

Л. Л. ПИТАЕВСКАЯ, А. В. БИЛЕВИЧ

СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В CO_2
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ПРИМЕНИМОСТЬ ПРАВИЛА РАО
ДЛЯ СИЛЬНО СЖАТЫХ ГАЗОВ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 11 V 1970)

Импульсным методом* измерена скорость распространения ультразвука в CO_2 при давлениях до 4,5 кбар в интервале температур 25—200°. Измерения проводились в пределах частот 0,3—5 Мгц. Зависимости скорости звука от частоты не обнаружено. На рис. 1а представлена зависимость скорости звука от давления для разных температур. Здесь же приведены значения скоростей, полученных в работе (2) для 75,7° при

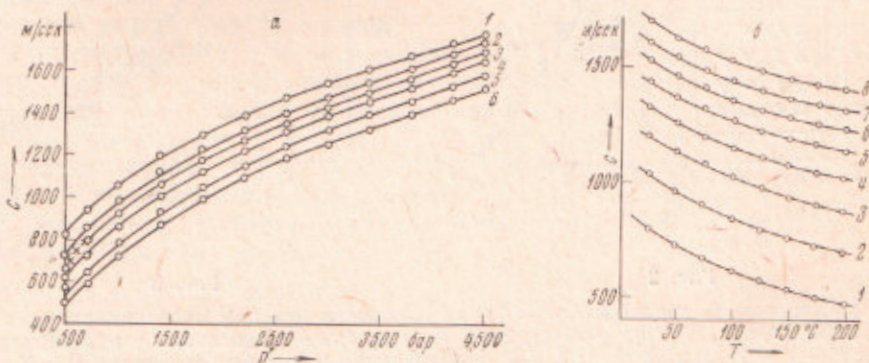


Рис. 1. а — зависимость скорости ультразвука в CO_2 от давления при температурах 25° (1), 50° (2), 75° (3), 100° (4), 150° (5), 200° (6); крестики — данные (2) для 75,7°. б — зависимость скорости ультразвука в CO_2 от температуры при давлениях 500 бар (1), 1000 бар (2), 1500 бар (3), 2000 бар (4), 2500 бар (5), 3000 бар (6), 3500 бар (7), 4000 бар (8)

частоте 2 Мгц до давлений около 700 атм. Наблюдается полное совпадение результатов в пределах точности эксперимента. На рис. 1б представлена зависимость скорости звука от температуры. В отличие от азота, аргона и гелия (1, 3, 4) в CO_2 эта зависимость гораздо сильнее и существенно отклоняется от линейной, а производная $\partial c / \partial T$ отрицательна во всем интервале давлений. Полученные значения скорости ультразвука были использованы для расчета (1, 3) отношения теплоемкостей $\gamma = C_p / C_v$.

До давлений 2 кбар при температурах 50, 100, 125, 150° использованы $P-V-T$ -данные (5). Необходимая для расчета производная $(\partial V / \partial P)_T$ вычислялись при помощи эмпирического уравнения

$$PV = A + (B + \beta)\rho + C\rho^2 + Z\rho^3 + D\rho^4 + E\rho^5 + F\rho^6.$$

Для расчета при давлениях выше 2 кбар для 50, 100 и 200° использованы $P-V-T$ -данные из работы (7). Производная $(\partial V / \partial P)_T$ вычислена

* Точность измерения скорости звука составляет 0,3% (1).

при помощи уравнения ТЭТА

$$(T - T_0) / T_0 = C \ln (B + P) / (P + P_0)$$

(константы C и B приведены в той же работе (7)).

Результаты расчетов представлены на рис. 2. Разброс точек при 50 и 100° при значениях $\rho = 1,1-1,2$ г/см³ обусловлен, вероятно, тем, что

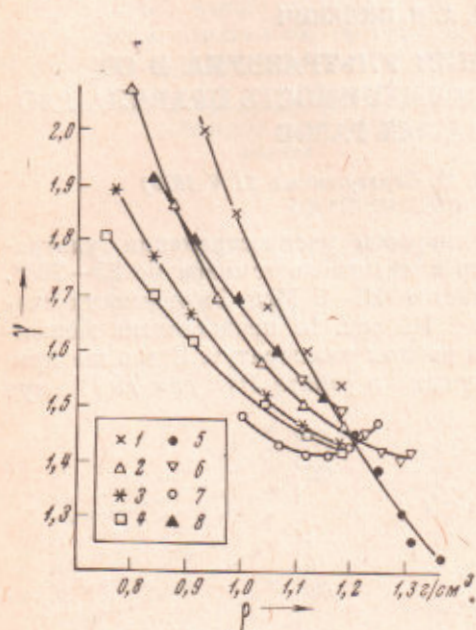


Рис. 2

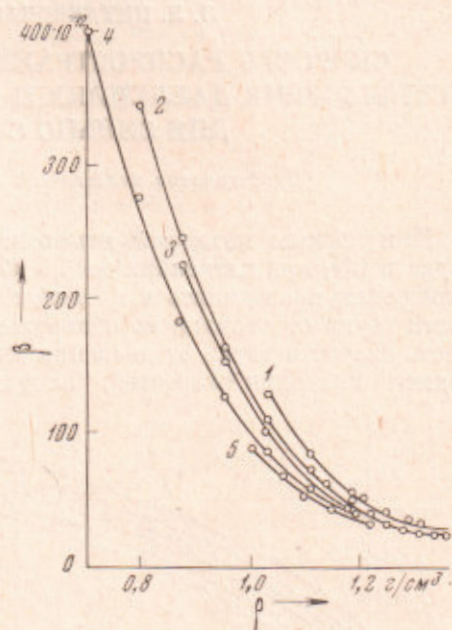


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость отношений C_p / C_v от плотности для CO_2 при температурах 50° (1, 5), 100° (2, 6), 125° (3), 150° (4), 200° (7). 1, 2, 3, 4 — вычисления γ при использовании $P - V - T$ -данных (5, 6); 5, 6, 7 — вычисления γ при использовании $P - V - T$ -данных (7); 8 — результаты вычислений (8) для 100°

Рис. 3. Зависимость адиабатической сжимаемости от плотности для CO_2 при температурах 50° (1), 100° (2), 125° (3), 150° (4), 200° (5)

$P - V - T$ -данные до и после 2 кбар аппроксимировались разными уравнениями.

В работе (8) C_p и C_v вычислялись, исходя непосредственно из $P - V - T$ -данных. Значения $\gamma = C_p / C_v$, построенные по результатам этой работы при $T = 100^\circ$, показаны на рис. 2. Видно заметное отклонение результатов Михелса (8) от наших. Можно думать, что это связано с тем, что вычисления γ по $P - V - T$ -данным требует двухкратного дифференцирования по температуре, что сильно снижает точность результатов. Определение γ с использованием независимых измерений скорости звука обеспечивает гораздо большую точность. На рис. 3 представлены кривые зависимости адиабатической сжимаемости β от плотности для различных температур.

Имеющиеся экспериментальные данные по температурной зависимости скорости ультразвука в жидкостях подчиняются эмпирическому правилу Рао (9): величина $R_a = c^{1/2} M / \beta$ (M — молекулярный вес) практически не зависит от температуры. Имея в виду сходство свойств жидкостей и сжатых газов, мы вычислили постоянную R_a для нескольких сжатых газов при различных давлениях (см. рис. 4). Значения скоростей

звука взяты из работ (1, 3, 4), значения плотностей для азота, аргона и CO_2 — из работ (7, 10-12). Плотность гелия при давлениях до 2,5 кбар при температурах 100, 150, 200, 250, 300° получена авторами. Из рис. 4 видно, что в отличие от жидкостей R_a для газов имеет заметную температурную зависимость, которая практически линейна. Это обстоятельство можно использовать для экстраполяции по температуре величин c или ρ при известной одной из них.

Температурная зависимость R_a тем сильнее, чем в данных условиях состояние газа дальше от состояния жидкости*. С повышением давления свойства газа становятся все ближе к свойствам жидкости и температурная зависимость R_a ослабевает, что проявляется в уменьшении наклона прямых на рис. 4. К тому же заключению можно прийти, сравнивая температурный ход R_a для различных газов. Слабее всего этот ход выражается у CO_2 . Это связано с тем, что в CO_2 переход к жидкости происходит при более низких давлениях, чем в инертных газах — аргоне и гелии. Соответственно у последних сильнее выражен температурный ход R_a . При давлениях ~ 3000 бар и выше различие между изучавшимися газами в этом отношении сглаживается.

В заключение приносим благодарность акад. Л. Ф. Верещагину за внимание и помощь в работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
22 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ф. Ф. Воронов, Л. Л. Пятаевская, А. В. Билевич, ЖФХ, 43, № 3, 588 (1969). 2 M. C. Henderson, J. Z. Klose, J. Acoust. Soc. Am., 31, № 1, 29 (1959). 3 Л. Л. Пятаевская, А. В. Билевич, Н. Б. Исакова, ДАН, 184, № 6, 1315 (1969). 4 Л. Л. Пятаевская, А. В. Билевич, ЖФХ, 44, № 6 (1970). 5 A. Michels, C. Michels, H. Wouters, Proc. Roy. Soc., 153, № 878, 214 (1935). 6 A. Michels, C. Michels, Proc. Roy. Soc., 160, № 902 (1937). 7 Д. С. Циклис, Л. Р. Линшиц, С. С. Пиммерман, ЖФХ, 43, № 7, 1919 (1969). 8 A. Michels, S. R. de Groot, Appl. Sci. Res., A, 1, 94 (1948). 9 И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников, Основы молекулярной акустики. «Наука», 1964, стр. 102. 10 A. Michels, H. Wijker, Physica, 15, 627 (1949). 11 A. Michels, R. J. Lunbeck, G. J. Wolkers, Physica, 17, 801 (1951). 12 Е. В. Поляков, Д. С. Циклис, ЖФХ, 41, 2370 (1967).

* Следует иметь в виду, что при температурах выше критической различие между газом и жидкостью носит лишь количественный характер.

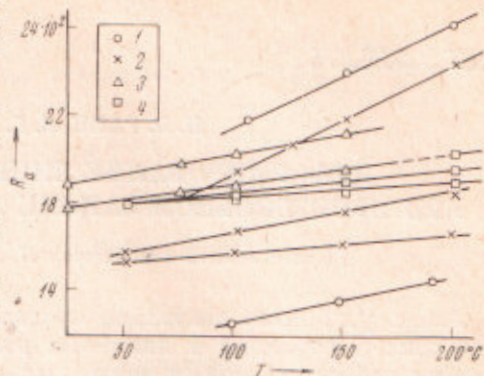


Рис. 4. Кривые зависимости R_a от температуры при давлениях 1000 и 2400 бар для гелия (1), 1000, 2000 и 3000 бар для аргона (2), 2000, 3000 бар для азота (3), 2000, 3000 и 4000 бар для CO_2 (4). Кривые для одного газа идут в порядке уменьшения давления сверху вниз