АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XII 1966 Вып. 4

УДК 534.22:542.79

СКОРОСТЬ ЗВУКА В ЖИДКИХ АЗОТЕ, КИСЛОРОДЕ И АРГОНЕ В ОБЛАСТИ ВЫШЕ НОРМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ

Ю. П. Благой, А. Е. Бутко, С. А. Михайленко, В. В. Якуба

Проведено измерение скорости ультразвука интерферометром на частоте 1 *мггц* в жидких азоте, кислороде и аргоне по линии насыщения в области температур от 77—87 до 112—120° К. Описаны экспериментальная установка и методика. Полученные результаты использованы для расчета ряда термодинамических свойств веществ: адиабатической и изотермической сжимаемостей и теплоемкостей при постоянных давлении и объеме.

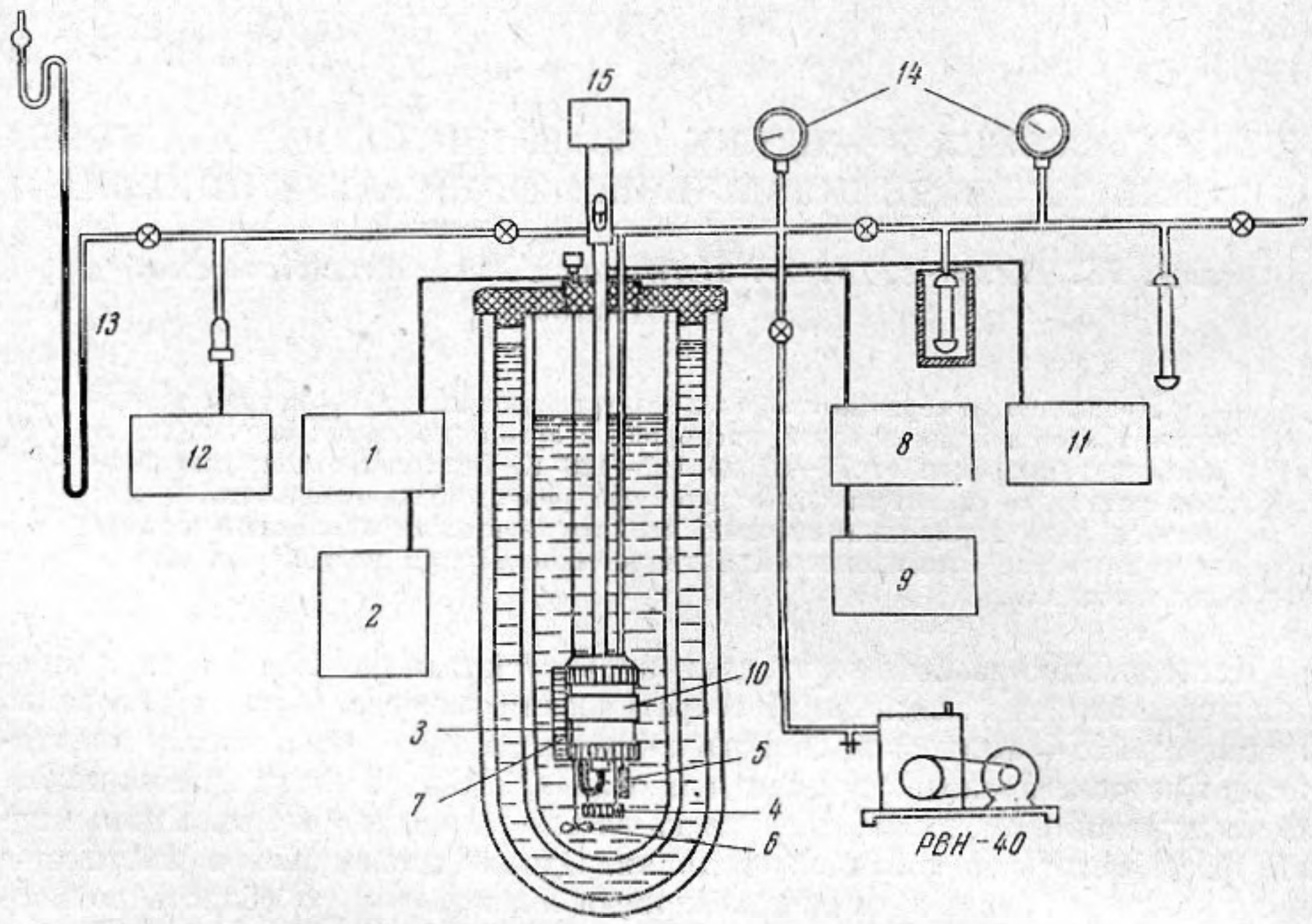
Исследование свойств «простых» жидкостей в широкой области состояний представляет несомненный теоретический интерес. С другой стороны, знание термодинамических свойств ожиженных газов оказывается практически важным во многих прикладных областях. С этой точки зрения полезно исследование скорости ультразвука во всей области существования жидкой фазы вплоть до критической точки. Однако имеющиеся в настоящее время данные охватывают для кислорода и азота только область до нормальных температур кипения [1—8] и лишь для аргона недавно [9] проведено измерение скорости ультразвука во всей области жидкого состояния. В данной работе измерения скорости ультразвука в жидкой фазе вдоль кривой равновесия с насыщенным паром продолжены в область более высоких температур.

Общая схема измерительной установки показана на фигуре. Применялся акустический интерферометр с расположением кварцевого излучателя под полуволновым дном измерительной камеры, стенки которой изнутри были покрыты звукоизолирующим материалом. Движущийся шток с рефлектором герметизировался сальниковым уплотнением в «теплой» зоне. Подробное описание этой конструкции и особенностей ее работы дано в работе [10].

Кварц интерферометра при помощи коаксиального кабеля включен параллельно резонансному контуру генератора *1*, стабилизированного на частоте 1 *мггц*. Катодный вольтметр *2*, собранный в том же блоке, имеет выход на регистратор ЭПП-09М для автоматической записи кривой реакции. В установке был применен жидкостной криостат с пропан-бутановой смесью в качестве термостатирующей жидкости. Последняя конденсируется во внутреннем стеклянном сосуде криостата, пространство между двойными стенками которого заполнено газообразным гелием. В криостате находятся ультразвуковой интерферометр *3* с коаксиальным кабелем, постоянный *4* и регулируемый *5* нагреватели, мешалка *6* и медный термометр сопротивления *7* в качестве термодатчика. Во внешний дьюар заливается жидкий азот, служащий хладоагентом.

Термостатирование в пределах 0,05—0,10° К производилось при помощи терморегулятора *8*, собранного по мостовой схеме с усилителем и связанного с нагревателем *5*, термодатчиком и магазином сопротивлений *9*. Изме-

рение температуры производится при помощи термостолбика из трех медь-константановых термопар, наклеенных в разных местах на латунный корпус измерительной камеры интерферометра и плотно прижатых с внешней стороны широким и массивным медным кольцом *10*. Хорошее выравнивание температуры по массивному медно-латунному блоку обеспечивает соответствие непосредственно измеряемой в опыте температуры стенки температуре исследуемой жидкости внутри интерферометра (как показали



измерения упругости пара весьма чистого (99,98%) аргона, это соответствие лежит в пределах 0,05°; в этих же пределах колеблется температура исследуемой жидкости внутри интерферометра).

Термоэлектродвижущая сила измерялась низкоомным потенциометром Р306 *11* с зеркальным гальванометром в качестве индикатора нуля. Показания термостолбика были прокалиброваны по стандартному платиновому термометру сопротивления с паспортной градуировкой, дающей погрешность в 0,01—0,02°. Однако в связи с указанной выше неточностью термостатирования погрешность в определении температуры по калибровочной кривой составляла около 0,1° К.

Давление в системе контролировалось при помощи термопарного вакуумметра *12* типа ВИТ-1А (в пределах от 10^{-3} до 1 *мм* рт. ст.), ртутного манометра *13* (от 1 до 900 *мм* рт. ст.) и двух образцовых манометров *14* класса 0,4 (в пределах от 1 до 40 и от 1 до 100 *кг/см*^{2}).

Длина ультразвуковой волны в жидкости определялась путем перемещения отражателя с помощью мотора *15* (с точностью 0,005 *мм* по микрометрическому винту) на некоторое целое (20—25) число полуволн с записью реакции на регистраторе *2*. Абсолютная погрешность в определении скорости звука составляла 1,5—2 *м/сек* с доверительной вероятностью 95%. Максимальная ошибка не превышала 5 *м/сек*.

Чистота аргона, использованного в опытах, указана выше. Кислород был получен разложением перманганата калия марки ХЧ и затем дополнительно очищен многократной переконденсацией. Содержание примесей (азот) не больше 0,1%. Азот был получен испарением жидкого азота с по-

следующей очисткой от примеси кислорода путем пропускания газа над хорошо восстановленными медными стружками, нагретыми до 600°, и последующей многократной переконденсации. Содержание примеси кислорода около 0,05—0,10%. Чистота веществ контролировалась по упругости паров.

Результаты измерений приведены в табл. 1 в сопоставлении с наиболее точными литературными значениями.

Таблица 1

АЗОТ				КИСЛОРОД				АРГОН				
T, °K	p, насыщ. паров	c, м/сек		T, °K	p, насыщ. паров	c, м/сек		T, °K	p, насыщ. паров	c, м/сек		
		наши измер.	[7]			наши измер.	[7]			наши измер.	[9]	[5]
77,5	774 *мор*	862	858	77,7	160 *мор*	1008	1007	87,5	1,15*ат*	839	840	837
78,3	815	850	847	86,1	519	936	939	90,1	1,35	819	823	819
85,9	2,55*ат*	759	765	89,6	752	909	911	92,1	1,75	805	808	
90,7	3,85	708	713	92,4	1,25*ат*	884		94,9	2,20	788	783	
92,4	4,30	692		97,9	2,15	842		97,9	2,80	763	758	
95,6	5,65	653		101,1	2,85	814		100,9	3,50	738	742	
97,9	6,55	628		105,8	4,05	774		102,8	4,15	723	727	
100,0	7,60	599		110,0	5,50	735		105,3	4,90	708	709	
103,2	9,50	564		115,8	7,95	685		108,1	5,95	683	685	
104,9	11,80	541		119,8	10,20	642		110,3	6,95	668	669	
108,0	13,15	497						111,3	7,45	657	660	
108,8	14,00	492						116,0	9,50	621	623	
111,8	16,25	446						119,8	12,00	587	584	

С помощью обычных соотношений [11, 12], используя полученные результаты и известные значения ряда других непосредственно измеряемых термодинамических параметров, можно рассчитать величины адиабатической β_s и изотермической β_T сжимаемостей, теплоемкостей при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_v. Обычно используются значения плотности $\rho_н$ и упругости паров $p_н$ по линии насыщения и их производные по температуре ($\alpha_н = (1/\rho_н)(\partial\rho/\partial T)_н$, $\gamma_н = (\partial P/\partial T)_н$), а также непосредственные калориметрические измерения теплоемкости по линии насыщения $C_н$.

Тогда

$$\beta_s = \frac{1}{\rho c^2}, \tag{1}$$

$$\beta_T = \frac{\beta_s C_н + T V_M \alpha_н [\alpha_н + \beta_s \gamma_н]}{C_н - T V_M \gamma_н [\alpha_н + \beta_s \gamma_н]}, \tag{2}$$

(V_M — мольный объем)

$$k = \frac{\beta_T}{\beta_s}, \tag{3}$$

$$\alpha_p = \alpha_н + \beta_T \gamma_н, \tag{4}$$

$$C_p = \frac{T \alpha_p^2 c^2}{k-1}, \tag{5}$$

$$C_v = \frac{C_p}{k}. \tag{6}$$

Если отсутствуют данные калориметрических измерений, то для расчетов нужно иметь значения изотермической сжимаемости, полученные независимым путем (из p, V, T данных). При этом способе расчетов соот-

ношение (2) не используется, а само значение $C_н$ можно получить по формуле

$$C_p = C_н + TV_м\alpha_p\gamma_н \qquad (7)$$

из рассчитанных по формуле (4) значений α_p. Это уравнение можно использовать для наиболее точного определения C_p, если известны и β_T и $C_н$. В этом случае данные по скорости звука нужны только для расчета C_v при помощи формул (1), (3) и (6). Ниже приводятся сведения об источниках, исходных данных и результаты расчета, проведенного с использованием наших опытных данных.

Аргон. Данные по $\rho_н$, $\alpha_н$, $\gamma_н$ были взяты из таблиц, приведенных в работе [11], что совпадает в пределах ошибки интерполяции с данными таблиц Дина [14], содержащих наиболее точные и согласующиеся между собой результаты измерений различных авторов. Приводимые в таблицах [14] значения $C_н$ имеют у различных авторов отличия до 5%. При расчете по первому способу мы вслед за Роулинсоном [11] отдали предпочтение более поздним измерениям Джонса (1956 г.) Результаты расчетов приведены в табл. 2. Здесь же для сопоставления приведены значения $\beta_T^и$, $C_p^и$ и

Таблица 2

Аргон

T, °K	c, м/сек	β_s, 10^{10} см²/дн	β_T, 10^{10} см²/дн		k		C_p, дж/град·моль				C_v, дж/град·моль			
			β_T	$\beta_T^и$	k	$k(\beta_T^и)$	C_p	$C_p^и$	$C_p(\beta_T^и)$	C_p^R	C_v	$C_v^и$	$C_v(\beta_T^и)$	C_v^R
90	822	1,08	2,38	2,66	2,20	2,46	42,9	46,1	35	42,3	19,5	13,7	14	20
95	784	1,21	2,72	2,99	2,25	2,47	43,0		37	42,7	19,2		15	20
100	747	1,36	3,18	3,46	2,34	2,54	43,2	48,1	38	43,5	18,5	27,1	15	20
105	708	1,56	3,73	4,05	2,39	2,60	44,3		39	44,0	18,5		15	20
110	668	1,80	4,47	4,83	2,48	2,68	46,0	50,1	41	46,0	18,5	20,3	15	19
115	626	2,11	5,70	5,88	2,70	2,78	46,7		46	48,5	17,7		16	17
120	586	2,51	7,38	7,58	2,94	3,02	51,7	53,5	50	52	17,2	17,5	16	18
Относительная ошибка, %	0,2—0,3	2—3	4—5	3—4	4—5	3—4	1—2	—	6—7	—	3—4	—	8—10	—

$C_v^и$ по данным Ван Иттербика [15], значения $C_p(\beta_T^и)$, $C_v(\beta_T^и)$, полученные только на основании $\beta_T^и$ по второму способу расчета, а также значения C_p^R и C_v^R, рассчитанные Роулинсоном.

Таблица 3

Азот

T, °K	c, м/сек	β, 10^{10} см²/дн				k	c, дж/град·моль			
		β_s	β_T	β_T^R	$\beta_T^и$		C_p	C_p^R	C_v	C_v^R
77,3	863	1,67	3,16	3,24	3,28	1,89	58,7	57,7	31,0	30,2
80	832	1,82	3,49	3,57	3,55	1,92	59,1	58,1	30,7	29,7
85	774	2,16	4,31	4,34	4,10	1,99	59,7	58,5	30,0	29
90	717	2,62	5,49	5,56	4,68	2,09	61,6	59,4	29,5	28
95	659	3,22	7,21	7,27		2,24	62,6	61,1	27,9	27
100	600	4,04	9,67	10,1		2,39	65,4	63,2	27,4	27
105	538	5,27	13,4	13,2		2,54	69,3	65,7	27,2	26
110	476	7,12	20,6	20,8		2,89	75,5	70,0	26,1	—
Относительная ошибка, %	0,2—0,3	2—3	3—4	—	3—4	3—4	1—1,5	—	1,5—2	—

Азот. Данные по $\rho_н$, $\alpha_н$, $\gamma_н$ взяты из того же источника, что и для аргона. Экспериментальные значения β_T имеются только до 90,6° К [16]. Поэтому расчеты (в том числе и для β_T) могли быть выполнены в области более высоких температур только по первому способу с использованием имеющихся данных по $C_н$, которые в различных источниках [11, 14] отличаются на 1—1,5%. Результаты приведены в табл. 3. Там же даны для сопоставления значения C_p^R, C_v^R и β_T^R, рассчитанные Роулинсоном без использования данных по скорости звука, а также $\beta_T^и$ из работы [16] до 90° К.

Таблица 4

Кислород

T, °К	c, м/сек	β, 10^{10} см²/дн		k	c, дж/град·моль		
		β_s	β_T		C_p	C_p [13]	C_v
83	962	0,92	1,65	1,79	53	54	30
88	921	1,03	1,88	1,82	55		30
93	880	1,15	2,12	1,84	58	55	31
98	838	1,30	2,47	1,90	62		32
103	796	1,48	2,87	1,93	65	57	33
108	752	1,71	2,38	1,97	69		35
113	709	1,97	4,08	2,07	73	60	35
118	660	2,36	5,05	2,13	77		36
Относительная ошибка, %	0,2—0,3	2—3	4—5	4—5	7—8	—	8—10

Кислород. Значения $\rho_н$ и $\alpha_н$ интерполированы из таблиц Роулинсона [11]. Значения $\gamma_н$ получены из уравнения $\lg P = 4{,}129 - 374{,}5/P$, приводимого в справочниках [17, 18] для области от нормальной точки кипения до критической точки. Поскольку данные по $C_н$ в этой области отсутствуют, мы использовали второй способ расчета (по β_T), дающий, конечно, бо́льшую ошибку в значениях C_p и C_v. При этом β_T мы определяли по данным [13, 18]. Результаты расчетов приведены в табл. 4, где для сравнения приведены также справочные данные по C_p [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. K. Galt. Sound absorption and velocity in liquid argon, oxigen, nitrogen and hydrogen. J. Chem. Phys., 1948, **16**, 5, 505—507.
2. A. van Itterbeek, A. de Bock, L. Verhaegen. Velocity of sound in liquid nitrogen. Physica, 1949, **15**, 8, 624—627.
3. A. van Itterbeek, de A. Bock. Velocity of sound in liquid oxygen. Physica, 1948, **14**, 8, 542—544.
4. A. van Itterbeek, L. Verhaegen. Measurements of the velocity of sound in liquid argon and liquid methane. Proc. Phys. Soc., 1949, **B62**, 360, 800—804.
5. A. van Itterbeek, W. Gravendonk, W. van Dael, C. Forrez. Velocity of sound in liquid argon at high pressures. Physica, 1959, **25**, 12, 1255—1258.
6. A. van Itterbeek, W. van Dael. Velocity of sound in liquid argon and liquid nitrogen at high pressures. Cryogenics, 1961, **1**, 4, 226.
7. A. van Itterbeek, W. van Dael. Velocity of sound in liquid oxygen and liquid nitrogen as function of temperature and pressure. Physica, 1962, **28**, 9, 861—870.
8. E. R. Dobbs, L. Finnegold. Measurements of the velocity of sound in liquid argon and liquid nitrogen at high pressures. J. Acoust. Soc. America, 1960, **32**, 10, 1215—1220.
9. И. С. Радовский. Экспериментальное исследование скорости ультразвука на линии насыщения в аргоне. Ж. прикл. мех. и техн. физ., 1963, 3, 159. Исследование скорости звука в жидком и газообразном аргоне. Ж. прикл. мех. и техн. физ., 1964, 3, 172.
10. А. Е. Бутко, С. А. Михайленко, В. В. Якуба. Ультразвуковой интерферометр для низкотемпературных жидкостей. Сб. «Вопросы методики ультразвуковой интерферометрии». Тр. Всес. конференции по методике ультразвуковой интерферометрии. Каунас, Изд-во «Минтис», 1966.

11. J. S. Rowlinson. Liquids and liquid mixtures. Butterworths Scient. Publ. London, 1959, p. 12—20.
12. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., Изд-во «Наука», 1964, стр. 33, 53—54.
13. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
14. Thermodynamic functions of gases. (ed. F. Din), vol. II, III. Butterworths, London, 1961.
15. A. van Itterbeek, O. Verbeke, K. Staes. Measurements of Equation of State liquid argon and methane up to 300 *at.* at low temperatures. Physica, 1963. 29, 6, 742—754.
16. Problems of low temperature physics and thermodynamics. (ed. A. van Itterbeek), vol. 3. Pergamon Press, Ltd. New York, 1962. Density variation of liquified gases (H_2, O_2, H_2, Ar) with pressure up to 850 *at.*
17. И. И. Гальперин, Г. И. Зеликсон, Л. Л. Рапопорт. Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения. М., Госхимиздат, 1963.
18. М. П. Малков, И. Б. Данилов, А. Г. Зельдович, А. Б. Фрадков. Справочник по физико-техническим основам глубокого охлаждения. Госэнергоиздат, 1963.

Физико-технический институт
низких температур АН УССР
Харьков

Поступила в редакцию
26 апреля 1965 г.