

✓ VELOCIDAD DEL SONIDO EN TRICLOROFLUOROMETANO

(Freón 11)

Por

✓ MARTIN LEONARDO CHAVEZ

✓ CBI

✓ MAESTRIA EN CIENCIAS
(FISICA)

✓ 1980

✓ ASESOR: FERNANDO DEL RIO HAZA

CONTENIDO

INTRODUCCION	iv
I.- ONDA ACUSTICA	
A) Fluido Ideal	1
B) Fluido Viscoso	8
C) Conducción de Calor	15
D) Procesos de Relajación	19
II.- RELACIONES TERMODINAMICAS	
A) Propiedades Adiabáticas	23
B) Velocidad del Sonido	25
III.- METODOS EXPERIMENTALES	
A) Método de Difracción Optica	29
B) Dispersión de Brillouin	31
C) Interferómetro Acústico de Longitud Variable	34
D) Método de Pulsos	37
IV.- DETERMINACION DE LA VELOCIDAD DEL SONIDO EN CCl₄	
A) Aparato de Medición	41
B) Técnica Experimental	44
C) Equipo Electrónico	47
D) Medición de Temperatura	48

E) Prueba del Sistema	49
F) Muestra de Freón 11	50
G) Resultados	52

V.- CONCLUSIONES Y COMENTARIOS	55
--------------------------------	----

BIBLIOGRAFIA	58
--------------	----

INTRODUCCION

En el estudio de las propiedades termodinámicas de fluidos la velocidad del sonido ha venido desempeñando un papel importante. Por una parte, debido a que la propagación del sonido en la mayoría de las situaciones experimentales puede considerarse como un proceso adiabático, el conocimiento de la velocidad del sonido en un fluido proporciona información sobre las propiedades adiabáticas del fluido. Por otra parte, la velocidad del sonido puede ser representada por medio de derivadas de la ecuación de estado del fluido y como la precisión con que se miden estas derivadas es generalmente mayor cuando se usa la velocidad del sonido en lugar del análisis de datos pVT. (presión, volumen, temperatura), se tiene por consecuencia que los datos experimentales de velocidad del sonido resultan una severa prueba para la validez de la ecuación de estado.

En el área de Fisicoquímica de Fluidos de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa (UAMI) se ha venido realizando una investigación sistemática de fluidos puros y sus mezclas en la que los hidrocarburos halogenados han tenido un particular interés por el hecho de que sus moléculas son cuasiesféricas y polares, y además tienen una gran aplicación industrial

como intercambiadores de calor. Una parte de esta investigación es la medición de la velocidad del sonido en freones ya que son muy escasos los datos que al respecto se encuentran en la literatura; se espera obtener mediciones de velocidad del sonido sobre toda la curva de presión de vapor en todos los freones derivados del metano y del etano. En este trabajo se presentan las primicias de datos de velocidad del sonido en Freón 11 (CCl_3F) que se han conseguido en el Laboratorio de Termodinámica del Area.

En la sección I se desarrolla con algún detalle la ecuación de onda acústica y la velocidad del sonido, teniendo en consideración viscosidad, conducción de calor y procesos de relajación. En la sección II se presentan las relaciones entre velocidad del sonido y otras propiedades termodinámicas. La sección III se ha dedicado a la descripción de algunos métodos experimentales empleados actualmente para la determinación de la velocidad del sonido, el método de superposición de ecos se describe muy brevemente ya que por ser el método utilizado para medir la velocidad del sonido en el Freón 11, se hace una detallada descripción de él en la sección IV, donde también se incluyen los resultados experimentales obtenidos. Por último en la sección V se comentan esos resultados y se esboza el futuro Plan de Trabajo.

I .- ONDA ACUSTICA

A) FLUIDO IDEAL.

En un fluido ideal en el que la energía no se disipe, la fuerza de reacción sobre cualquier elemento de superficie se origina únicamente por la presión hidrostática que actúa normalmente sobre el elemento de superficie. Por tanto, el estado de tal fluido en movimiento puede ser especificado fenomenológicamente al asignarle a cada punto fijo \bar{x} en el espacio, una velocidad de flujo $\bar{u}(\bar{x}, t)$ para todo tiempo t y considerar dos variables termodinámicas independientes, como pueden ser la presión $p(\bar{x}, t)$ y la densidad $\rho(\bar{x}, t)$ del fluido.

Denotaremos por x_i , con $i=1, 2, 3$, a las coordenadas cartesianas del punto \bar{x} en el espacio y $u_i(\bar{x}, t)$ a las componentes de $\bar{u}(\bar{x}, t)$ a lo largo de los tres ejes coordinados. Podemos considerar un pequeño paralelepípedo de lados dx_i y volumen $d^3x = dx_1 dx_2 dx_3$, centrado en el punto (x_1, x_2, x_3) . La componente x_1 , de la fuerza actuando sobre él debido a la presión es:

$$\left\{ p\left(x_1 + \frac{1}{2} dx_1, x_2, x_3\right) - p\left(x_1 - \frac{1}{2} dx_1, x_2, x_3\right) \right\} dx_2 dx_3 = \left(\frac{\partial p}{\partial x_1} \right) d^3x$$

Similarmente se pueden escribir expresiones para las otras componentes de la fuerza. Igualando esta fuerza al producto de masa del fluido contenida en el elemento de volumen por su aceleración $\frac{d\bar{u}}{dt}$ se obtiene la ecuación de Euler

$$\rho \frac{du_i}{dt} = - \frac{\partial p}{\partial x_i}, \quad (i=1, 2, 3) \quad (1)$$

donde el cambio en la velocidad del elemento de fluido en el tiempo dt está compuesta de dos partes, una, el cambio en la velocidad de flujo $\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} dt$ y la otra, el cambio debido al movimiento del fluido a partes adyacentes en este tiempo. Así

$$\frac{du_i}{dt} = \frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 u_j \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (2)$$

La ecuación (1) se puede complementar por la ecuación de continuidad que se obtiene de considerar que la cantidad de fluido contenido en el elemento diferencial de volumen d^3x en el tiempo dt debe ser igual a la cantidad de fluido que penetra en el volumen menos la cantidad que sale del volumen en ese intervalo. La cantidad neta de fluido fluyendo en el elemento de volumen por unidad de tiempo de los tres pares de caras normales a los ejes coordenados es $\left\{ \sum_{j=1}^3 \frac{\partial (\rho u_j)}{\partial x_j} \right\} d^3x$

Igualando esto a $-\left(\frac{\partial \rho}{\partial t}\right) d^3x$ se obtiene

la ecuación de continuidad, también debida a Euler

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) = 0 \quad (2)$$

Para la solución de las cinco incógnitas p , ρ y las tres componentes de $\bar{u}(\bar{x}, t)$ se requiere además de las cuatro ecuaciones (1) y (3) una ecuación adicional que se obtiene por especificar una relación entre p y ρ .

Si el movimiento es restringido a oscilaciones de muy pequeña amplitud, tal movimiento causa en cada punto compresiones y rarefacciones alternadas conocidas como onda sonora. Si el desplazamiento $\bar{\xi}$ es pequeño, la velocidad \bar{u} también es pequeña y así mismo los cambios relativos en la densidad y presión del fluido, por tanto, en buena aproximación se puede escribir

$$p = p_0 + p' \quad \text{y} \quad \rho = \rho_0 + \rho' \quad (4)$$

donde p_0 y ρ_0 son la presión y densidad en equilibrio y p' y ρ' son las variaciones producidas en el movimiento cumpliéndose que $p' \ll p_0$ y $\rho' \ll \rho_0$.

Si estas características pueden ser aplicadas al movimiento de un fluido, las ecs. (1) y (3) pueden ser linealizadas por medio de la llamada aproximación acústica que consiste en despreciar todos los términos de segundo orden que contengan

productos de los términos p', ρ' y \bar{u} que podemos llamar de primer orden.

La aplicación de esta aproximación reduce las ecs. (1) y (3) a:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p'}{\partial x_i} = 0, \quad (i=1,2,3) \quad (5)$$

3

$$\frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_0 \sum_{i=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (6)$$

La ecuación termodinámica de estado de un fluido contiene tres parámetros, por ejemplo p, T y ρ (siendo T la temperatura), dos de los cuales son independientes y si deseamos determinar $\frac{\partial p}{\partial \rho}$ debemos especificar como cambia la temperatura durante la compresión.

En una onda sonora los cambios en p y ρ son tales que a primera aproximación el calor no entra ni sale en un elemento de fluido durante los ciclos alternados de calentamiento y enfriamiento. En otras palabras p y ρ cambian adiabáticamente o a entropía S constante y p' y ρ' pueden ser relacionadas entre sí por

$$p' = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \rho'$$

con lo cual, la ec. de Euler (5) puede ser reescrita como

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \frac{\partial \rho'}{\partial x_i}, \quad (i=1,2,3) \quad (7)$$

Diferenciando la ecuación (6) con respecto a x_i y (7) con respecto a t , eliminando $\frac{\partial^2 \rho'}{\partial t \partial x_i}$ y suprimiendo los innecesarios índices primos se obtiene la ecuación de onda

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho_0} \right)_s \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{j=1}^3 \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) \quad (8)$$

Desde luego, tomando el rotacional en ambos miembros de (5) se observan que las únicas soluciones de (5) dependientes del tiempo son aquéllas para las que $\nabla \times \bar{u} = 0$ y así \bar{u} puede ser escrita como el gradiente de un escalar ϕ , esto es $u_i = \frac{\partial \phi}{\partial x_i}$. Por tanto la ec. (8) puede ser expresada en la clásica forma

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho_0} \right)_s \nabla^2 \phi \quad (9)$$

Para una onda plana de frecuencia angular ω y número de onda k viajando en la dirección positiva de x_1 , tenemos que:

$$\left. \begin{aligned} u_2 = u_3 = 0 \\ \xi_1 = \xi_1^0 \\ u_1 = \frac{\partial \xi_1}{\partial t} = u_1^0 \\ \rho = \rho_0^0 \\ p = p_0^0 \end{aligned} \right\} \times e^{i(\omega t - k x_1)} \quad (10)$$

donde se sobreentiende que la parte real de cada expresión representa la cantidad física respectiva. Las ecs. (10) son soluciones de la ecuación de onda siempre y cuando se cumpla que la velocidad de propagación W_0 de la onda sea

$$W_0 = \frac{\omega}{k} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t_0} \right)_s^{1/2} \quad (11)$$

Se debe enfatizar que en la obtención de la ec. (11) se han hecho tres suposiciones importantes: a) El fluido no es disipativo. b) Si el desplazamiento de las partículas del fluido es pequeño, su velocidad también lo es. c) Localmente todos los cambios son adiabáticos. En el fondo se puede considerar (c) como una consecuencia de (b), de manera que conviene esclarecer un poco las dos primeras suposiciones.

En un buen número de textos generales sobre ultrasonido la suposición (b) es siempre establecida pero nunca resulta evidente como son los valores de \bar{u} respecto a $\bar{\xi}$; por lo cual tratar de determinar la magnitud de algunas cantidades que demuestren la validez de las aproximaciones involucradas en esta suposición es pertinente. *

En las técnicas ultrasónicas el medio más empleado para producir ondas mecánicas tanto en fluidos como en sólidos, es utilizar las propiedades piezoeléctricas de algunos materiales.

Aplicando a un disco piezoeléctrico, polarizado en la dirección de su eje, un voltaje senoidal entre sus dos caras metali-

* Ejemplo de estos textos pueden ser: Bhatia (1967), Landau

nidades c.g.s.

$$\begin{aligned}
 u_i &= \xi_i^0 \omega \sim 10^{-2} \\
 \frac{\partial u_i}{\partial t} &= \xi_i^0 \omega^2 \sim 10^5 \\
 \frac{\partial u_i}{\partial x_j} &= \xi_i^0 \frac{\omega}{W} \sim 1 \\
 \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} &= \xi_i^0 \frac{\omega^2}{W} \sim 10^2
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

Es evidente de estas ecuaciones que en líquidos y aún en gases donde $W_0 \sim 10^4 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ se pueden despreciar todos los términos $u_j \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)$ en la ecuación (2) y aceptar la validez de las suposiciones b) y c).

B) FLUIDO VISCOSO

La suposición a) de la sección anterior requiere un poco más de cuidado; en efecto, en un fluido real existe disipación de energía durante el movimiento del fluido. Este proceso es el resultado de la irreversibilidad termodinámica del movimiento. Esta irreversibilidad siempre ocurre en alguna extensión y es debida a la fricción interna (viscosidad) y a la conducción térmica.

Con el fin de obtener la ecuación que describe el movimiento de un fluido viscoso se tienen que incluir algunos términos adicionales en la ecuación de movimiento de un fluido ideal.

La ecuación de continuidad (3) es igualmente válida para cualquier fluido, viscoso o no, pero la ecuación de Euler re-

zadas se provoca que el disco cambie de grosor proporcionalmente al voltaje aplicado y comunique movimiento al medio que le rodea. En mediciones de velocidad del sonido el piezoeléctrico más ampliamente usado es el cuarzo (SiO_2). En un disco de este material cortado en la dirección X del cristal (corte X) la constante de proporcionalidad entre desplazamiento y voltaje es la constante piezoeléctrica:

$$d_u = -2.3 \times 10^{-10} \text{ cm/volt}, \quad (\text{Valpey, 1972})$$

Es también común emplear voltajes que no sobrepasan algunas decenas de volts, frecuentemente no más de 10V.

Las frecuencias usadas en técnicas de ultrasonido cubren un intervalo desde decenas de kHz hasta varios cientos de MHz, sin embargo, en mediciones de velocidad es muy frecuente el uso de 1 a 10 MHz. Para establecer órdenes de magnitud se puede emplear un ejemplo numérico con agua como fluido y un cristal de cuarzo como generador de onda plana en la dirección del eje x, ; este ejemplo puede ser representativo para la mayoría de los líquidos en que $\rho \sim 1 \text{ g/cm}^3$ y $W_0 \sim 10^3 \text{ cm/s}$. Supongamos que el voltaje aplicado es: $V=10 \text{ volt sen}(10^7 \text{ Hz} \times t)$, en este caso el desplazamiento máximo en el agua será

$$\xi_0 = (2.3 \times 10^{-10} \text{ cm/volt}) 10 \text{ volt} \sim 10^{-9} \text{ cm}$$

y puesto que $\xi = \xi_0 \text{ sen}(\omega t - kx)$, las demás cantidades de interés tendrán los siguientes órdenes de magnitud máxima en u-

tes partículas del fluido, se mueven con distintas velocidades de tal modo que hay un movimiento relativo entre varias partes del fluido. Por tanto σ_{ij} debe depender de las derivadas espaciales de la velocidad. Si los gradientes de la velocidad son pequeños, se puede suponer que la transferencia de ímpetu debida a la viscosidad depende solo de la primera derivada de la velocidad. En la misma aproximación σ_{ij} puede suponerse como una función lineal de las derivadas $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ y puesto que σ_{ij} debe desaparecer para $u = \text{cte.}$, no puede haber términos en σ_{ij} independientes de $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$. Además se nota que σ_{ij} también puede desaparecer cuando todo el fluido está en rotación uniforme y es claro que en tal movimiento no ocurre fricción interna en el fluido. En rotación uniforme con velocidad angular $\bar{\Omega}$, la velocidad \bar{u} es igual al producto vectorial $\bar{\Omega} \times \bar{r}$.

Las sumas

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}$$

son combinaciones lineales de las derivadas $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ y desaparecen cuando $\bar{u} = \bar{\Omega} \times \bar{r}$. Así σ_{ij} debe contener estas combinaciones simétricas de las derivadas $\frac{\partial u_i}{\partial x_j}$

El tensor más general de rango dos satisfaciendo las condiciones anteriores es

$$\sigma_{ij} = a \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + b \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij}$$

quiere modificaciones. Se puede observar que la ec. (1) sumada con la (3); se puede escribir como

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) = - \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \delta_{ij} + \rho u_i u_j) = - \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \Pi_{ij}}{\partial x_j}$$

siendo δ_{ij} una delta de Kroneker y Π_{ij} es el llamado tensor de densidad de flujo de ímpetu. Este flujo de ímpetu representa una transferencia de ímpetu completamente reversible debido simplemente a transporte mecánico de diferentes partículas del fluido de un lugar a otro por causa de la presión actuando en el fluido. La viscosidad (fricción interna) provoca una transferencia irreversible de ímpetu desde puntos donde la velocidad es grande a otros donde es pequeña.

La ecuación de movimiento de un fluido viscoso puede obtenerse al añadir al flujo de ímpetu ideal Π_{ij} un término, el cual da la transferencia irreversible (viscosa) de ímpetu de un fluido. Así, se puede escribir el tensor de densidad de flujo de ímpetu como;

$$\Pi_{ij} = \rho \delta_{ij} + \rho u_i u_j - \sigma_{ij}$$

donde σ_{ij} es el llamado tensor de esfuerzo viscoso. La forma general del tensor σ_{ij} puede establecerse de la siguiente manera. Procesos de fricción interna ocurren en un fluido solo cuando diferen-

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \eta \nabla^2 u_i + \left(\zeta + \frac{1}{3} \eta \right) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right). \quad (15)$$

que con $\zeta = 0$ es conocida como ecuación de Navier - Stokes.

En el ejemplo considerado antes, vemos por la ec. (12) que las segundas derivadas no pueden ser despreciadas en comparación con la suma de productos $\sum_{j=1}^3 u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ puesto que son mayores en cuatro órdenes de magnitud. Así, de modo

que en la aproximación acústica la ecuación de onda que puede reemplazar a la ec. (8) para un fluido viscoso es

$$\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_0} \right)_s \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{j=1}^3 \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) + \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \eta \nabla^2 u_i + \left(\zeta + \frac{1}{3} \eta \right) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sum_{j=1}^3 \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) \right\}. \quad (16)$$

Para una dimensión, $u_2 = u_3 = 0$ y u_1 es solamente función de x_1 , (16) se convierte en

$$\frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_0} \right)_s \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + \frac{1}{\rho_0} \left(\zeta + \frac{4}{3} \eta \right) \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} \right) \quad (17)$$

Si sustituimos en esta ecuación una onda armónica plana como ec. (10) obtenemos, con $W_0^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho_0} \right)_s$

$$k^2 = \frac{\omega^2}{W_0^2} \left\{ 1 + i \frac{\omega}{\rho_0 W_0^2} \left(\zeta + \frac{4}{3} \eta \right) \right\}^{-1} \quad (18)$$

Si llamamos

$$\omega_v = \frac{\rho_0 W_0^2}{\left(\zeta + \frac{4}{3} \eta \right)} \quad (19)$$

donde a y b son independientes de la velocidad en el caso de que el fluido sea isotrópico. Es conveniente sin embargo, reescribir esta expresión en una forma ligeramente distinta en la cual a y b son reemplazadas por otras constantes

$$\tau_{ij} = \eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \sum_{n=1}^3 \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \right) + \zeta \delta_{ij} \sum_{n=1}^3 \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \quad (13)$$

La constante η conocida como coeficiente de viscosidad cortante y ζ como coeficiente de viscosidad volumétrica y ambos son cantidades positivas.

La ecuación de movimiento de un fluido viscoso puede obtenerse ahora al añadir simplemente la expresión $\sum_{j=1}^3 \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j}$ a la ecuación de Euler, quedando

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \sum_{n=1}^3 \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \right) \right\} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\zeta \sum_{n=1}^3 \frac{\partial u_n}{\partial x_n} \right). \quad (14)$$

Esta es la forma más común de la ecuación de movimiento de un fluido viscoso. Las cantidades η y ζ son funciones de la presión y la temperatura. Por ello, no pueden ser dejadas fuera del operador gradiente. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los coeficientes de viscosidad no cambian notablemente en el fluido y pueden tomarse como constantes, de modo que la ec. (14) puede expresarse así

Retornando a la ec. (20), si se sustituye (21) en esa ecuación y se hace uso de (22), se obtiene para la velocidad de propagación W y la absorción α_v las expresiones

$$W^2 = 2 W_0^2 \frac{\{1 + (\omega/\omega_v)^2\}}{1 + \{1 + (\omega/\omega_v)^2\}^{1/2}} \quad (23)$$

$$\alpha_v = \frac{\omega}{2 W_0} \frac{\omega/\omega_v}{1 + (\omega/\omega_v)^2} \quad (24)$$

Nuevamente podemos establecer órdenes de magnitud en ω y ω_v . Para la mayoría de los líquidos $\eta \sim 10^{-2}$ g/cm.s (Weast, 1979) y ζ es del orden de η (Galt, 1948. Pinkerton, 1949. Kishimoto and Nomoto, 1954) de modo que el orden de magnitud de la frecuencia angular viscosa es

$$\omega_v \sim \frac{\rho W_0^2}{\frac{7}{5} \eta} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

Por tanto, en el límite de bajas frecuencias se puede desprestigiar el término $(\omega/\omega_v)^2 \ll 1$ e identificar por la ec. (23)

$$W \equiv W_0 = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \rho_0} \right)_0^{1/2} \quad (25)$$

donde el subíndice 0 indica ese límite de bajas frecuencias.

Por lo anterior, es claro que aún frecuencias del orden de 10 MHz pueden ser perfectamente consideradas dentro de ese límite.

(18) puede ser escrita como

$$k^2 = \frac{\omega^2}{W_0^2} \frac{1}{1 + i \frac{\omega}{\omega_v}} \quad (20)$$

que obviamente da para la velocidad de fase $\frac{\omega}{k}$ un valor complejo.

Para interpretar (20) físicamente podemos mantener ω real y dejar que k tome un valor complejo en la expresión (10) para una onda plana. Dejando

$$k = k_1 - i k_2 \quad (21)$$

donde ambas k_1 y k_2 son reales y positivas, de modo que u_1 se convierte en

$$u_1 = u_0 e^{-k_2 x} e^{i(\omega t - k_1 x)} \quad (22)$$

La parte real de (22) representa una onda plana la cual avanza en la dirección positiva de x , con velocidad de fase $W = \frac{\omega}{k_1}$ y cuya amplitud disminuye a e^{-1} de su valor en una distancia k_2^{-1} . Escribiendo $\alpha_v \equiv k_2$, si la distancia es medida en centímetros k_2 o α_v es conocida como la atenuación o absorción del sonido por centímetro causada por la viscosidad.

La intensidad I de la onda, por supuesto, disminuye a e^{-1} de su valor en una distancia $(2 \alpha_v)^{-1}$. Así que $2 \alpha_v$ es frecuentemente llamado el coeficiente de absorción viscosa por centímetro.

c) CONDUCCION DE CALOR

Si la temperatura T del fluido no es constante en todo el volumen, habrá una transferencia de calor, llamada conducción térmica. Esto significa la transferencia directa de energía de puntos donde la temperatura es alta a aquéllos en donde es baja y no envuelve movimiento macroscópico, ocurriendo aún en fluidos en reposo.

Para incorporar los efectos de flujo de calor dentro de las ecuaciones de movimiento dejemos que dQ sea el calor cedido a un elemento de fluido por mol de la sustancia, \bar{q} el flujo de calor y $\Theta (= T - T_0)$ la temperatura. Entonces, con A_i el elemento de área perpendicular a la dirección de x_i , κ la conductividad térmica y M la masa molar, pueden escribirse la Ley de Fourier y la conservación de la energía como

$$q_i = \frac{1}{A_i} \frac{\partial Q}{\partial t} = -\kappa \frac{\partial \Theta}{\partial x_i}, \quad (i=1, 2, 3)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{M}{\rho} \bar{q} \right) = 0$$

Ambas ecuaciones conducen a la siguiente igualdad

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{M}{\rho} \kappa \nabla^2 \Theta \quad (26)$$

misma que permite expresar la primera ley de la termodinámica como

$$c_v \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{\rho_0}{\rho_0^2} \frac{\partial p}{\partial t} - \frac{\kappa}{\rho_0} \nabla^2 \theta = 0 \quad (27)$$

donde por haber eliminado a la masa molar, C_v es la capacidad calorífica por unidad de masa (a Volumen constante).

En el caso general, la ecuación de estado es una expresión de la forma

$$p = p(\rho, T)$$

de modo que recordando que p , ρ y θ son las variaciones de la presión, la densidad y la temperatura causada por la onda sonora, se puede escribir

$$p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \rho + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \theta \quad (28)$$

Las ecs. (27) y (28) junto con las ecs. (5) y (6) forman un sistema de cuatro ecuaciones. Substituyendo en ellas las variables por las ecuaciones de onda (10) junto con

$$\theta = \theta_0 e^{i(\omega t - kx)} \quad (29)$$

permite obtener una solución no trivial para el número de onda k . Dicha solución es

$$k^2 = \frac{\omega^2}{W_0^2} \frac{1 - i\lambda}{1 - i \frac{\lambda c_v}{c_p}} \quad (30)$$

donde

$$\lambda = \frac{k^2 \kappa}{\rho_0 \omega c_v}$$

$$\frac{c_v}{c_p} = \frac{1}{W_0^2} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T$$

tal como esta expresada, la ec. (30) no es una solución explícita de k^2 , puesto que k también está contenida en λ .

Sin embargo la cantidad adimensional λ es pequeña; para el agua, $\lambda = 2 \times 10^{-7}$ y aún para un metal líquido, como el potasio, $\lambda = 6 \times 10^{-4}$. Así que es costumbre reemplazar k en λ por $\frac{\omega}{W_0}$, desarrollar el denominador de (30) en serie binomial y despreciando cuadrados y potencias mayores de $\frac{\lambda c_v}{c_p}$, escribir (30) como

$$k^2 = \frac{\omega^2}{W_0^2} \left\{ 1 - i \frac{\omega}{\rho_0 W_0^2} \kappa \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) \right\} \quad (31)$$

La expresión para k en esta última igualdad resulta enteramente similar a la obtenida en la ec. (18) para el caso viscoso. Por lo que, considerando (19), podríamos denominar

$$\omega_{eT} = \frac{\rho_0 W_0^2}{\kappa \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right)} \quad (32)$$

y reescribir (30) como

$$k^2 = \frac{\omega^2}{W_0^2} \left(1 - i \frac{\omega}{\omega_{eT}} \right) \quad (33)$$

Siguiendo el mismo desarrollo empleado en la subsección B) debemos obtener para la velocidad de propagación W y la absorción por conducción de calor α_{eT} las expresiones

$$W^2 = 2W_0^2 \frac{\{1 + (\omega/\omega_{CT})^2\}}{1 + \{1 + (\omega/\omega_{CT})^2\}^{1/2}} \quad (34)$$

$$\alpha_{CT} = \frac{\omega}{2W_0} \frac{\omega/\omega_{CT}}{1 + (\omega/\omega_{CT})^2} \quad (35)$$

Una vez más podemos establecer órdenes de magnitud en ω y ω_{CT} . No es fácil encontrar en la literatura valores de C_v para líquidos; sin embargo, tomando como ejemplo los datos para el oxígeno líquido reportados por Mc Carty y Weber (1971) se tiene que

$$\omega_{CT} \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$$

En la mayoría de los líquidos, que no sean mercurio ni metales derretidos, el orden de magnitud de ω_{CT} es menor aún, ya que α_v es al menos un orden de magnitud mayor que α_{CT} . En agua $\alpha_v \sim 10^3 \alpha_{CT}$. (Markham et al., 1951).

El hecho de que a frecuencias comunmente usadas en mediciones de velocidad del sonido, $\omega \ll \omega_{CT}$, y que por la definición (21) podamos escribir

$$k_2 = \alpha_{v+CT} = \frac{\omega}{2W_0} \frac{\omega/\omega_{v+CT}}{1 + (\omega/\omega_{v+CT})^2} \quad (36)$$

con

$$\frac{1}{\omega_{v+CT}} = \frac{1}{\omega_v} + \frac{1}{\omega_{CT}} \quad (37)$$

nos lleva a la conclusión de que, para frecuencias hasta algunas decenas de MHz, la absorción del sonido únicamente modifica la amplitud de la onda, permaneciendo constante la velocidad de propagación.

D) PROCESOS DE RELAJACION.

Para finalizar esta sección, es conveniente mencionar algo acerca de la influencia de los procesos de relajación sobre la velocidad de propagación del sonido.

Quando una onda elástica pasa a través de un medio en el que existe equilibrio, el efecto sobre el equilibrio depende de la frecuencia de la onda. Si el periodo de la onda es mucho más grande que la constante de tiempo o tiempo de relajación para la alteración de la posición de equilibrio, la onda se transmitirá con velocidad constante perturbando el equilibrio según hemos estudiado en A).

Si, al contrario, el periodo de la onda es mucho más corto que el tiempo de relajación, la onda no "verá" el equilibrio que consecuentemente permanecerá imperturbado y la onda no se propagará.

Quando el periodo es comparable al tiempo de relajación, la onda se propagará, pero deberán ocurrir cambios en la veloci-

dad de propagación y en el coeficiente de absorción.

En líquidos la energía está distribuida entre los grados de libertad traslacionales, vibracionales, rotacionales y electrónicos. En la mayoría de las moléculas solo el estado base electrónico predomina a temperaturas inferiores a 10 000 K, así que solo los demás grados de libertad deben considerarse.

Cuando una onda longitudinal pasa a través de un líquido la energía traslacional de las moléculas se altera en fase con la onda. Como resultado de colisiones moleculares puede ocurrir entonces transferencia de energía entre modos traslacionales, vibracionales y rotacionales. En un líquido el volumen libre es típicamente del orden del 10% del volumen específico y la distancia promedio entre los centros de dos moléculas es solo ligeramente mayor que el diámetro de colisión. De este modo, una molécula experimenta una fuerte fuerza repulsiva cuando trata de pasar entre sus vecinas, así que una molécula antes de difundirse oscila adelante y atrás muchas veces dentro de una "jaula" formada por sus vecinas. Si el tiempo de relajación vibracional del líquido es comparable al periodo de la onda, el resultado sería que parte de la energía quedará atrapada momentánea y localmente con una subsecuente dispersión de la velocidad de propagación de la onda.

TABLA I Tiempos de relajación vibracional τ en líquidos, determinados de estudios ultrasónicos.

Líquido	T/K	p/atm	τ /ns	Referencia [†]
Cl ₂	273	s	10.3	1
N ₂ O	298	s	2.6	2
CO ₂	273	70	15.0	2
"	324	7.3	760	3
SO ₂	298	10	6.8	4
CS ₂	298	s	2.0	5
CH ₄	244	360	3.6	6
CH ₃ Cl	298	s	0.65	2
CH ₂ Cl ₂	213	s	1.4	7
CCl ₄	300	s	0.09	8
CH ₂ Br ₂	233	s	0.58	9
SnCl ₄	300	s	0.057	8
TiCl ₄	300	s	0.032	8
SF ₆	298	s	2.5	2
C ₆ H ₆ N	298	s	0.19	10
C ₆ H ₆	298	s	0.26	11

s= presión de saturación

[†]Ref.

1.- Sittig (1960)

6.- Madigosky (1963)

2.- Bass and Lamb (1958)

7.- Hunter and Dardy (1965)

3.- Henderson and Peselnick (1957)

8.- Rasmussen (1968)

4.- Bass and Lamb (1957)

9.- Hunter and Dardy (1966)

5.- Andreae et al. (1956)

10.- Parpiev et al. (1970)

11.- Khabibullaev and Khaliulin (1969).

No obstante lo anterior, en los líquidos, los tiempos de relajación traslacional \rightleftharpoons vibracional son tan cortos, como puede verse en la tabla I, para que en frecuencias hasta 10 MHz no se espere ninguna influencia de esta forma de relajación sobre la velocidad del sonido.

El efecto de procesos dispersivos asociados con transferencia de energía rotacional \rightleftharpoons traslacional puede también no ser considerada en líquidos ya que los tiempos de relajación rotacional son tan cortos que no pueden observarse por técnicas acústicas con frecuencias inferiores a 10 GHz.

II RELACIONES TERMODINAMICAS

A).- PROPIEDADES ADIABATICAS

Las propiedades adiabáticas de los fluidos pueden ser importantes desde un punto de vista termodinámico. Los cambios adiabáticos sobre la superficie pVT (presión, volumen, temperatura) son descritos por tres coeficientes:

el coeficiente de expansión

$$\alpha_s \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s \quad (38)$$

la compresibilidad

$$\beta_s \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s \quad (39)$$

y el coeficiente de presión térmica

$$\gamma_s \equiv \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \quad (40)$$

Los tres coeficientes adiabáticos se relacionan entre sí por

$$\alpha_s = -\beta_s \gamma_s$$

El más interesante de los tres es β_s debido a sus relaciones con otras propiedades

$$\beta_s = \frac{c_v \alpha_p}{c_p \gamma_r} = \frac{\beta_r}{\gamma} \quad (41)$$

con
$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

$$\beta_s = \beta_T - \frac{TV\alpha_p^2}{c_p} \quad (42)$$

$$\frac{1}{\beta_s} = \frac{1}{\beta_T} + \frac{TV\gamma_v^2}{c_v} \quad (43)$$

Los otros coeficientes adiabáticos dan origen a las siguientes ecuaciones

$$\gamma_s = \frac{c_p}{TV\alpha_p} = \gamma_v + \frac{c_v}{TV\alpha_p} \quad (44)$$

$$\alpha_s = -\frac{c_v}{TV\gamma_v} = \alpha_p - \frac{c_p}{TV\gamma_v} \quad (45)$$

Las derivadas adiabáticas en un punto dado sobre la superficie pVT pueden obtenerse de la ecuación de estado haciendo uso de las fórmulas (41) a (45) y obtener conocimiento de las capacidades caloríficas. Estas pueden, en principio, calcularse por integración de las ecuaciones

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p \quad (46)$$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \quad (47)$$

Es claro que para proceder de esta manera los datos pVT tienen que ser extremadamente precisos y asimismo se requiere conocer algunas constantes de la integración. A menos que la e-

ecuación de estado sea exacta las ecs. (46) y (47) conducen a valores de las capacidades caloríficas muy poco realistas.

La cantidad β_2 también puede medirse en una forma directa. Algunos experimentos han sido realizados, por ejemplo, por Staley et al. (1955).

La medición empieza con una compresión del fluido; cuando se alcanza el equilibrio, la presión es quitada repentinamente y un cambio casi adiabático ocurre en el volumen, el cual es muy pequeño pero medible. Deben hacerse varias correcciones ocasionadas principalmente por la compresibilidad del recipiente y el flujo de calor a los alrededores. La precisión de estos datos es del orden del 1 al 4% y solo son obtenibles en un número muy limitado de sustancias en intervalos de temperatura y presión que no presentan demasiada dificultad experimental.

B) VELOCIDAD DEL SONIDO

Algunos de los problemas experimentales en la medición directa de β_2 pueden evitarse si los cambios en p , V y T son hechos oscilando alrededor de un estado de equilibrio con un periodo suficientemente grande para permitir que el sistema alcance a cada instante equilibrio termodinámico y tenga una amplitud lo necesariamente pequeña para prevenir que un flujo neto de calor sea conducido a los alrededores. Una onda sonora,

como ya se ha visto llena por completo estos requerimientos.

La relación comúnmente empleada entre la compresibilidad isentrópica y la velocidad del sonido es dada por

$$W^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = \frac{1}{\rho_s \beta_s} \quad (48)$$

o con la presión escrita como una derivada parcial de la energía interna por mol U

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_s$$

puede obtenerse también

$$W^2 = \frac{v^2}{M} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2} \right)_s \quad (49)$$

Debe recalcar que aquí que todos los símbolos para variables extensivas tienen que entenderse como propiedades molares.

Ello simplifica las expresiones para W la cual no es una propiedad extensiva. Otras expresiones equivalentes para W podrán obtenerse por transformaciones de las ecs. (38) a (40)

$$W^2 = \frac{\gamma}{\rho_s \beta_T} \quad (50)$$

$$W^2 = \frac{1}{\rho_s (\beta_T - T v \alpha_p^2 / c_p)} \quad (51)$$

$$W^2 = \frac{1}{\rho_s} \left(\frac{1}{\beta_T} + \frac{T v \gamma^2}{c_v} \right) \quad (52)$$

Haciendo uso de $\rho = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ con F la energía libre de Helmholtz molar, también se puede conseguir

$$W^2 = \frac{\gamma V^2}{M} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \quad (53)$$

Es importante enfatizar que en la derivación de (48) todas las suposiciones hechas en la sección I se satisfacen. Esto es, las desviaciones de la densidad, presión y temperatura pueden linearizarse como consecuencia de la pequeña amplitud de la onda; el coeficiente de absorción es pequeño, lo cual significa, en general, que la frecuencia es suficientemente baja.

Teniendo en cuenta las anteriores relaciones termodinámicas pueden indicarse algunas aplicaciones recientes de los datos experimentales de W .

i) Goodwin et al. (1976) calcularon valores de la velocidad del sonido para el etano, usando la ecuación de estado de Goodwin (1976) y los datos de calor específico de Roder (1976). Tsumura y Straty (1977) compararon estos valores con sus datos medidos y encontraron que en el líquido saturado del etano la diferencia en el intervalo de temperatura desde 90 K a 270 K es del orden de 1%. Tomando en cuenta la complejidad de los cálculos necesarios para la obtención de valores de W a partir de datos pVT y de calores específicos, se puede considerar que la diferencia del uno por ciento es un indicador

de la adecuada representación de datos pVT exactos y precisos

ii) Chen et al. (1977) obtuvieron una ecuación de estado para el agua (válida en el intervalo desde 0 a 100 °C. y de 0 a 1000 bar), a partir de datos de la velocidad del sonido de Wilson (1959).

iii) Jacobsen et al. (1976) indicaron un procedimiento para el uso simultáneo de datos pVT, de calor específico y de W, en la caracterización de una ecuación de estado tipo BWR (Benedict, Webb, Rubin) modificada. Ellos concluyen que el mejoramiento obtenido al usar los datos pVT con los datos de Cv ó W es significativo, pero el uso de ambos Cv y W, sirve para confirmar la consistencia termodinámica de los datos usados.

III METODOS EXPERIMENTALES

Existen varias técnicas experimentales para la medición de la velocidad del sonido, la selección del método, en cualquier caso, depende del objetivo particular y la precisión requerida.

En esta sección se describen cuatro métodos representativos

A) METODO DE DIFRACCION OPTICA. (Strauch and Decius, 1966)

En 1932 Lucas y Biquard, y Debye y Sears, separadamente mostraron que una onda ultrasónica podía actuar como una rejilla de difracción para un haz de luz incidiendo perpendicularmente a ella. Las sucesivas compresiones y rarefacciones en la onda sonora alteran periódicamente el índice de refracción del medio y a pesar de que tal rejilla está en movimiento con la velocidad del sonido, la velocidad de la luz es tan grande en comparación con la del sonido que la rejilla es prácticamente estacionaria con una distancia entre líneas igual a la longitud de la onda sonora.

La figura 1 ilustra el sistema experimental. Luz monocromática es enfocada en un haz paralelo, pasa a través del líquido y después es enfocada sobre un detector tal como una placa fotográfica o un fotomultiplicador. Una onda sonora continua es

enviada a través del líquido desde el transductor (piezoeléctrico)

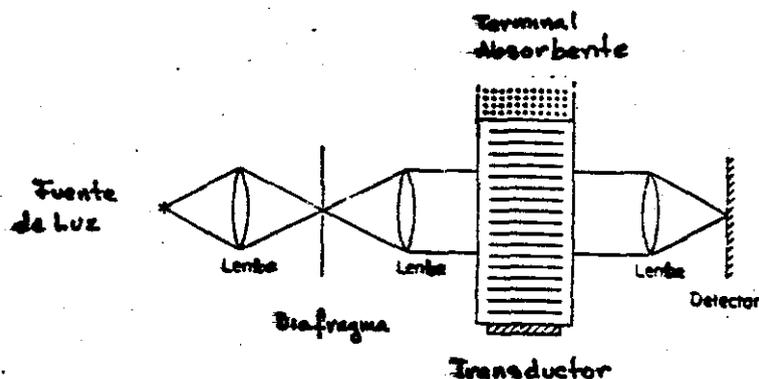


Fig. 1 Método de difracción óptica para estudiar la propagación ultrasónica.

hasta una terminación absorbente. El coeficiente de absorción de sonido en el líquido puede determinarse por medir la intensidad de la luz difractada de diferentes partes de la onda sonora. La velocidad del sonido puede calcularse a partir del ángulo de difracción Θ usando la relación de Bragg.

$$n\lambda_s = 2\lambda_l \sin \Theta \quad (53)$$

donde n es el orden de la línea difractada, λ_l la longitud de onda, de luz y el espaciamiento de la rejilla es la longitud de onda λ_s del sonido; el producto de λ_s y la frecuencia sonora da la velocidad del sonido en el líquido.

Determinaciones de velocidad por esta técnica pueden hacerse dentro de 0.1%. La principal ventaja de esta técnica radica en que no requiere ningún sistema mecánico de precisión,

pero la desventaja es su limitación en presión y temperatura.

B) DISPERSION DE BRILLOUIN (Fleury and Chiao, 1966).

En su teoría de calores específicos de sólidos, Debye (1912) sugirió que las vibraciones térmicas naturales de átomos podrían interpretarse como un conjunto de ondas longitudinales y transversas (fonones) moviéndose en todas direcciones y con frecuencias superiores a 10^{13} Hz. Del mismo modo, el movimiento térmico al azar de moléculas en un líquido puede ser considerado como el resultado de un gran número de ondas longitudinales.

A frecuencias hipersónicas ($> 10^9$ Hz) el estudio de ondas producidas por transductores se hace sumamente difícil, si no es que imposible, porque en ese intervalo su eficiencia es muy baja; por lo que es preferible estudiar las ondas sonoras presentes en el líquido de manera natural. Brillouin (1922) sugirió que esto podría servir para investigar la dispersión de luz por el líquido. Si una onda de luz pasa a través del líquido, ella misma genera un dipolo eléctrico oscilante en cada punto. Este radia energía electromagnética en todas las direcciones, pero si el líquido es perfectamente homogéneo el vector suma de la energía dispersada en cualquier dirección excepto hacia adelante es cero. El movimiento térmico de las moléculas ocasiona inhomogeneidades y una modulación periódica del poder

dispersivo del líquido. De esta manera el haz de luz sufre una reflexión de Bragg por la rejilla de difracción formada por la modulación térmica.

Dado que la luz es reflejada por una onda sonora en movimiento, sufre un corrimiento Doppler. La magnitud de este corrimiento de frecuencia es determinado por la componente de la velocidad del sonido en dirección del haz luminoso $v \cos \left[\left(\frac{\pi}{2} \right) - \Theta \right]$, donde Θ es el ángulo de difracción de Bragg. El corrimiento Doppler $\Delta \nu_L$ de la frecuencia de la luz ν_L es

$$\frac{\Delta \nu_L}{\nu_L} = \pm \frac{2W}{c} \text{sen } \Theta \quad (54)$$

donde W es la velocidad del sonido y c la velocidad de la luz. La luz dispersada consiste en un doblete dividido simétricamente alrededor de la frecuencia incidente. Combinando las ecs. (53) y (54) puede demostrarse que la separación de la luz dispersada respecto de la luz incidente es igual a la frecuencia de la onda sonora responsable de la dispersión. La longitud de la onda sonora queda determinada por la ec. (53) y así la velocidad del sonido puede ser calculada.

Además del estudio detallado de la teoría de la dispersión, puede obtenerse una relación para la intensidad de la luz dispersada, y de la forma y ancho de las líneas de Brillouin,

Por último, es posible obtener el coeficiente de absorción de la onda sonora en el líquido.

La intensidad de la luz dispersada es muy pequeña y el desplazamiento de la componente de Brillouin del haz incidente es menor que 10 GHz en un líquido. Por lo que se requiere una luz monocromática de mucha intensidad e interferometría óptica para la detección. Con laser es posible obtener valores de la velocidad del sonido con mejor precisión que $\pm 0.1\%$.

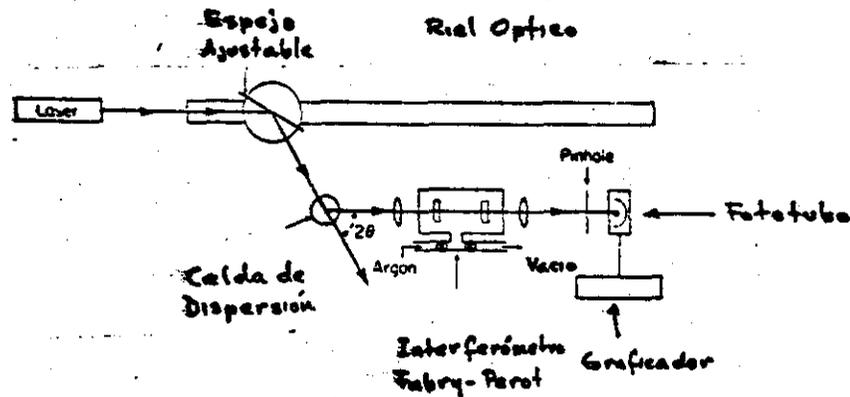


Fig. 2 Aparato para observar la dispersión de Brillouin como una función del ángulo.

La figura 2 muestra un típico arreglo experimental para estudiar la espontánea dispersión de Brillouin en líquidos. El ángulo de dispersión y así la frecuencia del sonido observada, pueden ser variados al mover el espejo ajustable a lo largo del banco óptico.

El principal requerimiento para la precisión en mediciones es que el ángulo Θ de dispersión se pueda conocer con precisión, además de ser muy importante el control de temperatura y que el líquido empleado esté libre de partículas extrañas.

C) INTERFEROMETRO ACUSTICO DE LONGITUD VARIABLE. (Gannon and Duslin, 1976).

Esta técnica acústica es la más usada en la medición de velocidad del sonido en gases y a muy bajas densidades es frecuentemente el único método práctico. No obstante, el interferómetro acústico es utilizado también para medir la absorción y velocidad en líquidos.

La técnica interferométrica presenta dos versiones. La clásica es el interferómetro de un solo cristal que fue primero usado por Pierce (1925) el cual se ilustra esquemáticamente en la fig. 3. Consistiendo en un transductor T , usualmente un cristal de cuarzo. La frecuencia del oscilador es ajustada hasta que coincide con la frecuencia natural de resonancia del cristal que así vibra con apreciable amplitud. La superficie en movimiento del cristal genera una onda sonora plana (por lo menos considerada así en la región de Fresnel) la cual viaja a través del fluido hasta un reflector plano R que es man-

tenido paralelo a la superficie del cristal y que puede ser desplazado normalmente al cristal a lo largo de la dirección del haz sonoro. Cuando la distancia entre el transductor y el reflector

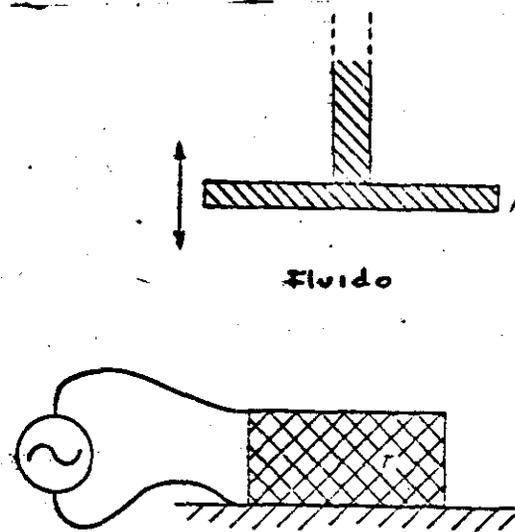


Fig. 3 Principio del interferómetro acústico. T, Transductor (metalizado en ambas caras); R, reflector movable.

es un número entero de semilongitudes de onda, se establece una onda estacionaria en la columna de fluido. La onda reflejada que regresa a la superficie del cristal está entonces desfasada 180° con el movimiento del cristal, resultando un decrecimiento en la amplitud de la oscilación del cristal que es acompañada por una disminución de la corriente alterna que pasa por él. Midiendo la corriente en el cristal, que presenta estrechos mínimos, y, determinando la distancia recorrida por

el reflector entre sucesivos mínimos se puede obtener directamente el tamaño de la semilongitud de onda sonora a la frecuencia del oscilador y de ambos, frecuencia y longitud de onda, calcular la velocidad del sonido.

La otra alternativa es el llamado interferómetro de dos cristales (Greenspan, 1950; Popov and Yakovlev, 1969). En este sistema el reflector es sustituido por un segundo transductor mismo que produce una salida eléctrica proporcional a la intensidad del sonido en su superficie. El interferómetro es generalmente operado en la región de Fraunhofer, a suficiente distancia para que la intensidad reflejada sobre el emisor sea tan pequeña que la onda estacionaria pueda considerarse ausente. En estas condiciones la amplitud de la onda sonora en el receptor varía exponencialmente con la distancia entre cristales mientras que la fase de la onda recibida varía linealmente con la distancia; la velocidad es determinada por comparar la fase de las señales de entrada en el emisor y salida en el receptor ya sea electrónicamente o por la simple técnica de figuras de Lissajous.

Con interferometría acústica puede fácilmente obtenerse una precisión del 0.1% pero se presenta una muy seria dificultad técnica; es necesario mantener el paralelismo entre emisor y

reflector (o receptor) dentro de unas cuantas longitudes de onda de luz. Pérdida de paralelismo causa que los mínimos de corriente se ensanchen en el primer caso, o que se perturbe seriamente la señal de salida en el segundo caso; con la resultante disminución en la precisión de la velocidad del sonido.

D) METODO DE PULSOS.

El método de pulsos es en la actualidad la forma más ampliamente usada para determinar la velocidad del sonido en líquidos, (o fluidos densos) y sólidos.

La configuración general empleada en este método puede verse en la figura 4; un transductor T_E (emisor) y un segundo transductor T_R (receptor) se mantienen fijos a los extremos de un tubo separador de caras paralelas y longitud definida.

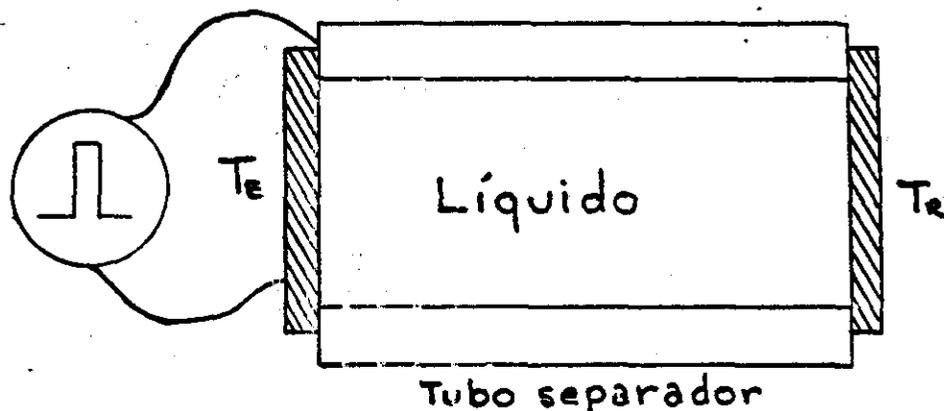


Fig. 4 Esquema del arreglo empleado en el método de pulsos.

T_E , transductor emisor; T_R , transductor receptor

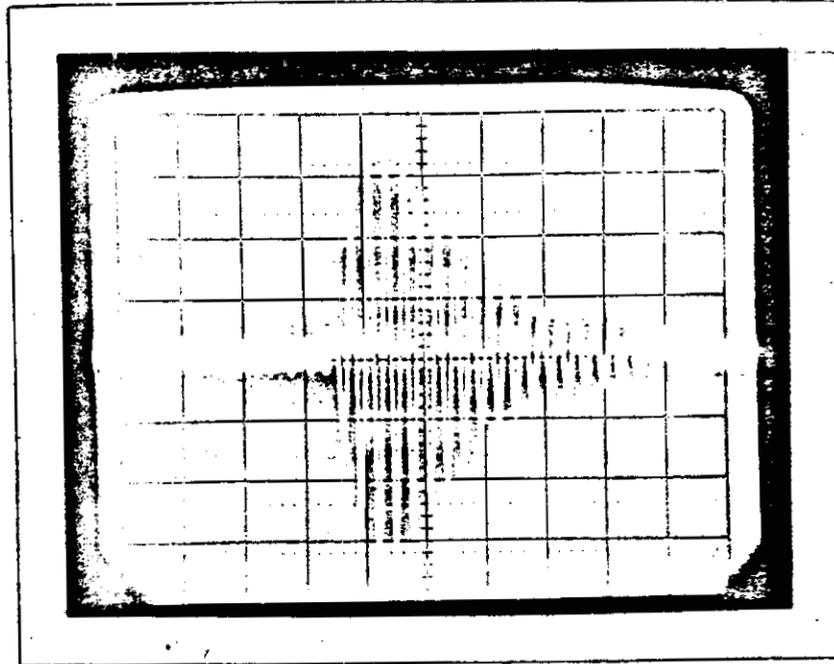


Fig. 5 Tren de ondas emitido por el transductor excitado por un pulso eléctrico de corta duración.

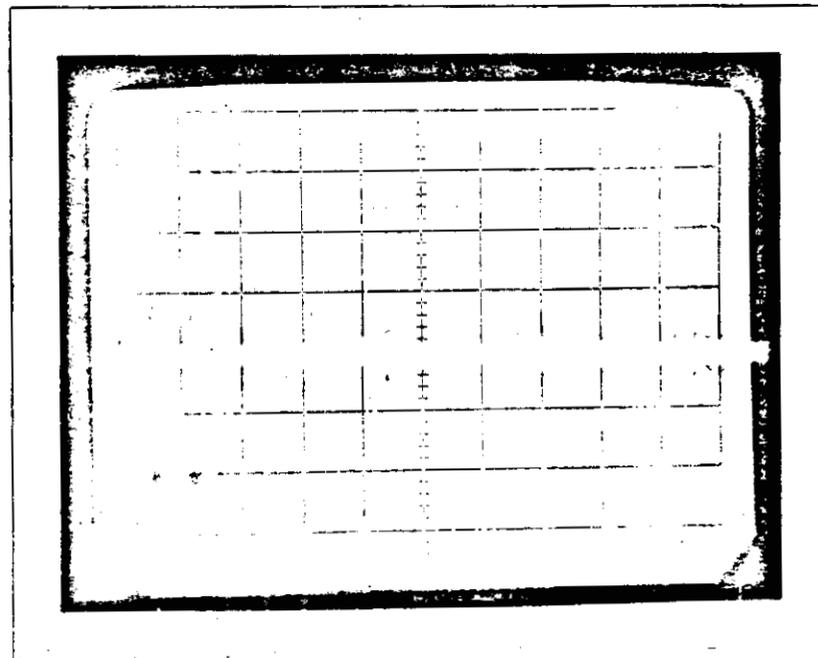


Fig. 6 Serie de ecos observados en un dispositivo como el de la Fig. 4, originados por un pulso eléctrico de corta duración

Cuando se aplica un pulso eléctrico de corta duración a T_E , éste vibra en su frecuencia natural de resonancia y comunica al medio un tren de ondas (Fig. 5) que llamaremos pulso acústico, o simplemente pulso. Dicho pulso después de viajar la distancia fijada por el separador, es reflejada por T_R . Cada vez que el pulso retorna a T_E parte de su energía es convertida en una señal eléctrica y el resto es reflejada nuevamente. La repetición de este proceso lleva a una serie de ecos que pueden observarse en la pantalla de un osciloscopio (Fig. 6), donde cada eco es separado por el tiempo que tarda el pulso en recorrer el líquido dos veces la longitud del separador. Esta situación es observada de manera más conveniente tomando la señal en T_R en lugar de T_E , ya que T_R solo es afectado indirectamente por el pulso eléctrico inicial y contiene la misma información que T_E .

La velocidad del sonido es determinada mediante el conocimiento del tiempo que tarda el pulso en hacer un viaje completo de ida y vuelta dentro del tubo separador y la longitud del separador.

Varias técnicas especializadas han sido desarrolladas para determinar el tiempo de viaje del pulso acústico (Greenspan and Tschiegg, 1957. Mc Skimin, 1961. Papadakis, 1972). Una de estas técnicas se describe en la siguiente sección ya que fue emplea-

da por nosotros para la medición de la velocidad del sonido en Freon 11.

En cualquiera de sus variaciones, el método de pulsos presenta ventajas sobre otros métodos. No requiere ninguna parte móvil en todo el arreglo. Las mediciones pueden realizarse con cantidades relativamente pequeñas de líquido, menos de 100 cm³ son por lo general suficientes y en caso necesario esta cantidad puede reducirse considerablemente. No tiene más limitaciones que la temperatura de Curie del transductor.

La precisión que puede obtenerse con este método, en la velocidad del sonido, varía según la técnica empleada para determinar el tiempo de viaje del pulso; pero, en cualquiera de las técnicas, es mejor que el 0.05%.

IV.- DETERMINACION DEL SONIDO EN CCl_3F

A) APARATO DE MEDICION.

En la figura 7 puede verse un corte longitudinal del aparato utilizado en el Laboratorio de Termodinámica (UAMI). Dos cristales de cuarzo, con electrodos en sus dos caras, son presionados

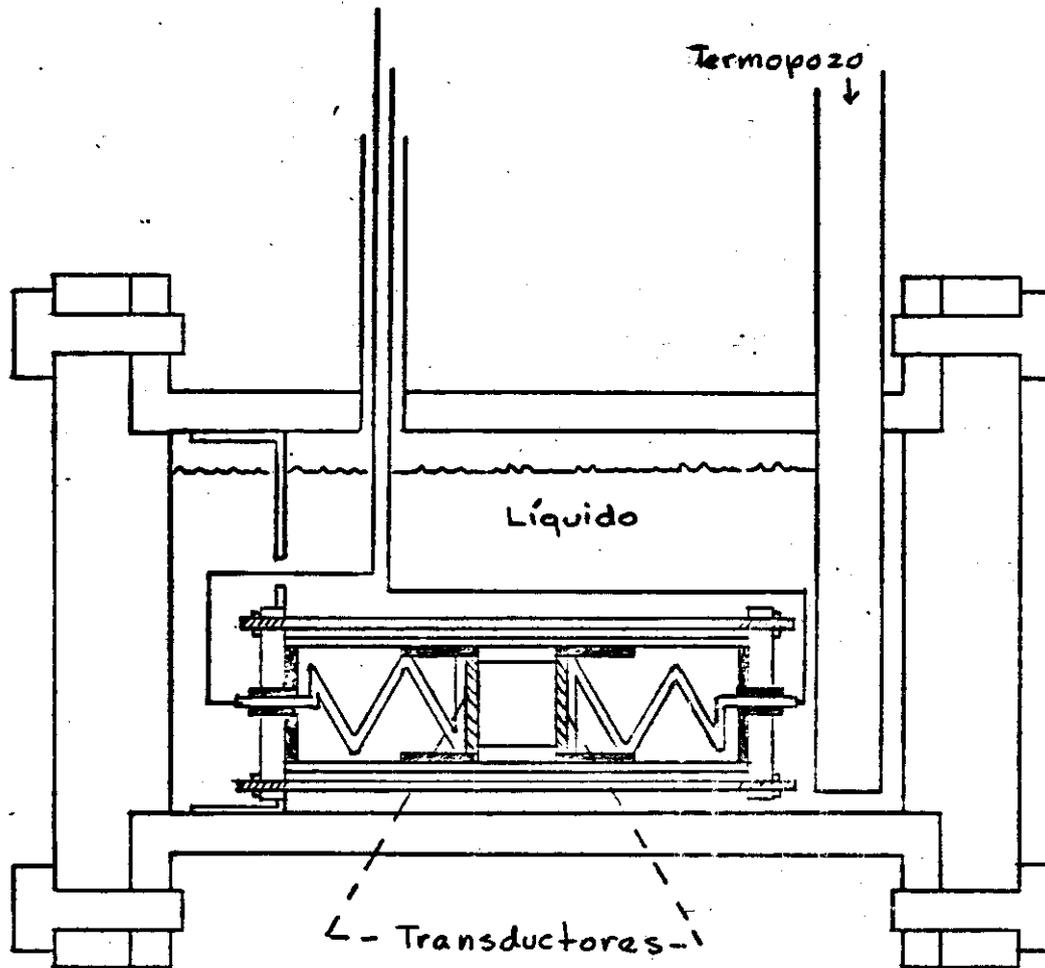


Fig. 7. Corte longitudinal del aparato para determinar la velocidad del sonido.

por resortes contra un tubo separador. Las superficies de los cristales en contacto con el tubo quedan unidas eléctricamente por éste y aterrizadas junto con todo el aparato. Los electrodos en contacto con los resortes pueden ser usados indistintamente, el uno como emisor, siendo controlado por un generador de pulsos, y el otro como receptor del cual se obtienen las señales eléctricas resultantes de los cambios de presión en el líquido entre los cristales.

El sistema cristales-tubo separador-resortes está contenido dentro de un segundo tubo con tapas ajustables mediante tornillos y ranuras en los costados para dejar el libre paso del líquido. Este arreglo permite, en primer lugar, mantener alineados los tres elementos anteriores; y en segundo, modificar la tensión de los resortes, por desplazamiento de las tapas hasta conseguir un óptimo funcionamiento. Todos los aislamientos necesarios en este sistema electroacústico son de teflón.

Un muelle radial mantiene al sistema electroacústico dentro de la celda contenedora del líquido; en forma tal, que el sistema electroacústico queda inmerso en el líquido sin tocar las paredes de la celda.

La celda por su parte, es de acero inoxidable y fue calculada para soportar presiones de 100 Atm. Posee un termopozo dise-

fiado para que el sensor de temperatura quede en una región rodeada de líquido; tiene atravesadores para las señales eléctricas y conductos para llenado y medición de presión. Esta celda fue diseñada originalmente con una camisa de líquido fluyente para controlar la temperatura, pero la experiencia demostró que su temperatura se controla mejor sumergiéndola directamente en un baño de temperatura controlada.

Los cristales de cuarzo (Valpey-Fisher Corp.) empleados en la medición tienen las características siguientes: Corte X, frecuencia fundamental de resonancia 7MHz, electrodos de oro con 1.27_{cm} de diámetro.

El tubo separador de acero inoxidable 316, tiene de diámetro interior 1.07 cm y pared de 0.2 cm; sus extremos fueron pulidos hasta conseguir que fuesen paralelos dentro de 5×10^{-5} cm. Esta determinación se hizo midiendo en ocho puntos alrededor de su circunferencia con un micrómetro calibrado a su vez con un bloque patrón; La longitud del separador, a temperaturas diferentes de 20 °C, fue calculada por interpolación de los datos del coeficiente de expansión térmica para el acero 316 reportados por Corrucini y Gniewek (1961).

La longitud aproximada de 1 cm se escogió después de varias pruebas con distintas longitudes, dado que para obtener resulta

dos satisfactorios, en cada sustancia hay que mediar entre la absorción, la velocidad y la longitud del pulso acústico.

3) TÉCNICA EXPERIMENTAL

En la figura 8a puede verse un diagrama de bloque del sistema

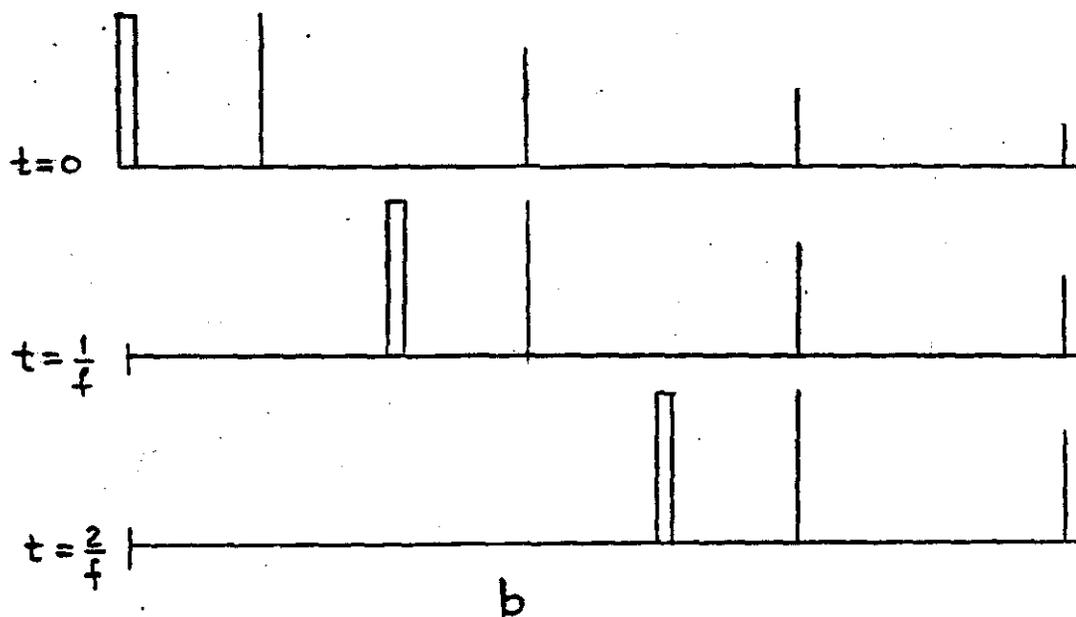
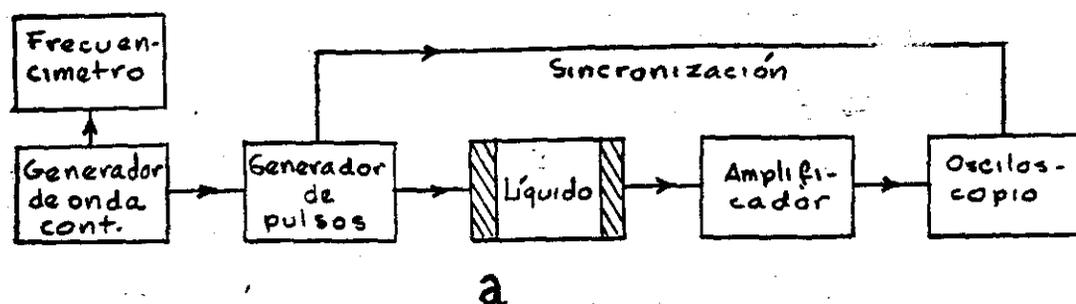
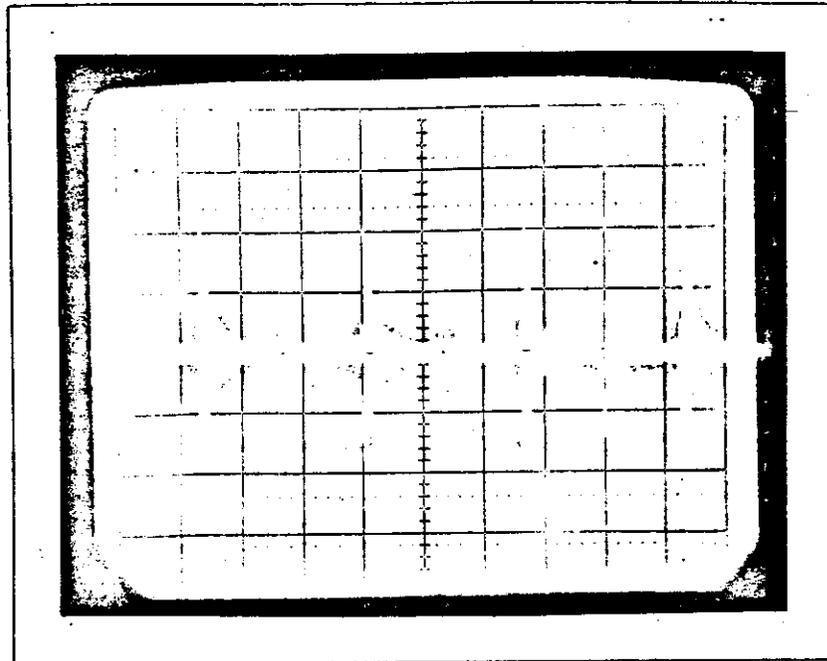


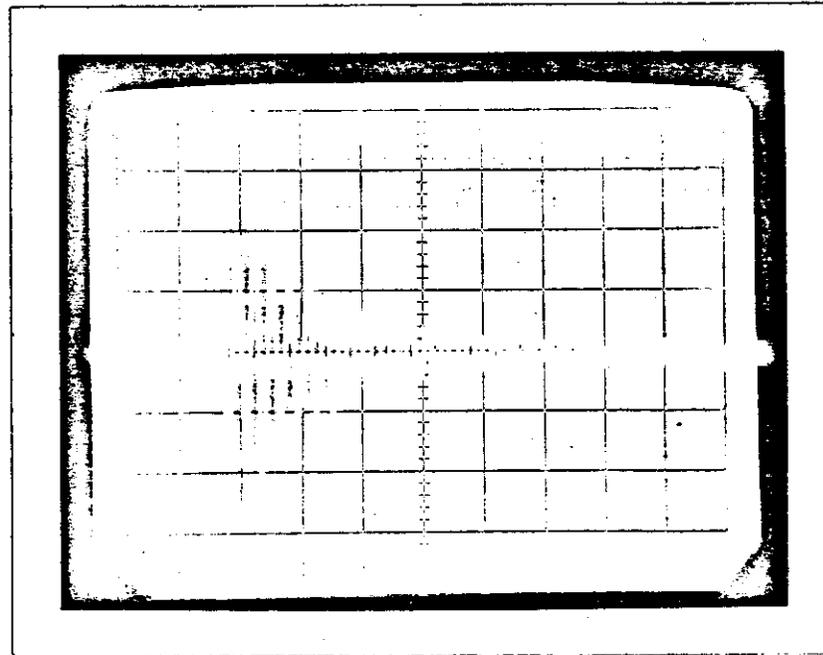
Fig. 8. Esquema de la técnica experimental

a.- Diagrama de bloque del equipo electrónico.

b.- Las tres líneas muestran una forma idealizada de los eventos correspondientes a tres sucesivos pulsos eléctricos.



a



b

Fig. 9 Pulso acústico y ecos superpuestos

- a.- Superposición en el momento en que el pulso acústico completa un viaje de ida y vuelta.
- b.- Amplificación de la superposición.

Si el cristal de la izquierda es excitado por un pulso eléctrico de corta duración desde el generador de pulsos; el osciloscopio, que mide el voltaje en el cristal de la derecha, mostrará un pulso directo y una serie de ecos, como se indica idealizadamente en la Figura 8b (En la fig. 6 se muestra una fotografía de la pantalla del osciloscopio con la señal real, la línea fina a la izquierda es una pequeña parte del pulso eléctrico que se transmite por conducción.) La frecuencia de repetición del generador de pulsos es controlada por un generador de onda continua; si la frecuencia de repetición es ajustada hasta que cada pulso eléctrico coincida con el arribo, sobre el mismo emisor, del pulso acústico anterior, entonces, en el receptor coincidirán el pulso acústico directo y todos los ecos de los precedentes pulsos. Cuando esto sucede, en el osciloscopio se observa un solo pulso de mayor amplitud, que es la suma de todos los ecos; en la figura 9 a y b puede observarse esta superposición. En principio, el criterio que puede tomarse para la perfecta superposición es cuando el primer ciclo del tren de ondas se hace máximo, a causa de coincidir con el arribo de todos los primeros ciclos de los ecos.

Cuando la superposición es llevada a cabo, la frecuencia f del oscilador de onda continua, leída en el frecuencímetro, debe

ser igual al inverso del tiempo que un pulso acústico tarda en viajar ida y vuelta la longitud del separador, de manera que la velocidad del sonido pueda determinarse por

$$W = 2 d f \quad (55)$$

aceptando de antemano que W es constante.

c) EQUIPO ELECTRONICO

Es conveniente aclarar que el éxito del método de superposición de pulsos depende en gran parte de la calidad del pulso eléctrico con que se excita al transductor emisor. Cuanto más perfecto sea el pulso cuadrado excitador, más regular será el tren de ondas mecánicas producido por el cristal y la superposición será más fácilmente observable. Los pulsos cuadrados de nuestro generador (Wavetek Mod. 146), con amplitud de 4V y anchura de $0.13 \mu s$, fueron lo bastante imperfectos, para ocasionar irregularidad en el pulso acústico; dicha irregularidad se observa sobretodo en los ecos tal como puede verse en la Fig. 6

El generador de onda continua debe tener un control de frecuencia muy fino para poder ajustar la superposición fácil y rápidamente. En nuestro experimento la falta de este fino control fue suplida con tiempo y paciencia del operador.

Otra pieza clave en el sistema es el contador de frecuencia

ya que de su exactitud y precisión depende la determinación de la velocidad del sonido. En nuestro equipo se usó un contador de frecuencia (HP Mod. 5381A) con resolución de 0.1 Hz y exactitud mejor que 0.001 % en 100kHz, ^{este contador se comparó} con el medidor de frecuencia de un generador de onda continua (HP Mod. 8640B), encontrándose coincidentes en el intervalo entre 0.5 y 5 MHz. Las frecuencias medidas estuvieron en el intervalo de 28 a 46 kHz, y la incertidumbre estimada en la superposición de ecos fue de 5Hz.

El amplificador es también un elemento importante del equipo puesto que se requiere que no haya modificación en la señal amplificada. En nuestro experimento se contó con un amplificador adecuado (ENI Mod. 150).

D) MEDICION DE TEMPERATURA.

Para controlar la temperatura la celda fue sumergida en un baño controlado, con agitación, con alcohol a temperaturas inferiores a 5°C y agua a temperaturas superiores. EL baño pudo mantenerse a temperatura constante dentro de ± 0.05 °C, sin embargo durante el tiempo de cada medición las variaciones de temperatura fueron inferiores a ± 0.01 °C. La temperatura del líquido dentro de la celda fue medida en el termopozo (Fig. 7) con una resistencia de platino calibrada sobre la IPTS-68⁺ y un puente termométrico

⁺ International Practical Temperature Scale; Metrologia , 5, 35 (1969)

de inductancias (ASL Mod. 7) con resolución de 0.0001°C . Dado que la temperatura se determina indirectamente, por comparación de la resistencia de platino con una resistencia patrón e interpolación del resultado en tablas de calibración de la resistencia de platino; la exactitud en la temperatura fue estimada en 0.004°C . La precisión depende de la estabilidad del baño, por tanto, la máxima incertidumbre en la temperatura debe ser menor que 0.05°C .

E) PRUEBA DEL SISTEMA.

Por el hecho, mencionado antes, de que el pulso excitatriz no es cuadrado se decidió efectuar mediciones en agua para comparar los resultados con otros autores y así decidir el criterio para considerar la superposición correcta de los ecos.

Se efectuaron mediciones aproximadamente a intervalos de 10°C desde 10 a 60°C hasta conseguir una forma del pulso superpuesto (Fig. 9 b) que dió resultados para la velocidad del sonido compatibles con Greenspan y Tschiegg (1959), Wilson (1959) y Del Grosso y Mader (1972).

Los resultados obtenidos para la velocidad del sonido en agua a 1 Atm. de presión, manteniendo estrictamente el criterio elegido para la superposición de ecos, como puede verse en la figura 10, comparados con los autores mencionados. El trabajo de Greens-

pan y Tschiegg se ha tomado como base únicamente por ser el más antiguo.

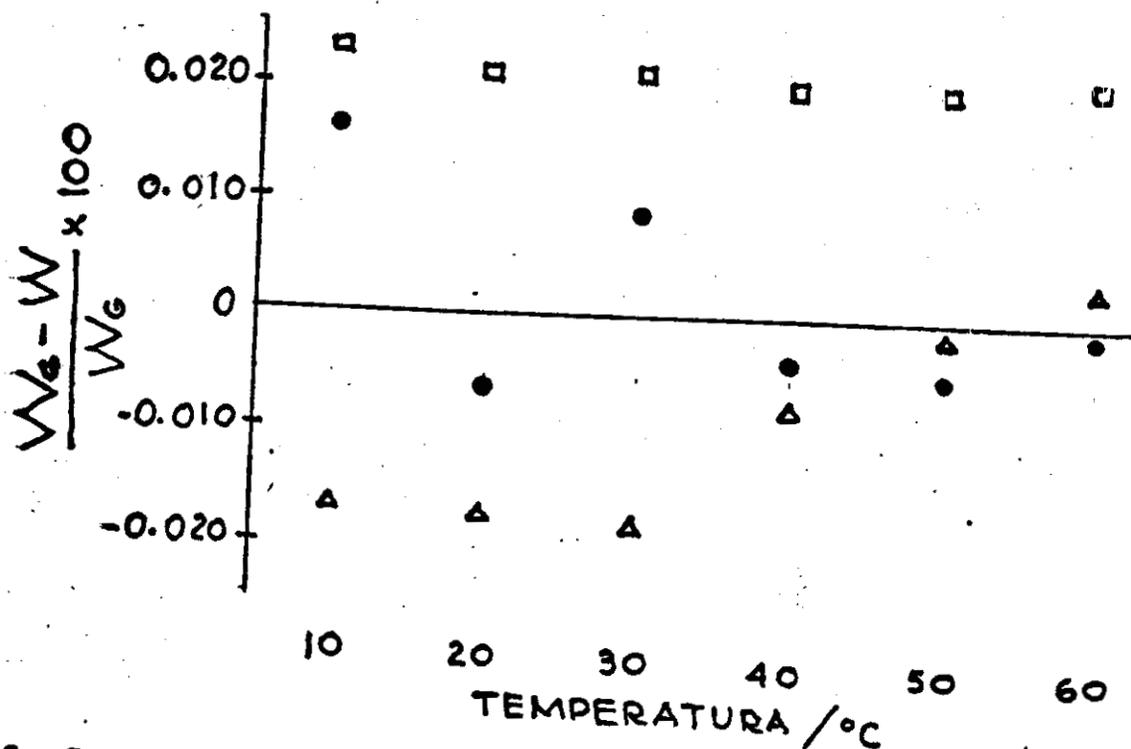


Fig. 10. Comparación de valores para la velocidad del sonido en agua a 1 Atm. de presión. —, Greenspan y Tschiegg (1959); Δ , Wilson (1959); \square , Del Grosso y Mader (1972); \bullet , En este trabajo.

F) MUESTRA DE FREON 11 (CCl_3F)

El triclorofluorometano usado para determinar, en su fase líquida, la velocidad del sonido es el fabricado por Quimobásicos, S.A. (Cydsa) para refrigeración industrial con el nombre de genetron 11. Este producto fue purificado por congelación y evaporación fraccionada y sucesiva; esto es, siguiendo el diagrama de

pan y Tschiegg se ha tomado como base únicamente por ser el más antiguo.

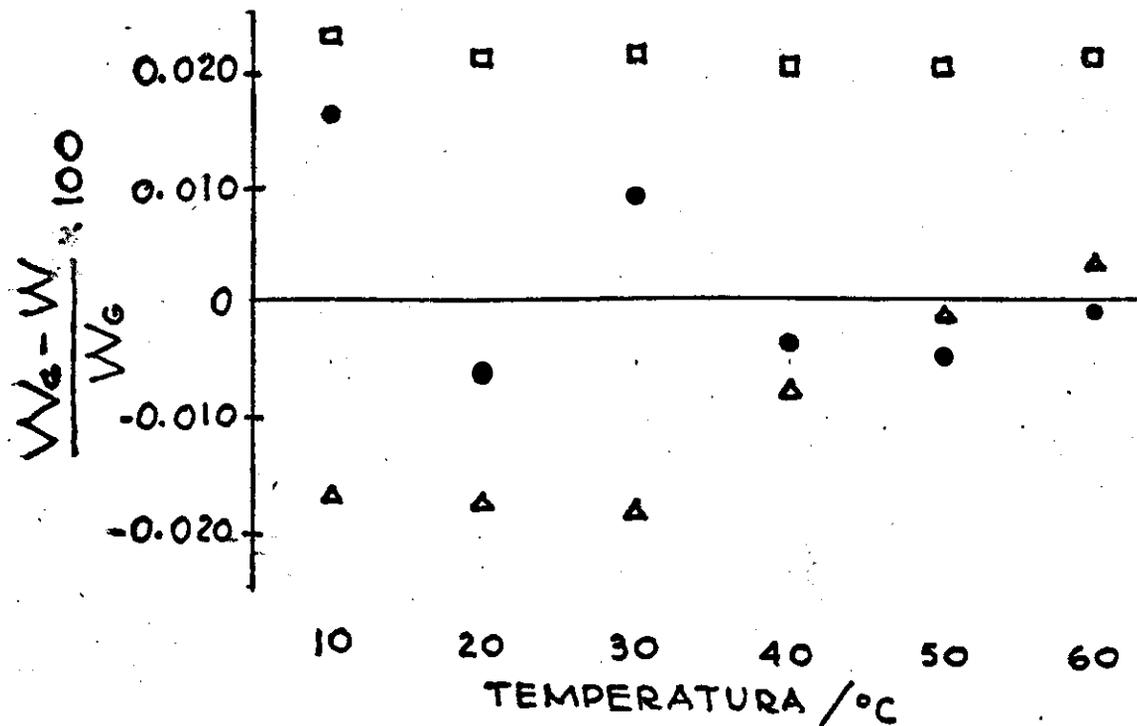


Fig. 10. Comparación de valores para la velocidad del sonido en agua a 1 Atm. de presión.- —, Greenspan y Tschiegg (1959); Δ, Wilson (1959); □, Del Grosso y Mader (1972); ●, En este trabajo.

F) MUESTRA DE FREON 11 (CCl₃F)

El triclorofluorometano usado para determinar, en su fase líquida, la velocidad del sonido es el fabricado por Quimobásicos, S.A. (Cydsa) para refrigeración industrial con el nombre de genetron 11. Este producto fue purificado por congelación y evaporación fraccionada y sucesiva; esto es, siguiendo el diagrama de

En la Fig. 10, la purificación se realiza en los siguientes pasos

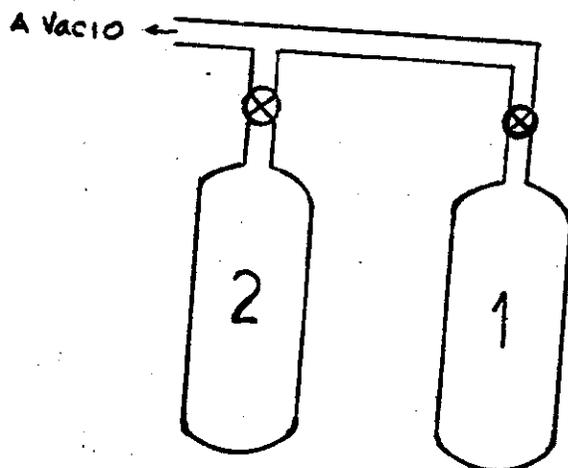


Fig. 10 Sistema de purificación.

- i) Freón 11 líquido en el recipiente 1 es degasado por vacío hasta evaporar un 5%.
 - ii) Abriendo la válvula del recipiente 2 vacío y enfriado con nitrógeno líquido, se permite que parte del gas se condense hasta que en 1 queda otro 5%.
 - iii) Intercambiando 1 por 2 se repite la operación cuatro veces.
- La muestra de freón 11 obtenida tuvo una pureza mínima de 99.6% según el resultado del análisis cromatográfico que realizó el Dr. J. P. Monfort en el IMP.

G) RESULTADOS.

La incertidumbre calculada para la velocidad del sonido considerando únicamente distancia y frecuencia, ec.(55), resulta ser de aproximadamente 0.01%; sin embargo, al considerar la incertidumbre en la temperatura, en la velocidad del sonido fue ~~la~~ ~~estimada~~ la incertidumbre total en 0.05%.

En la muestra de freón 11 líquido saturado, se efectuaron las lecturas para la determinación de la velocidad del sonido ~~en~~ ~~29~~ distintas temperaturas, cubriendo el intervalo de -25 a 77 °C, a proximadamente a cada 5 °C.

Las velocidades derivadas de las lecturas fueron ajustadas a una ecuación cuadrática de la forma

$$W (T) = a+bt + ct^2 \quad (56)$$

donde a, b y c se determinaron por el método de mínimos cuadrados sin peso. Los coeficientes y sus desviaciones estandar obtenidos son los siguientes: †

a = 827.66	$\sigma_a = 0.29$
b = -3.5041	$\sigma_b = 0.0145$
c = 0.00150	$\sigma_c = 0.00023$

Las desviaciones de los datos respecto a la ec. (56) son en-

† El número de dígitos en estos coeficientes se dan para que la Tabla II sea reproducible y no necesariamente son todos significativos.

teramente al azar y en general menores que la estimada incertidumbre experimental de 0.05%. Las mediciones experimentales y valores calculados de la velocidad del sonido están tabulados, junto con las diferencias porcentuadas en la Tabla II.

Las mediciones que se reportan no fueron las únicas realizadas; se intentó observar la reproducibilidad, pero en el control de temperatura utilizado es muy difícil reproducir una temperatura exacta, por esto, aunque se realizaron aproximadamente cinco lecturas alrededor de cada una de las temperaturas de la Tabla II, la reproducibilidad no pudo ser establecida en forma directa. Sin embargo, como las diferencias alrededor de cada temperatura estuvieron dentro de $\pm 0.1^\circ\text{C}$ y las diferencias de las velocidades respecto de la ec. (56) están dentro de la incertidumbre experimental, puede decirse que la reproducibilidad está dentro de la misma incertidumbre.

Por complementar, los datos de la velocidad del sonido se han combinado con las densidades ortobáricas representadas por las ecuaciones de Benning y Mc Harness (1940) para calcular las compresibilidades adiabáticas, mostrándose también estos valores en la Tabla II.

TABLA II.- Velocidad del sonido W y valores derivados de la compresibilidad isentrópica β_s en triclorofluorometano líquido saturado.

La columna 3 da los valores de W calculados de la ec. (56) y la columna 4 la desviación porcentual de W_{exp} .

$t/^{\circ}\text{C}$	W_{exp}/ms^{-1}	W_{cal} / ms^{-1}	$\Delta W/\%$	ρ_0 / kgm^{-3}	$\beta_s / (\text{GPa})^{-1}$
-24.91	916.1	915.9	0.028	1589.6	0.7499
-19.92	898.1	898.1	0.000	1578.7	0.7853
-14.97	880.4	880.5	-0.004	1567.9	0.8227
-10.02	862.9	862.9	0.002	1556.8	0.8627
- 5.06	845.2	845.4	-0.024	1545.7	0.9052
- 0.12	828.0	828.1	-0.005	1534.5	0.9503
4.81	810.8	810.8	-0.002	1523.2	0.9987
9.86	793.2	793.3	-0.003	1511.5	1.0513
14.93	775.5	775.7	-0.023	1499.6	1.1082
19.97	758.2	758.3	-0.015	1487.7	1.1690
25.00	741.0	741.0	0.001	1475.7	1.2341
29.76	724.5	724.7	-0.024	1464.2	1.3004
35.04	706.8	706.7	0.006	1451.4	1.3796
40.08	689.8	689.6	0.021	1439.0	1.4613
45.11	672.8	672.6	0.019	1426.6	1.5495
50.02	656.2	656.1	0.005	1414.3	1.6426
54.70	640.7	640.5	0.041	1402.5	1.7381
55.82	636.9	636.7	0.023	1399.7	1.7624
57.89	629.9	629.8	0.014	1394.4	1.8081
59.64	623.9	624.0	-0.012	1389.9	1.8477
61.68	617.2	617.2	0.002	1384.2	1.8966
63.71	610.5	610.5	0.004	1378.9	1.9458
65.79	603.6	603.6	-0.009	1373.4	1.9985
67.82	597.0	596.9	0.011	1368.0	2.0516
69.42	591.6	591.6	-0.003	1363.8	2.0951
71.44	585.0	585.0	-0.003	1358.3	2.1512
73.29	579.2	578.9	0.052	1353.3	2.2050
75.40	571.7	572.0	-0.048	1347.5	2.2682
77.43	565.0	565.3	-0.056	1341.9	2.3320

V.- CONCLUSIONES Y COMENTARIOS

Aparentemente, los únicos datos de velocidad del sonido en Freón 11 que se han publicado son los de Redkozubov (1976), pero desafortunadamente, hasta ahora, no hemos podido conseguirlos para compararlos con los nuestros. Cualitativamente, los datos como función de la temperatura muestran una curvatura positiva en contraste con la de otros fluidos como el etano (Tsumura y Straty, 1977) que presentan una curva negativa en todo el intervalo de temperatura de la presión de vapor. Sin embargo los datos de velocidad del sonido de tetracloruro de carbono (CCl_4) publicados por Rowlinson (1971) también muestran una curvatura positiva; el CCl_4 no está considerado como Freón pero es una sustancia que puede relacionarse con la familia CCl_3F , CCl_2F_2 , CClF_3 , CF_4 , así que la semejanza de comportamiento en la velocidad del sonido como función de la temperatura entre el CCl_4 y el CCl_3F puede interpretarse en el sentido de poder afirmar que nuestros datos son definitivamente buenos, podrán tener en todo caso algún error sistemático aún no sospechado. En la Fig. 11 se muestran los datos de CCl_4 ajustados a una expresión cuadrática como la ec. (56) junto con los datos del CCl_3F .

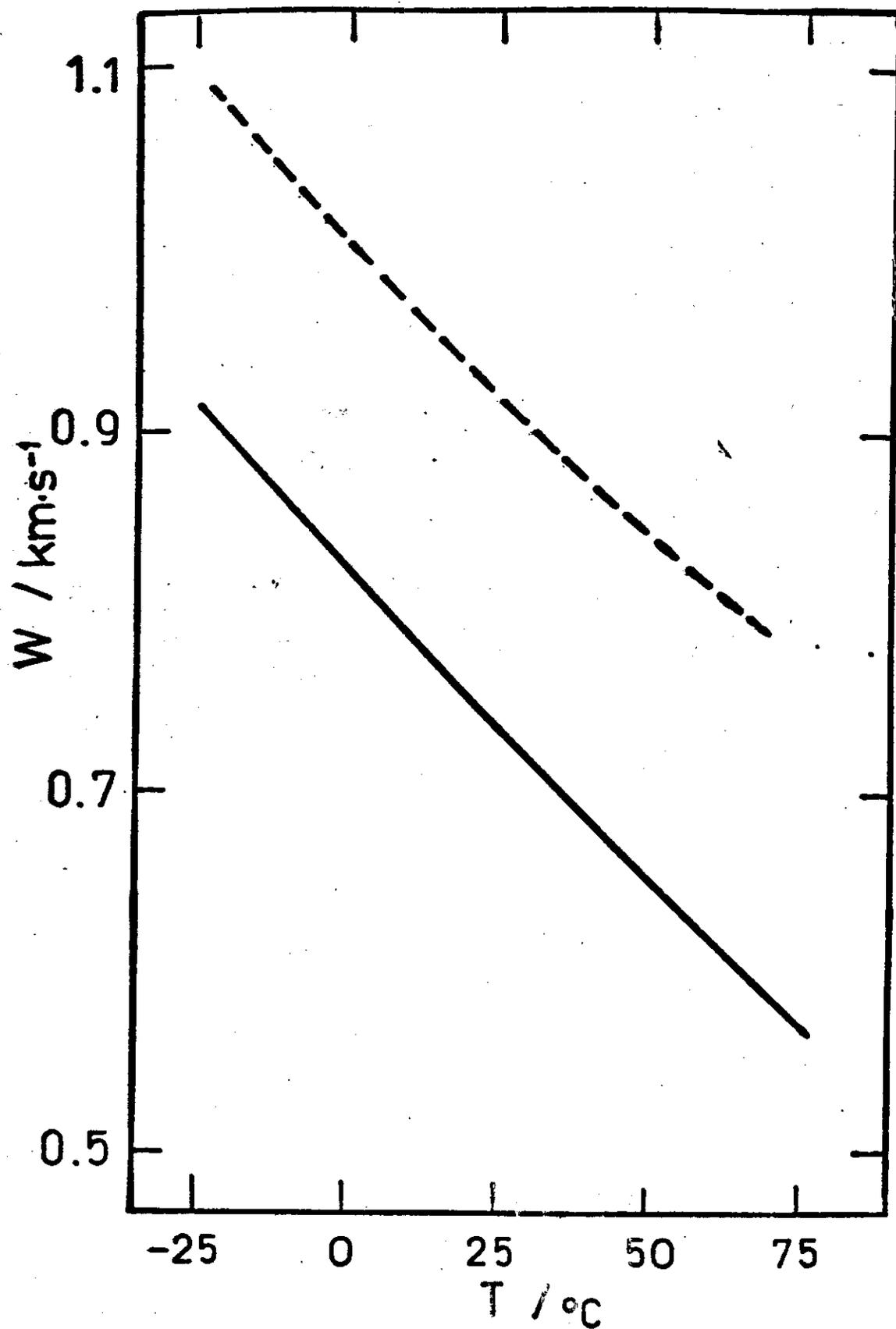


Fig. 11 Velocidad del sonido en líquido saturado CCl_3F _____, y CCl_4 ----- como función de la temperatura.

Ha sido satisfactorio el haber conseguido en la medición de la velocidad del sonido la precisión del 0.05%, que es por ahora la precisión aceptable internacionalmente; esto a pesar de no contar con el equipo óptimo para este tipo de medidas . Afortunadamente está en proceso de adquisición un generador de pulsos de inmejorable calidad que permitirá reducir el tiempo de trabajo, y un controlador de temperatura que permitirá ampliar considerablemente el intervalo de temperatura. Se ha reformado la celda contenedora del líquido para asegurar que el dispositivo electroacústico esté siempre sumergido en líquido ya que sospechamos que el aumento en la dispersión de las medidas a partir de 73°C se debe en parte a que el dispositivo no estuvo totalmente sumergido.

Se espera en breve tiempo obtener los datos de velocidad del sonido en toda la región de presión de vapor no solo para el freón 11 sino de varios otros freones, e intentar formular ecuaciones de estado a la manera de Mills et al. (1977) y (1978) y Chen-Tung et al. (1977), en conjunción con los datos pVT que también se realizan en el Laboratorio de Termodinámica de la UAMI.

BIBLIOGRAFIA

- Andrae, J. H., Heasell, E. L. and Lamb, J. Proc. Phys. Soc.
B, 69, 625 (1956)
- Bass, R. and Lamb, J. Proc. Roy. Soc. A, 243, 94 (1957).
- Bass, R. and Lamb, J. Proc. Roy. Soc. A, 247, 168 (1958).
- Benning, A.F. and R. C. Mc Harness; Ind. Eng. Chem. 32,
814 (1940)
- Beyer, R.T.; "Physical Ultrasonics"; Academic Press, London
(1969)
- Bhatia, A. B. "Ultrasononic Absorption" Oxford at the Claren-
ton Press, London (1967).
- Brillouin, L.; Ann. Phys., 17, 88 (1922).
- Chen, T. C., R. A. Fine and F. J. Millero; J. Chem. Phys., 56
2142 (1977).
- Cerruccini, R. J. and J. J. Gniewek; Nat. Bur. Stand. Monograph
29 (1961).
- Debye, P.; Ann. Physik, 39, 789 (1912).
- Del Grosso, V. A. and C. W. Mader; J. Acust. Soc. Am. 52,
1442 (1972).
- Fleury, P. A. and R.Y. Chiao; J. Acoust, Soc. Am. 39, 751
(1965).

- Galt, J. K.; J. Chem. Phys. 16, 505 (1948).
- Gammon, B.E. and D.R. Douslin; J. Chem. Phys. 64, 203 (1976).
- Goodwin, R. D., H. M. Roder y G. C. Straty,; NBS Tech. Note
684 (1976).
- Goodwin, R. D.; Fifth International CODATA Conference, Boulder
Col. June 28, (1976).
- Greenspan, M.; J. Acoust. Soc. Am., 22, 568 (1950).
- Greenspan, M. and C. E. Tschiegg; J. Res. Natl. Bur. Syd. 59,
249 (1957).
- Henderson, M. C. and Peselnick, L.; J. Acoust. Soc. Am. 29,
1074 (1957).
- Hunter, J. L. and Dardy, H. D.; J. Chem. Phys. 42, 2961 (1965)
- Hunter, J. L. and Dardy, H. D.; J. Chem. Phys. 44, 3637 (1966)
- Jacobsen, R.T. and R.B. Stewart; Fifth Biental International
CODATA Conference, June 28 (1976)
- Khabibullaev, P. K. and Khaliulin, M. G.; Sov. Phys. Acoust.,
15, 120 (1969).
- Kishimoto, T. and Nomoto, O.; J. Phys. Soc. Japan 9, 620 (1954)
- Landau, L. D. and Lifshitz, E. M.; "Fluid Mechanics" Pergamon
Press, London (1959).
- Madigosky, W. M.; J. Chem. Phys., 39, 2704 (1963).

- Markham, J. J., Beyer, R.T. and Lindsay, R.B.; Rev. Mod. Phys.
23, 353 (1951)
- Matheson, A. J.; "Molecular Acoustics" Wiley- Interscience,
London (1971).
- Mc Carty, R. D. and L. A. Weber,; Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tec-
nical Note 384, (1971).
- Mc Skimin, H. J.; J. Acoust. Soc. Am. 33, (1961)
- Mills, R. L.; D. H. Liebenberg, J. C. Bronson and L. C. Schmidt
J. Chem. Phys. 66, 3076 (1977).
- Mills, R. L., D.H. Liedenberg and J. C. Bronson; J. Chem. Phys.
68, 2663 (1978)
- Papadakis, E. P.; J. Acoust. Am. 52, 843 (1972).
- Parpiev, K., Khabibullaev, P., Khaliulin, M. and Shakhparonov,
Sov. Phys. Acoust., 15, 120 (1969).
- Pierce, G. W.; Proc. Am. Acad. Arts. Sci. 60, 271 (1925).
- Pinkerton, J.H.; Proc. Phys. Soc., B62, 129, 286 (1949).
- Rasmussen, R. A.; J. Chem. Phys., 48, 3364 (1968).
- Redkozubov, V. A.; Primen Ul' traakust Issled Veshchestva 26,
14 (1976).
- Roder, H. M. ; J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.) 80 A (5), 739
(1976).

Rowlinson, J. S.; "Liquids and Liquid Mixtures" Butterworths,
Second Edition (1971), Pag. 53.

Sittig, E.; Acústica, 10, 81 (1960).

Staveley, L. A. Tupman, W.I. and Hart, K.R.; Trans. Faraday Soc.
51, 323 (1955).

Strauch, J. G. and J. C. Decius.; J. Chem. Phys. 44, 3319 (1966)

Tsumura, R. y Straty G. C.; Cryogenics 17, 195 (1977).

Valpey-Fisher Corp.; "An Introduction to Piezoelectric Transducers", (1972). Editado por:

Weast, R.C.; "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 59^a Edición
Editado por: (1977)

Wilson, W. D.; J. Acoust. Soc. Am. 31, 1067 (1959).

Younglove, B.A.; J. Acoust. Soc. Am. 38, 433 (1965).