АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том I 1955 Вып. 3

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ СИСТЕМЫ ЖИДКОСТЬ — ПАР

В. Ф. Ноздрев

В работе дается описание некоторых экспериментальных особенностей исследования распространения ультразвуковых волн в критической области системы жидкость — пар.

Приводится экспериментальный материал по скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости в критической области органических веществ как по линии насыщения, так и в перегретых парах при $\rho = \rho_к$. Для всех исследованных веществ экспериментально установлено в критической области наличие диаметра для скорости звука и диаметра для волнового сопротивления. Предложен косвенный метод определения скорости звука в критической точке.

По ультраакустическим данным рассчитаны теплоемкости c_p, c_v и их отношения c_p/c_v в критической области системы жидкость—пар, а теплоемкость c_v и непосредственно в критической точке. Обсуждение полученных результатов проводится, исходя из термодинамических соображений.

Важность исследования критической области вещества в деле построения теории жидкого состояния бесспорна. Однако несмотря на большую актуальность этой проблемы, до последнего времени имелось незначительное количество работ, использующих ультраакустические методы в этих целях. Известно лишь несколько работ [5, 6,13], относящихся к изучению скорости звука в критической области малоатомных веществ с низкими критическими температурами (кислород, CO_2, этилен). Во всех этих исследованиях критическая область изучалась со стороны только газа. Обычно исследования проводились при одном постоянном параметре состояния (T или p).

В весьма интересной области распада вещества на две фазы (измерения по линии насыщения) исследования распространения и поглощения ультразвуковых волн совершенно отсутствовали. Данная работа имеет целью восполнить этот пробел. Мы провели исследования распространения ультразвуковых волн в большом количестве веществ как в области существования двух фаз, так и в однофазной области (пар), примыкающей к критической точке. В качестве объектов исследования были избраны органические вещества (предельные и ароматические углеводороды, спирты, ацетаты), представляющие большой не только научный, но и технический интерес. Все эти вещества обладают сравнительно высокими критическими температурами, что значительно осложняет решение проблемы в методическом и техническом отношениях. Современный уровень развития учения о критическом состоянии требует уточнения понятия «критическая область».

Критическое состояние вещества было открыто Менделеевым, Эндрюсом, Ван-дер-Ваальсом и может быть охарактеризовано как состояние вещества, соответствующее определенным значениям давления $p_к$, объема $V_к$ и температуры $T_к$, являющимся его индивидуальными характеристиками (1, 2, 3). В дальнейшем, с развитием учения о критическом состоянии, возникло новое понятие — критическая область. Прежде всего отметим, что понятие критической области эквивалентно понятию «окрест-

ность критической точки», часто встречаемому в литературе. Количественно критическую область можно определить как область, для которой имеет силу уравнение состояния

$$p = Atv - \frac{Bv^3}{3} + f(t), \tag{1}$$

где $t = T - T_к$, $v = V - V_к$, A и B — постоянные. Это уравнение легко получить, разлагая $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_к}$ в ряд по степени t и v, ограничиваясь первыми членами разложения и учитывая, что в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_к} = 0; \ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_к} = 0. \tag{2}$$

Как раз условие (2) и позволяет получить в первом приближении сравнительно простое уравнение состояния (1), правильно характеризующее основные свойства критической области. Например, для области сосуществования в равновесии насыщенного пара и жидкости вблизи критической точки из уравнения (1) можно получить

$$V_ж - V_к = -\sqrt{\frac{3A}{B}(T_к - T)},$$

$$V_{н.п} - V_к = \sqrt{\frac{3A}{B}(T_к - T)}, \tag{3}$$

где $V_ж - V_к$ и $V_{н.п} - V_к$ пропорциональны корню из $T_к - T$, A и B — константы. Таким образом, кривая равновесия фаз в диаграмме T, v имеет простой максимум, т. е. значения T и v связаны уравнением параболы (правило Кальете-Матиаса).

Приведенный выше пример показывает, насколько рационально и необходимо введение понятия критической области при исследовании критического состояния. По данному выше определению нельзя точно очертить границы критической области, так как эти границы имеют несколько условный характер. Чем дальше мы будем отходить от критической точки, тем менее будет удовлетворяться уравнение, но не произойдет никаких нарушений в непрерывности среды, а следовательно, и в значении параметров, характеризующих эту среду. Некоторые исследователи пытаются оценить ширину критической области в градусах Цельсия в целом для всех жидкостей. Это безусловно неправильный подход к решению задачи. Для каждой жидкости ширина критической области в градусах Цельсия будет иметь свое специфическое значение. Для ртути, например, эта величина может быть порядка десятков градусов, а для водорода лишь доли градуса.

Если производить все же оценку ширины критической области по температуре, то правильно было бы проводить сравнение не в градусах, а брать соответственные температуры (θ). Для жидкостей, подчиняющихся закону соответственных состояний, величина интервала соответственных температур, характеризующая критическую область, будет иметь примерно одно и то же значение. Учитывая сделанные разъяснения относительно условности границ критической области, последнее утверждение можно понимать только в том смысле, что одинаковым соответственным температурам вблизи критической точки будет отвечать одинаковая точность уравнения (1).

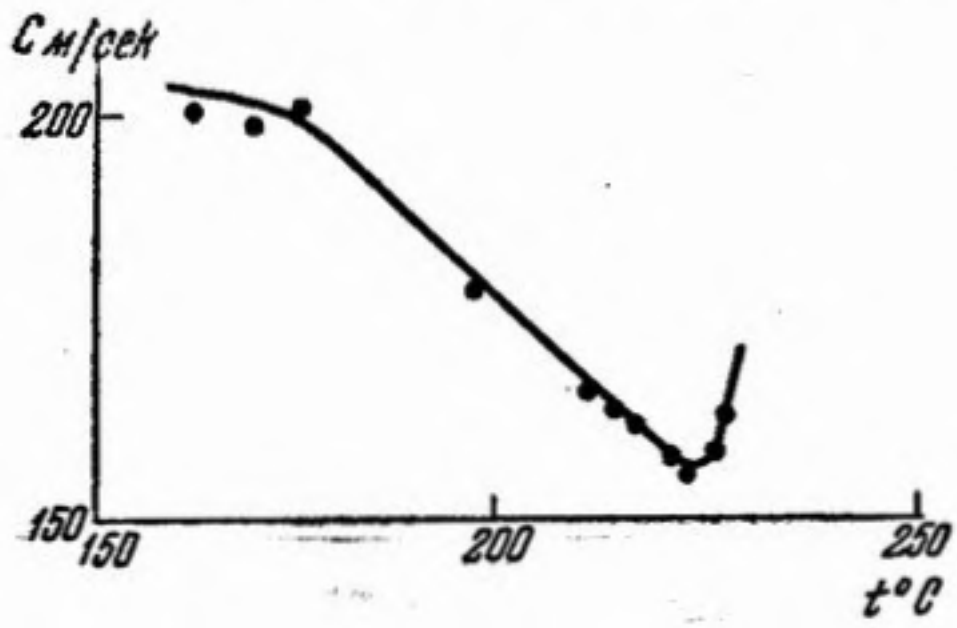
1. Некоторые методические вопросы, связанные с исследованием критической области

Решающее значение в изучении критической области имеет правильный выбор метода исследования.

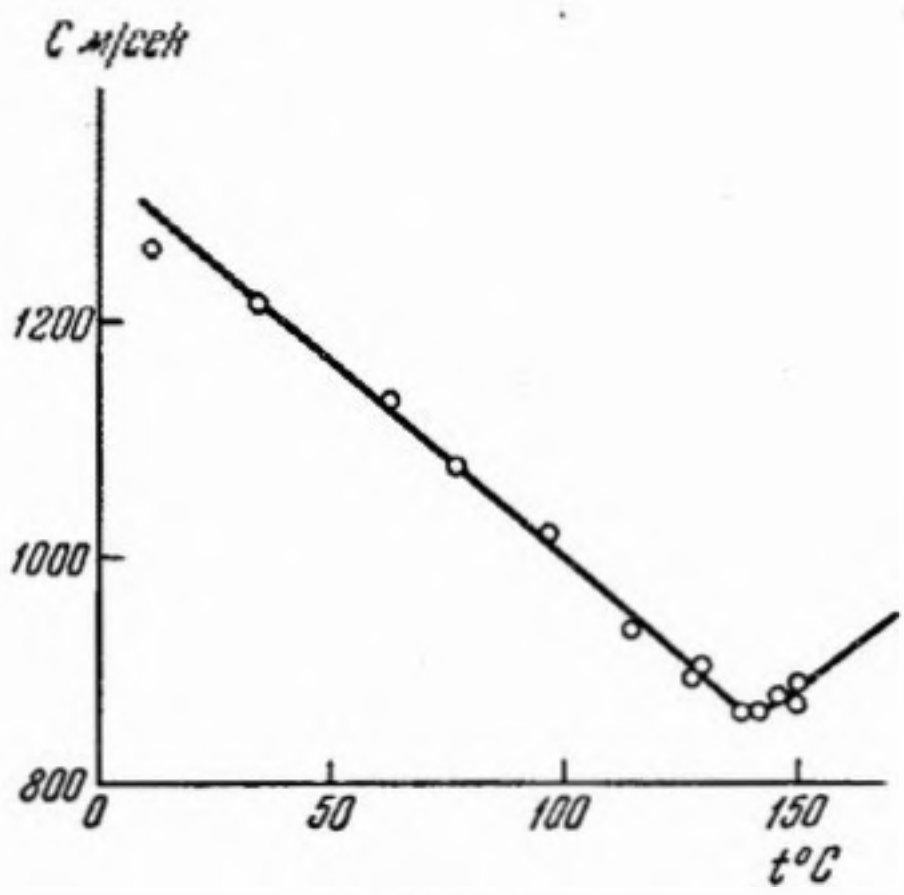
В данном случае при исследовании распространения ультразвуковых волн к критической области речь могла идти пока о двух методах: электро-

механическом (интерферометр Пирса) и оптическом*. Предполагая в дальнейшем создание универсального автоклава, позволяющего на едином приборе пользоваться тремя методами, мы начали наши исследования с применения оптического метода, к этому времени уже хорошо опробованному нами при исследовании распространения ультразвука в жидкостях и газах в широком интервале температур и давлений. Метод интерферометра Пирса применялся неоднократно для этих целей другими авторами [5, 6, 13].

До последнего времени ошибочно считалось, что сильная опалесценция в критической области не позволит применить здесь оптические методы наблюдения диффракции света на ультразвуковой решетке. Первые же наши эксперименты опровергли эти предположения. В большом числе



Фиг. 1



Фиг. 2

органических жидкостей, наблюдая критическую область, пронизанную ультразвуковым пучком, при помощи зрительной трубы, мы получили на фоне рассеянного света яркую диффракционную картину. Правда, при прохождении системы через состояния, близкие к критическому, наблюдалась сильная размытость диффракционных линий и большие колебания жидкости и пара, а вместе с ними и диффракционных линий, что на первых порах затрудняло измерения и резко увеличивало ошибку эксперимента. Тщательное исследование поведения вещества в критической области, пронизанного ультразвуковым пучком, позволило установить две очень важные закономерности, которые в дальнейшем и были учтены и привели к усовершенствованию методики. Было установлено, что размытость диффракционных линий меняется во времени. При одних и тех же p и T всегда можно получить тонкие диффракционные линии. Применяя моментальную фотосъемку, без особых осложнений можно фотографировать спектры диффракции в момент появления тонких диффракционных линий. Описанное выше явление, а также обнаруженное нами резкое снижение размытости диффракционных линий с уменьшением интенсивности ультразвукового пучка позволили довести точность измерения скорости ультразвука до 1—2%. Практически возможно добиться еще большей точности (порядка 0,5%), если проводить исследование при минимально возможной для данной жидкости интенсивности ультразвуковых колебаний. При изучении скорости ультразвука (равно как и при изучении других параметров в критической области) очень важно строго, насколько это экспериментально возможно, соблюсти критические условия.

Нами проводились предварительные опыты с нарушением критических условий, т. е. с заливом в актоклав жидкости в меньшем и большем количестве, чем это необходимо для получения критического состояния. На

* В последнее время в нашей лаборатории успешно применяется также импульсный метод для изучения критической области системы жидкость — пар.

фиг. 1 дана кривая зависимости скорости ультразвука от температуры в насыщенных парах метилацетата при несоблюдении критических условий. Кривая получена при заполнении жидкостью 24,5% общего объема. Здесь жидкость полностью переходит в пар при $t = 226°$ С, т. е. при температуре на 7,5° С ниже критической температуры метилацетата. Приведенный пример показывает, что чем меньше жидкости заливается в автоклав, тем быстрее скорость ультразвука проходит через минимум, начиная возрастать в перегретых парах.

Так как прохождение скорости ультразвука через минимум соответствует температуре исчезновения жикости в автоклаве, то всегда графически легко определить ее численное значение. Такого порядка опыты нами в дальнейшем проводились систематически для изучения распространения ультразвуковых волн в перегретых парах вблизи линии насыщения [4]. Были проведены также опыты с заполнением автоклава количеством жидкости, значительно превышающим необходимое для получения критического состояния. На фиг. 2 дана кривая скорости ультразвука в жидкой фазе этилового спирта при заполнении примерно 95% объема автоклава жидкостью. Отметим, что прохождение скорости ультразвука через минимум в данном случае происходит при более высоких температурах и давлениях, чем температура и давления полного заполнения всего объема жидкостью.

2. Скорость ультразвука в критической области системы жидкость—пар

Для полного выяснения картины распространения ультразвуковых волн в критической области системы жидкость—пар и для изучения всех явлений, связанных с этими обстоятельствами, желательно вести эксперимент одновременно в нескольких направлениях. Такие исследования могут вестись по линии насыщения, когда жидкость и насыщенный пар находятся в условиях динамического равновесия, по изобарам ($p = \text{const}$), изотермам ($T = \text{const}$), изохорам ($\rho = \text{const}$). Наши исследования охватывают все эти случаи. Однако учитывая особую важность первого случая, когда жидкость и пар, находясь в условиях динамического равновесия, проходят ряд равновесных состояний и достигают критического состояния ($p_к$, $v_к$, $T_к$), мы особенно тщательно экспериментально исследовали именно этот вариант [4, 9]. Надо сказать, что до последнего времени исследований такого рода в литературе не имелось*, хотя имеется несколько тщательно проведенных измерений [5, 6, 7] скорости ультразвука в критической области по изотермам ($T = \text{const}$). Поэтому исследованиям при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ мы уделяли меньшее внимание в наших экспериментальных работах.

Измерение скорости ультразвука в критической области по линии насыщения производилось в 15 жидкостях, входящих в четыре гомологических ряда: предельные углеводороды, ароматические углеводороды, ацетаты и спирты. Измерения в основном велись на частотах в 2 и 3 мгц. Для иллюстрации и анализа полученных результатов на фиг. 3 и 4 приводятся кривые изменения скорости ультразвука в критической области для гексана [14] и изобутилового спирта [9]. Из этих фигур видно, что скорости ультразвука в жидкой фазе и насыщенном паре в критической области сильно падают, а в перегретых парах возрастают. Большое количество экспериментальных точек в критической области позволяет уверенно заключить, что скорость ультразвука в критическом состоянии не терпит разрыва, а проходит через минимум. Следует заметить, что визуальное наблюдение за диффракционной картиной в критической области также убедительно подтверждает полученные экспериментальные результаты: спектр

* В 1951 г. появилась работа W. Schneider. Анализ ее будет дан ниже.

диффракции на ультразвуковой решетке можно непрерывно наблюдать при прохождении через критическое состояние. То, что скорость звука в критическом состоянии должна иметь конечное значение, легко получить и исходя из чисто термодинамических соображений [10]. Действительно, исходя из известных термодинамических соотношений

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T, \qquad (4)$$

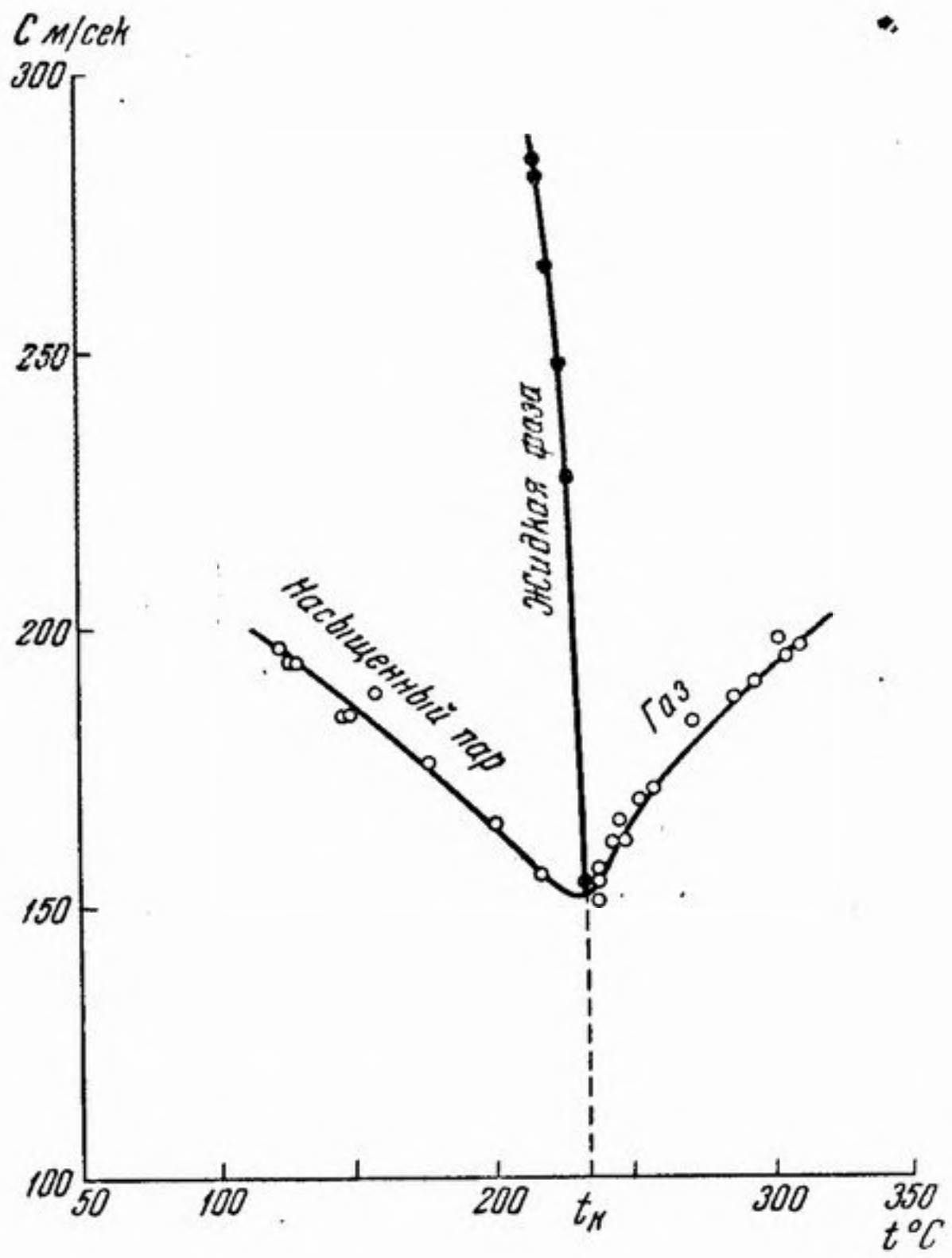
$$c_p - c_v = -\frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}. \qquad (5)$$

После несложных преобразований можно получить:

$$c^2 = \frac{M}{\rho^2}\frac{T}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2\left[1 + \frac{1}{\gamma - 1}\right]. \qquad (6)$$

В критической точке $\gamma = \infty$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ и c_v остаются конечными, поэтому

$$c_k^2 = \frac{MT_к}{\rho_k^2 c_{v_к}}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_к}. \qquad (7)$$



Фиг. 3

Перейдем теперь к сравнению полученных нами экспериментальных данных с результатами, которые можно получить, если воспользоваться уравнениями состояния вещества с учетом адиабатичности процесса. Предварительный анализ наиболее пригодных для этого случая уравнений состояния и сравнение полученных из них скоростей звука с экспериментальными убедили нас в том, что для изученных нами органических веществ наиболее пригодным является уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Поэтому в дальнейшем мы будем проводить сравнения экспериментальных данных с формулой для скорости звука, получаемой из этого уравнения.

Как известно, выражение для скорости звука в этом случае будет иметь вид:

$$c = \sqrt{\frac{\gamma'(pv^2 + a)}{v - b} - \frac{2a}{v}} \qquad (8)$$

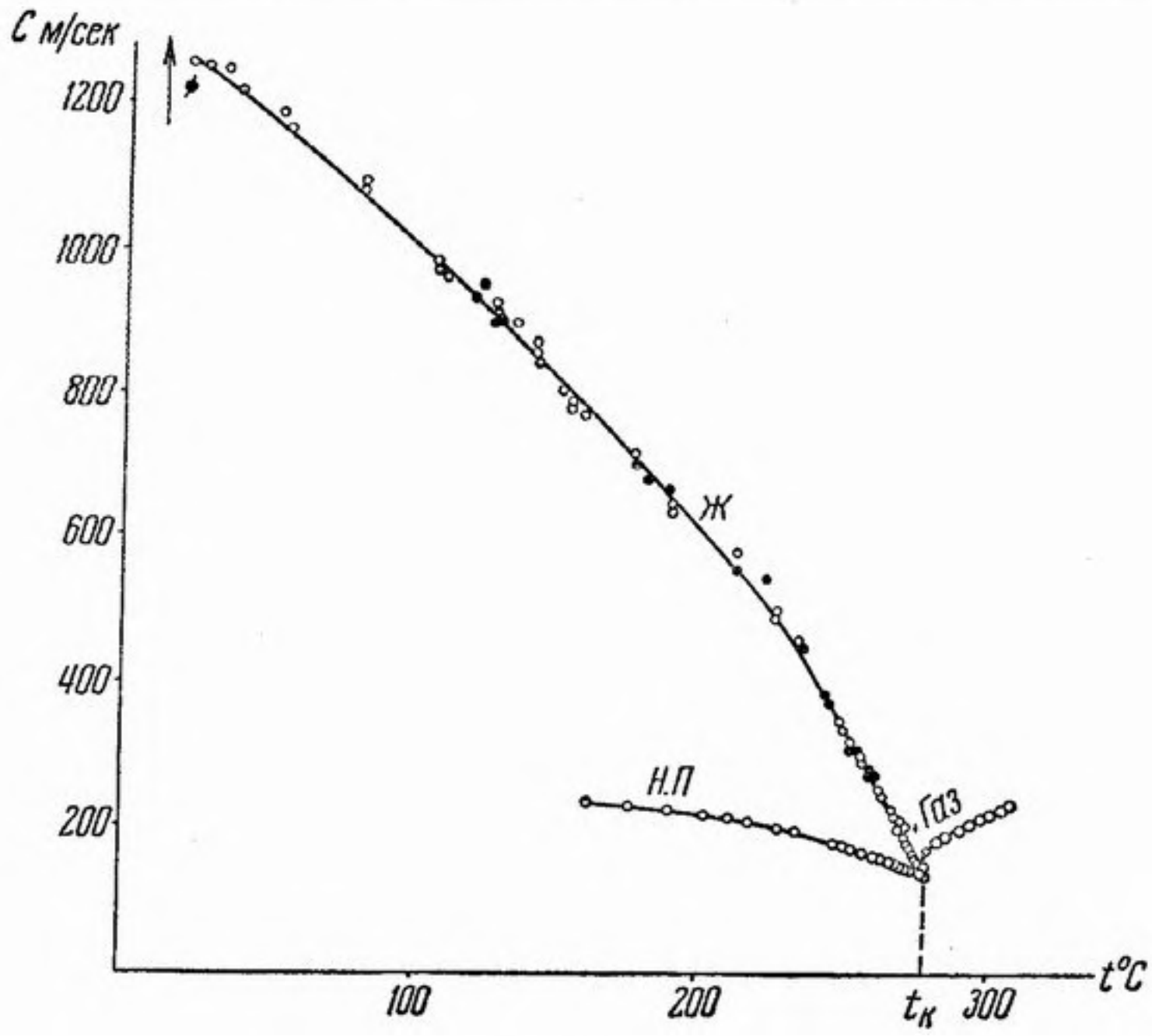
или в приведенном виде

$$c^2 = \frac{9RT_к}{M}\left(\frac{\gamma'\theta}{(3-\omega)^2} - \frac{\omega}{4}\right), \qquad \text{где } \gamma' = 1 + \frac{R}{c_v}. \qquad (9)$$

Сравнение результатов теории (сплошные кривые) и опыта (экспериментальные точки) дается на фиг. 5 (пропилацетат) и фиг. 6 (этиловый спирт). Из фиг. 5 видно, что результаты нашего эксперимента и расчетные величины скорости звука находятся в удовлетворительном согласии для нормальных органических веществ.

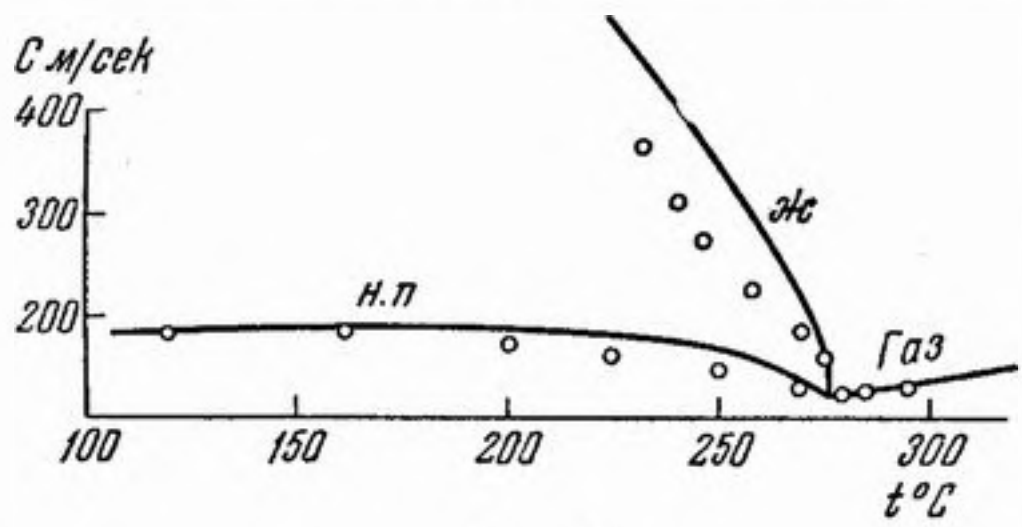
Для ассоциированных веществ имеются значительные отступления в жидкой фазе. Как видно из фиг. 6, в этом случае вплоть до критического

состояния экспериментальные точки не ложатся на кривые. Для всех веществ в насыщенных парах вблизи критической точки и особенно в перегретых парах (при измерении по изохоре; $\rho = \rho_к$) соответствие эксперимента и теории можно считать хорошими. Для наших расчетов мы брали уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, написанное для нормальных жидко-



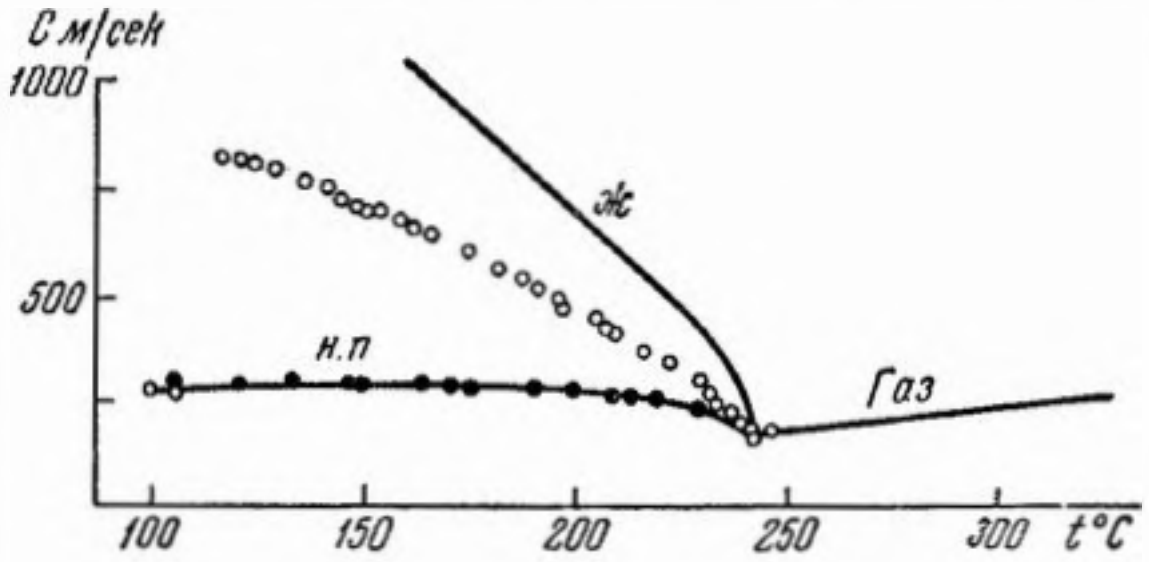
Фиг. 4

стей. Поэтому имеющееся расхождение в экспериментальных и теоретических скоростях звука жидкой фазы спиртов (особенно низших членов гомологического ряда — метиловый и этиловый спирты), очевидно, является показателем того, что они остаются ассоциированными вплоть до критической точки. Небольшое расхождение в теоретических и экспериментальных скоростях звука в окрестностях, близких к критической точке, для всех веществ необходимо отнести также за счет того, что в наших расчетах мы брали $c_p/c_v = \text{const}$, что, строго говоря, недопустимо делать для области, близкой к критической точке (см. раздел 4 этой работы). Мы полагаем, что расхождения эти будут еще больше при увеличении в дальнейшем точности эксперимента, так как более точный опыт, несомненно, приведет к более острым минимумам в значениях скоростей звука. Действительно, все существующие методы измерения приводят к некоторому усреднению скорости звука по высоте рабочей камеры. Если учесть при этом недостаточную точность в измерении и поддержании температуры (точность измерения температуры $t = 0{,}1—0{,}01°$ C, а необходимо $0{,}001—0{,}0001°$ C), то становится ясно, почему в критической области совпадение экспериментальных и полученных из уравнения Ван-дер-Ваальса данных лучше, чем мы ожидали. Понятно, что связь формы и глубины минимума скорости звука с природой вещества также можно будет установить только при постановке более точных экспериментов.



Фиг. 5

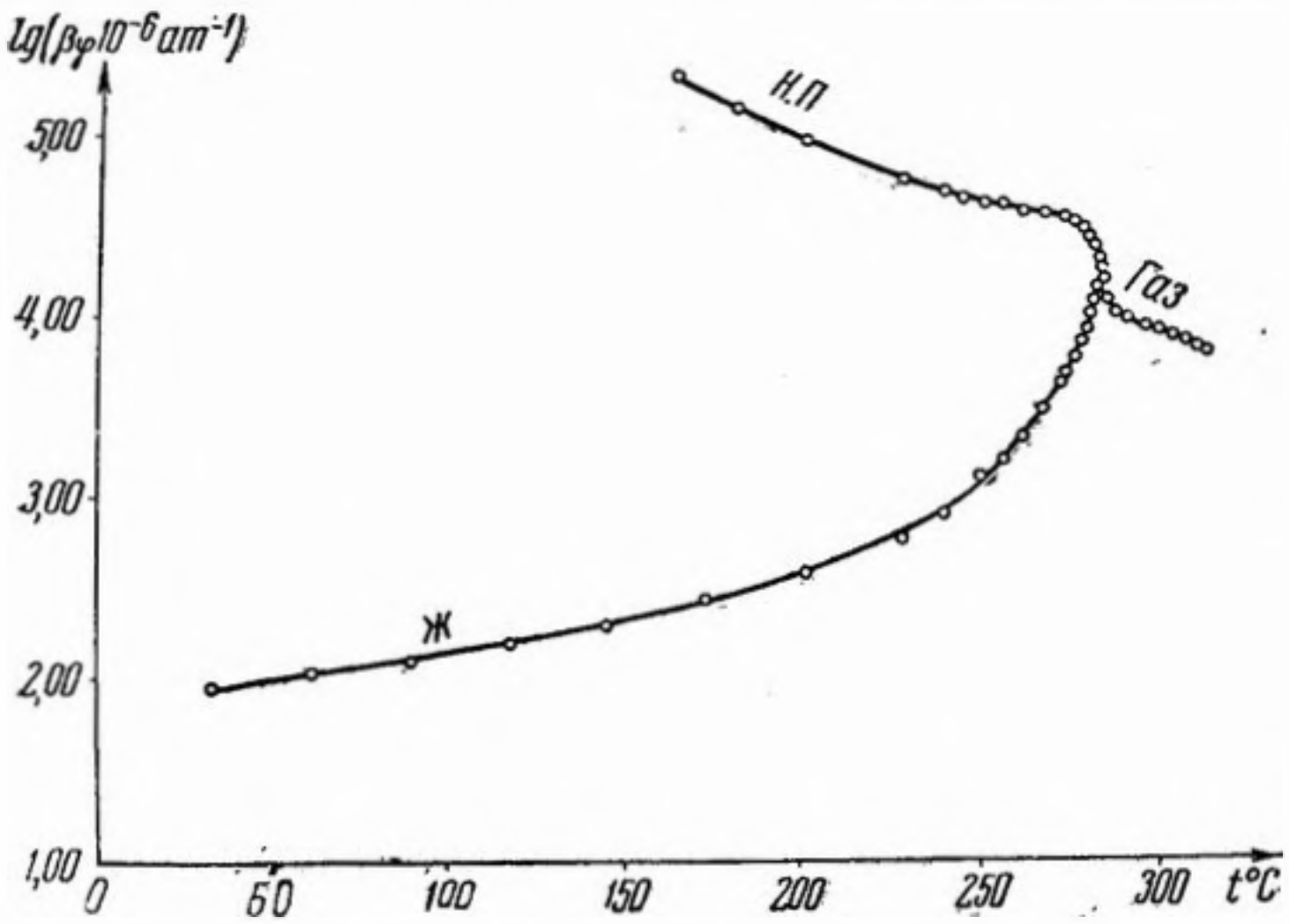
В последнее время в литературе появилось одно, на наш взгляд очень тщательное исследование [8] скорости ультразвука в критической области шестифтористой серы ($t_к = 45{,}55°C$; $p = 36$ ат), проведенное методом интерферометра Пирса. Интерферометр помещался в термостат, в котором поддерживалась температура с точностью 0,002°C. Исследование проводилось при частоте 600 кгц. Результаты для жидкой фазы насыщенного и перегретого пара в основном совпадают с нашими результатами. Однако есть и существенные расхождения. Из работ [8] следует, что вблизи критической точки (начиная от 0,6°C ниже $t_к$) скорость ультразвука в насыщенном паре превышает скорость ультразвука в жидкой фазе. Этот неожиданный результат нельзя объяснить, исходя из термодинамики. Позднее в нашей лаборатории был проведен дополнительно ряд тщательных исследований скорости ультразвука в критической области [9], однако такого явления обнаружить не удалось. Мы полагаем, что эта разница скорости ультразвука в жидкой фазе и насыщенном паре при одной и той же температуре, наблюденная Шнейдером, находится в пределах точности его эксперимента. Это предположение подтверждается другими исследованиями [5, 6], которые проводили эксперименты с использованием интерферометра Пирса в критической области для CO_2 и оценивают точность своего опыта в 1%.



Фиг. 6

3. Адиабатическая сжимаемость в критической области

Как мы уже говорили выше, в литературе в последнее время появился ряд работ по исследованию различных параметров критического состояния. Однако нам неизвестны работы, в которых исследовались бы единым



Фиг. 7

методом сжимаемость жидкости и ее насыщенных и перегретых паров в критической области. Наше исследование восполняет этот пробел. Пользуясь экспериментальными результатами о скорости звука в критической

области и табличными данными о плотности в этой же области (плотность перегретого пара измерялась нами), мы рассчитали коэффициент адиабатической сжимаемости как по линии насыщения, так и за пределами прекращения кривой $p = f(T)$, когда обе фазы становятся тождественными.

Расчеты производились по формуле (16). Для анализа и иллюстрации полученных результатов на фиг. 7 приведены кривые сжимаемости для изобутилового спирта в критической области. Эти кривые убеждают нас в непрерывном изменении значений адиабатической сжимаемости в критической области [9]. Как легко видеть из тех же кривых, адиабатическая сжимаемость жидкой фазы и перегретого пара резко возрастает при приближении к критической температуре, а адиабатическая сжимаемость насыщенного пара, напротив, резко падает. Изменение сжимаемости происходит таким образом, что при критической температуре все эти кривые сливаются. Такие результаты получены [9, 14] для всех исследованных в нашей лаборатории веществ. Наши результаты удовлетворительно описываются соотношением для $\beta_{ад}$, полученным из уравнения состояния Ван-дер-Ваальса с учетом адиабатичности процесса [3, 14].

4. Об одном косвенном методе определения скорости звука в критическом состоянии

Экспериментальное определение скорости звука в критическом состоянии дает возможность с большой точностью определить ряд термодинамических и молекулярно-кинетических характеристик жидкого и газообразного состояний вещества ($\beta_{ад}$, c_p/c_v, c_p, c_v и др.). Однако непосредственное определение скорости звука в критической точке связано с большими техническими трудностями. Одной из таких трудностей является получение самого критического состояния, так как вблизи этого состояния жидкость и пар мало отличаются друг от друга по своим свойствам. Наличие флуктуаций плотности температуры и давления также сильно затрудняет разработку методики, обеспечивающей необходимую точность и быстроту измерения скорости звука. Наконец, трудно получить экспериментально устойчивое критическое состояние. Поэтому, естественно, возникает необходимость поисков косвенных методов определения скорости звука в критической точке. Если бы удалось найти метод определения скорости звука, обеспечивающий хотя бы точность, необходимую для решения технических задач, то и это уже было бы большим продвижением вперед в решении проблемы. В поисках такого решения мы опробовали метод прямолинейного диаметра, использованный в свое время успешно Матиасом [3] для определения плотности в критическом состоянии.

Поиски осуществлялись в двух направлениях.

1. Скорость звука в критической точке определялась по скорости звука в жидкости и ее насыщенных парах. Используя наши экспериментальные кривые для скорости звука в жидкой фазе и насыщенных парах, мы построили для всех исследованных нами веществ «диаметры», получаемые как среднее арифметическое из скоростей звука в жидкости и ее насыщенном паре. При этом оказалось, что в области, примыкающей к критической точке, диаметр действительно является прямолинейным. Это оказалось справедливым для всех исследованных нами веществ. Интервал температур, соответствующий прямолинейному диаметру, для различных веществ различен. В качестве примера на фиг. 8 показано наличие прямолинейного диаметра для бутилового спирта.

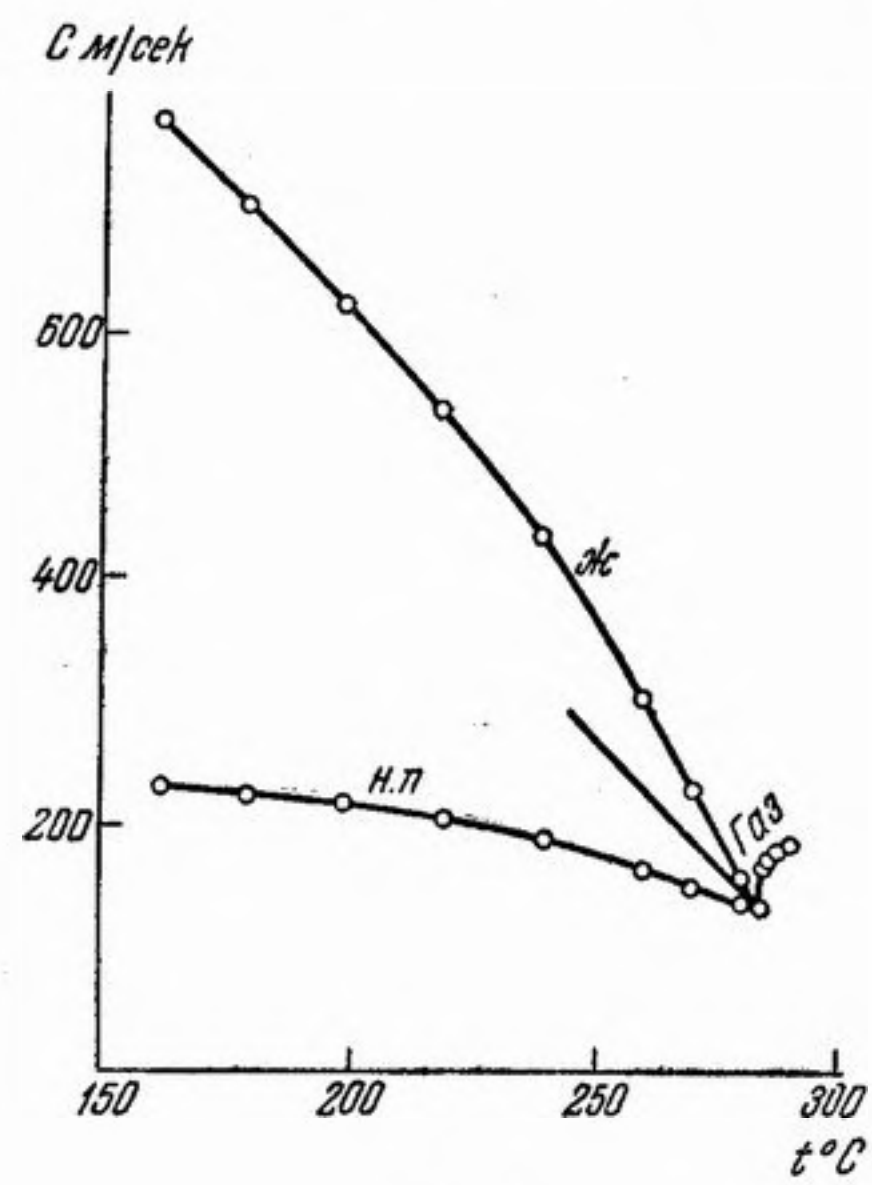
Аналитически прямолинейный диаметр выражается уравнением вида

$$\frac{c_ж + c_{н.п}}{2} = c_к + a(T_к - T), \tag{10}$$

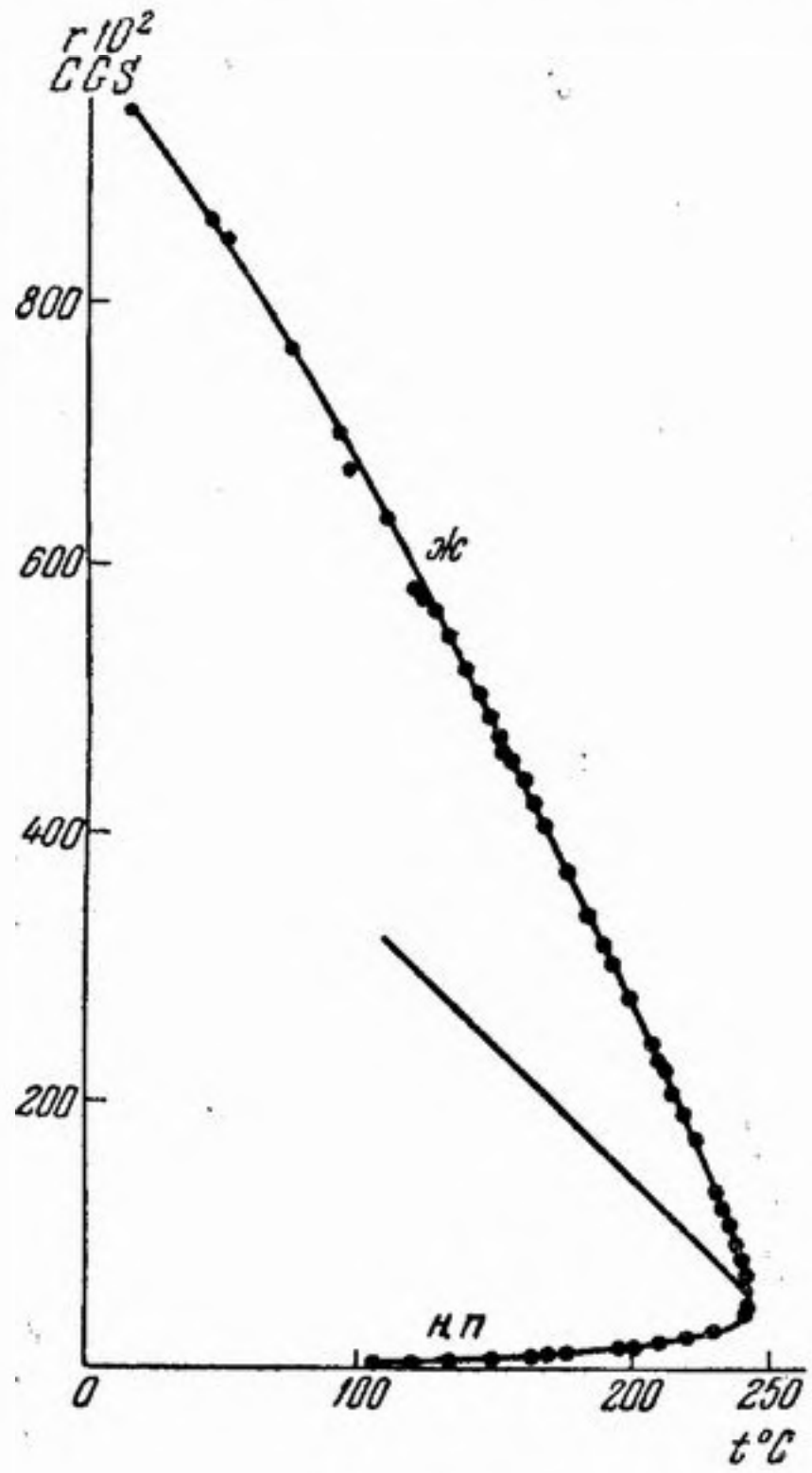
где $c_ж$ и $c_{н.п}$ — скорости звука в жидкости и насыщенном паре, $c_к$ — скорость звука в критической точке, $T_к$ — критическая температура,

T — температура, при которой определяется $\frac{c_ж + c_{н.п}}{2}$, a является тангенсом угла наклона прямой $\frac{c_ж + c_{н.п}}{2}$ к оси абсцисс.

Скорость звука можно определять или по формуле (10), или непосредственно графически. Результаты вычисления $c_к$ этим способом приведены в таблице. Позднее нам удалось в изобутиловом спирте измерить скорость ультразвука в критической точке (температура определялась с точностью до 0,1° С) непосредственно; скорости звука в критической точке, полученные из прямолинейного диаметра и при непосредственном измерении (см. таблицу), находятся в хорошем согласии. Нами был опробован также способ определения скорости звука в критической точке по волновому сопротивлению жидкости и ее насыщенного пара.



Фиг. 8



Фиг. 9

Как известно, под волновым сопротивлением подразумевается произведение плотности жидкости (пара) на скорость звука в этой жидкости (паре)

$$r = \rho c. \tag{11}$$

Значения скоростей звука в жидкости и в насыщенном паре для расчетов брались из наших экспериментальных данных, плотности — из таблиц.

Как видно из фиг. 9, волновое сопротивление жидкости с ростом температуры падает, а насыщенных паров — растет. Изменение $r_ж$ и $r_{н.п}$ происходит так, что при критической температуре они становятся равными. В качестве примера на фиг. 9 показано наличие диаметра для волнового сопротивления в этиловом спирте *.

Оказалось, что все исследованные нами вещества обладают прямолинейным диаметром для волнового сопротивления. В отличие от прямолинейного диаметра для скорости звука диаметр для волнового со-

* Значения скорости звука в жидкой фазе этилового спирта вблизи критической точки взяты из работы К. Ахметзянова [15].

Таблица

Название вещества	Температура t °C	$c_к$ из прямолинейных диаметров скоростей звука	$c_к$ из прямолинейных диаметров волновых сопротивлений	Непосредственные измерения $c_к$	$c_к$ по Ван-дер-Ваальсу	$c_к$ вычисленное по закону соответственных состояний
n-Гексан . . .	230	140	147,6	—	105,2	—
n-Гептан . . .	266,85	175	181,1	—	101	163,8
Метилацетат .	232,9	164	164,1	—	113	159,5
Этилацетат . .	250	146	146,7	—	98,6	166
Пропилацетат	232,2	125	108,2	—	96,1	—
Метиловый спирт . . .	24	156	157	—	173	162
Этиловый спирт	243,1	163	170	169	145	171
Изобутиловый спирт . . .	283,4	134	134	134	—	—

противления распространяется на очень широкий интервал температур, включая температуры кипения.

Диаметр для волнового сопротивления можно выразить уравнением вида

$$\frac{c_ж\rho_ж + c_{н.п}\rho_{н.п}}{2} = \rho_к c_к + b(T_к - T). \qquad (12)$$

Расчет $c_к$ в критической точке этим способом производился как по формуле (12), так и непосредственно графически. Результаты расчетов представлены в таблице, где приводятся также и значения $c_к$, рассчитанные по диаметру для скорости звука. Согласие результатов удовлетворительное. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что значения $c_к$, полученные двумя способами, оказываются наиболее близкими для тех веществ, для которых имеется больше экспериментальных значений скорости звука в критической области (метилацетат, этилацетат, метиловый спирт, изобутиловый спирт и др.). Таким образом, для повышения точности этих двух способов определения $c_к$ в критическом состоянии необходимо по возможности иметь большое количество экспериментальных значений скорости для жидкой фазы и для насыщенного пара в критической области.

Безусловно, способ определения $c_к$ по диаметру для скорости звука должен обладать несколько большей точностью, так как в этом случае не требуется экспериментального определения плотности в критической точке $\rho_к$. Интересно сравнить значения $c_к$, полученные путем применения прямолинейного диаметра, со значением $c_к$, которое дает уравнение Ван-дер-Ваальса

$$c_к^2 = \frac{9}{4}\frac{RT_к}{M}(\gamma' - 1),$$

или

$$c_к^2 = \frac{9}{4}\frac{R^2T_к}{Mc_v}. \qquad (13)$$

Уравнение в форме (13) дает конечное значение $c_к$ в критической точке, так как теплоемкость при постоянном объеме c_v в этом состоянии имеет конечное значение, проходя через максимум в критической точке. В соответствии с экспериментальными данными скорость звука в критической точке проходит через минимум, что находится в полном согласии с (13).

В таблице даны результаты расчетов $c_к$ по формуле (13). Значение c_v рассчитывалось в этом случае по табличным термодинамическим данным. Значения $c_к$, полученные по формуле (13), хуже удовлетворяют

опыту. Это и неудивительно: формула (13), как мы уже писали, получена из уравнения Ван-дер-Ваальса. Возможности предлагаемого метода расчета скорости звука в критической точке могли бы сильно увеличиться, если бы удалось показать, что скорости звука в критической точке подчиняются закону соответственных состояний [14]. Любопытно проверить, опираясь на экспериментальные данные, выполняется ли закон соответственных состояний для скорости звука в критической области. В таблице даны результаты такой проверки, где $c_к$ рассчитывалось по известной формуле

$$\frac{c_1}{c_{к_1}} = \frac{c_2}{c_{к_2}} = \frac{c_3}{c_{к_3}} = \text{const}. \tag{14}$$

Здесь исходное $c_к$, необходимое для расчета, бралось непосредственно из эксперимента; c_1, c_2, c_3 определялись из экспериментальных кривых скорости звука в критической области. Согласно закону соответственных состояний для скоростей звука в жидкой и паровой фазах [9, 14], для расчета $c_к$ можно брать c_1, c_2, c_3 как для жидкости, так и для насыщенного пара. Однако опыт дает все же лучшее соответствие закону соответственных состояний для скорости звука в жидкой фазе (14). Поэтому (см. таблицу) мы пользовались для расчета $c_к$ скоростями звука для жидкой фазы в критической области.

Согласие $c_к$, рассчитанных по прямолинейному диаметру и по закону соответственных состояний, вполне удовлетворительное. То обстоятельство, что значения скоростей звука в критической точке, полученных из прямолинейного диаметра, находятся в хорошем согласии со скоростями звука, полученными из прямого эксперимента, указывает на существование в критической области очень важной закономерности. Для большей точности в расчете $c_к$ необходимо применить закон соответственных состояний внутри отдельных гомологических рядов. Это особенно важно, когда речь идет об ассоциированных веществах. Установленные экспериментально закономерности в критической области — прямолинейность диаметров для скорости звука и волнового сопротивления, несомненно, имеют большую научную и прикладную ценность. Однако пока им не будет дано теоретического обоснования, область применения этих закономерностей будет сравнительно ограниченной. Мы даем здесь такое обоснование только для диаметра квадрата волнового сопротивления [14]. Очевидно, что для теоретического обоснования, например, диаметра квадратов волнового сопротивления, достаточно показать, что зависимость квадратов волнового сопротивления жидкости и ее насыщенного пара от температуры удовлетворяет уравнению параболы. Это нетрудно сделать. Из гидродинамики известно

$$c^2 = \frac{1}{\rho\beta_{ад}}. \tag{15}$$

По определению $\beta_{ад} = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$; введем значение $\beta_{ад}$ в формулу (15). Тогда

$$c^2 = -\frac{V}{\rho}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S. \tag{16}$$

Учтя, что $\rho = \frac{M}{v}$, перепишем (16):

$$c^2 = -\frac{V^2}{M}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S. \tag{17}$$

Из термодинамики известно, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T, \tag{18}$$

где

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

Так как в области критической точки

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = A(T - T_к) + B(V - V_к)^2, \tag{19}$$

то, подставляя (19) в (18), получим

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = \gamma\,[A(T - T_к) + B(V - V_к)^2]. \tag{20}$$

Подстановка (20) в (17) дает

$$c^2 = \frac{-V^2}{M}\gamma\,[A(T - T_к) + B(V - V_к)^2]. \tag{21}$$

Если учесть, в согласии с уравнениями (3), что для критической области

$$V_ж - V_к = -\sqrt{\frac{3A}{B}(T_к - T)}, \quad V_п - V_к = \sqrt{\frac{3A}{B}(T_к - T)},$$

где A и B — постоянные, то мы найдем

$$\left.\begin{aligned} c_ж^2 &= -Д\,\frac{V_ж^2}{M}\gamma_ж(T_к - T) \\ c_{н.п}^2 &= -Б\,\frac{V^2}{M}\gamma_{н.п}(T_к - T) \end{aligned}\right\}, \tag{22}$$

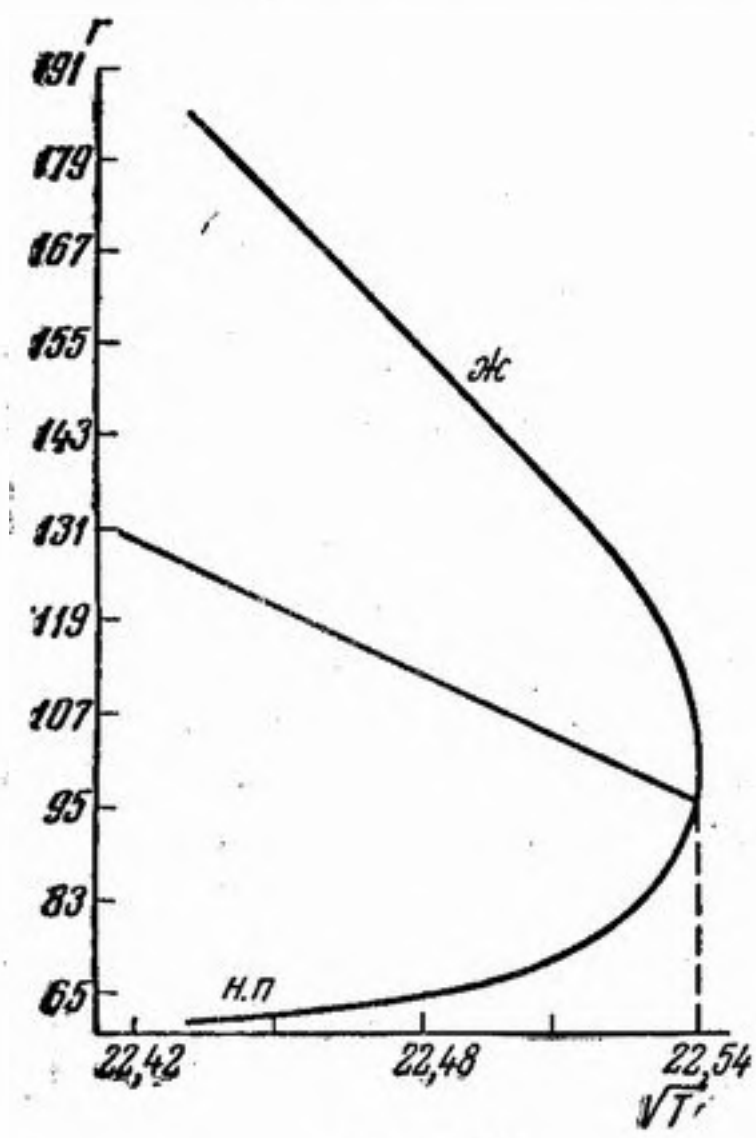
где Д и Б — постоянные. Умножив обе части равенств (22) на ρ^2, получим

$$\left.\begin{aligned} \rho_ж^2 c_ж^2 &= -ДM\,\gamma_ж(T_к - T) \\ \rho_{н.п}^2 c_{н.п}^2 &= -БM\,\gamma_{н.п}(T_к - T) \end{aligned}\right\}, \tag{23}$$

или, учтя, что $r = \rho c$:

$$\left.\begin{aligned} r_ж^2 &= -ДM\,\gamma_ж(T_к - T) \\ r_{н.п}^2 &= -БM\,\gamma_{н.п}(T_к - T) \end{aligned}\right\}, \tag{24}$$

где правые части положительны, так как постоянные Д и Б отрицательные.



Фиг. 10

Таким образом, формулы (24) дают простую связь между скоростью звука, плотностью и молекулярным весом, отношением c_p / c_v жидкой фазы и насыщенного пара в критической области. Если положить в первом приближении $\gamma_ж \cong \text{const}$, $\gamma_{н.п} \cong \text{const}$, что вполне законно вплоть до состояний, весьма близких к критической точке, то уравнения (24) будут давать для жидкости и насыщенного пара зависимость, близкую к параболической, т. е. как раз в полном согласии с экспериментом. Однако для области, ближайшей к критической точке (0,5—1°), γ для жидкости и насыщенного пара нельзя считать постоянными, поэтому для этого весьма узкого интервала температур вопрос об обосновании прямолинейного диаметра квадрата волнового сопротивления остается открытым. Важно отметить что непосредственный расчет $r_ж^2$ и $r_{н.п}^2$ по формулам (24) позволяет получить (см. фиг. 10) прямолинейный диаметр

и для области значительного изменения γ жидкости и насыщенного пара с температурой, т. е. как раз в области, примыкающей к критической точке.

5. К вопросу об определении теплоемкости системы жидкость — пар

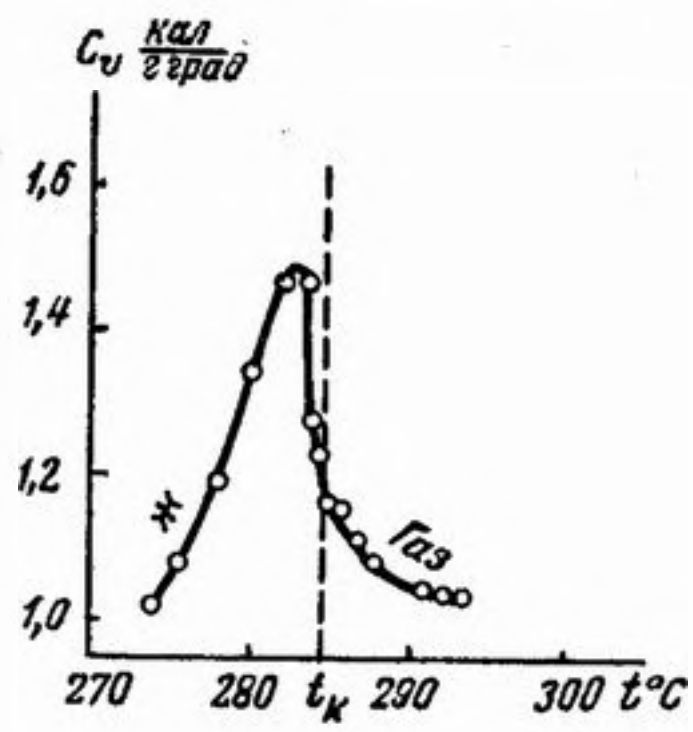
Наличие теоретически обоснованных соотношений (24) дает возможность рассчитать в критической области ряд важных параметров. Так, наличие прямолинейного диаметра для волнового сопротивления вместо с уравнением (1) или при непосредственном определении $(\partial p / \partial T)_v$ и $(\partial p / \partial v)_T$ из опыта позволяет с необходимой точностью производить расчет c_p, c_v и c_p / c_v в критической области и c_v непосредственно в критической точке. Для этого достаточно воспользоваться формулами

$$c_v = \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{r^2 + M\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}; \quad \gamma = \frac{r^2}{M\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}; \quad c_p = \gamma c_v, \tag{25}$$

легко получаемыми из термодинамики.

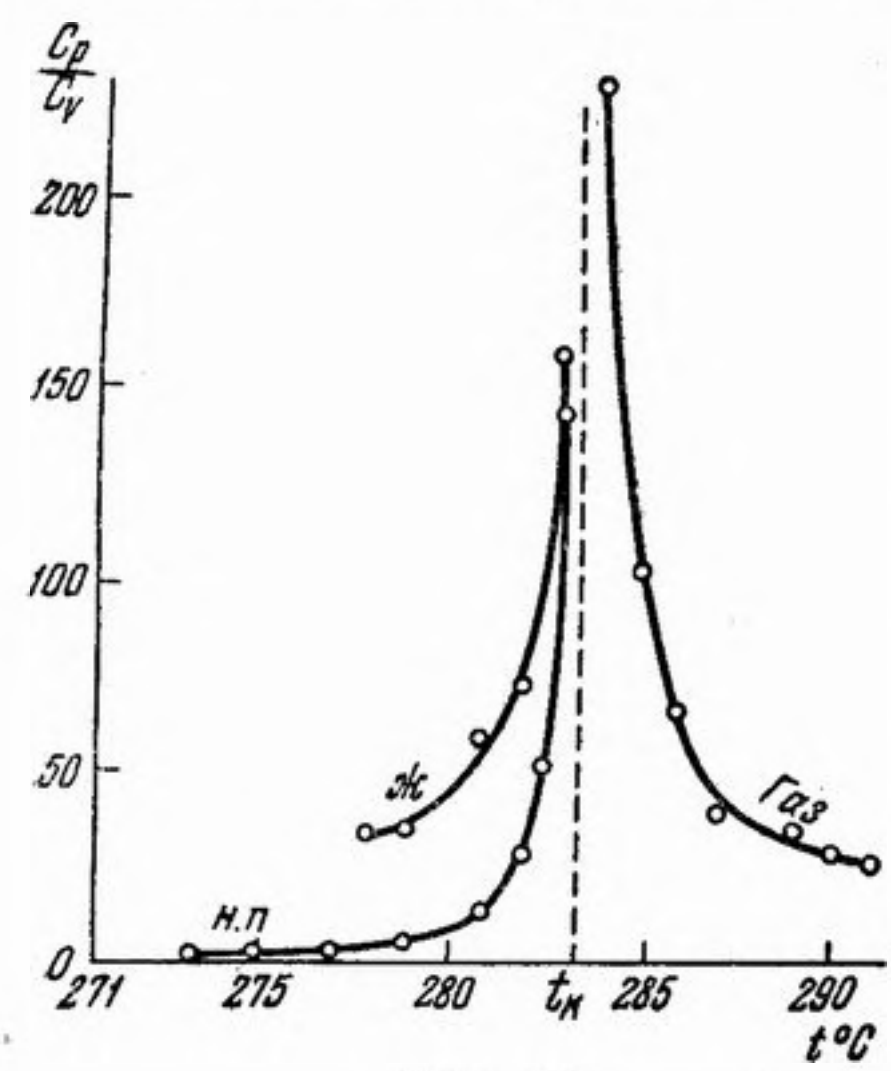
При $T = T_k$, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ и первая из формул (25) переходит в формулу

$$c_v = \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v_k}^2}{r_k^2}. \tag{26}$$



Фиг. 11

Формула (26) позволяет рассчитать c_v непосредственно в критической точке по экспериментальным значениям r_k в критической точке.



Фиг. 12

О методе определения r мы уже говорили выше (см. формулу 12). В настоящее время в нашей лаборатории [9, 10] * проведен расчет этим методом c_p, c_v и c_p/c_v для многих веществ.

Для иллюстрации на фиг. 11 и 12 приводим кривые зависимости c_v и c_p / c_v от температуры для изобутилового спирта в критической области [9, 14]. Результаты находятся в полном качественном согласии с данными непосредственного измерения c_p в критической области смешения жидкостей [11], что свидетельствует об общности явлений в критической области системы жидкость — пар и критической области смешения двух жидкостей. Некоторое смещение максимума c_v по отношению к критической точке на фиг. 11 требует дополнительного изучения.

Рассчитанные по акустическим данным теплоемкости в критической области находятся в хорошем согласии также и со значениями c_v и c_p / c_v, полученными другим путем [12].

* См. также дипломную работу И. Б. Рождественского, МГУ 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Голицын. ЖРФХО, 1889, **69**.
2. М. Авенариус. Pogg. Ann., 1874, **151**, 303.
3. М. Вуколович и И. Новиков. Уравнение состояния. Госэнергиздат, М., 1948.
4. В. Ноздрев. ДАН, 1952, **85**, 5.
5. Herget. J. Chem. phys. 1940, **8**, 537.
6. B. Andersen. Amer. phys. Soc., 1950, **25**, 6, 15.
7. I. Neury. ICR. Acad. Sc., 1952. **234**, 3, 303—309.
8. N. Schneider. Can. Journ. chem., 1951, **29**, 3, 243—252.
9. А. Повалишникова. Диссертация. МОПИ, 1953.
10. Л. Лепендин. Диссертация. МОПИ, 1953.
11. В. Семенченко, А. Скрипов. ДАН, 1952, **85**, 6.
12. В. Семенченко. Вестник МГУ, 1948, 11.
13. Б. Шпаковский. ДАН, 1934, **3**, 31.
14. В. Ноздрев. Диссертация физ. фак. МГУ, 1950; Ученые записки МОПИ, 1952, **18**.
15. К. Ахмедзянов. Вестник МГУ, 1949, 6.

Московский областной
педагогический институт

Поступила в редакцию
20 декабря 1954 г.