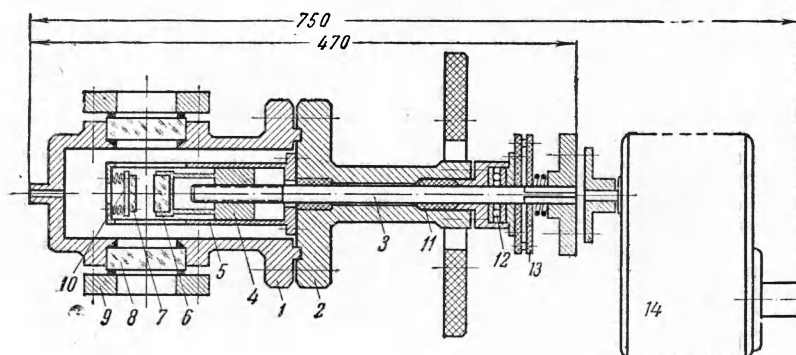


**СКОРОСТЬ ЗВУКА НА КРИВОЙ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ  
«ПАР — ЖИДКОСТЬ». СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗВУКА  
В НАСЫЩЕННЫХ ПАРАХ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА**

*И. И. Новиков, Ю. С. Трелин*

(Москва)

До настоящего времени в литературе отсутствовали достаточно точные и подробные данные о скорости звука в двуокиси углерода на линии насыщения. Из многих работ [1] — [13], посвященных исследованиям акустическими методами критической области  $\text{CO}_2$  и тепловой релаксации, лишь одна [8] содержит измерения скорости звука в насыщенных парах при 25.55 и 28.00° С.



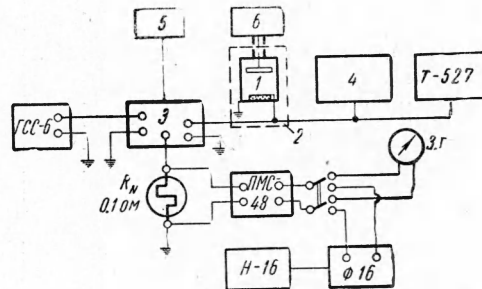
Фиг. 1

Для получения указанных данных были проведены систематические измерения скорости звука в насыщенных парах  $\text{CO}_2$  в диапазоне температур от 5 до 31.01° С, на ультразвуковой частоте 500 кГц<sup>1</sup>. Для измерений был выбран метод акустического интерферометра с переменной длиной звукового пути. Этот метод позволяет получить высокую точность и в значительной степени автоматизировать процесс измерений путем введения записи реакции интерферометра. Теория и конструкции ультразвуковых интерферометров неоднократно описывались в литературе [14] — [16]. На фиг. 1 представлена конструкция использованного в настоящей работе акустического интерферометра. Интерферометр собирается на фланце 2 и состоит из направляющего стакана 5, гайки 4 с микрометрическим винтом 3, отражателя 6 и кристаллодержателя 10. Микрометрический винт с шагом 0.5 мм обеспечивает перемещение отражателя с точностью  $10^{-4}$  мм на один оборот. В качестве излучателя использована кварцевая пластинка Х-среза 7 с резонансной частотой 490.3 кГц. Подвод высокочастотного напряжения к посеребренным, полированным поверхностям кварцевой пластинки осуществляется через корпус интерферометра и константановую проволочку диаметром 30 м. Интерферометр располагается в стальном корпусе 1, рассчитанном на высокое давление. Для наблюдения за процессами заполнения и при измерениях корпус снабжен двумя окнами 8, уплотняющимися прокладками из «фото-

<sup>1</sup> Измерения проводились Ю. С. Трелиным.

пласта-4» с помощью фланцев 9. Осевая нагрузка микрометрического винта воспринимается двумя упорными подшипниками 12, вынесенными за сальник 11. Вращение микрометрического винта осуществляется моторным приводом 14 со скоростью 1 об./мин. На вале микрометрического винта располагается контактная головка 13, подающая два импульса тока на один оборот в электронную схему установки.

Интерферометр 1 помещается в масляный термостат 2 емкостью 80 л (фиг. 2). Термостатирование осуществляется при помощи контактного термометра с ценой деления  $0.1^\circ\text{C}$  и электронного реле с точностью  $0.03^\circ\text{C}$ . Измерение температуры газа в интерферометре производится образцовым платиновым



Фиг. 2

термометром сопротивления на потенциометре ПМС-48 с точностью  $0.02^\circ\text{C}$ . Давление измеряется двумя образцовыми манометрами с точностью  $0.1\text{ атм.}$

Электронная часть установки представлена на блок-схеме (фиг. 2). Колебания высокой частоты от сигнал-генератора ГСС-6 поступают на резонансный усилитель 3 и после усиления (5 — питание усилителя) подаются на кварц, расположенный в интерферометре 1. Частота сигнала измеряется гетеродинным волномером Т-527, а напряжение — ламповым вольтметром 4. В процессе измерений моторным приводом 6 производится перемещение отражателя и записывается реакция интерферометра. Для этого в цепь катода резонансного усилителя включено образцовое сопротивление  $R_N = 0.1\text{ ом}$ . Падение напряжения, обусловленное постоянной составляющей анодного тока, компенсируется потенциометром ПМС-48, а его изменение и импульсы с контактной головки подаются на гальванометр фотокомпенсационного усилителя типа Ф-16. Обладая постоянной времени  $0.05\text{ сек.}$ , фотокомпенсационный усилитель в комплекте с самописцем Н-16 позволяет производить запись реакции интерферометра практически без искажений. Эта запись представляет собой периодическое чередование через каждые полдлины волны максимумов и минимумов анодного тока с метками расстояний перемещения отражателя. Для получения двуокиси углерода высокой чистоты установка имела систему очистки, включающую терхступенчатые фильтры с  $\text{P}_2\text{O}_5$ , в которых производилась осушка  $\text{CO}_2$ , и баллон для низкотемпературной дистилляции, где производилось отделение газовых примесей. В качестве исходного продукта использована промышленная осушенная двуокись углерода чистоты 99.5% с содержанием  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  — 0.5% (в соотношении, близком к атмосферному воздуху).

Систематические измерения скорости звука в  $\text{CO}_2$ , проведенные по изотермам 5, 10, 15, 20, 25 и  $30^\circ\text{C}$  в диапазоне давлений 1—100 атм на частотах 500 и 1500 кГц, позволили установить границы дисперсии скорости. На частоте 500 кГц дисперсия наблюдается на изотерме  $10^\circ\text{C}$  при давлениях от 38 атм до атмосферного. С ростом температуры граница дисперсии перемещается в область более низких давлений. Таким образом, измеренные в настоящих опытах значения скорости звука в насыщенных парах  $\text{CO}_2$  на частоте 500 кГц лежат вне области дисперсии, т. е. являются термодинамическими (за исключением значения при  $5^\circ\text{C}$ , которое получено путем экстраполяции кривой). Результаты измерения скорости звука в насыщенных парах  $\text{CO}_2$  представлены на фиг. 3 и в таблице; ошибка измерений не превышает  $\pm 0.2\%$ .

С ростом температуры скорость звука в насыщенном паре уменьшается от 208.5 м/сек при  $5.05^\circ\text{C}$  до 137.0 м/сек при  $31.01^\circ\text{C}$ . Скорость звука

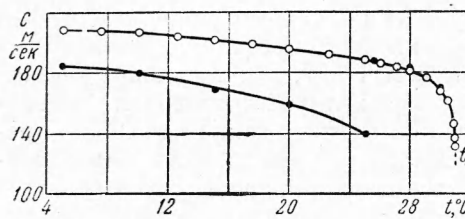
Таблица

Экспериментальные значения скорости звука в насыщенном паре  $\text{CO}_2$

| $t, ^\circ\text{C}$ | $p, \text{атм}$ | $C, \text{м/сек}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | $p, \text{атм}$ | $C, \text{м/сек}$        |
|---------------------|-----------------|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------------|
| 5.05                | 40.4            | 208.5             | 25.03               | 65.6            | 189.0                    |
| 7.53                | 43.0            | 207.2             | 26.00               | 67.0            | 187.2                    |
| 10.03               | 45.9            | 205.3             | 27.04               | 68.6            | 184.7                    |
| 12.52               | 48.7            | 203.8             | 27.99               | 70.1            | 181.4                    |
| 15.02               | 51.8            | 201.5             | 29.00               | 71.8            | 177.1                    |
| 17.53               | 44.0            | 198.9             | 30.04               | 73.5            | 169.5                    |
| 20.04               | 58.4            | 196.7             | 30.07               | 73.6            | 168.3                    |
| 22.54               | 61.8            | 193.0             | 30.54               | 74.3            | 162.3                    |
|                     |                 |                   | 30.87               | 74.9            | 146.5                    |
|                     |                 |                   | 31.01               | 75.1            | 137.0                    |
|                     |                 |                   | $31.04=t_*$         | $75.25=p_*$     | 132 (экстра-<br>поляция) |

в критической точке ( $t_* = 31.04^\circ\text{C}$ ,  $p_* = 75.25 \text{ атм}$ ), полученная путем экстраполяции экспериментальной кривой, равна  $132 \text{ м/сек}$ , что находится в хорошем соответствии со значением  $130 \text{ м/сек}$ , рассчитанным на основании данных Митчелса по сжимаемости  $\text{CO}_2$  [17].

Используя экспериментальное значение скорости в критической точке, можно вычислить величину теплоемкости в критической точке. Действительно, из выражения для скорости звука



Фиг. 3

$$c = \sqrt{-gv^2 \frac{C_p}{C_v} \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} \quad (1)$$

и известного соотношения

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 / \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \quad (2)$$

следует, что

$$c^2 = -gv^2 \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T + \frac{gv^2 T}{C_v} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \quad (3)$$

В критической точке должны выполняться следующие равенства:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = 0, \quad \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{dp_s}{dT}$$

Поэтому формула (3) в критической точке принимает, как это было показано в работе [18], следующий вид:

$$c_*^2 = \frac{gv_*^2 T_*}{C_{v*}} \left( \frac{dp_s}{dT_*} \right)^2 \quad (4)$$

Расчет, проведенный по уравнению (4) с использованием значений

$$c_* = 132 \text{ м/сек}, \quad T_* = 304.2^\circ\text{K}, \quad v_* = 2.135 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг},$$

$$dp_s/dT_* = 1.71 \cdot 10^4 \text{ кг/м}^2 \text{ град}$$

дает для молярной теплоемкости  $\text{CO}_2$  при постоянном объеме  $C_{v\mu*}$  в критической точке величину  $23.5 \text{ ккал/кг моль град}$ . Значение  $C_{v\mu*}$ , вычисленное Митчелсом и де-Гроотом из данных по сжимаемости, равняется  $17.4 \text{ ккал/кг моль град}$ , т. е. несколько меньше полученного нами. В связи с этим следует отметить, что при вычислении  $C_v$  из данных по сжимаемости возможны значительные ошибки.

На фиг. 3, наряду с экспериментальными значениями скорости в насыщенном паре  $\text{CO}_2$ , представлены значения скорости звука (черные кружки), вычисленные по теоретической формуле

$$c = \sqrt{\frac{gv''^2 r}{(v'' - v')^2 C'' T / r - (v'' - v') T dv'' / dT}} \quad (5)$$

Формула (5) легко получается [18] из рассмотрения изоэнтروпического процесса изменения состояния влажного пара, т. е. из уравнений

$$C_x dT + r dx = 0, \quad dp = \frac{r}{T(v'' - v')} dT, \quad dv = (1 - x) dv' + x dv'' + (v'' - v') dx$$

при  $x \rightarrow 1$  (здесь  $x$  — степень сухости пара,  $v''$  и  $v'$  — удельные объемы паровой и жидкой фазы на кривой насыщения,  $C_x$  — теплоемкость вдоль линии  $x = \text{const}$ ,  $r$  — теплота парообразования).

Формула [5] определяет значение скорости звука при подходе к кривой насыщения слева, т. е. из области двухфазных состояний.

В описываемых опытах измерялось значение скорости звука на кривой насыщения при подходе к ней из области перегретого пара. Имея в виду наличие скачка в значениях скорости звука при переходе через кривую насыщения [19], можно из сопоставления вычисленных по формуле (5) и действительных значений скорости звука определить величину скачка  $\Delta c$ . Скачок скорости звука составляет при  $t = 5^\circ \text{C}$  — 23.9 м/сек (т. е. 11.5% от значения  $c$ ), а при  $t = 25^\circ \text{C}$  — 49.2 м/сек, или 26%.

В работе [20] было проведено сравнение вычисленных значений скорости звука в насыщенном водяном паре с действительными при температурах, заметно меньших  $t_c$ , т. е. вдали от критической точки. Величина скачка скорости звука на кривой насыщения вдали от критической точки значительно меньше и не превышает 3—4%.

Поступила 30 VI 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шпакковский Б. Г. Скорость распространения звука в углекислом газе вблизи критического состояния при различных давлениях. Тр. Физ. ин-та АН СССР, 1936, т. 1, вып. 1.
2. Hodge A. H. An experimental determination of ultrasonic velocity in several gases at pressures between one and one hundred atmospheres. J. Chem. Phys., 1937, vol. 5, № 12.
3. Hergert C. M. Ultrasonic velocity in carbon dioxide and ethylene in the critical region. J. Chem. Phys., 1940, vol. 8, № 7.
4. Noury J. Etude de la vitesse des ultrasons dans les fluides au voisinage du point critique. Compt. rend. Acad. sci., 1951, 233, № 7.
5. Anderson N. S., Delsasso L. P. Propagation of sound in carbon dioxide near the critical point., J. Acoust. Soc. America, 1951, 23, 4.
6. Wertz G. C. Propagation of sound in carbon dioxide at high pressures, J. Acoust. Soc. America, 1951, vol. 23, № 6.
7. Parbrook H. D., Richardson E. G., Propagation of ultrasonic waves in vapours near the critical point. Proc. Phys. Soc., 1952, B65, № 6.
8. Tielsch H., Tanneberger H. Ultraschallausbreitung in Kohlensäure in der Nähe des kritischen Punktes, Z. Phys., 1954, vol. 137, № 2.
9. Noury J. Etude expérimentale de la célérité des ultra-sons dans la région critique des fluides. J. rech. Centre nat. rech. scient., 1956, t. 36, № 217.
10. Henderson M. C., Peselnik L., Ultrasonic velocity and thermal relaxation in dry CO<sub>2</sub> at moderate pressures, J. Acoust. Soc. America, 1957, vol. 29, № 10.
11. Bass R., Lamb J. Ultrasonic relaxation of the vibrational specific heat of carbon dioxide, sulphur hexafluoride, nitrous oxide, cyclopropane and methyl chloride in the liquid state. Proc. Roy. Soc., 1958, A247, 1249.
12. Tanneberger H. Eine Untersuchung des kritischen Zustandes mit Ultraschall. Z. Phys., 1959, 153, 445.
13. Henderson M. C., Klose J. Z. Ultrasonic absorption and thermal relaxation in CO<sub>2</sub>. J. Acoust. Soc. America 1959, 31, 1.
14. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. ИЛ, 1956.
15. Кудрявцев Б. Б. Применение ультразвуковых методов в практике физико-химических исследований. ГИТТЛ, 1952.
16. Краснушкин П. Е. Расчет интерферометра Пирса, ДАН, 1940, т. XXVII, № 213.
17. Michels A., Blaisse B., Michels C. The isotherms of CO<sub>2</sub> in the neighbourhood of the critical point and round the coexistence line. Proc. Roy. Soc., 1937, A160, 902.
18. Новиков И. И. Показатель адиабаты насыщенного и влажного пара. ДАН, 1948, т. IX, № 8.
19. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М.—Л., 1954.
20. Авдонин В. И., Новиков И. И. Скорость звука на кривой фазового равновесия «пар—жидкость». ПМ и ТФ, 1960, № 1.