

К ВОПРОСУ О ПЕРЕСЕЧЕНИИ КРИВЫХ СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКА В ЖИДКОЙ И ПАРОВОЙ ФАЗАХ ВЕЩЕСТВА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

В. Ф. Ноздрев, П. С. Петухов

Многочисленные экспериментальные результаты исследования температурной зависимости скорости распространения ультразвуковых волн в различных веществах при изменении состояния системы по линии насыщения показывают, что скорость ультразвука в жидкой фазе и насыщенном паре монотонно убывает по мере приближения к критической температуре, стремясь к общему минимуму в критической точке. Значения скорости ультразвука в жидкой фазе при этом в большинстве случаев превосходят соответствующие значения скорости ультразвука в насыщенном паре во всей области двухфазных состояний системы жидкость — пар. Шнейдер [1], исследуя зависимость скорости ультразвука от температуры в шестифтористой сере впервые обнаружил, что превышение скорости ультразвука в жидкой фазе над скоростью звука в насыщенном паре сохраняется лишь до температуры $T = 0,998 T_{кр}$, а далее скорость ультразвука в насыщенном паре оказывается больше скорости ультразвука в жидкой фазе вплоть до критической температуры. Достоверность полученного Шнейдером результата долгое время оставалась под сомнением, так как другим экспериментаторам не удавалось обнаружить подобного явления. Позже Таппенбергер [2] получил аналогичные результаты для этана, Трелин [3] — для двуокиси углерода. И, наконец, Ноздревым и Степановым [4] было обнаружено пересечение кривых скорости ультразвука в жидкой фазе и насыщенном паре в диметилдихлорсилане и триметилхлорсилане. Начиная с температуры $T = 0,997 T_{кр}$ в диметилдихлорсилане и $T = 0,996 T_{кр}$ в триметилхлорсилане скорость ультразвука в насыщенном паре превышает скорость звука в жидкой фазе.

Глинский [5] рассмотрел вопрос о пересечении кривых теоретически, исходя из термодинамических представлений. Разлагая в ряд термодинамический потенциал вблизи критической точки и считая, что бинодаль является кривой второго порядка, он показал, что пересечение кривых скорости звука в жидкой фазе и насыщенном паре вблизи критической точки вполне возможно.

Мы исследовали температурную зависимость скорости распространения ультразвуковых волн с частотой 3 Мгц в метиловом и абсолютированном этиловом спиртах. Константы их имели следующие значения:

CH_3OH	$D_4^{20} = 0,7915$	$n_D^{20} = 1,3285$	$T_{кип} = 64,5^\circ$	при	760 мм рт. ст.,
CH_5OH	$D_4^{20} = 0,7893$	$n_D^{20} = 1,3613$	$T_{кип} = 78,3^\circ$	при	760 мм рт. ст.

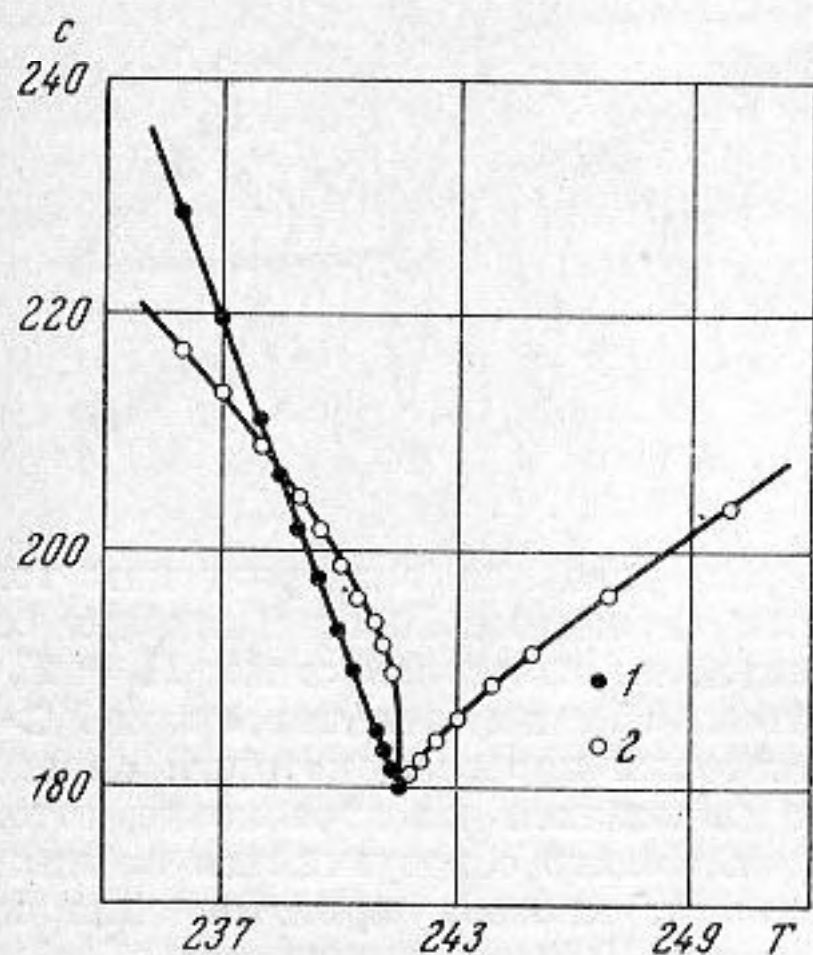
Скорость распространения ультразвука измерялась оптическим дифракционным методом. Условия экспериментов выдерживались идентичными.

Ультразвуковая волна в жидкой фазе создавалась кварцем, расположенным ниже нижнего окна автоклава, в паровой фазе — идентичным кварцем, расположенным выше верхнего окна. Расстояние между оптическими осями соответствующих пар окон составляло 6 см. Расстояние между кварцами и соответственными осями наблюдений не превышало 7—9 мм. Использование двух излучающих кварцев и максимальное приближение их к соответственным осям наблюдений позволило проводить измерения расстояния между спектрами в жидкой и паровой фазах в критической области при минимальных напряжениях на кварцах, не возмущая значительно среды. В большинстве случаев измерения проводились при напряжении на кварцах порядка 4—5 в. Этим, пожалуй, можно объяснить тот факт, что в наиболее благоприятных случаях мы имели возможность наблюдать спектр во всем интервале температур критической области.

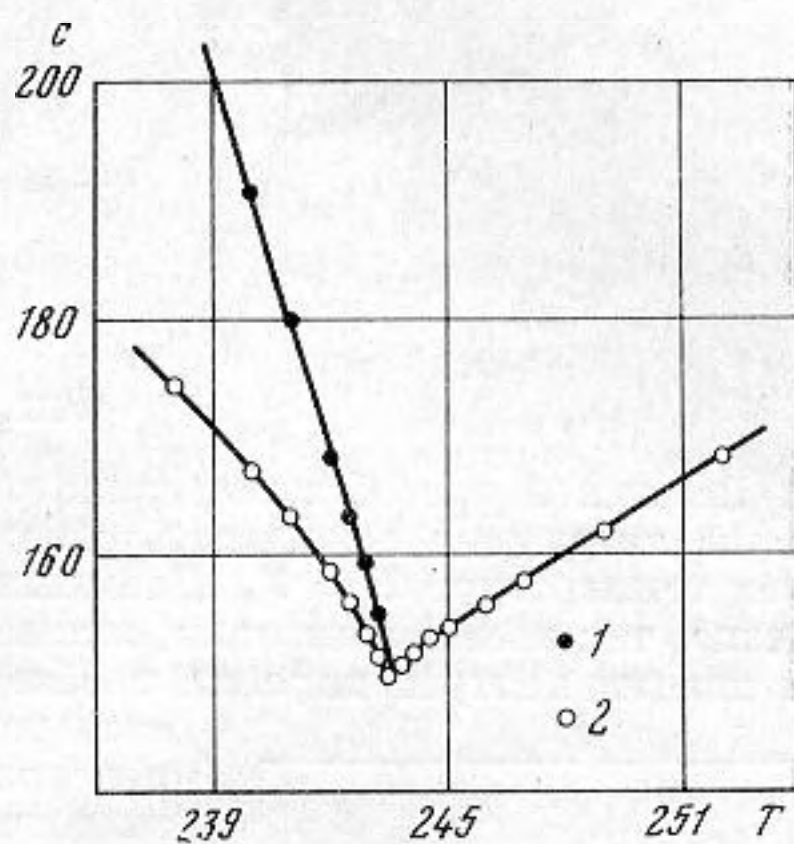
Интервал времени термостатирования системы при каждой выбранной температуре выдерживался, по возможности, одинаковым и составлял 12 час. Ультразвуковая аппаратура и источник света включались за 15—20 мин до начала измерений. Первоначально измерения расстояния между спектрами ± 1 -го порядка проводились при минимальном напряжении на кварцах. Каждое измерение повторялось 10—12 раз и результаты усреднялись. Затем мы подавали на кварцы напряжение порядка 75—100 в в течение нескольких секунд, повторяя такие сеансы 3—4 раза. Тем самым мы осуществляли перемешивание системы ультразвуковой волной большой амплитуды, после чего уменьшали напряжение на кварцах до 3—5 в и проводили вновь измерения расстояния между спектрами. Измерение скорости звука до и после перемешивания позволяло нам оценить влияние гравитационного эффекта на величину скорости звука. Состояние системы изменялось по линии насыщения с переходом в критической точке на критическую изохору перегретого пара. Вблизи критической точки измерения проводились через $0,2^\circ$. Термостатирование автоклава осуществлялось с точностью $0,01^\circ$. Разброс результатов отдельных измерений от среднего значения вблизи критической точки без перемешивания достигал 0,5%.

При измерениях после перемешивания он увеличивался до 1%. Предельная ошибка одиночного измерения составляла 0,6%.

Исследования показали, что скорость звука в насыщенных парах этилового спирта меньше, чем в жидкой фазе при всех температурах вплоть до критической. В метиловом спирте нами обнаружено пересечение кривых скорости ультразвука в насыщенном паре и жидкой фазе: начиная с температуры $T = 0,994 T_{кр}$ скорость ультразвука в насыщенных парах превышает скорость ультразвука в жидкой фазе. Превышение достигает 4,3%. Это выходит за пределы ошибок эксперимента. Следует заметить, что подъем мениска в результате теплового расширения жидкой фазы этилового спирта достигал оси наблюдения верхней пары окон. Он исчез при



Фиг. 1



Фиг. 2

температуре $T = 242,5^\circ$ в непосредственной близости от оси наблюдения. Минимум скорости ультразвука соответствует температуре $243,5^\circ$. В метиловом спирте подъем мениска был меньшим. Он исчез на высоте порядка 1 см ниже оси наблюдения верхней пары окон.

В работе [3] автор объясняет пересечение кривых скорости ультразвука в жидкой и паровой фазах наличием примеси воздуха в исследовавшейся двуокиси углерода. В работе [4] авторы делают вывод, что пересечение кривых скорости ультразвука в жидкой и паровой фазах некоторых алкилхлорсиланов является проявлением их особых свойств, а не следствием каких-либо экспериментальных ошибок. Наши исследования температурной зависимости скорости ультразвука в метиловом и этиловом спиртах дают основания считать, что пересечение кривых скорости ультразвука в жидкой и паровой фазах обусловлено природой вещества. Однако, исследуя многокомпонентные системы, мы получали аналогичное явление изменением положения мениска в момент его исчезновения относительно оси наблюдения верхней пары окон. Объяснение пересечения кривых скорости ультразвука в метиловом спирте наличием экспериментальных ошибок мы также исключаем.

Результаты измерений скорости звука в этиловом спирте представлены на фиг. 1. Здесь 1 соответствует жидкой фазе, 2 — насыщенному и перегретому парам. На фиг. 2 представлены результаты измерений скорости звука в метиловом спирте. Обозначения те же.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. G. Schneider. Sound velocity and sound absorption in the critical temperature region. J. Chem., 1951, 29, 3, 243—247.
2. H. Tannenberger. Eine Untersuchung des kritischen zustandes mit Ultraschall. Zs. Phys., 1969, 153, 4, 445—457.
3. Ю. С. Трелин. Исследование скорости распространения ультразвуковых волн в двуокиси углерода в области жидкого и газообразного состояния. Сб. «Примен. ультраакуст. к исслед. вещества». МОПИ, 1961, 13, 123—138.
4. В. Ф. Ноздрев, Н. Г. Степанов. О пересечении кривых скорости ультразвука в жидкости и насыщенных парах вблизи критической точки. Акуст. ж., 1967, 13, 4, 631—632.
5. А. А. Глинский. Об одном акустическом эффекте в системе жидкость — пар вблизи критической точки. Акуст. ж., 1965, 11, 1, 110—112.