

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. З в е р е в. Доклад на Совещании по физической акустике и ультразвуку, созванном Комиссией по акустике АН СССР в марте 1955 г. в Москве.
2. Е. Я. П у м п е р. О методике измерения поглощения ультразвука. ДАН СССР, 1945, 49, 581—583.
3. R a y l e i g h. On the momentum and pressure of gaseous vibrations, and on the connexion with the virial theorem. Philosophical Magazine, 1905, X, 364—374.
4. E. J. P o s t. Radiation pressure and dispersion. J. Acoust. Soc. Amer. 1953, 25, 55—60.
5. F. E. B o r g n i s. Acoustic radiation pressure. Rev. Modern Phys. 1953, 25, 3, 653—664.

Горьковский исследовательский
физико-технический институт
при Горьковском государственном институте

Поступило в редакцию
27 июня 1956 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРААКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭТИЛАЦЕТАТА В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

В. Ф. Ноздрев, В. Д. Соболев

Изучение свойств вещества в критической области в настоящее время является весьма актуальным как для создания теории жидкого состояния, так и для решения важнейших проблем современной теплотехники.

В этой связи значительный интерес представляют ультраакустические исследования критической области вещества, позволяющие найти теплоемкости, относящиеся к внутренним и внешним степеням свободы молекул, мгновенную сжимаемость, время релаксации и др.

Однако имеющиеся ультраакустические исследования критической области относятся к веществам с низкими значениями критических параметров T_K и P_K и лишь единичные работы посвящены изучению свойств жидкостей с высокими значениями параметров T_K и P_K .

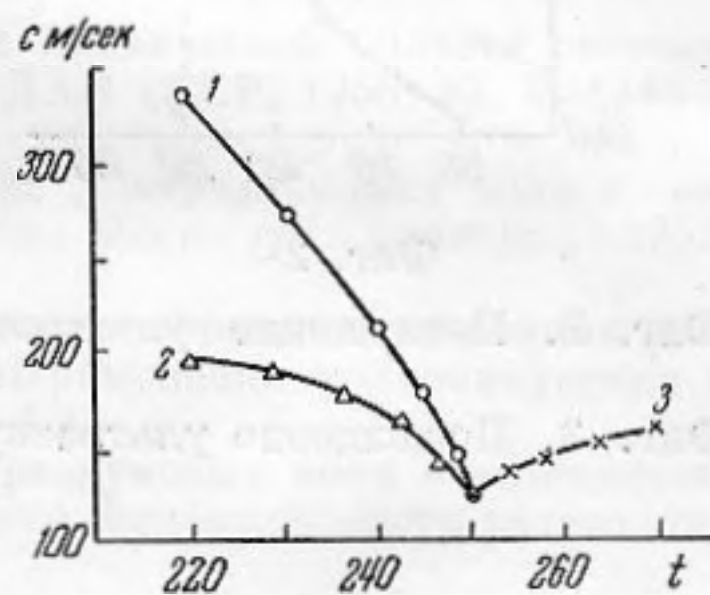
Что касается измерения поглощения ультразвука по линии насыщения в критической области, то имеется всего одна работа [1], посвященная измерению поглощения в критической области шестифтористой серы ($T_K = 45,55^\circ$, $P_K = 36 \text{ ат}$). Это объясняется методическими трудностями, которые встречаются при измерениях поглощения в условиях высоких температур и давлений, на которые обращал внимание ряд авторов [2, 3].

Для решения поставленной задачи нами проведено измерение скорости и поглощения ультразвуковых волн в критической области этилацетата импульсным методом.

Измерения скорости (фиг. 1) показывает, что скорость ультразвука в жидкой фазе этилацетата 1 уменьшается с ростом температуры и имеет минимум в критической точке; в перегретых парах 3 скорость ультразвука медленно возрастает с ростом температуры. На основе измерений скорости ультразвука в жидкой фазе и данных по скорости ультразвука 2 в насыщенных парах [4], представленных на фиг. 1, нами установлена выполняемость правила прямолинейного диаметра звуковых жесткостей жидкой и паровой фаз этилацетата, теоретически обоснованного Ноздревым [3].

Найденная на основе правила прямолинейного диаметра скорость ультразвука в критической точке оказалась равной 127 м/сек.

При измерении поглощения нами использовалась импульсная методика одного фиксированного расстояния, разработанная Яковлевым [5] и дающая возможность экспериментального определения поглощения в тех температурных интервалах, в которых оказывается достаточным только учет изменения акустического сопротивления среды и коэффициента отражения от отражателя. Верхней границей этих интервалов температур является в большинстве случаев температура кипения жидкости. При больших температурах необходим учет изменения свойств кварцевого излучателя, находящегося в рабочей среде.



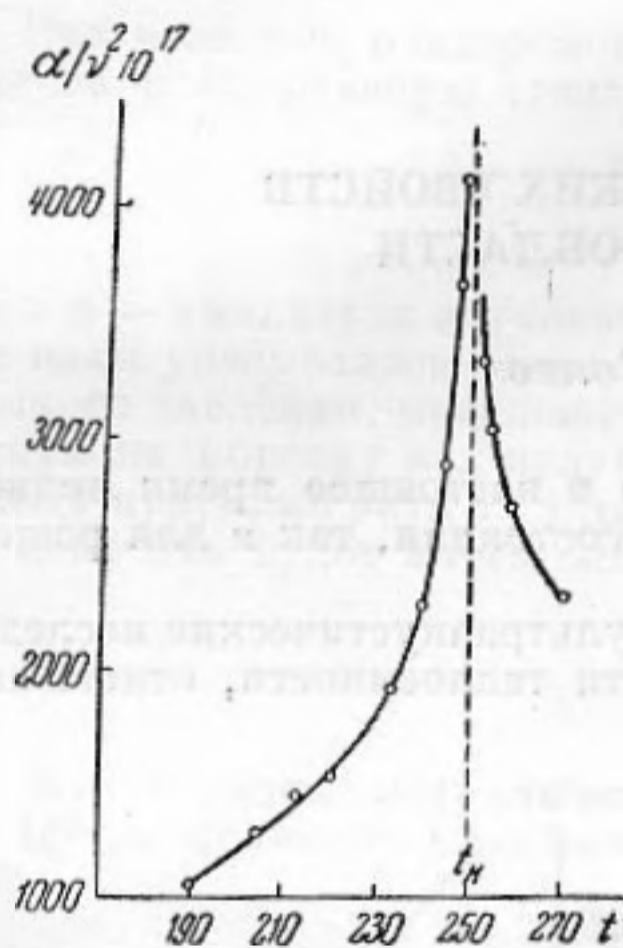
Фиг. 1. Скорость ультразвуковых волн в критической области этилацетата: 1 — жидкость, 2 — насыщенный пар, 3 — перегретый пар.

В. Д. Соболевым показано [6], что при более высоких температурах коэффициент поглощения определяется по формуле:

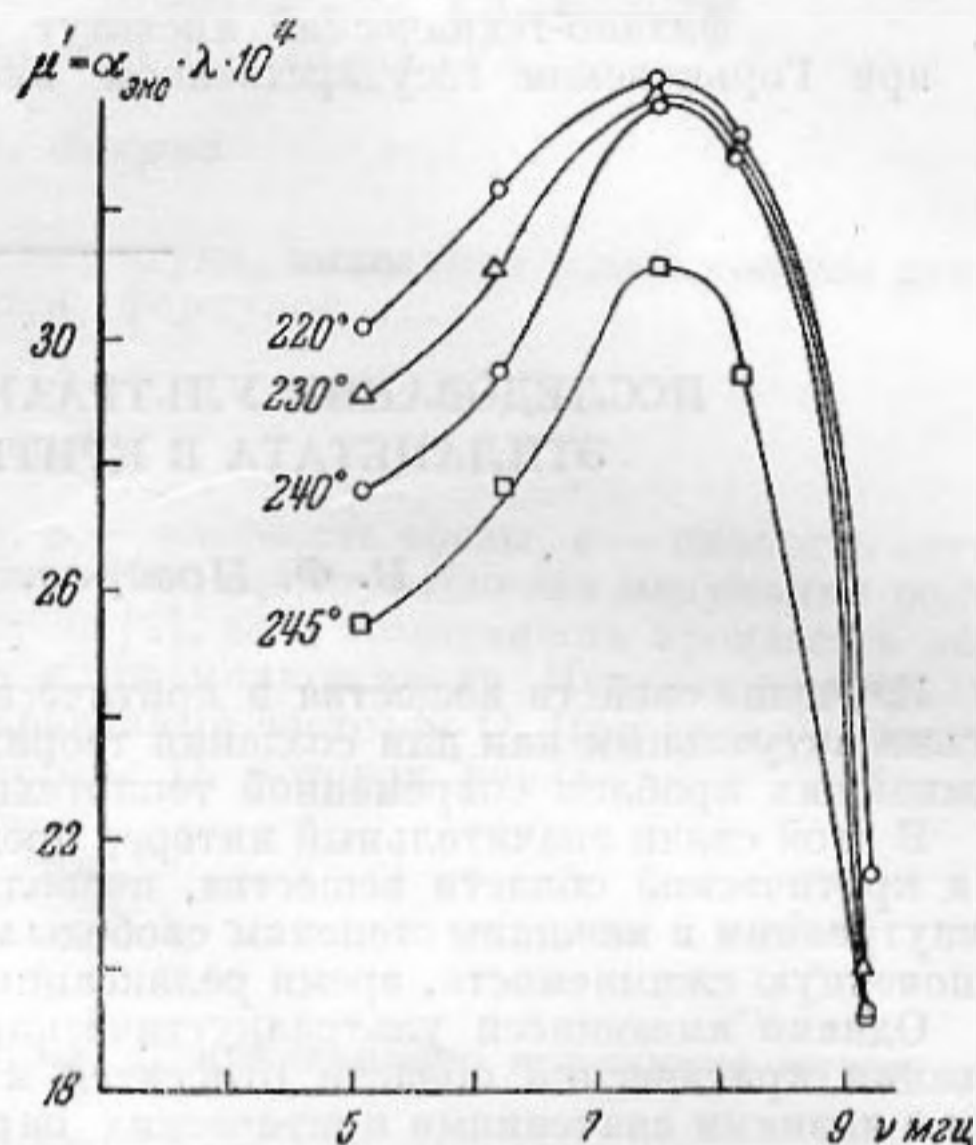
$$\alpha_2 = \alpha_1 + \frac{\Delta A}{20 l \lg e} + \frac{1}{l \lg e} \lg \left[\left(\frac{1 - \beta t_2}{1 - \beta t_1} \right)^2 \frac{k'' \rho' v'}{k' \rho'' v''} \right],$$

где α_1 — коэффициент поглощения при температуре t_1 , l — длина акустического пути, ΔA — изменение амплитуды звукового давления в децибелах, β — температурный коэффициент пьезомодуля кварца, k' и k'' — коэффициенты отражения от стального отражателя при температурах t_1 и t_2 , $c'v'$ и $c''v''$ — акустические сопротивления среды при температурах t_1 и t_2 .

Полученная формула (1) учитывает изменение с температурой не только акустического сопротивления среды, но и параметров кварца и дает возможность определить



Фиг. 2



Фиг. 3

Фиг. 2. Поглощение ультразвуковых волн в этилацетате в критической области ($\nu = 5,1$ мГц)

Фиг. 3. Поглощение ультразвуковых волн в жидкой фазе этилацетата в критической области

коэффициент поглощения ультразвука до температур порядка 300° , т. е. провести измерения поглощения в критической области большинства жидкостей при сохранении точности, которую обеспечивает импульсный метод.

Указанным способом нами проведено измерение поглощения ультразвуковых волн по линии насыщения в критической области этилацетата в интервале частот 5—9 мГц, причем, на частоте 5 мГц измерения поглощения охватывают и область перегретых паров. Этими измерениями впервые показано, что импульсный метод может быть применен к измерениям поглощения не только в жидкой фазе, но и парах при высоких давлениях.

Результат измерения поглощения на частоте 5 мГц представлен на фиг. 2 в виде графической зависимости величины α/v^2 от температуры. Из рассмотрения найденной зависимости следует, что в жидкой фазе в критической области поглощение быстро возрастает с ростом температуры и имеет аномально высокое значение в критической точке; в перегретых парах этилацетата поглощение уменьшается с ростом температуры.

Найденная зависимость поглощения ультразвука от температуры в этилацетате аналогична зависимости поглощения от температуры в шестифтористой сере SF_6 , несмотря на очевидное различие физических и химических свойств рассматриваемых веществ. Прохождение производной $d\alpha/dT$ в критической точке через острый максимум, очевидно, является общим свойством вещества и может рассматриваться как одна из характеристик критического состояния.

На основе измерений поглощения ультразвука в критической области жидкой фазы этилацетата нами найдена зависимость поглощения на длину волны μ' от частоты, представленная на фиг. 3. Из рассмотрения последнего следует, что релаксационный процесс, имеющий место при более низких температурах [6, 7], сохраняется в критической области этилацетата. Это подтверждается прохождением кривых зависимости

избыточного поглощения μ' от частоты в критической области через явно выраженные максимумы.

Релаксационная частота в критической области этилацетата равна примерно 7,5 мГц, что соответствует времени релаксации $\tau = 2,12 \cdot 10^{-8}$ сек.

Обнаружение релаксационного процесса в критической области этилацетата дает возможность установить одну из причин расхождения данных по определению удельной теплоемкости при постоянном объеме C_v термодинамическим путем и из акустических измерений [8]. Превышение значений C_v , найденных прямыми калориметрическими измерениями, над значениями C_v , полученными из данных по скорости ультразвука, может быть обусловлено тем, что изменение давления в ультразвуковой волне при наличии релаксационного процесса становится существенно зависимым от времени. Это обуславливает временную зависимость производной $(dP/dv)_T$ и уменьшение значения C_v в критической точке.

Важно подчеркнуть, что обнаружение нами полной области релаксации вблизи критической точки позволяет осуществить расчет теплоемкости, относящейся к внутренним степеням свободы молекул C_i и энергии активации релаксационного процесса E_a .

Теплоемкость C_i , рассчитанная для изотермы 220°, оказалась равной 0,2 ккал/град. мол; при более высоких температурах расчет C_i провести не удастся в виду отсутствия данных по сдвиговой вязкости, а также других данных, необходимых для расчета.

Среднее значение энергии активации релаксационного процесса в критической области этилацетата составляет 1,9 ккал/мол, что по порядку близко к значению энергии активации релаксационного процесса в уксусной кислоте [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. S c h n e i d e r. Sound velocity and sound absorption in the critical temperature region. Canadian Journ. of Chemistry, 1951, 29, 3, 243—252.
2. K. H e r g e t. Ultrasonic velocity in carbon dioxide and ethylene in the critical region. J. Chem. Phys., 1940, 8, 7, 537—542.
3. В. Ф. Н о з д р е в. К вопросу об исследовании критической области системы жидкость — пар ультразвуковыми методами. ДАН СССР, 1953, 92, 6, 1145—1148.
4. В. Ф. Н о з д р е в. Исследование распространения ультразвуковых волн в насыщенных парах органических жидкостей. Вестн. Моск. гос. универс., 1952, 12, 21—22.
5. В. Ф. Я к о в л е в. Физические основы импульсного метода исследования распространения ультразвуковых колебаний. Сб. «Применение ультразвука к исследованию вещества». МОПИ, 1955, 1, 79—100.
6. В. Д. С о б о л е в. Измерение поглощения ультразвуковых волн в этилацетате по линии насыщения импульсным методом двойного фиксированного расстояния (диссертация), МОПИ, 1955.
7. В. Ф. Н о з д р е в и А. М. С у л т а н о в. Обнаружение и экспериментальное исследование двух областей аномального поглощения ультразвука в этилацетате. Сб. «Применение ультразвука к исследованию вещества», МОПИ, 1955, 2, 97—116.
8. C u r t i s s, B o y d and P a l m e r. Thermodynamics of the critical point. J. Chemical Physics, 1951, 19, 801.
9. I. L a m b, I. M. P i n k e r t o n. The absorption and dispersion of ultrasonic waves in acetic acid. J. Proceedings of the Royal Society, 1949, 199, 114.

Московский областной
педагогический институт

Поступило в редакцию
29 ноября 1955 г.