УДК 53.01:534.286:541.8

ПЛОТНОСТИ СМЕШИВАЕМЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАССЛАИВАНИЯ БИНАРНОГО РАСТВОРА

Л. И. Лисянский

В настоящее время нет общепризнанной теории поглощения звука вблизи критической точки расслаивания. В теории [1] предполагается, что поглощение вблизи критической точки расслаивания связано с концентрационными флуктуациями энтропии, рассасывающимися диффузионным путем. Близкие конечные результаты, но при ином физическом подходе, получены в работе [2]. Анализ разработанных к 1970 г. теоретических представлений, относящийся к ультразвуковым свойствам в критической области, дан в обзоре [3]. В работе [4] авторы пришли к выводу, что поглощение звука вблизи критической точки расслаивания связано с концентрационными флуктуациями энтальпии. Недавно в работе [5] обсуждалась возможность значительного диффузионного вклада [6] в поглощение звука вблизи критической точки расслаивания раствора, который тем больше при прочих равных условиях, чем больше разность плотностей смешиваемых жидкостей. В работе [7] сделан вывод, что добавочное поглощение звука может возникать в растворах, если в них существуют значительные флуктуации удельного объема (плотности) и удельной энтропии. В противоположность распространенному мнению, в работе [8] показано, что в бинарном растворе вблизи критической точки расслаивания могут возникать не только значительные флуктуации энтропии, но и очень большие концентрационные флуктуации

Таблица 1

Поглощение звука в окрестности критической точки расслаивания ($f = 25$ *Мгц*)

Раствор критического состава	$T_{кр}$, °C	f, *Мгц*	$\Delta\rho$, *г/см*³	$\alpha f^{-2} \cdot 10^{17}$, *см*$^{-1}$*с*^{2}	Литература
Нитробензол–*н*-гексан	20,2	23,6	0,54	850 (~65)	[12]
Нитроэтан–изооктан	31,5	23,6	0,35	370 (~45)	[12]
Нитрометан–*н*-амиловый спирт	27,8	24	0,32	400 (~50)	[12]
Анилин–циклогексан	30,1	27	0,24	316 (~150)	[13]
Фенол–вода	66	27	0,06	40 (~20)	[13]
Метиловый спирт – циклогексан	49,1	25	0,02	52 (~160)	[14]

Таблица 2

Поглощение звука в окрестности критической точки расслаивания ($f = 10$ *Мгц*)

Раствор критического состава	$T_{кр}$, °C	f, *Мгц*	$\Delta\rho$, *г/см*³	$\alpha f^{-2} \cdot 10^{17}$, *см*$^{-1}$*с*^{2}	Литература
Нитробензол–*н*-гексан	20,2	10	0,54	2500 (~65)	[15]
Нитробензол–изооктан	30,2	10,5	0,51	2000 (~100)	[16]
о-толуидин–гексан	21,1	9	0,33	1900 (~70)	[17]
Анилин–циклогексан	30,1	9	0,24	830 (~150)	[13]
Перфторметилциклогексан–четыреххлористый углерод	28,05	10	0,19	900 (~500)	[18]
Метиловый спирт–гексан	27	10	0,14	460 (~40)	[19]
Фенол–вода	66	9	0,06	65 (~20)	[13]
Метиловый спирт–циклогексан	49,1	10	0,02	120 (~160)	[14]

Таблица 3

Поглощение звука в окрестности критической точки расслаивания ($f = 5$ *Мгц*)

Раствор критического состава	$T_{кр}$, °С	f, *Мгц*	$\Delta\rho$, *г/см*^{3}	$\alpha f^{-2} \cdot 10^{17}$, *см*$^{-1}$*с*^{2}	Литература
Нитробензол–*н*-гексан	20,2	5,0	0,54	5000 (~65)	[15]
Нитробензол–изооктан	30,2	4,58	0,51	4500 (~100)	[16]
о-толуидин–гексан	21,2	5,0	0,33	3500 (~70)	[17]
Анилин–циклогексан	30,1	5,0	0,24	1300 (~150)	[20]
Перфторметилциклогексан–четыреххлористый углерод	28,05	3,4	0,19	1700 (~500)	[18]
Метиловый спирт–циклогексан	49,1	5,0	0,02	252 (~160)	[14]

плотности, которые тем больше, чем больше разница плотностей смешиваемых жидкостей. Попытка согласовать теорию [9, 10] с экспериментом путем учета сингулярностей в теплоемкости [11] оставляет без внимания существующие в растворах вблизи критической точки расслаивания значительные концентрационные флуктуации плотности.

Обилие идей для одной и той же проблемы показывает, что природа поглощения звука вблизи критической точки расслаивания еще требует своего окончательного осмысливания. В связи с возможностью поглощения звука, обусловленного взаимодействием звуковой волны с концентрационными флуктуациями плотности, желательна экспериментальная проверка этой теоретической альтернативы. В табл. 1–3 приведены данные по поглощению звука рядом бинарных растворов вблизи верхней критической точки расслаивания. В пятой колонке в скобках приведены значения поглощения в смесях данного состава, вычисленные из значений для компонентов в предположении аддитивности поглощения. Из данных табл. 1–3 следует, что избыточное поглощение звука вблизи критической точки расслаивания, связанное с процессами фазового разделения, тем больше, чем больше разница плотностей смешиваемых жидкостей. Эта закономерность прослеживается также около 1 *Мгц* [13, 14, 17, 21, 22]. В связи с тем, что вблизи критической точки расслаивания поглощение звука на частотах 3–25 *Мгц* удовлетворительно описывается формулой $\alpha = A\omega^{1+p}$, где $|p|$ значительно меньше единицы [12, 23], сравнение поглощения звука в разных растворах при одинаковых частотах (табл. 1–3) является допустимым, а подмеченная связь поглощения звука и разницы плотностей смешиваемых жидкостей имеет объективное физическое содержание, указывая, вероятно, на роль концентрационных флуктуаций плотности вблизи критической точки расслаивания. В приближении нерелаксационной гидродинамики [6] это соответствует вкладу не только термодиффузии (концентрационные флуктуации энтропии) [24], но и бародиффузии (концентрационные флуктуации плотности) в растворах, компоненты которых имеют значительно различающиеся плотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *M. Fixman.* Absorption and Dispersion of Sound in Critical Mixtures. J. Chem. Phys., 1962, *36*, 8, 1961–1964.
2. *K. Kawasaki, M. Tanaka.* Correlation function approach to bulk viscosity and sound propagation in critical mixtures. Proc. Phys. Soc. 1967, *90*, 791–800.
3. *P. Tartaglia, G. D'Arrigo, L. Mistura, D. Sette.* Dispersion of Ultrasonic Waves in the Binary Mixture Nitrobenzene-n-Hexane Near a Critical Point. Phys. Rev. A., 1972, *6*, 4, 1627–1633.
4. *К. Гарланд.* Ультразвуковые исследования фазовых переходов и критических точек. В кн.: Физическая акустика, т. 7. М., «Мир», 1974.
5. *M. Papoular.* On critical acoustic attenuation in binary fluids. J. Chem. Phys. 1973, *59*, 2, 979–980.
6. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Гидродинамика сплошных сред. М., Гостехтеориздат, 1953, стр. 374.
7. *Л. И. Лиснянский.* О рассеянии света и поглощении звука в растворах. В кн.: Современные проблемы физической химии, т. 5. Изд-во МГУ, 1970, 165–173.
8. *L. Mistura, C. Cohen.* Thermodynamic Fluctuation Near a Critical Point in Binary Mixtures. Phys. Rev. A, 1971, *4*, 1, 253–256.
9. *K. Kawasaki.* Sound Attenuation and Dispersion near the Liquid-Gas Critical Point. Phys. Rev. A, 1970, *1*, 6, 1750–1757.
10. *G. D'Arrigo, L. Mistura, P. Tartaglia.* Sound Absorption in Critical Mixtures. Phys. Rev. A., 1971, *3*, 5, 1718–1721.

11. *М. А. Анисимов, В. П. Воронов, В. М. Малышев, В. В. Свадковский.* Экспериментальная проверка динамической масштабной теории критической точки. Письма в ЖЭТФ, 1973, *18*, 4, 224–229.
12. *П. К. Хабибуллаев, С. С. Алиев, М. И. Шахпаронов, Л. Е. Квасова.* Об акустических свойствах растворов, имеющих критическую точку расслаивания. В кн.: Физика и физико-химия жидкостей, вып. 1. Изд-во МГУ, 1972, 94–120.
13. *M. Cevolani, S. Petralia.* Assorbimento di ultrasuoni in sistemi di liquidi parzialmente miscibili. Nuovo Cim., 1955, *2*, 3, 495–510.
14. *R. P. Singh, G. S. Verma.* Acoustic behaviour of a critical mixture of methyl alcohol and cyclohexane. J. Phys. Chem., 1968, ser. 2, *1*, 1476–1480.
15. *G. D'Arrigo, D. Sette.* Ultrasonic Absorption and Velocity near the Critical Region of Nitrobenzene – Hexane Mixtures. J. Chem. Phys., 1968, *48*, 2, 691–698.
16. *A. V. Anantaraman, A. B. Walters, P. D. Edmonds, C. J. Pings.* Absorption of Sound near the Critical Point of the Nitrobenzene – Isooctane System. J. Chem. Phys., 1966, *44*, 7, 2651–2655.
17. *P. C. Raju, K. Subbarao.* Study of ultrasonic absorption around the critical region in n – hexane – o – toluidine. Current. Sci. (India), 1971, *40*, 5, 104–105.
18. *P. Kruus.* Ultrasonic Absorption in Critical Binary Liquid Systems. Canad. J. Chem., 1964, *42*, 7, 1712–1717.
19. *M. Labowski, J. Sredzinska.* Predkosc rozchodzenia sie i tlumienia ultradzwiekow w dwusladnikowych mieszaninach krytycznych: metanol – heksan i fenol – woda. Arch. Acustyki, 1967, *4*, 1, 229–337.
20. *G. D'Arrigo, L. Mistura, P. Tartaglia.* Sound propagation in the Binary System Aniline – Cyclohexane in the critical region. Phys. Rev. A, 1970, 1, 2, 286–296.
21. *G. F. Alfrey, W. G. Schneider.* Ultrasonic Absorption in Binary Liquid Systems near the Critical Solution Temperature. Disc. Faraday Soc., 1953, 15, 218–225.
22. *Л. И. Лиснянский, Ю. С. Манучаров, И. Г. Михайлов.* Релаксация флуктуаций и поглощение звука в растворе нитробензол — н-гексан критической концентрации. Акуст. ж. 1974, *20*, 6, 923–925.
23. *P. Kruus, T. Bak.* Ultrasonic Absorption in Critical Binary Liquid Systems. Acta Chem. Scand., 1966, *20*, 1, 231–239.
24. *Л. И. Лиснянский.* Флуктуации и поглощение звука в водных растворах третичного бутилового спирта. В кн.: Молекулярная физика и биофизика водных систем, вып. 2. Изд-во ЛГУ, 1974, 63–73.

Поступила
22 января 1974 г.
После переработки
28 марта 1975 г.

УДК 534.8

ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 3-МЕТИЛПИРИДИНА

Л. И. Лиснянский, Ю. С. Манучаров

Растворы 3-метилпиридина (β-пиколина) в воде принадлежат к нерасслаивающимся смесям с сильно развитыми флуктуациями состава [1]. По своим физико-химическим свойствам эта система близка к растворам, имеющим замкнутую область несмешиваемости, отличаясь от них тем, что флуктуации концентрации не достигают здесь критических значений, приводящих систему к распаду на две фазы. Из известных в настоящее время нерасслаивающихся растворов система 3-метилпиридин – вода наиболее близко может быть подведена к точке температурного минимума стабильности по отношению к расслаиванию еще при атмосферном давлении. Точка температурного минимума стабильности находится в области температур 70–75° С при концентрации 0,07–0,09 мол. доли 3-метилпиридина [1, 2].

Интерес к исследованию таких растворов вызван тем, что поглощение звука в них связано по крайней мере с двумя механизмами: флуктуациями состава, лимитируемыми взаимной диффузией и определяющими термодинамическую стабильность раствора по отношению к расслаиванию, и комплексообразованием и ассоциацией посредством межмолекулярных водородных связей.

Мы произвели измерения поглощения ультразвуковых волн в растворах 3-метилпиридина (1) – вода (2) при температуре 20° С на частотах в диапазонах 400–1600 *кгц* и 9–93 *Мгц*. Поглощение было измерено в растворах с концентрациями $x_1 = 3{,}1 \cdot 10^{-2}$, $5{,}8 \cdot 10^{-2}$, $9{,}5 \cdot 10^{-2}$, $12{,}0 \cdot 10^{-2}$, $15{,}6 \cdot 10^{-2}$, $35{,}6 \cdot 10^{-2}$ мол. доли 3-метилпиридина. Было измерено поглощение также в чистом 3-метилпиридине. Использовавшийся 3-метилпиридин марки «Ч» имел $n_D^{20} = 1{,}5070$ и $\rho_4^{20} = 0{,}9569$ *г/см*^{3}. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода.