

ЛИТЕРАТУРА

1. Протопопов Н. А., Кульгавчук В. М. К теории возникновения паузы тока и ударных волн при нагреве металла импульсами электрического тока большой плотности. Ж. техн. физ., 1961, т. 31, № 5.
2. Соболев Н. Н. Исследование электрического взрыва тонких проволок. Ж. эксперим. и теор. физ., 1947, т. 17, № 11.
3. Venpette F. D. Cylindrical shock waves from exploding wires. Phys. Fluids, 1958, vol. 1, No. 4.
4. Роуз К. Теоретический анализ гидродинамического течения в явлении взрывающейся проволоки. Сб. «Взрывающиеся проволоки» (под ред. Рухадзе А. А.), Изд. иностр. лит., 1963.
5. Ванюков М. П., Исаенко В. И. Исследование свечения, возникающего при электрическом взрыве тонких проволок. Ж. техн. физ., 1962, т. 32, № 2.
6. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. Гостехиздат. 1957.
7. Lin Shao-chi. Cylindrical shock waves produced by instantaneous energy release. J. Appl. Phys., 1954, vol. 25, No. 1.
8. Коробейников В. П., Мельникова Н. С., Рязанов Е. В. Теория точечного взрыва. Физматгиз, 1961.
9. Venpette F. D. Energy partition in the exploding wire phenomena. Phys. Fluids, 1958, vol. 1, No. 6.
10. Перегуд Б. П., Абрамова К. Б. Экспериментальное исследование электрического взрыва. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 4.

РАСЧЕТ ОБЪЕМНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДВОЙНЫХ МОЛЕКУЛ
В НАСЫЩЕННЫХ И ПЕРЕГРЕТЫХ ПАРАХ РТУТИ ПО
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ О СКОРОСТИ ЗВУКА

И. И. Новиков, Е. П. Шелудяков (Новосибирск)

Учет явления димеризации в парах щелочных металлов и ртути необходим при расчете термодинамических функций. В настоящее время расчет концентраций двойных молекул в парах щелочных металлов проводят на основании энергии димеризации D_0 при абсолютном нуле. При этом следует учитывать, что рассчитанное количество двойных молекул в значительной степени зависит от принятой величины энергии димеризации. Даже относительно небольшая ошибка в величине D_0 оказывает большое влияние на процентное содержание двойных молекул [1]. Ниже излагается расчет числа двойных молекул по экспериментальным данным о скорости звука.

Будем рассматривать пары металла как равновесную смесь двух химически реагирующих идеальных газов — одноатомного и двухатомного. Кроме того, будем предполагать, что при распространении звуковой волны успевает наступить термодинамическое равновесие в каждой точке и в каждый момент времени. Тогда для термодинамической скорости звука в перегретых и насыщенных (при подходе к линии насыщения со стороны однофазной области) диссоциирующих парах имеем выражение [2]

$$c = \left(g \frac{C_p}{C_v (1 + \xi)} p v \right)^{1/2} = \left(g \frac{C_p}{C_v (1 + \xi)} R \times T \right)^{1/2} \quad \left(\xi = \frac{\alpha (1 - \alpha)}{2} \right) \quad (1)$$

Здесь α — степень диссоциации (косой крестик в индексах означает, что величины относятся к смеси). Пусть p_1, p_2 — парциальные давления; X_1 и X_2 — объемные концентрации одноатомной и двухатомной компонент. Тогда

$$p_1 + p_2 = p, \quad X_1 + X_2 = 1, \quad X_1 = p_1 / p, \quad X_2 = p_2 / p, \quad \alpha = (1 - X_2) / (1 + X_2).$$

Выразим величины, входящие в уравнение (1), через X_2 . Объемная концентрация численно равна молярной, т. е. $X_i = M_i / M$, где M_i — число молей i -го компонента, M — полное число молей всей смеси.

Для кажущегося молекулярного веса смеси можем написать

$$\mu_{\times} = \frac{G}{M} = \frac{G_1 + G_2}{M} = \frac{M_1 \mu_1 + M_2 \mu_2}{M} = X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2 - (1 - X_2) \mu_1 + X_2 \mu_2$$

Здесь G_1, G_2 — вес данного газа в смеси, G — вес всей смеси, μ_1, μ_2 — молекулярные веса соответственно одноатомной и двухатомной компонент.

Тогда для газовой постоянной смеси можно написать

$$R_{\times} = \frac{R}{\mu_{\times}} = \frac{R}{X_2 \mu_2 + (1 - X_2) \mu_1}$$

Обозначим удельные теплоемкости при постоянном объеме соответственно одноатомной и двухатомной компонент как C_{v_1} и C_{v_2} . В силу аддитивности для удельных теплоемкостей при постоянном объеме и постоянном давлении смеси будем иметь

$$C_v = X_2 C_{v_2} + (1 - X_2) C_{v_1}, \quad C_p = C_v + R_X$$

Удельная теплоемкость для одноатомного и двухатомного идеального газа соответственно будет

$$C_{v_1} = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu_1} = \frac{3}{2} \frac{R}{\mu_1}, \quad C_{v_2} = \frac{5}{2} \frac{R}{\mu_2}$$

Собирая полученные результаты, найдем выражение для скорости звука

$$c = \left[gT \left(X_2 \frac{5}{2} \frac{R}{\mu_2} + (1 - X_2) \frac{3}{2} \frac{R}{\mu_1} + \frac{R}{X_2 \mu_2 + (1 - X_2) \mu_1} \right) \frac{1 + 3X_2}{1 + 4X_2} \times \right. \\ \left. \times \left(X_2 \frac{5}{2} \frac{R}{\mu_2} + (1 - X_2) \frac{3}{2} \frac{R}{\mu_1} \right)^{-1} \frac{R}{X_2 \mu_2 + (1 - X_2) \mu_1} \right]^{1/2}$$

Разрешая это уравнение относительно X_2 , по экспериментальным данным о скорости звука можно рассчитать объемные концентрации двойных молекул. Для ртути авторами получено выражение (пренебрегая членами с X_2 в степени, большей 1)

$$X_2 = \frac{18.05 - 2.56c^2 / gT}{15.2c^2 / gT - 63.15} \quad (2)$$

Ранее авторами была измерена скорость звука в насыщенных и перегретых парах ртути (с погрешностью 0.5%) в интервале температур 225—400° С и давлений 0.05—2.2 кг/см². С использованием этих данных по уравнению (2) были рассчитаны объемные концентрации двойных молекул по семи изобарам и на линии насыщения. Результаты расчета представлены в таблице. Из таблицы видно, что на каждой из изобар максимальная концентрация двойных молекул наблюдается при температуре насыщения. При повышении температуры X_2 стремится к нулю, α стремится к единице и ξ стремится к нулю. В этом случае формула (1) для скорости звука примет вид

$$c = (g(c_p/c_v) R_X T)^{1/2}$$

Расчет показывает, что наименьшая погрешность в X_2 , на изобаре равная 25%, наблюдается на линии насыщения и при повышении температуры увеличивается.

Так как расчеты концентраций двойных молекул по энергии димеризации при абсолютном нуле (D_0) связаны со значительными погрешностями, то расчет концентраций двойных молекул по акустическим данным, обеспечивающий проведение расчетов с погрешностью 25—50% (а при усовершенствовании методики расчета и повышении точности измерений скорости звука эта погрешность может быть значительно снижена), следует считать удовлетворительным.

Объемные концентрации двойных молекул в насыщенных и перегретых парах ртути

$t, ^\circ\text{C}$	$X_2, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$X_2, \%$	$t, ^\circ\text{C}$	$X_2, \%$
Изобара 0.05 кг/см ²		370	0.09	Изобара 0.7 кг/см ²	
224.5	1.74	400	0.02	335.9	2.29
230	1.06	Изобара 0.16 кг/см ²		340	1.66
240	0.66	268.0	1.95	350	1.18
250	0.45	270	1.6	360	0.85
260	0.29	280	1.1	380	0.35
270	0.18	290	0.8	400	0.07
280	0.12	300	0.62	Изобара 1.1 кг/см ²	
300	0.06	330	0.30	361.3	2.4
330	0.05	370	0.09	370	1.1
360	0.03	400	0.03	380	0.69
400	0.01	Изобара 0.3 кг/см ²		390	0.4
Изобара 0.07 кг/см ²		294.4	2.08	400	0.18
235.9	1.8	300	1.5	Изобара 1.5 кг/см ²	
240	1.35	310	1.1	377.8	2.5
250	1.05	320	0.85	380	1.5
260	0.71	330	0.65	390	0.73
270	0.52	350	0.34	400	0.4
280	0.39	370	0.15		
300	0.20	400	0.05		
330	0.11				

Поступила 5 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Ситтиг М. Натрий. Изд. иностр. лит., Гостехиздат, 1961.
- Вукалович М. П., Зубарев В. Н., Фокин Л. Р. Расчет термодинамических свойств калия при температурах до 1300°С и давлениях до 25 кг/см². Теплоэнергетика, 1962, 10.