

Л. Л. ПИТАЕВСКАЯ

**ПРИМЕНЕНИЕ ВИРИАЛЬНОГО РЯДА ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ  
СКОРОСТИ ЗВУКА В СЖАТЫХ ГАЗАХ**

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 18 I 1972)

В работах (1-4) мы опубликовали результаты измерений скорости звука в сжатых газах до давлений 4,5 кбар.

В предлагаемой работе мы проведем сравнение результатов с теоретическими расчетами скорости звука, основанными на вириальном разложении с пятью вириальными коэффициентами.

Давление представляется в виде ряда по степеням  $1/V$

$$P = RT \left[ \frac{1}{V} + B(T) \frac{1}{V^2} + C(T) \frac{1}{V^3} + D(T) \frac{1}{V^4} + E(T) \frac{1}{V^5} + \dots \right]. \quad (1)$$

Для вычисления вириальных коэффициентов  $B(T)$ ,  $C(T)$ , ... и т. д. необходимо задаться потенциалом взаимодействия. В настоящее время такие вычисления проведены в предположении, что молекулы взаимодействуют согласно потенциалу Ленарда — Джонса:

$$U(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (2)$$

Постоянные  $\epsilon$  и  $\sigma$  для интересующих нас газов приведены в (6).

Следует, конечно, иметь в виду, что потенциал Ленарда — Джонса описывает взаимодействие молекул лишь приближенно. Тем не менее потен-

Таблица 1

| $T^*$ | $D^*$   | $D_1^*$ | $D_2^*$ | $E^*$  | $E_1^*$ | $E_2^*$ |
|-------|---------|---------|---------|--------|---------|---------|
| 30    | 0,0802  | -0,057  | 0,0800  | —      | —       | —       |
| 40    | 0,06524 | -0,0425 | 0,0680  | —      | —       | —       |
| 50    | 0,0582  | -0,0375 | 0,1060  | —      | —       | —       |
| 5     | 0,1341  | 0,005   | -0,15   | 0,0629 | -0,02   | 0       |
| 3,9   | 0,1289  | 0,0280  | -0,122  | 0,0664 | 0,0117  | -0,226  |
| 3,2   | 0,1220  | 0,057   | -0,10   | 0,0586 | 0,055   | -0,35   |
| 3,1   | 0,1200  | 0,061   | -0,095  | 0,0580 | 0,065   | -0,47   |
| 2,5   | 0,1131  | 0,0010  | 0,010   | 0,0365 | 0,117   | -0,57   |
| 2,0   | 0,1228  | -0,132  | 0,64    | 0,0100 | 0,232   | -0,08   |

циал Ленарда — Джонса является лучшим из известных потенциалов и широко используется в теории газов и жидкостей. Поэтому очень важно произвести сравнение теоретических расчетов с использованием потенциала (2) с экспериментальными данными в возможно более широкой области давлений и температур.

Здесь мы произведем такое сравнение, используя полученные нами скорости звука. Как известно, скорость звука в неидеальном газе можно

представить в виде

$$c^2 = -\frac{V^2}{M} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 / \left( C_V^{\text{ид}} - T \int_V^\infty \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV \right) \right]. \quad (3)$$

Если ввести приведенные температуру и объем

$$T^* = kT/\epsilon, \quad V^* = V/b_0,$$

то формулу (3) можно переписать сразу для всех газов:

$$c^2 = \frac{RT}{M} \left[ \frac{K^2}{C_V^*} + Q \right],$$

где

$$\begin{aligned} V &= b_0 V^*, \quad T = \epsilon^* T^*, \quad P = \frac{R\epsilon^*}{b_0} P^*, \quad C_V = RC_V^*, \\ Q &= -\frac{V^{*2}}{T^2} \left( \frac{\partial P^*}{\partial V^*} \right)_T = 1 + \frac{2B^*}{V^*} + \frac{3c^*}{V^{*2}} + \frac{4D^*}{V^{*3}} + \frac{5E^*}{V^{*4}}, \\ K &= V^* \frac{\partial P^*}{\partial T^*} = 1 + \frac{B_1^* + B^*}{V^*} + \frac{C_1^* + C^*}{V^{*2}} + \frac{D_1^* + D^*}{V^{*3}} + \frac{E_1^* + E^*}{V^{*4}}, \\ C_V^* &= \lambda_0 - \frac{2B_1^* + B_2^*}{V^*} - \frac{2C_1^* + C_2^*}{V^{*2}} - \frac{2D_1^* + D_2^*}{V^{*3}} - \frac{2E_1^* + E_2^*}{V^{*4}}, \\ B^* &= \frac{B}{b_0}, \quad B_1^* = T^* \frac{dB^*}{dT^*}, \quad B_2^* = T^{*2} \frac{d^2 B^*}{dT^{*2}}; \quad C^* = \frac{C}{b_0^2}, \end{aligned} \quad (4)$$

Сравнение теории с экспериментом мы производили для температур 298, 373 и 473° К. Соответствующие приведенные температуры для He равны 29; 37; 47; для N<sub>2</sub> — 3,1; 4; 5; для Ar — 2,5; 3,1; 4; для CH<sub>4</sub> — 2,2; 5; 3,2; для CO<sub>2</sub> — 1,6; 2; 2,5.

Вириальные коэффициенты  $B(T)$  и  $C(T)$  и их производные приведены в (5). Этими данными мы и воспользовались. 4-й и 5-й вириальные коэффициенты  $D^*$  и  $E^*$  вычислены в (6) в интервале приведенных температур 0,625—20. Значения температуры для гелия лежат вне этих пределов. Однако недавно появилось сообщение о вычислении  $D^*$  в широком интервале температур. Соответствующие значения  $D^*$  приведены в табл. 1. Производные коэффициента и соответствующие ему  $D_1^*$  и  $D_2^*$  были вычислены по таблице (7) численным дифференцированием и приведены в этой же таблице.

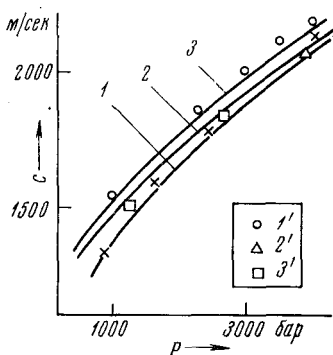


Рис. 1. Сравнение измеренной (1, 2, 3) скорости звука в гелии с теоретической (1', 2', 3') при различной температуре: 1, 1' — 25° С; 2, 2' — 100° С; 3, 3' — 200° С

Значения молярного объема при температурах 373, 15 и 473, 15° К, необходимые для расчета по формуле (4), вычислялись по нашим  $(P - V - T)$ -данным (9), а при температуре 273, 15° К — по вириальному ряду (1).

Мы видим, что, если пользоваться для четвертого вириального коэффи-

диента значениями <sup>(7)</sup>, во всем исследованном интервале давлений имеется хорошее согласие теории с экспериментом.

Такая же ситуация имеет место и с уравнением состояния. На рис. 2 построены кривые  $\rho(P)$  по экспериментальным данным <sup>(9)</sup> и нанесены теоретические значения, полученные по вириальному ряду (1). Согласие здесь также хорошее.

Иное положение для остальных исследованных газов —  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $CH_4$ . Для них согласие теории с экспериментом гораздо хуже. При высоких давлениях расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями скорости звука достигает 20% и более, хотя качественно правильно отражает изменение скорости звука при изменении давления. Это связано с тем, что у этих газов отклонение от идеальности гораздо сильнее, чем у гелия. Гелий в этом отношении является выделенным среди газов ввиду слабости взаимодействия между его атомами. Значение постоянной  $\epsilon$ , характеризующей силу взаимодействия, для гелия в 10—15 раз меньше, чем для остальных газов.

Недостаточная точность вириального ряда из 4 членов для описания свойств остальных газов является, таким образом, вполне естественной.

Вычисления с учетом 5-го вириального коэффициента для этих газов мы провели, используя значения вириальных коэффициентов <sup>(8)</sup>.

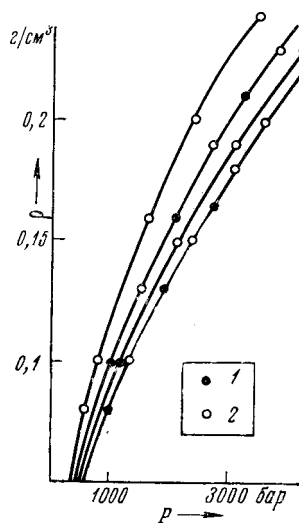


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость плотности гелия от давления: 1 — экспериментальные значения, 2 — значения, вычисленные по вириальному ряду

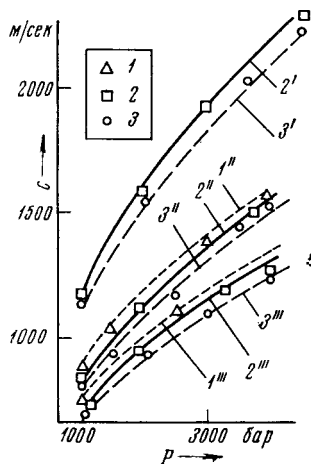


Рис. 3

Рис. 3. Сравнение экспериментальных значений скорости звука в  $CH_4$  ( $2'$ ,  $3'$ ),  $N_2$  ( $1''$ — $3''$ ) и  $Ar$  ( $1'''$ — $3'''$ ) с вычисленными ( $1$ ,  $2$ ,  $3$ ) по вириальному ряду с 5 коэффициентами при различной температуре: 1— $1'''$  —  $25^\circ C$ ; 2— $2'''$  —  $100^\circ C$ ; 3— $3'''$  —  $200^\circ C$

Ввиду того что таблицы <sup>(6)</sup> недостаточно подробны, потребовалось произвести графическую интерполяцию значений  $\partial D^*/\partial T$  и  $\partial E^*/\partial T$ . Используемые нами значения  $D_1^*$ ,  $D_2^*$ ,  $E_1^*$ ,  $E_2^*$  приведены в табл. 1.

На рис. 3 приводятся экспериментальные и теоретические значения скорости звука в различных газах. Согласие для азота следует считать вполне удовлетворительным с точностью  $\sim 1$ — $4\%$ .

Для аргона и метана при температурах 100 и  $200^\circ C$  согласие теории с экспериментом также хорошее. При температуре же  $25^\circ C$  сравнение ока-

залось разумным проводить лишь до давлений порядка 3000 бар для Ar и 1000 для СН<sub>4</sub>. При дальнейшем увеличении давления сходимось вириального ряда ухудшается, что приводит, например, в метане, к бессмысленным отрицательным значениям теплоемкостей  $C_v$ .

Автор выражает благодарность акад. Л. Ф. Верещагину за внимание к работе и обсуждение результатов, а также Л. В. Горбачевой за помощь в расчетах.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
7 I 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. Ф. Воронов, Л. Л. Питаевская, А. В. Билевич, ЖФХ, 43, № 3, 588 (1969). <sup>2</sup> Л. Л. Питаевская, А. В. Билевич, Исакова, ЖФХ, 43, № 8, 2135 (1969). <sup>3</sup> Л. Л. Питаевская, А. В. Билевич, ЖФХ, 44, № 6, 1594 (1970). <sup>4</sup> Л. Л. Питаевская, А. В. Билевич, ДАН, 204, № 6 (1972). <sup>5</sup> Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, М., 1961. <sup>6</sup> Barker, Leonard, Rompe, J. Chem. Phys., 44, № 11, 4206 (1966). <sup>7</sup> Т. Л. Савельев, Н. В. Шутков, Сборн. Теплофизические свойства газов, М., 1970, стр. 76. <sup>8</sup> J. Amdur, E. Mason, Phys. Fluids, 1, 370 (1958). <sup>9</sup> А. В. Билевич, Л. Л. Питаевская, ЖФХ, 45, № 11, 2907 (1971).