

УДК 541.113

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. Л. ПИТАЕВСКАЯ, А. В. БИЛЕВИЧ

СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В СЖАТОМ МЕТАНЕ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 14 X 1971)

После того, как нами были измерены скорости распространения ультразвука в одноатомных He, Ar (^{2, 3}), двухатомном N₂ (¹) и трехатомном CO₂ (⁴) газах, было интересно перейти к многоатомному газу. Был выбран метан, так как известно, что в глубинах Земли имеется большое количество этого газа и данные по скорости звука могут быть интересны для геохимических расчетов.

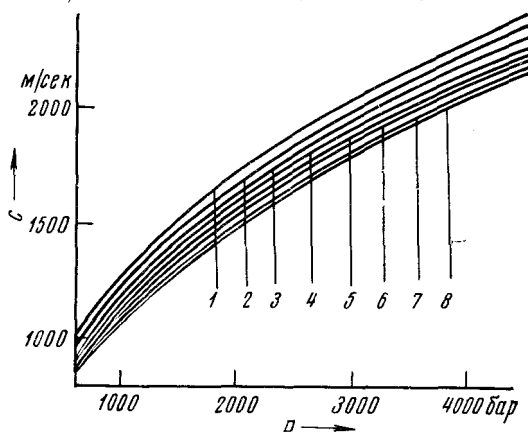


Рис. 1. Зависимость скорости c ультразвука в CH₄ от давления P при различных температурах: 1 — 25° С, 2 — 50, 3 — 75, 4 — 100, 5 — 125, 6 — 150, 7 — 175, 8 — 200° С

В работе использован метан, полученный с Экспериментального завода по сжижению природных газов. Чистота газа 99,95%.

Импульсным методом (¹) измерена скорость ультразвука в метане при давлениях до 4,5 кбар в интервале температур 25—200° С. Измерения проводились в пределах частот 0,1—4 МГц. Зависимости скорости от частоты ультразвука не обнаружено. На рис. 1 представлена зависимость скорости звука от давления при разных температурах. Видно, что скорость звука в метане существенно изменяется с давлением. В интервале 600—4000 бар $\Delta c / \Delta P$ для метана равно 0,4 при 25° С (при этих же условиях $\Delta c / \Delta P$ для He равно 0,25, для Ar 0,226, для N₂ 0,274, для CO₂ 0,242).

Сравнение полученных нами данных с результатами работы (⁵), в которой приведены данные по измерению скорости ультразвука в CH₄ до 1000 ат в интервале 25—200° С показало, что при 25° и 50° С имеется расхождение, достигающее 3%, что выходит за пределы точности эксперимента. При 100, 150 и 200° С значения скоростей, полученных в (⁵), практически совпадают с данными авторов.

Температурная зависимость скорости звука в метане при давлениях выше 2000 бар становится практически линейной ($\partial c / \partial T$)_P < 0 во всем измеренном интервале давлений.

Полученные значения скоростей ультразвука в метане использованы для расчета соотношения теплоемкостей $\gamma = c_p / c_v$ при температурах 50, 100, 150 и 200° С. По данным работ (^{7, 8}) были построены графики $1/\nu$ как функции $\lg P$ для 50 и 100° С. Начиная с 1000 ат, кривая $1/\nu = f(\lg P)$ с большей точностью аппроксимируется уравнением вида $\lg P = A + B(1/\nu)$. В работе (⁷) отсутствуют экспериментальные данные для

150° С. Их, однако, с достаточной точностью можно получить путем интерполяции данных для других температур. Полученные значения $\lg P$ при давлениях выше 2000 ат начинают расходиться с данными ⁽⁶⁾. Это связано с тем, что построенная по данным ⁽⁶⁾ кривая имеет явный излом при этом давлении. Вместе с тем полученные из данных ⁽⁷⁾ значения $\lg P$ хорошо ложатся на продолжение кривой в область давлений $P > 2000$ ат. Поэтому мы использовали для расчетов при $P > 2000$ ат данные работы

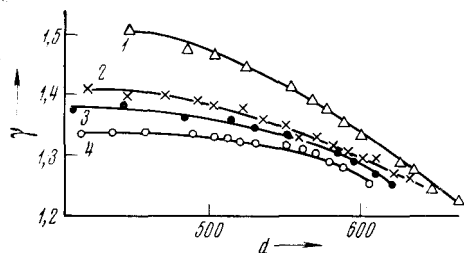


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость γ от плотности d для CH_4 при различных температурах: 1 — 50° С, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200° С

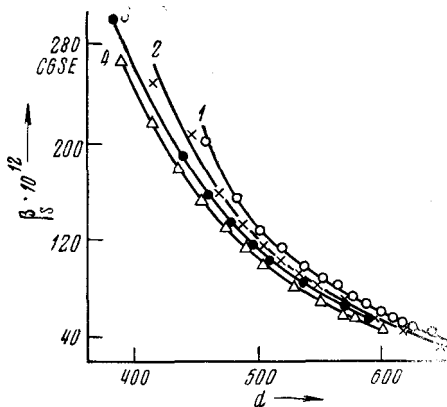


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость адиабатической сжимаемости β_s от плотности d для CH_4 при различных температурах. Обозначения те же, что и на рис. 2

⁽⁷⁾, считая, что данные ⁽⁶⁾ при $P > 2000$ ат содержат систематическую ошибку. Следует, впрочем, заметить, что расхождение данных ⁽⁶⁾ и ⁽⁷⁾ невелико.

Для построения графика $1/v = f(\lg P)$ для 200° С использованы $(P - V - T)$ -данные работ ^(7, 8). Эта кривая также хорошо аппроксимируется уравнением $\lg P = B + A(1/v)$.

Таким образом, получены следующие зависимости для различных температур:

$$\lg P = \begin{cases} 1,5674 + 70,09 V^{-1} & \text{при } 50^\circ \text{ С,} \\ 1,7724 + 65,44 V^{-1} & \text{при } 100^\circ \text{ С,} \\ 1,9660 + 60,24 V^{-1} & \text{при } 150^\circ \text{ С,} \\ 2,0394 + 59,37 V^{-1} & \text{при } 200^\circ \text{ С.} \end{cases}$$

Отношения γ рассчитывались по формуле $\gamma = c^2 \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T M V^{-2}$, где c — скорость ультразвука, M — молекулярный вес. $(\partial V / \partial P)_T$ находилась дифференцированием приведенных выше уравнений. На рис. 2 приведена зависимость отношения γ от плотности. Для 50° С наблюдается сильная зависимость γ от плотности, с повышением температуры эта зависимость слабеет; с повышением давления температурная зависимость γ уменьшается: $\gamma \rightarrow 1$ при всех температурах.

Адиабатическая сжимаемость метана рассчитана по формуле $\beta_{ad} = 1 / (c^2 \rho)$, где ρ в г/см³ (рис. 3).

Ввиду того, что в работе ⁽³⁾ $(P - V - T)$ -данные приведены для 50, 63, 101, 34, 151, 66° С, а данные работы ⁽⁷⁾ и данные авторов по скорости звука относятся к 50, 100, 150, 200 ± 0,05° С, в расчет вносится ошибка порядка 1%.

В заключение авторы выражают благодарность акад. Л. Ф. Верещагину за внимание к работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Ф. Воронов, Л. Л. Питаевская, А. В. Билевич, ЖФХ, 43, № 3, 588 (1969). ² Л. Л. Питаевская, А. В. Билевич, Н. Б. Исакова, ЖФХ, 43, № 8, 2135 (1969). ³ Л. Л. Питаевская, А. В. Билевич, ЖФХ, 44, № 6, 1594 (1970). ⁴ Л. Л. Питаевская, А. В. Билевич, ДАН, 196, № 1, 81 (1971). ⁵ A. Lacombe, J. Rech. CNRS, N 3, 25 (1956). ⁶ Z. Deffet, F. Ficks, Advances in Thermophys. Properties Extreme Temperat. and Pressures, N. Y., 1965, p. 107. ⁷ Д. С. Циклис, Л. Р. Линшиц, С. С. Циммерман, ДАН, 198, № 2, 384 (1971). ⁸ H. M. Kvalnes, V. L. Gaddy, J. Am. Chem. Soc., 53, 394 (1931).