

В. Ф. НОЗДРЕВ

СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА В ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 1 X 1948)

Несмотря на наличие большого числа работ по исследованию критического состояния, можно сказать, что изучение этой интереснейшей области молекулярной физики находится в самом зачаточном состоянии. Такие, казалось бы, незыблемые понятия, как критическая температура, давление и объем, подвергаются вполне обоснованному пересмотру на основе новейших экспериментальных и теоретических работ (1).

Понятие „критической области“ вместо „критической точки“ прочно входит в физическую литературу. Занимаясь качественным изучением этой области, мы убедились, что ей соответствует сравнительно широкий температурный интервал. Ширина температурного интервала зависит от природы изучаемой жидкости. Так, в углекислоте ($T_k = 31,35^\circ$, $p_k = 73$ ат) ширина температурного интервала критической области равна примерно $4-6^\circ$, в то время как в *n*-гексане ($T_k = 234,8^\circ$, $p_k = 29,5$ ат) она достигает $10-15^\circ$, а в бутилацетате ($T_k = 306^\circ$, $p_k = 26$ ат) $20-30^\circ$.

Как известно, характерным для критической области являются флуктуации плотности, температуры и давления в жидкой и газообразной фазах среды, что приводит к ряду интересных явлений и закономерностей (опалесценция света в критической области, резкое изменение различных физических свойств вещества и др.).

Учитывая важность проблемы, нам представлялось интересным исследовать распространение ультразвуковых волн в критической области органических жидкостей, так как известно, что экспериментальное определение скорости звука позволяет с большой точностью определить адиабатическую сжимаемость, c_p/c_v и другие важные термодинамические и молекулярно-кинетические характеристики жидкой и газообразной сред.

Известные работы (2, 3) по исследованию скорости звука в углекислоте и этилене относятся к области, граничащей с критической со стороны газа, и поэтому не могут дать полного представления о распространении ультразвуковых волн в критической области.

Нам казалось заманчивым и методически правильным провести исследование скорости ультразвука в газообразной и жидкой фазах как вблизи критической области, так и в самой критической области на одном приборе и одним методом. Предварительные опыты показали, что наилучшим методом исследования критической области является оптический метод определения скорости ультразвука, основанный на эффекте Дебая — Сирса. До последнего времени ошибочно считалось,

что сильная опалесценция света в критической области не позволит применить здесь оптические методы для наблюдения дифракции света на ультразвуковой решетке. Наш опыт опровергает эти предположения. В большом числе органических жидкостей, наблюдая критическую область с помощью зрительной трубы, мы получали на фоне рассеянного света яркую дифракционную картину.

Правда, в этом случае дифракционные линии имеют некоторую размытость, но так как в критической области сильно увеличивается угол дифракции света, то это позволяет измерять скорость ультра-

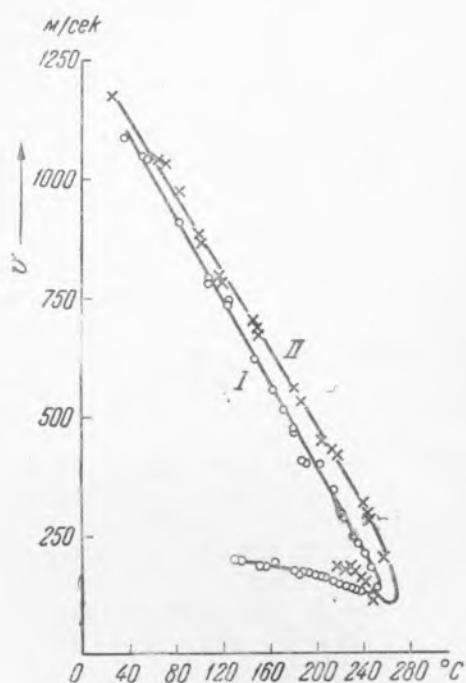


Рис. 1. Зависимость скорости ультразвука от температуры в жидком и газообразном *n*-гексане (I) и *n*-гептане (II) по линии насыщения, включая критическую область

распространения, дисперсии и поглощения ультразвука в газах на более высоких частотах, чем это позволяет метод интерферометра Пирса. Например, в газах, находящихся под небольшим давлением, можно расширить диапазон исследуемых частот до 10^7 Hz.

Подробное описание нашей установки дано в работе (4). Здесь мы даем первые результаты исследований скорости ультразвука, включая критическую область, в жидкой и газообразной фазах *n*-гексана, *n*-гептана, метилацетата, этилацетата и бутилацетата.

Кроме *n*-гексана, плотности и критические температуры других исследованных химических реактивов удовлетворяют табличным данным. Плотность *n*-гексана $\rho = 0,6593$ г/см³, критическая температура $T_k = 238^\circ\text{C}$.

Количество заливаемой в автоклав жидкости удовлетворяло критическим условиям. Для исследования распространения ультразвуковых колебаний в жидкой и газообразной фазах *n*-гексана, *n*-гептана, этилацетата и бутилацетата применялся кварцевый излучатель с основной частотой 2 MHz и в метилацетате с частотой 3 MHz. Как в случае исследования жидкостей, так и газов свет пронизывал автоклав на расстоянии 3 см от излучателя.

звука с точностью до 1–2%. Для достижения еще большей точности необходимо проводить исследование при минимально возможной для данной жидкости интенсивности ультразвуковых колебаний. Практически добиться этого нетрудно. Относительно получения дифракции света на ультразвуковой решетке в парах исследованных жидкостей необходимо отметить, что здесь получается дифракционная картина еще ярче и чище, чем в жидкостях; линии спектра тонки и неподвижны, рассеянный свет минимален. Это позволяет довести точность измерений скорости ультразвука до 0,1%.

Основным методом исследования распространения и поглощения ультразвука в газах является метод интерферометра Пирса. Применение нами оптических методов для этих целей показало ряд существенных преимуществ их перед первым методом. Особо необходимо подчеркнуть создающуюся возможность проводить исследования

В жидких фазах исследованных жидкостей вплоть до их критических температур примененные нами излучатели хорошо возбуждались также на 3, 5, 7, 9 и 11 обертонах. Это позволило нам исследовать скорость ультразвука в органических жидкостях как функцию частоты в широком интервале температур и давлений. Исследования эти представляют самостоятельный интерес и в эту работу не входят.

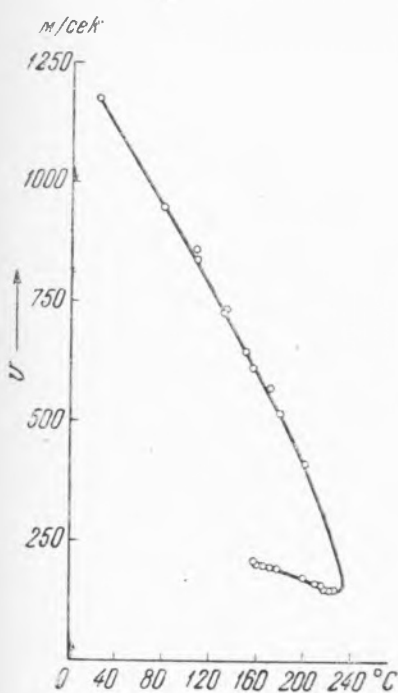


Рис. 2. Зависимость скорости ультразвука от температуры в жидком и газообразном метилацетате по линии насыщения, включая критическую область

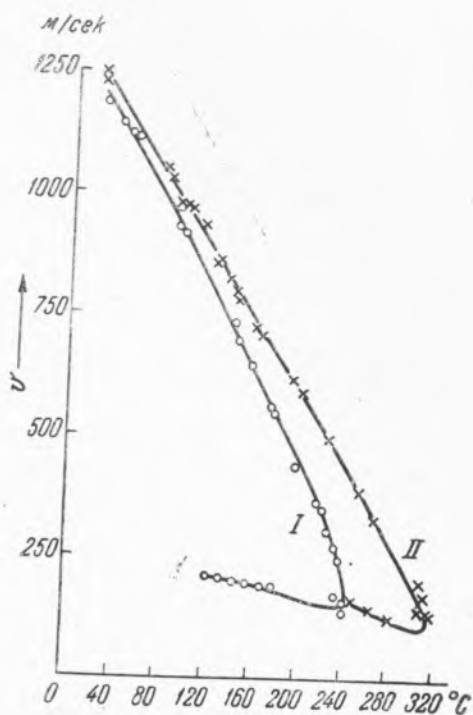


Рис. 3. Зависимость скорости ультразвука от температуры в жидком и газообразном этилацетате (I) и бутилацетате (II) по линии насыщения, включая критическую область

На рис. 1—3 даны кривые зависимости скорости ультразвука от температуры по линии насыщения, включая критическую область в жидкой и газообразной фазах *n*-гексана, *n*-гептана, метилацетата, этилацетата и бутилацетата. Как видно из приведенных кривых, скорость ультразвука как в исследованных жидкостях, так и в их насыщенных парах падает с ростом температуры, причем изменение это происходит таким образом, что при критических температурах жидкостей происходит замыкание кривых. Опыт убедительно показывает, что при переходе из жидкого состояния в парообразное скорость ультразвука не терпит разрыва, а изменяется непрерывно. В критической области в жидкой и газообразной фазах происходит резкое падение скорости ультразвука с увеличением температуры и давления. Скорость ультразвука в критической области *n*-гексана измерялась дважды. Воспроизводимость результатов хорошая. Расположение точек на кривых рис. 1—3 указывает на большую точность наших опытов.

Подробная дискуссия полученных результатов будет дана в другом месте.

Пользуюсь случаем выразить благодарность члену-корреспонденту АН СССР А. С. Предводителю за большой интерес к настоящей работе и ценные советы.

Научно-исследовательский институт физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
23 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Семенченко, ЖФХ, 21, 12 (1947). ² Б. Шпаковский, ДАН, 3, 31 (1934). ³ С. М. Herget, J. Chem. Phys., 8, 537 (1940). ⁴ В. Ноздрев, Вестн. Московск. ун-та, № 3, 45 (1948).