

## ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ЗВУКА И РАСЧЕТ ЭНТРОПИИ ВО ФРЕОНЕ-11

Я. Л. Колотов, А. Н. Соловьев, Е. П. Шелудяков

(Новосибирск)

Для современной низкотемпературной энергетики необходимы энтропийные диаграммы фреонов, построение которых требует знания термодинамических свойств. Как показано в [1,2], для построения энтропийных диаграмм малоизученных веществ, каковыми в большинстве своем являются фреоны, весьма перспективным является метод построения таких диаграмм по скорости звука и плотности.

Однако данные по скорости звука для фреонов отсутствуют. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по скорости звука в перегретых парах других веществ охватывают, как правило, области, расположенные либо справа, либо слева от максимума скорости звука в насыщенных парах (в координатах скорость звука — температура). Между тем, чтобы отчетливо представлять всю картину зависимости скорости звука от параметров состояния, необходимо иметь экспериментальные данные в обеих этих областях одновременно. В этих целях проведены измерения скорости звука в насыщенных и перегретых парах фреона-11 ( $CF_3Cl$ ) в широкой области параметров состояния.

Установка для измерения скорости звука в парах воды и ртути методом стоячих волн в резонаторе описана в печати [3,4]. На базе этой установки специально для исследования фреонов была создана установка для исследования скорости звука в насыщенных и перегретых парах. При этом был существенно расширен температурный диапазон, улучшен контроль за температурным полем и повышена точность измерения температуры, давления и частоты. Конструкция излучателя и приемника звука, резонатора и автоклава, а также общая блок-схема установки остались, в основном, прежними. Для перекрытия широкого диапазона температур (от  $-40$  до  $+400^\circ C$ ) установка разбита на три секции: первая — для работы при температурах от  $-40$  до  $+20^\circ C$ ; вторая — от  $20$  до  $200^\circ C$ ; третья — от  $200$  до  $400^\circ C$ . В первой и третьей секциях автоклав с расположенным внутри него резонатором помещается в горизонтально расположенный медный блок с внутренним диаметром  $100$  мм, наружным  $150$  мм и длиной  $770$  мм. В медном блоке по всей длине с наружной стороны и с торцов вмонтированы пять дифференциальных термомпар для контроля равномерности температурного поля.

В первой секции автоклав с окружающей его медной гильзой помещается в теплоизолирующий кожух. В пространство между теплоизоляцией и медным блоком при помощи специальной воронки заливается жидкий азот для получения отрицательных температур. Регулирование и выравнивание температуры осуществляются изменением количества заливаемого азота, а также рядом электрических нагревателей, распределенных по длине медного блока.

В третьей секции по всей длине медного блока намотаны один основной и несколько дополнительных электрических нагревателей, предназначенных для выравнивания температурного поля. Термостат теплоизолирован от окружающей среды слоем асбеста.

При работе первой и третьей секций максимальная разность температур между различными точками медных блоков не превышает  $0.1 \div 0.2^\circ C$ . Во второй секции автоклав с резонатором располагается вертикально и помещается в масляный термостат. Выравнивание температуры автоклава осуществляется за счет перемешивания масла. Каждая из секций сообщается с системой заполнения и измерения давления.

Температура в автоклаве измеряется платиновым термометром сопротивления или набором ртутных термометров с ценой деления  $0.1^\circ C$ . Давление ниже атмосферного измеряется при помощи образцового вакуумметра класса точности  $0.5$  с введением поправки на барометрическое давление.

Давление выше атмосферного измеряется поршневым манометром МП-60 класса точности  $0.05$  в комплекте с образцовым манометром. Последний служит для перекры-

Таблица 1

Скорость звука  $c$  [м/сек] в насыщенных парах фреона-11 в зависимости от температуры  $t$  [ $^\circ C$ ]

$t$	$c$	$t$	$c$	$t$	$c$
$-40.0$	126.0	40.0	138.6	145.0	127.0
$-35.0$	127.1	50.0	139.2	150.0	125.0
$-30.0$	128.2	60.0	139.5	155.0	122.6
$-25.0$	129.1	70.0	139.5	160.0	120.2
$-20.0$	130.0	80.0	139.2	165.0	117.6
$-15.0$	130.9	90.0	138.5	170.0	114.7
$-10.0$	131.8	100.0	137.4	175.0	113.1
$-5.0$	132.7	110.0	136.2	180.0	107.7
0.0	133.6	120.0	134.3	185.0	103.5
5.0	134.4	125.0	133.2	190.0	98.8
10.0	135.2	130.0	132.0	195.0	93.5
20.0	136.7	136.0	130.5	196.0	92.1
30.0	137.8	140.0	128.8	197.0	90.2
				198.0	87.0

Таблица 2

Скорость звука  $c$  [м/сек] в перегретых парах фреона-11 на изотермах  $t$  [°C] в зависимости от давления  $p$  [кг/см<sup>2</sup>]

$p$	$c$	$p$	$c$	$p$	$c$
$t = 198.0$					
0	177.1	0	168.8	0.0	147.9
4.0	172.4	4.0	162.6	1.0	144.7
8.0	167.3	8.0	155.8	2.0	140.9
12.0	161.9	12.0	148.3	2.3	139.2
16.0	156.5	16.0	140.0		
20.0	150.5	20.0	130.3		
24.0	143.7	21.0	127.5		
28.0	136.7	22.15	124.2		
32.0	128.8				
36.0	120.1				
40.0	109.8				
42.0	102.6				
43.0	97.5				
44.0	89.5				
44.15	87.0				
$t = 195.0$					
0	176.6	0	163.1	0.0	140.8
4.0	171.8	4.0	155.8	0.15	140.6
8.0	166.6	8.0	147.2	0.30	140.4
12.0	161.2	10.0	142.5	0.45	140.0
16.0	155.7	12.0	137.3	0.60	139.3
20.0	149.8	13.4	133.6	0.75	138.4
24.0	143.0			0.85	137.4
28.0	135.8			0.90	136.9
32.0	127.7				
36.0	120.1				
38.0	115.2				
40.0	109.8				
41.0	101.0				
42.0	96.3				
42.6	93.6				
$t = 190.0$					
0	175.6	0.0	158.0	0.0	136.3
4.0	170.6	2.0	153.9	0.10	136.2
8.0	167.3	4.0	149.2	0.20	135.9
12.0	159.8	6.0	143.8	0.30	135.4
16.0	154.1	7.0	141.0	0.40	133.9
20.0	147.8	8.2	137.5	0.41	133.4
24.0	140.7				
28.0	133.1				
32.0	124.1				
36.0	112.8				
38.0	106.2				
39.0	101.8				
39.45	99.2				
$t = 180.0$					
0	173.8	0.0	155.0	0.0	134.0
4.0	168.3	1.0	153.0	0.10	133.8
8.0	162.5	2.0	150.7	0.15	133.6
12.0	156.7	3.0	148.2	0.20	133.2
16.0	150.4	4.0	145.5	0.25	132.3
20.0	143.3	6.0	138.9	0.26	131.8
24.0	135.1				
28.0	125.4				
32.0	114.2				
33.0	111.2				
34.0	108.1				
$t = 168.0$					
0	171.4	0.0	150.2	0.0	129.1
4.0	165.6	1.0	147.6	0.025	129.1
8.0	159.5	2.0	144.5	0.05	129.0
12.0	152.9	3.0	140.8	0.075	128.8
16.0	145.5	3.3	139.5	0.094	127.9
20.0	137.2				
24.0	127.7				
26.0	132.4				
28.15	116.3				

вания интервала между ближайшими значениями давления, соответствующими двум соседним значениям эталонных грузов поршневого манометра, а также для разделения исследуемого вещества и масла поршневого манометра. Конструктивно дифференциальный манометр выполнен в виде камеры со смотровым окном, соединенной с поршневым манометром, и помещенной внутрь камеры образцового манометра класса точности 0.35 на 4 кг/см<sup>2</sup>, соединенного с объемом автоклава. Перед заполнением исследуемым веществом вся система тщательно промывалась и вакуумировалась до давления 10<sup>-2</sup> мм рт. ст.

Измерение скорости звука на установке производилось следующим образом. Меняя частоту звукового генератора, подающего напряжение звуковой частоты на телефон, наблюдали 10—15 максимумов на осциллографе, каждый из которых соответствовал стоячей звуковой волне. В рассматриваемом случае измерения проводились, в основном, на частотах от 1000 до 2000 гц. Частота измерялась частотомером ЧЗ-4. Скорость звука определялась по формуле

$$c = \frac{2Lf}{n} \quad (1)$$

где  $c$  — скорость звука в м/сек,  $L$  — расстояние между мембранами телефона и микрофона в м,  $f$  — частота звуковых волн в гц,  $n$  — число полу-волн в резонаторе.

Расстояние  $L$  определялось по скорости звука в воздухе. Воздух предварительно пропускался через силикагель для удаления следов влаги. Расстояние  $L$  составило при этом 553.0 мм. Это значение и использовалось затем при расчетах. Скорость звука в воздухе рассчитывалась при этом по формуле  $c = 20.0067 \sqrt{T}$ . Кроме того, расстояние  $L$  измерялось непосредственно и составило 551.5 мм. Полученные на разных частотах значения  $f/n$  усреднялись. При этом максимальное отклонение среднего значения может доходить до 1%, а иногда и несколько больше. Среднее же отклонение, как правило, не превышает 0.3 ÷ 0.5%. Перед измерениями для получения термодинамического равновесия температура в автоклаве выдерживалась в течение 20—30 мин с точностью 0.1° С. Фреон-11 был подвергнут хроматографическому анализу. При этом не было обнаружено никаких примесей. На установке были проведены измерения скорости звука в интервале темпера-

тур от -40 до +200° С и давлений от 0.05 до 43 кг/см<sup>2</sup>. Всего было снято 200 экспериментальных точек. Измерения скорости звука в перегретых парах проводились по изотермам. При обработке экспериментальных данных применялась графическая

Таблица 3

Значения энтропии  $S$  [ $\kappa\text{дж}/\kappa\Gamma\cdot\text{гp}$ ] для фреона-11 на изобарах  $p$  [ $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ ] в зависимости от температуры  $t$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$t$	$S$	$t$	$S$	$t$	$S$
$p = 0.0703$					
-35.0	0.8657	10.56	0.8251	63.50	0.8133
-30.0	0.8762	20.0	0.8441	70.0	0.8266
-20.0	0.8972	30.0	0.8637	80.0	0.8466
-10.0	0.9181	40.0	0.8817	90.0	0.8650
0	0.9388	50.0	0.8985	100.0	0.8832
10.0	0.9585	60.0	0.9160	110.0	0.8998
20.0	0.9780	70.0	0.9331	120.0	0.9160
30.0	0.9975	80.0	0.9510	130.0	0.9315
40.0	1.0160	90.0	0.9685	140.0	0.9470
50.0	1.0346	100.0	0.9860	150.0	0.9614
60.0	1.0531	110.0	1.0024	160.0	0.9757
70.0	1.0707	120.0	1.0171	170.0	0.9895
		130.0	1.0310	175.0	0.9961
		140.0	1.0450		
		145.0	1.0515		
$p = 0.1406$					
-22.56	0.8498	$p = 0.6327$		$p = 3.515$	
-20.0	0.8558	22.33	0.8200	82.11	0.8129
-10.0	0.8776	30.0	0.8355	90.0	0.8280
0	0.8980	40.0	0.8530	100.0	0.8466
10.0	0.9172	50.0	0.8735	110.0	0.8654
20.0	0.9366	60.0	0.8905	120.0	0.8820
30.0	0.9554	70.0	0.9080	130.0	0.8980
40.0	0.9732	80.0	0.9255	140.0	0.9141
50.0	0.9912	90.0	0.9426	150.0	0.9300
60.0	1.0091	100.0	0.9602	160.0	0.9450
70.0	1.0270	110.0	0.9767	170.0	0.9600
80.0	1.0450	120.0	0.9934	180.0	0.9745
85.0	1.0538	130.0	1.0086	190.0	0.9886
		140.0	1.0230	195.0	0.9960
		150.0	1.0369		
		160.0	1.0491	$p = 7.8$	
		165.0	1.0550	97.2	0.8130
$p = 0.2812$					
-8.44	0.8368	$p = 1.546$		100.0	0.8186
0	0.8504	35.61	0.8167	110.0	0.8386
10.0	0.8738	40.0	0.8260	120.0	0.8576
20.0	0.8940	50.0	0.8455	130.0	0.8750
30.0	0.9134	60.0	0.8640	140.0	0.8922
40.0	0.9325	70.0	0.8812	150.0	0.9080
50.0	0.9520	80.0	0.8980	160.0	0.9235
60.0	0.9705	90.0	0.9142	170.0	0.9384
70.0	0.9890	100.0	0.9309	180.0	0.9528
80.0	1.0072	110.0	0.9465		
90.0	1.0256	120.0	0.9626	$p = 10.545$	
100.0	1.0402	130.0	0.9774	111.0	0.8129
105.0	1.0485	140.0	0.9920	120.0	0.8313
		145.0	0.9995	130.0	0.8500
$p = 0.4218$					
0.67	0.8305	$p = 2.249$		140.0	0.8675
10.0	0.8493	47.67	0.8146	150.0	0.8836
20.0	0.8689	50.0	0.8190	160.0	0.8995
30.0	0.8876	60.0	0.8380	170.0	0.9150
40.0	0.9060	70.0	0.8562	180.0	0.9297
50.0	0.9246	80.0	0.8735	190.0	0.9437
60.0	0.9420	90.0	0.8902	195.0	0.9504
70.0	0.9596	100.0	0.9066		
80.0	0.9773	110.0	0.9220	$p = 14.060$	
90.0	0.9946	120.0	0.9375	125.61	0.8121
100.0	1.0113	130.0	0.9530	130.0	0.8204
110.0	1.0271	140.0	0.9680	140.0	0.8381
120.0	1.0419	150.0	0.9830	150.0	0.8548
130.0	1.0555	160.0	0.9974	160.0	0.8705
				170.0	0.8855

интерполяция. При этом среднеарифметическое отклонение составило 0.4%. По полученной ранее теоретической формуле [5] были рассчитаны значения скорости звука в насыщенных парах, которые в пределах 1% совпали с измеренными значениями. Результаты измерений скорости звука в насыщенных парах приведены в табл. 1, а в перегретых парах — в табл. 2.

Результаты измерений скорости звука во фреоне-11 были использованы для расчета энтропии по методу, изложенному в [1]. При этом обнаружилось, что исходные точки

Таблица 4

Значения энтропии  $S$  [кдж/кг·гр] для фреона-11 на изохорах  $v$  [м<sup>3</sup>/кг] в зависимости от температуры  $t$  [°C]

$t$	$S$	$t$	$S$	$t$	$S$
$v = 2.0826$					
-35.0	0.8657	10.56	0.8251	63.50	0.8133
-30.0	0.8750	20.0	0.8420	70.0	0.8250
-20.0	0.8939	30.0	0.8586	80.0	0.8417
-10.0	0.9127	40.0	0.8751	90.0	0.8576
0	0.9305	50.0	0.8916	100.0	0.8723
10.0	0.9478	60.0	0.9082	110.0	0.8869
20.0	0.9553	70.0	0.9250	120.0	0.9013
30.0	0.9820	80.0	0.9406	130.0	0.9154
40.0	0.9985	90.0	0.9570	140.0	0.9297
50.0	1.0145	100.0	0.9720	150.0	0.9442
60.0	1.0305	110.0	0.9865	160.0	0.9583
70.0	1.0457	120.0	1.0010	170.0	0.9721
75.0	1.0530	130.0	1.0136	180.0	0.9854
		140.0	1.0265	190.0	0.9985
		150.0	1.0395		
		160.0	1.0505		
$v = 1.09249$					
-22.56	0.8498	$v = 0.17942$			
-20.0	0.8549	22.33	0.8200	82.11	0.8129
-10.0	0.8746	30.0	0.8935	90.0	0.8256
0	0.8930	40.0	0.8500	100.0	0.8420
10.0	0.9095	50.0	0.8658	110.0	0.8575
20.0	0.9263	60.0	0.8818	120.0	0.8724
30.0	0.9433	70.0	0.8978	130.0	0.8870
40.0	0.9600	80.0	0.9140	140.0	0.9017
50.0	0.9775	90.0	0.9295	150.0	0.9159
60.0	0.9940	100.0	0.9450	160.0	0.9296
70.0	1.0100	110.0	0.9596	170.0	0.9431
80.0	1.0262	120.0	0.9743	180.0	0.9568
90.0	1.0417	130.0	0.9880		
95.0	1.0490	140.0	1.0018		
$v = 0.57409$					
-8.44	0.8363	$v = 0.11774$			
0	0.8520	35.61	0.8167	97.2	0.8130
10.0	0.8696	40.0	0.8247	100.0	0.8170
20.0	0.8857	50.0	0.8416	110.0	0.8316
30.0	0.9017	60.0	0.8585	120.0	0.8457
40.0	0.9175	70.0	0.8743	130.0	0.8598
50.0	0.9338	80.0	0.8900	140.0	0.8741
60.0	0.9495	90.0	0.9055	150.0	0.8884
70.0	0.9657	100.0	0.9205	160.0	0.9026
80.0	0.9820	110.0	0.9355	170.0	0.9163
90.0	0.9982	120.0	0.9497	180.0	0.9300
100.0	1.0124	130.0	0.9643	190.0	0.9425
110.0	1.0262	140.0	0.9776	195.0	0.9485
120.0	1.0390	150.0	0.9915		
130.0	1.0515	160.0	0.9985		
$v = 0.39405$					
0.67	0.8305	$v = 0.08278$			
10.0	0.8482	47.67	0.8146	111.0	0.8129
20.0	0.8670	50.0	0.8185	120.0	0.8270
30.0	0.8840	60.0	0.8356	130.0	0.8420
40.0	0.9004	70.0	0.8524	140.0	0.8565
50.0	0.9157	80.0	0.8686	150.0	0.8695
60.0	0.9311	90.0	0.8838	160.0	0.8820
70.0	0.9470	100.0	0.8990	165.0	0.8877
80.0	0.9624	110.0	0.9136		
90.0	0.9777	120.0	0.9282		
100.0	0.9926	130.0	0.9430		
110.0	1.0065	140.0	0.9566		
120.0	1.0196	150.0	0.9708		
130.0	1.0320	160.0	0.9844		
140.0	1.0443	170.0	0.9975		
145.0	1.0570				

Изоэнтропы для фреонов не могут быть взяты на линии насыщения, как это рекомендуется в [1], так как линия насыщения в координатах  $t - s$  идет слишком круто. Поэтому за исходные приходится принимать значения энтропии на одной из изобар. Проще всего это сделать для изобары наиболее низкого давления; в этом случае газ близок к идеальному и расчет энтропии не представляет труда. За исходные приняты значения энтропии на изобаре 0.0703 кг/см<sup>2</sup> из данных [6]. По полученным данным о скорости звука и плотности, заимствованным из [6], были рассчитаны значения энтропии до

14 кг/см<sup>2</sup>. Результаты этого расчета приведены в табл. 3 и 4. Рассчитанные значения энтропии отличаются от известных [6] во всей области параметров состояния не более чем на 0.5%.

Поступила 19 IX 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков И. И., Трелин Ю. С. Построение энтропийных диаграмм по экспериментальным данным о скорости звука. Атомная энергия, 1961, т. 10, № 5.
2. Новиков И. И., Шелудяков Е. П. Термодинамическая диаграмма  $t-s$  для ртути, построенная по экспериментальным данным о скорости звука. ПМТФ, 1966, № 2.
3. Авдони В. И., Новиков И. И., Шелудяков Е. П. Экспериментальное определение скорости распространения звуковых волн в насыщенном паре воды при высоких давлениях. ПМТФ, 1964, № 5.
4. Новиков И. И., Шелудяков Е. П. Скорость звука в насыщенных и перегретых парах ртути. Сб. «Исследования при высоких температурах», Изд-во «Наука», 1966.
5. Соловьев А. Н., Шелудяков Е. П. Скачок термодинамической скорости звука и определение некоторых параметров насыщенных паров. ПМТФ, 1967, № 3.
6. Справочник, Fundamentals and Equipment. NEW York, ASHRAE, 1965.

### ИЗМЕРЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СПИРТО-ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ДВУХ СКАЧКОВ

А. А. Кирияненко, А. Н. Соловьев

(Новосибирск)

Измерения поверхностного натяжения агрессивных непрозрачных жидкостей при большом давлении насыщенных паров и высокой температуре весьма сложны.

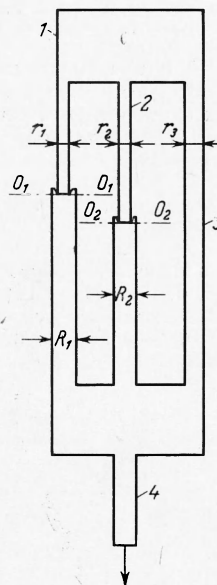
Ниже описывается метод, пригодный для таких случаев, названный методом двух скачков. Опробование метода произведено на спирто-водных смесях, поверхностное натяжение которых определено только до 50° С. Поэтому результаты методических исследований имеют и самостоятельный интерес. В основу положен метод капиллярного поднятия в сообщающихся трубках разного диаметра. Принципиальная схема метода изображена на фиг. 1.

Два рабочих капилляра с радиусом  $r_1$  и  $r_2$  переходят в сечениях  $O_1O_1$  и  $O_2O_2$  в трубки с радиусами  $R_1$  и  $R_2$ . Снизу и сверху трубки соединены общими камерами. Параллельно поставлен третий капилляр с постоянным радиусом  $r_3$  по высоте. Для простоты суждений примем  $r_1 = r_2 = r_3 = r$ , а  $R_1 = R_2 = R$ . Вначале вся система снизу заполняется исследуемой жидкостью, а затем жидкость начинает медленно удаляться через трубку 4. Проследим по фиг. 2 за характером изменения уровней во всех трех коленах (1, 2, 3) в зависимости от количества отсасываемой жидкости  $V$ . Одновременное понижение уровня во всех трех коленах будет происходить до тех пор, пока уровень в первом колене не достигнет сечения  $O_1O_1$ , а  $V = V_1$ , и на конце капилляра не вырастет, как в методе максимального давления, пузырек пара (или газа) с радиусом  $r_n = r$ . В этот момент произойдет резкое расширение пузырька и уровень в первом колене скачком опустится, а во втором и третьем — скачком поднимется так, что между ними установится разность уровней  $h_c$ , равная капиллярному поднятию

$$h_c = 2\sigma\gamma^{-1}(1/r - 1/R)$$

Здесь  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $\gamma$  — удельный вес жидкости.

Указанная разность уровней будет сохраняться до тех пор, пока уровень при дальнейшем отсасывании жидкости во втором капилляре не достигнет сечения  $O_2O_2$ , а  $V = V_2$ , и не произойдет второй скачок.



Фиг. 1