АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том II 1956 Вып. 2

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ УЛЬТРААКУСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

В. Ф. Ноздрев

В работе показывается отсутствие гистерезисных явлений в скорости распространения ультразвуковых волн в критической области системы жидкость — пар и обсуждается вопрос о возможности использования ультраакустических методов для определения некоторых параметров критического состояния ($T_к$, $\rho_к$). Проводится проверка диаметра волнового сопротивления с использованием новых данных о плотности. Новые теоретические исследования жидкого и газового состояний используются для обоснования диаметров скорости звука и волнового сопротивления. Экспериментально показано, что одной из основных причин расхождения данных по теплоемкости, полученных прямыми и ультраакустическими методами, является наличие для некоторых веществ релаксационных процессов в критической области системы жидкость — пар, приводящих к зависимости теплоемкости от частоты ультразвуковых волн.

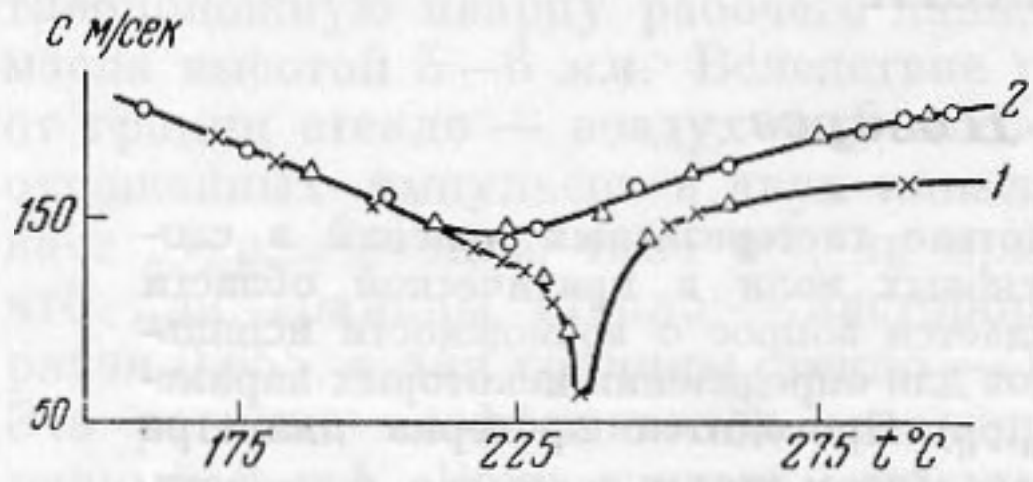
В статье [1] были описаны некоторые экспериментальные особенности исследования распространения ультразвуковых волн в критической области, дан обширный экспериментальный материал по скорости ультразвуковых волн адиабатической сжимаемости и теплоемкости для этого случая. Установленные экспериментально закономерности и правила были объяснены, исходя из термодинамической теории. Настоящая статья посвящена выяснению некоторых новых методических и теоретических вопросов, возникающих в связи с дальнейшим изучением ультраакустических свойств критической области.

1. В ряде работ [2 3,], посвященных исследованию критического состояния, указывается на наличие гистерезисных явлений в поведении некоторых важнейших физических параметров (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость и др.) в критической области. Речь идет о наличии различных значений указанных выше параметров при одной и той же температуре в критической области в зависимости от того, проводится ли процесс с возрастанием температуры или в обратном направлении. В методическом и научно-теоретическом отношениях важно было проверить, имеют ли место такого рода гистерезисные явления в поведении скорости ультразвука и коэффициента поглощения в критической области. Для этого во многих исследованных нами веществах мы проводили измерения скорости ультразвука, повышая температуру и проводя измерения скорости ультразвука одновременно в жидкости и ее насыщенном паре и, при переходе критического состояния, в перегретых парах. Такие же измерения проводились и с понижением температуры с переходом из области перегретого пара в область двухфазного состояния. В некоторых случаях такие опыты повторялись многократно.

Однако ни в одной из серий таких опытов мы не наблюдали гистерезисных явлений в изменении скорости ультразвука. В пределах ошибок нашего опыта (1—2%) экспериментальные точки хорошо ложатся на одну кривую при измерениях в прямом и обратном направлениях.

На фиг. 1 приводятся результаты таких измерений в критической

области n-гексана с переходом через критическое состояние (*1*) и при несоблюдении критических условий (*2*) (треугольниками обозначены точки, снятые при охлаждении системы). Исследование поглощения ультразвуковых волн в критической области импульсными, оптическими и механическими методами, проведенное в нашей лаборатории [4, 5], также не привело к обнаружению гистерезисных явлений. Имеющиеся в литературе весьма тщательные измерения скорости и поглощения ультразвуковых волн в шестифтористой сере, проведенные Шнейдером [6], также убедительно демонстрируют отсутствие гистерезисных явлений в значениях скорости и поглощения ультразвука в критической области.



Фиг. 1

В связи с результатами наших опытов, а также и результатами других авторов [2,6], возникает естественный вопрос о причинах появления гистерезисных явлений при исследовании одних параметров (плотность, вязкость и др.) и отсутствии их при исследовании других параметров (скорость и поглощение ультразвука). Проведенный нами анализ этого вопроса показывает, что гистерезисные явления обнаруживаются в тех случаях, где методика измерения физических параметров не допускает перемешивания вещества в критической области [3] или там, где это перемешивание ограничено или не может быть проведено в полной мере [2].

Известно [2, 3], что в критической области особенно сильно проявляют себя градиенты плотности, температуры и других величин. Это наиболее заметно при отсутствии перемешивания жидкости [3]. Очень существенным здесь является также тепловой режим исследуемой системы [3, 6]. Таким образом, гистерезисные явления в критической области возникают в результате того, что при измерении многих физических параметров трудно методически реализовать статистически наиболее вероятные состояния, при которых бы измерялись усредненные значения физических параметров.

Таблица 1

Название вещества	$t_к^\circ$ С из таблиц	$t_к^\circ$ С определен. ультраакустическим методом
Метиловый спирт [11]	240	240
Этиловый спирт . .	243,1	243,5
Изобутиловый спирт	282,7	283,5
Этилацетат	250	251
Шестифтористая сера [6]	45,55	45,65

На наш взгляд, именно такие благоприятные условия для измерения среднестатистических величин создаются при различного рода ультраакустических измерениях, где элемент перемешивания (при помощи ультразвука) органически входит в комплекс методики. Понятно, что при этом необходимо применять минимальные интенсивности ультразвука, чтобы при измерениях находиться в области малых амплитуд. Во всех наших исследованиях эти условия строго соблюдались [1].

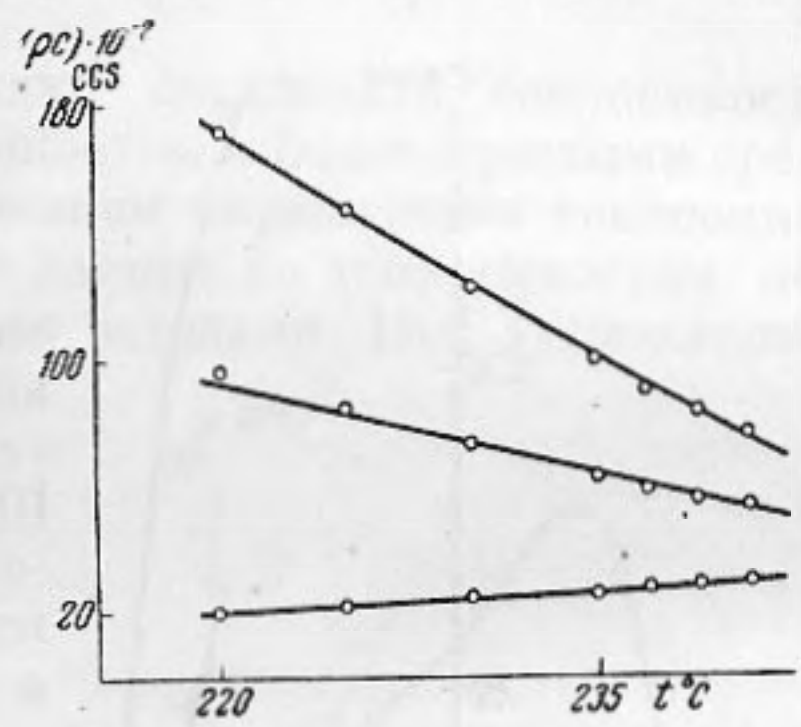
Эта специфика ультраакустических методов значительно расширяет их возможности. В частности, они могут быть успешно использованы для измерения параметров критического состояния, т. е. плотности и температуры. Плотность в критическом состоянии может быть определена с достаточной точностью по предложенному нами диаметру волнового сопротивления [1], а критическая температура — по минимуму скорости ультразвука в критическом состоянии, когда измерения проводятся по линии насыщения с переходом в газовую фазу через критическую точку. Это

может оказаться особенно ценным при применении этого метода к бинарным, тройным и другим многокомпонентным смесям. В качестве примера приведем критические температуры для некоторых веществ, измеренных ультраакустическим методом (табл. 1).

Как видно, наши данные находятся в хорошем согласии с табличными значениями критических температур. Важно подчеркнуть при этом, что минимум скорости ультразвуковых волн в пределах ошибок опыта соответствует одной и той же температуре как при переходе из области перегретого пара в двухфазную область через критическую точку, так и при переходе из двухфазной области в однофазную (газ).

2. При экспериментальном установлении диаметра волнового сопротивления [1] (ρc) мы использовали наши экспериментальные данные по скорости ультразвука. Плотности были взяты из таблиц [7].

Известно [7], что плотности жидкости и насыщенного пара в критической области до самого последнего времени определялись исходя из предположения, что при исчезновении мениска $\rho_ж = \rho_{н.п}$. На самом деле, как показали последние исследования, при температуре исчезновения мениска $\rho_ж \neq \rho_{н.п}$ и кривые зависимости плотности от температуры для жидкой и, особенно, паровой фазы по линии насыщения отступают от параболической зависимости [3].



Фиг. 2

Необходимо было проверить, сохраняет ли силу правило диаметра волнового сопротивления при использовании новейших данных по плотности жидкой и газообразной фаз в критической области. Мы смогли это сделать для двух веществ: гексана и этилового спирта. Как можно видеть из фиг. 2 (этиловый спирт), правило прямолинейного диаметра волнового сопротивления сохраняет силу и при использовании новых данных о плотности. Кривые, естественно, не замыкаются при температуре исчезновения мениска, так как здесь $\rho_ж \neq \rho_{н.п}$, и замыкание кривых, очевидно, должно произойти при более высокой температуре. Отметим, что нас особенно интересовала проверка выполнимости правила диаметра волнового сопротивления вблизи критической точки при использовании новейших данных о плотности. Вдали от критического состояния табличные данные плотности и их значения, полученные в последних исследованиях, находятся в хорошем согласии [3].

С получением новых экспериментальных данных по скорости звука и плотности, подтверждающих правило диаметра волнового сопротивления, еще с большой остротой встает вопрос о необходимости его теоретического обоснования. В работе [1] нами было показано, что такое обоснование можно дать, исходя из термодинамических соотношений. Там же было указано на ограниченность полученных нами результатов для области, примыкающей непосредственно к критической точке.

Важно было найти такое обоснование, исходя из молекулярно-кинетических соображений. В нашей лаборатории выполнена такая работа [8].

Исходя из уравнения состояния

$$p = \frac{kT}{v} - \frac{\partial \varphi}{\partial v}, \qquad (1)$$

где $\varphi = \alpha v^{-\mu} + \beta v^{-\nu}$;

соотношения

$$c^2 = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T, \tag{2}$$

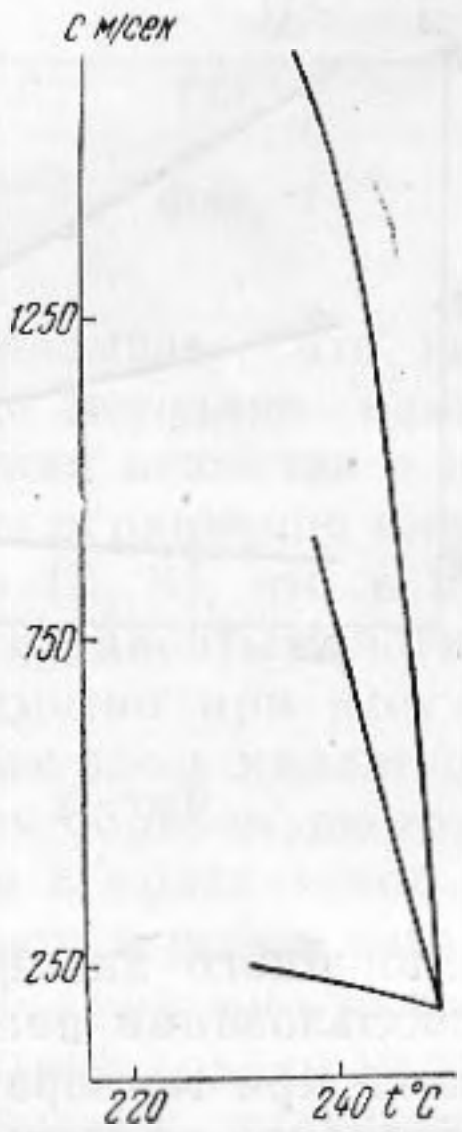
где $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ и условий в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_к} = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_к} = 0; \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}\right)_{T_к} < 0, \tag{3}$$

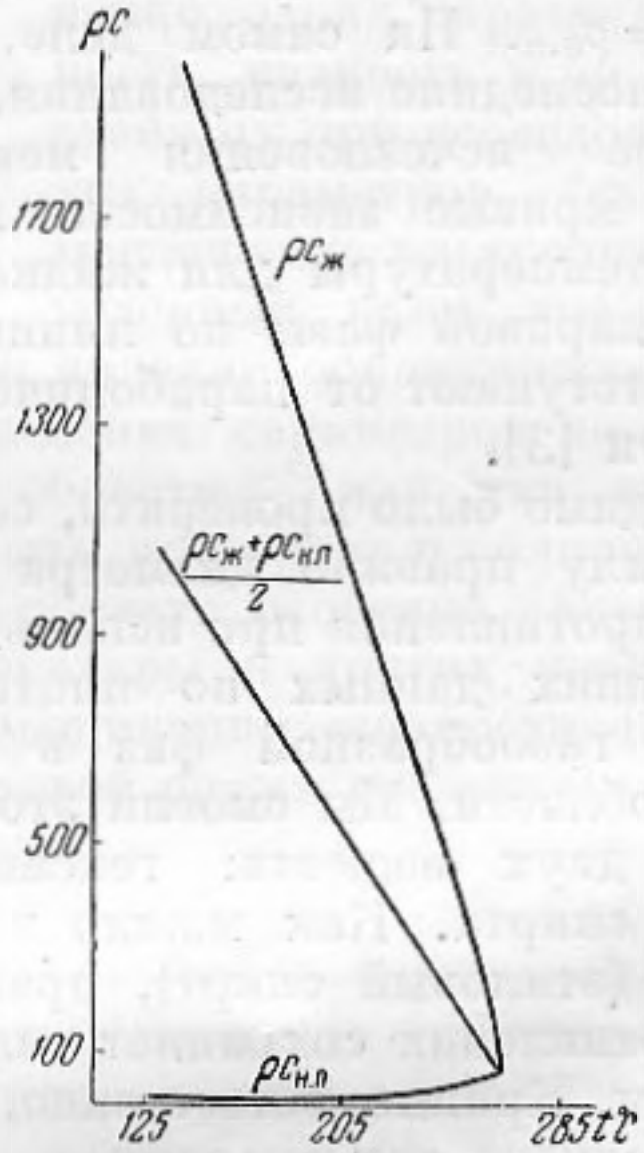
получено выражение для скорости звука*

$$c = \left[\frac{5}{3}\frac{RT}{м} + \frac{RT_к}{м(v-\mu)}\left\{\mu\left(\frac{v_к}{v}\right)^{\nu} - \nu\left(\frac{v_к}{v}\right)^{\mu}\right\}\right]^{1/2}, \tag{4}$$

удовлетворительно описывающее распространение звуковых волн в жидком и газовом состоянии в критической области. В частности, из (4) легко



Фиг. 3



Фиг. 4

теоретически получить диаметр волнового сопротивления и диаметр скорости звука [1]. Для иллюстрации приводим результаты такого расчета для этилацетата (фиг. 3) и пропилового спирта (фиг. 4), проведенные Л. Белинской [8].

Характерно, что интервалы температур, в которых имеют силу диаметры скорости звука и волнового сопротивления, полученные экспериментально и теоретически, находятся в хорошем согласии. В этом можно убедиться при рассмотрении табл. 2.

Теоретическое обоснование диаметров скорости звука и волнового сопротивления значительно расширяет возможности их применения для расчета некоторых термодинамических параметров в критической области (c_p, c_v, $\beta_{ад}$, ρ и др.). Знание же указанных выше термодинамических параметров необходимо при исследовании релаксационных процессов в критической области; это создает большие возможности для исследования внутримолекулярных и обменных процессов в жидкостях и газах [9].

---

* Обозначение величин, входящих в формулы (1—4), дано в соответствии с принятым стандартом. μ, ν, α, β — постоянные коэффициенты в формуле потенциала взаимодействия φ.

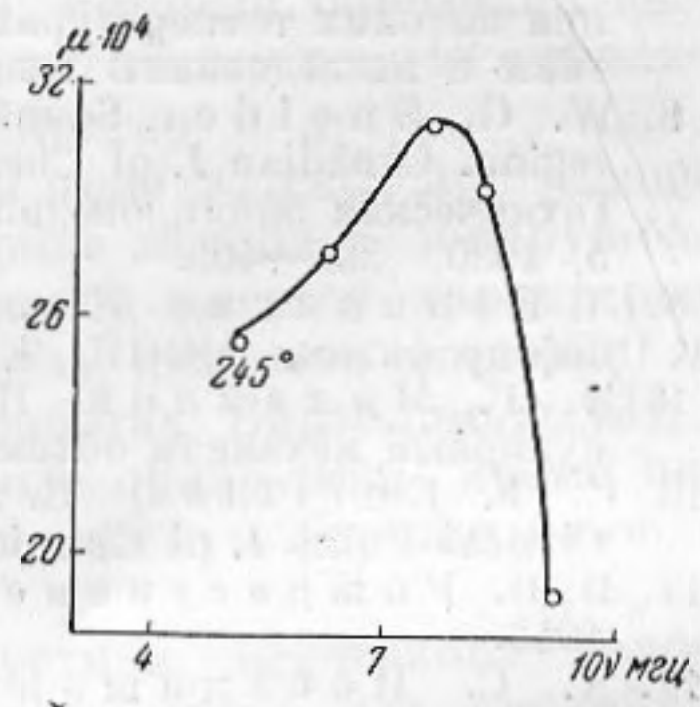
Таблица 2

Наименование вещества	Экспериментальные данные [12]		Теоретические данные [8]	
	$t_к - t$ из диаметра скорости звука	$t_к - t$ из диаметра волнового сопротивления	$t_к - t$ из диаметра скорости звука	$t_к - t$ из диаметра волнового сопротивления
Метиловый спирт . . .	15	116	6	
Этиловый спирт	20	137	10	
Пропиловый спирт . . .	20	139	14	129
Этилацетат	15	100	10	125
Бутиловый спирт . . .	20	124		
Изобутиловый спирт . .	30	120		5

3. Ультраакустические методы позволяют определить теплоемкости c_p и c_v в критической области с большой точностью и более простыми средствами, чем это делается при непосредственном определении теплоемкостей [1]. Однако имеющиеся ограниченные данные по теплоемкостям, определенным прямым и ультраакустическим методами [10] (углекислый газ, шестифтористая сера), указывают на значительное расхождение данных, полученных этими двумя методами. Авторы [10] предполагают, что эти расхождения обусловлены тем, что скорость звука не является только термодинамической величиной, а маскируется дисперсионным эффектом.

В нашей лаборатории было произведено изучение возможных причин расхождения данных о теплоемкости, полученных двумя указанными выше методами [4].

В качестве объекта исследования был использован этилацетат. Действительно, в критической области жидкой фазы этилацетата обнаружены релаксационные явления*.



Фиг. 5

На фиг. 5 дается иллюстрация полной области релаксации в этилацетате при $t°=245°$ ($t_к=250°$), которая обычно проявляется в прохождении поглощения ультразвука, отнесенного к длине волны ($\mu=\alpha\lambda$) через максимум [9]. Измерение α было проведено в интервале частот 5—15 *мгц*. Обнаружение релаксационных явлений в этилацетате в критической области позволяет нам сделать заключение, что для определения теплоемкостей ультраакустическим методом необходимо использовать частоты, позволяющие вести исследования вне релаксационной области.

В случае же проведения исследований с использованием также и частот, обеспечивающих возникновение релаксационных областей, открываются широкие возможности для определения теплоемкостей, относящихся к внутренним степеням свободы, средствами ультраакустики. Например, при релаксационных процессах обменного типа для расчета теплоемкости, относящейся к внутренним степеням свободы (c_i) можно воспользоваться одной из формул [9] релаксационной теории:

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{2\pi^2 c}{c_0^2} \cdot \frac{c_p c_i \Delta}{(c_p - \Delta)\,[c_p^2 - (c_p - c_i)^2 \omega\tau^2]}, \qquad (5)$$

где α — коэффициент поглощения, c — скорость звука при заданной

* Газовая область пока не была исследована.

частоте, c_0 — скорость звука при $\omega\tau \ll 1$, τ — время релаксации, ω — круговая частота, $\Delta = c_p - c_v$, c_p — теплоемкость при постоянном давлении. Все величины, входящие в (5), могут быть найдены из экспериментального определения скорости звука [1] и коэффициента поглощения [9] при использовании частот релаксационной и внерелаксационных областей и величин ρ, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$. Таким образом, современное состояние ультраакустики позволяет предложить метод для определения как общих теплоемкостей (c_p, c_v), так и теплоемкостей, относящихся к внешним и внутренним степеням свободы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Ноздрев. Исследование распространения ультразвуковых волн в критической области системы жидкость — пар. Акуст. журн., 1955, 1, 3, 235—248.
2. В. К. Семенченко. Фазовые переходы II рода как обобщенные критические явления. ЖФХ, 1947, 21, 1461.
3. А. П. Гриценко. Исследование плотности веществ в критическом состоянии (диссертация). Киевский гос. университет, 1956.
4. В. Д. Соболев. Измерение поглощения ультразвуковых волн в этилацетате по линии насыщения импульсным методом двойного фиксированного расстояния (диссертация). МОПИ, 1955.
5. А. П. Осадчий. Исследование поглощения ультразвука в некоторых спиртах при высоких температурах вплоть до критических. Сб. «Применение ультраакустики к исследованию вещества», МОПИ, 1956, 4.
6. W. G. Sneider. Sound velocity and sound absorption in the critical temperature region. Canadian J. of Chemistry, 1951, 29, 3, 242—252.
7. Техническая энциклопедия. Справочник физич., технич. и технологич. величин, 5, 1930, 395—405.
8. Л. Белинская. К теории распространения звука в жидкостях. Учен. записки кафедр физики МОПИ, Юбилейный вып., 1956.
9. И. Г. Михайлов. Поглощение ультразвуковых волн в жидкостях и молекулярный механизм объемной вязкости. Успехи физич. наук, 1953, 50, 1, 1—50.
10. C. F. Curitiss, C. A. Boyd, H. B. Palmer. Thermodinamics of the Critical Point. J. of Chemical Phisics, 1951, 19, 6, 801.
11. И. В. Рождественский. Дипломная работа. Физический факультет МГУ, 1953.
12. А. С. Повалишникова. Исследование скорости ультразвуковых волн в одноатомных спиртах и их насыщенных парах в широком интервале температур и давлений, включая критическую область (диссертация). МОПИ, 1954.

Московский областной
педагогический институт

Поступила в редакцию
21 февраля 1956 г.