

УДК 536.422.15+536.423.15+534.2

СОВМЕСТНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА И СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКА

Григорьев В. Ю., Соловьев В. П.

Рассмотрена задача объединения ультразвукового метода с тензиметрическим для изучения физико-химических равновесий с участием газовой фазы с целью получения дополнительной связи искомым парциальных давлений с измеряемыми величинами, в результате чего возможно определение баланса массы между фазами в некоторых равновесных системах с конденсированной фазой нестехиометрического состава, в общем случае упрощается расчет констант равновесия и термодинамических функций. Предложена простая установка по измерению скорости ультразвука импульсным методом, легко совмещаемая с установкой статического тензиметрического метода.

Тензиметрический метод широко используется для изучения физико-химических равновесий, в которых участвует газовая фаза [1, 2]. Определение термодинамических свойств изучаемой системы путем измерения давления газовой фазы основано на применении законов Дальтона, сохранения массы вещества и констант химического равновесия [1–3]. Проблеме определения парциальных давлений и констант равновесия ставят либо как задачу минимизации некоторого функционала, либо сводят к решению системы нелинейных алгебраических уравнений [4]. При решении указанной проблемы в случае конденсированной фазы переменного состава тензиметрический метод не обходится без привлечения других экспериментальных методов.

Заслуживающим внимания, на наш взгляд, является метод совместного измерения давления газовой фазы и скорости прохождения ультразвука через нее при изучении в замкнутом объеме физико-химических равновесий, в особенности гетерогенных равновесий с жидкой или кристаллической фазой нестехиометрического состава.

С привлечением ультразвукового метода в дополнение к используемым в тензиметрии уравнениям

$$P_{\Sigma} - \sum_{i=1}^k p_i = 0, \quad (1)$$

$$\frac{m_{0j}RT}{A_jV} - \sum_{i=1}^k v_{ij}^{(k)} \frac{n_i^{(k)}RT}{V} - \sum_{i=1}^k v_{ij}^{(r)} p_i = 0, \quad (2)$$

здесь $j=1, 2, \dots, N$;

$$\prod_i p_i^{v_{iq}^{(r)}} - K_q = 0, \quad q=1, 2, \dots, r, \quad (3)$$

можно записать следующее уравнение для скорости ультразвука [5]:

$$v^2 = \left(RT P_{\Sigma} / \sum_{i=1}^k p_i M_i \right) \left[\left(\sum_{i=1}^k p_i C_{v,i} + R P_{\Sigma} \right) / \sum_{i=1}^k p_i C_{v,i} \right]. \quad (4)$$

Здесь P_{Σ} — общее (измеряемое) давление газовой фазы в исследуемом объеме V при температуре T ; p_i — парциальное давление i -го газообразного компонента (вещества); m_{0j} — суммарное количество j -го химического

элемента в системе, A_j — его атомная масса; $v_{ij}^{(k)}$, $v_{ij}^{(r)}$ — стехиометрические коэффициенты содержания j -го химического элемента в i -м веществе, находящемся соответственно в конденсированной и газовой фазах; $n_i^{(k)}$ — число молей i -го компонента, находящегося в конденсированной фазе; R — универсальная газовая постоянная, K_g — константа равновесия g -й химической реакции в газовой фазе; v — скорость ультразвука в газовой среде; M_i — молекулярная масса i -го компонента; $C_{v,i}$ — мольная изохорная теплоемкость i -го компонента; k — число компонентов; N — число химических элементов в системе; r — число реакций в газовой фазе.

Подчеркнем, что в данном случае не рассматриваются константы химического равновесия в конденсированной фазе, поскольку их учет не влияет на приводимое здесь обоснование метода. Кроме того, как и в большинстве случаев тензиметрического метода, газовая фаза предполагается идеальной и сохраняется необходимость выдвигать модель качественного состава газовой фазы.

Уравнение (4), получаемое при ультразвуковом измерении, вносит одну новую измеряемую переменную v , общие с тензиметрическими измерениями неизвестные переменные p_i ($i=1, \dots, k$) и новые, в общем случае неизвестные, мольные теплоемкости $C_{v,i}$ ($i=1, \dots, k$). Последние можно непосредственно вычислить, используя ультразвуковые измерения, если i -й компонент существует в газовой фазе независимо от остальных: из уравнения (4) при $k=1$ следует, что

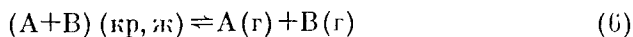
$$C_{v,i} = R \left/ \left(v_i^2 \frac{M}{RT} - 1 \right) \right. \quad (5)$$

Величины $C_{v,i}$ ($i=1, \dots, k$) могут быть также рассчитаны по формулам для идеальных газов; для разных классов органических и неорганических веществ при 290–300 К расчетные величины $\gamma_i = (C_{v,i} + R)/C_{v,i}$ в среднем в пределах 2% согласуются с экспериментом [6].

Таким образом, объединение ультразвукового метода с тензиметрическим при изучении равновесий, в которых участвует газовая фаза, позволяет получить дополнительную связь (4) неизвестных парциальных давлений с измеряемыми величинами — скоростью ультразвука и мольными теплоемкостями.

Метод измерения скорости ультразвука прост, естественно совмещается со статическим тензиметрическим методом при изучении физико-химических процессов в закрытом объеме с участием любых (например, агрессивных) газовых смесей.

Совместный метод позволяет найти в ряде случаев баланс массы вещества между газовой и конденсированной фазами — важнейшую величину в химико-технологических процессах. В частности, для равновесия в двухкомпонентной двухфазной системе



метод позволяет рассчитать количество любого компонента в каждой из фаз, используя соотношения (1), (2) и (4) без привлечения каких-либо допущений о состоянии конденсированной фазы.

По сравнению с тензиметрическим объединенный метод для проведения расчетной процедуры [3, 7, 8] определения констант равновесия и термодинамических функций позволяет сократить число экспериментов с варьированием соотношения $m_{01} : m_{02} : \dots : m_{0N}$.

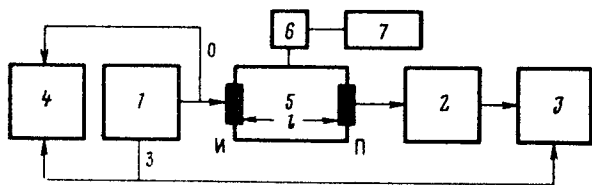
Важным при проведении исследований является требование сопоставимого вклада ошибок измеряемых переменных и констант в ошибки величин, рассчитываемых по экспериментальным данным.

В рассматриваемом случае погрешность ΔF в определении любой неизвестной зависимой переменной F в соотношениях (1)–(4) может быть рассчитана по рекомендуемой формуле [9]; например, погрешность в

определении i -го парциального давления p_i составит

$$\Delta p_i = \left[\left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right)^2 \Delta T^2 + \left(\frac{\partial p_i}{\partial V} \right)^2 \Delta V^2 + \left(\frac{\partial p_i}{\partial p_z} \right)^2 \Delta p_z^2 + \dots + \left(\frac{\partial p_i}{\partial v} \right)^2 \Delta v^2 + \dots \right. \\ \left. \dots + \left(\frac{\partial p_i}{\partial C_{v,k}} \right)^2 \Delta C_{v,k}^2 \right]^{1/2}. \quad (7)$$

Здесь $T, V, p_z, v, \dots, C_{v,k}$ и $\Delta T, \Delta V, \Delta p_z, \Delta v, \dots, \Delta C_{v,k}$ — измеряемые величины и погрешности их измерения. Частные производные $\partial p_i / \partial T, \dots, \partial p_i / \partial C_{v,k}$ — определяются по методу дифференцирования неявных функций (1)–(4) [10].



Принципиальная схема установки для измерения скорости ультразвука в газовой среде. Обозначения и примененные стандартные приборы: генератор (1) Г5-7А, усилитель (2) УЗ-29, осциллограф (3) С1-71, частотомер (4) ЧЗ-34; излучатель (И) и приемник (П) — посеребренная керамика ЦТС-19 диаметром 46 мм, толщиной 18 мм, расстояние $l=50-70$ мм. Цифрами 5, 6 и 7 обозначены соответственно измерительная камера, манометр и тензиметрическая установка [11]

Логарифмируя, а затем дифференцируя по каждой переменной соотношение (4), легко показать, что сумма $\sum_{i=1}^k \Delta p_i M_i$, характеризующая

абсолютные погрешности Δp_i ($i=1, \dots, k$), пропорциональна относительным погрешностям $\Delta T/T$ и $\Delta P_z/P_z$, а также вносимым ультразвуковым методом относительным погрешностям в измерениях величин v и $\gamma =$

$$= \left(R P_z + \sum_{i=1}^k p_i C_{v,i} \right) / \sum_{i=1}^k p_i C_{v,i}. \text{ То есть, относительные погрешности}$$

измерения температуры, давления, скорости ультразвука и показателя адиабаты γ должны быть по возможности близкими. Известно, что в статическом тензиметрическом методе, как правило, величина $\Delta P_z/P_z$ значительно превышает погрешность $\Delta T/T$ и обычно составляет 0,002–0,03 в интервале давлений 1–100 кПа. Поэтому необходимо, чтобы величина $\Delta v/v$ также составляла 0,002–0,03.

Учитывая изложенное, нами была поставлена задача дополнить тензиметрическую установку [11] конструкцией, позволяющей измерять скорость ультразвука с точностью 0,1–0,2% непосредственно в камере манометра.

Для измерения скорости ультразвука был выбран импульсный метод измерения времени τ прохождения ультразвукового сигнала через газовую среду. Импульсный метод измерения скорости ультразвука вызывает минимальные возмущения в равновесной системе вследствие малой энергии, излучаемой в среду.

Принципиальная схема разработанной установки для измерения скорости ультразвука в камере манометра тензиметрической установки [11] приведена на рисунке. Генератор прямоугольных импульсов 1 выдает два парных импульса: опорный 0 и задержанный 3. Опорный импульс возбуждает излучатель И. Ультразвук, пройдя через газовую среду на расстояние l , попадает на приемник П, усиливается широкополосным усилителем 2 и попадает на вход У осциллографа 3, развертка которого (вход

Х) запускается задержанным импульсом. Изменяя время задержки импульса Z генератором I , добиваются совмещения на экране осциллографа начала развертки с началом импульса, прошедшего через газовую среду. Время задержки, т. е. время τ прохождения импульса через газовую среду, отсчитывают по шкале генератора I и частотомеру 4 . Скорость прохождения ультразвука через исследуемую среду от излучателя $И$ до приемника $П$ определяется по формуле $v=l/\tau$.

Важнейшей частью всей установки совместного измерения давления газовой фазы и скорости ультразвука в ней является конструкция измерительной камеры. Повторение конструкции камеры [12] не привело нас к успеху вследствие прохождения ультразвукового импульса по стенкам камеры. В общем случае наиболее целесообразной представляется конструкция камеры со «звуковым лабиринтом» [13], при наличии которого время прохождения ультразвукового импульса по стенкам камеры превышает время прохождения импульса через газовую среду.

Объединенная установка (рисунок) была проверена на точность измерением скорости ультразвука в газообразном азоте при 298 К. Длительность прямоугольного импульса, подаваемого на излучатель $И$, составляла 10 мкс, амплитуда 80–100 В, частота следования импульсов – 5 мкс. Точность расчета скорости по формуле $v=l/\tau$ лимитировалась точностью измерения расстояния между излучателем и приемником и при $l=50 \div 70$ мм составляла 0,3–0,5 м/с, т. е. относительная погрешность $\Delta v/v$ не превышала 0,15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Математические методы химической термодинамики/Под ред. Г. А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1982, с. 108–138.
2. Математика в химической термодинамике/Под ред. Г. А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1980, с. 98–109.
3. Гринберг Я. Х. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, № 1, с. 117.
4. Smith W. R. Theor. Chem. Adv. and Perspect., 1980, v. 5, p. 185.
5. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964, с. 121.
6. Vessk R. ATM Blatt, 1958, v. 52–2, Mai, S. 97.
7. Суворов А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия, 1970.
8. Русин А. Д. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1973, т. 14, № 4, с. 400.
9. A Report of IUPAC Commission 1, 2 on Thermodyn. J. Chem. and Eng. Data, 1982, v. 27, № 3, p. 221.
10. Кори Г., Кори Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Определения, теоремы, формулы/Пер. с англ. М.: Наука, 1973, с. 112, 113.
11. Севастьянов В. Г., Соловьев В. П., Филатова И. С. Журн. физ. химии, 1980, т. 54, № 6, с. 1615.
12. Воронов Ф. Ф., Пятаевская Л. Л., Билевич А. В. Там же, 1969, т. 43, № 3, с. 588.
13. Шроскурин В. Б., Трелин Ю. С., Баранов В. М. В кн.: Научные труды вузов Литовской ССР. Ультразвук. Вильнюс, 1969, т. 1, с. 183–189.

Поступила в редакцию
8.V.1984