

$A_{11} \cdot 10^6$	$A_{21} \cdot 10^4$	$A_{31} \cdot 10^2$	$A_{12} \cdot 10^8$	$A_{22} \cdot 10^6$	$A_{32} \cdot 10^4$
-0.133868	1.40925	-4.1762	-0.4454	4.07464	-9.56721
3361.08	-29335.4	10260.8	-1702.68	22813.1	-79773.3

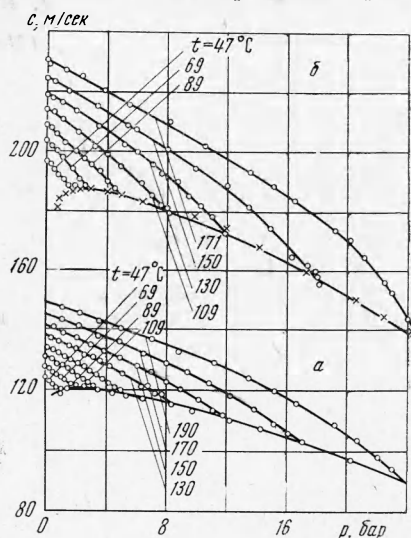
В первой строке даны значения для $C_4H_{10}O$, во второй—для $C_2Cl_2F_2$. Сопоставление расчетных и экспериментальных значений скорости звука в зависимости от давления и температуры проведено по восьми изотермам для фреона-113 (фиг. 2, а) и семи изотермам в диэтиловом эфире (фиг. 2, б) в одиннадцати точках на каждой изотерме.

На фиг. 1,2 кружочками обозначены экспериментальные значения скорости звука, сплошные линии — расчетные, крестиками данные [3].

Максимальное расхождение наблюдается вблизи линии насыщения и уве-



Фиг. 1



Фиг. 2

личивается по мере приближения к критической точке, но не превышает в расчетной области 0.9%.

Повышенное расхождение вблизи линии насыщения, по-видимому, можно объяснить заметным вкладом ассоциированных молекул [7], который не учитывается потенциалом Леннарда—Джонса.

Поступила 22 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Трелин Ю. С. Исследование скорости распространения ультразвуковых волн в двуокиси углерода в области жидкого и газообразного состояния. В сб. «Применение ультразвуки к исследованию вещества», М., Изд. Моск. обл. пед. ин-та 1961, вып. 13.
2. Радовский И. С. Экспериментальное исследование скорости звука в аргоне на линии насыщения. ПМТФ, 1963, № 3.
3. Шелудяков Е. П. и др. Исследование теплофизических свойств веществ. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1967.
4. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
5. Ozdogan B. Natural vibrations of rectangular quartz plates and determination of the dispersion of sound in ethyl ether. J. Acoust. Soc. Amer., 1952, vol. 24, No. 5.
6. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
7. Lambert J. D., Roberts G. A. H., Rowlinson J. S., Wilkinson V. J. The Second virial coefficients of organic vapours. Proc. Roy. Soc., 1949, Ser. A, vol. 196, No. 1044, pp. 113—125.