

В. Ф. НОЗДРЕВ

АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 14 III 1952)

За последнее время в литературе появился ряд работ по исследованию различных параметров критического состояния (1, 2). Однако нам неизвестны работы, в которых исследовались бы единым методом сжимаемость жидкости и ее насыщенных и перегретых паров в критической области. Наше исследование восполняет этот пробел. Мы произвели измерения сжимаемости в критической области по линии насыщения, а также за пределами прекращения кривой $p = f(T)$, когда обе фазы становятся тождественными.

Для исследования сжимаемости применялся ультразвуческий метод, описанный нами подробно в работах (3, 4).

В настоящей работе, однако, мы пользовались новым автоклавом (см. рис. 1), значительно усовершенствованным по отношению к описанному ранее. Автоклав был рассчитан на максимальное критическое давление и температуру исследованного ряда жидкостей. Его максимальное рабочее давление 400 атм., температура 600°. Объем рабочей зоны 800 см³. Автоклав помещался в воздушный термостат. Принципиально новым и важным является наличие в нем трех пар оптических окон, что давало возможность производить одновременно измерение скорости ультразвука в жидкости и в ее насыщенном паре с непрерывным переходом в область перегретого пара. Новая конструкция позволяла нам вести визуальное наблюдение за градиентом температуры и плотности по высоте автоклава.

Важно отметить, что автоклав позволял вести измерение сжимаемости единым методом в докритической, критической и надкритической областях с непрерывным переходом из одной области в другую.

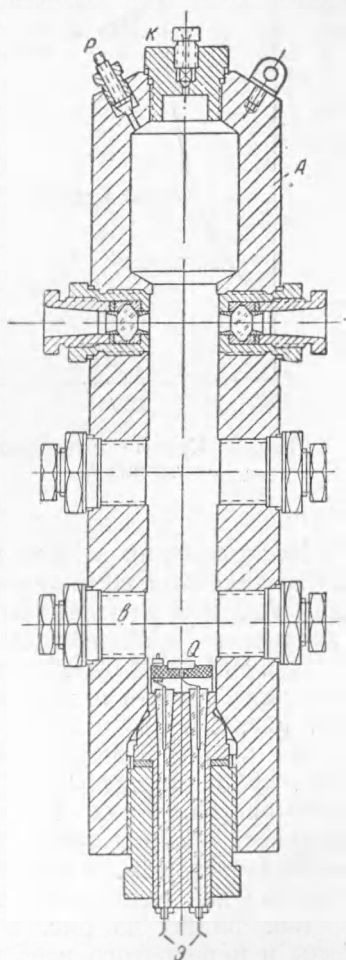


Рис. 1. Разрез автоклава. А — корпус, б — оптические окна, Q — излучатель, э — электровводы высокой частоты к излучателю, к — крышка для заливки жидкости, р — трубка к манометру

Известно, что при определении адиабатической сжимаемости ультразвуковым методом непосредственно экспериментально измеряется скорость ультразвука, а коэффициент адиабатической сжимаемости рассчитывается по гидродинамической формуле $c^2 = \frac{1}{\rho \beta_\phi}$, где c — скорость звука, ρ — плотность, β_ϕ — адиабатический коэффициент сжимаемости.

Скорость ультразвука определялась по спектрам дифракции с точностью в 1%. Значение плотностей жидкой фазы и насыщенного пара брались из таблиц. Плотность перегретых паров определялась нами.

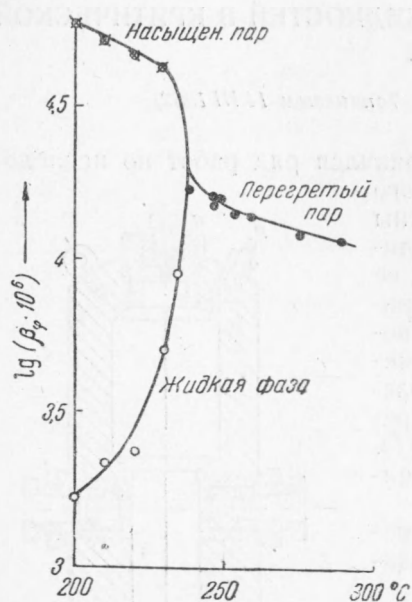


Рис. 2. Кривые сжимаемости *n*-гексана

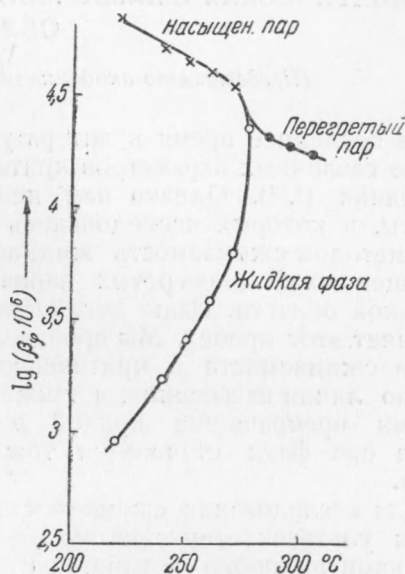


Рис. 3. Кривые сжимаемости пропилацетата

Исследования велись в диапазоне частот 2—6 Мгц. Коэффициент адиабатической сжимаемости в критической области был определен этим методом в изопентане, *n*-гексане, *n*-гептане, октане, метилацетате, этилацетате, пропилацетате, бутилацетате, этиловом спирте.

Для анализа и иллюстрации полученных результатов приводим кривые сжимаемости *n*-гексана и пропилацетата в критической области (см. рис. 2 и 3).

По нашим измерениям, критическая температура *n*-гексана равна 238°, пропилацетата 282,4° С. Кривые рис. 2 и 3 убеждают нас в непрерывном переходе значения адиабатической сжимаемости системы жидкость — пар в критической области. Экспериментально это подтверждается тем, что спектр дифракции света на ультразвуковой решетке не исчезал при переходе через критическую температуру.

Как видно из рис. 2 и 3, адиабатическая сжимаемость жидкой фазы и перегретого пара резко возрастает при приближении к критической температуре, а адиабатическая сжимаемость насыщенного пара, напротив, резко падает. Изменение сжимаемости происходит таким образом, что при критической температуре все эти кривые сливаются. Такие результаты получены для всех восьми исследованных жидкостей.

Все наши экспериментальные кривые для нормальных жидкостей хорошо описываются теорией А. С. Предводителева⁽⁵⁾, успешно при-

менившего для решения описываемой проблемы метод операторных разностей.

Для модуля сжатия K эта теория дает:

$$K = \frac{\gamma' \left(pv + \frac{a}{v} \right)}{v - b} - \frac{2a}{v^2}, \quad (1)$$

где $\gamma' = 1 + R/c_v$, p — давление, v — объем, a и b — постоянные вандер-Ваальса.

Для ассоциированных жидкостей формула (1) имеет более сложный вид (5).

Институт физики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, ЖФХ, 25, в. 3 (1951).
² А. К. Абас-Заде, ДАН, 68, № 4 (1949). ³ В. Ноздрев, ДАН, 53, № 2 (1946).
⁴ В. Ноздрев, Вестн. Моск. ун-та, № 3, 45 (1948). ⁵ В. Ноздрев, Докт. диссерт., НИИФ МГУ, 1950.