

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Ф. НОЗДРЕВ

**СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА В НАСЫЩЕННЫХ ПАРАХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ**

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 25 IV 1952)

Экспериментальные данные по скорости ультразвука в насыщенных парах органических жидкостей совершенно отсутствуют, что объясняется исключительно большими трудностями, с которыми встречается экспериментатор при разработке методики измерения скорости ультразвука в этих условиях. Эти трудности еще больше возрастают при попытках измерить скорость ультразвука по линии насыщения в критической области.

Известно, что все описанные в литературе измерения скорости ультразвука в парах и газах производились методом интерферометра Пирса, который является пока наилучшим при измерении скорости ультразвука в газах с малыми давлениями. Однако попытки его применения для подобных измерений в критической области ^(1,2) привели исследователей к ряду трудностей. Укажем здесь лишь на основную принципиальную трудность, связанную с непостоянством реакционных пиков, вследствие больших флуктуаций плотности в критической области. Это обстоятельство приводит к значительным ошибкам в определении скорости ультразвука методом интерферометра Пирса.

Мы применили оптический метод измерения скорости ультразвука в насыщенных парах. Подробное описание метода и нашей рабочей установки приведено в ⁽³⁻⁵⁾.

Для измерения скорости ультразвука в насыщенных парах в автоклав вливалось количество жидкости, необходимое для получения критических условий. Первые наши измерения мы проводили в автоклаве с одной парой окон. В этом случае соотношение объемов жидкости и насыщенного пара подбиралось таким образом, чтобы луч света проходил через окно автоклава на расстоянии 1—2 см от границы раздела жидкость — пар.

Впоследствии мы применяли в наших исследованиях автоклав с тремя парами окон ⁽⁵⁾. В этом случае с помощью нижней пары окон производилось измерение скорости ультразвука в жидкости, а с помощью двух пар верхних окон — в насыщенных парах этой жидкости. Одновременное измерение скорости ультразвука в жидкости и ее насыщенных парах очень ценно, так как оно позволяет исследовать систему жидкость — насыщенный пар в условиях динамического равновесия.

Как показали наши предварительные опыты ⁽⁶⁾, почти полное отражение звука от границы раздела жидкость — насыщенный пар в интервале от точек замерзания жидкостей до их точек кипения (примерно)

не позволяет использовать оптический метод определения скорости ультразвука в насыщенных парах в этом интервале температур и плотностей. Поэтому нами произведено измерение скорости ультразвука в насыщенных парах оптическим методом только начиная от температур кипения исследованных жидкостей и до их критических температур. Результаты наших опытов представлены на рис. 1.

Измерение скорости ультразвука производилось в насыщенных парах *n*-гексана, *n*-гептана, октана, метилацетата, этилацетата, пропилацетата, бутилацетата, толуола, четыреххлористого углерода и этилового спирта.

Ультразвуковые частоты подбирались таким образом, чтобы по возможности охватить наибольшую область температур, не снижая точности измерения скорости ультразвука.

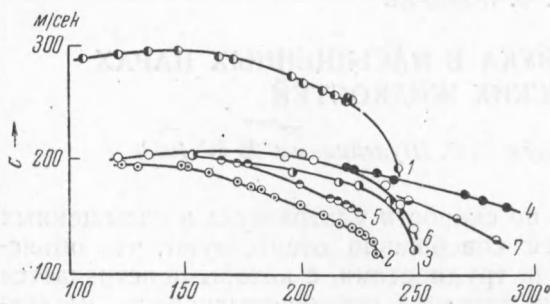


Рис. 1. 1 — C_2H_6O , 2 — C_6H_{14} , 3 — C_7H_{16} , 4 — C_7H_8 ,
5 — $C_3H_6O_2$, 6 — $C_4H_8O_2$, 7 — $C_6H_{12}O_2$

Исследования велись на частотах 940, 2000 и 3000 кгц (*n*-гексан), 2000 кгц (*n*-гептан, этилацетат, бутилацетат, этиловый спирт, пропилацетат), 3000 кгц (метилацетат), 465 кгц (четырехлористый углерод), 980, 1010, 2000 кгц (толуол), 600 кгц (октан).

Применение сравнительно низких частот при измерении скорости

ультразвука в толуоле и четыреххлористом углероде производилось при работе на автоклаве с тремя парами окон, где более длинный путь ультразвукового пучка в жидкой и газообразной фазе приводил к большим поглощениям ультразвуковых волн в этих веществах. Поэтому при рабочих мощностях нашего генератора дифракционного спектра в верхних окнах не возникало при применении более высоких частот, чем указанные в этой работе.

Во всех исследованных насыщенных парах в критической области возникало два и более порядков дифракционного спектра, линии становились размытыми. Чтобы уменьшить размытость дифракционных линий и, таким образом, сохранить нужную точность измерения скорости ультразвука, приходилось в этом случае работать при минимальных мощностях генератора.

Ход изменения скорости ультразвука с ростом температуры наглядно можно видеть из рис. 1, где даны кривые зависимости скорости ультразвука от температуры по линии насыщения исследованных нами насыщенных паров.

Из этих кривых видно, что в исследованном интервале температур с ростом температуры скорость ультразвука в насыщенных парах падает сначала медленно, а потом, при приближении к критической температуре, спадает резко.

Расширив область исследуемых температур (в сторону низких температур) и подобрав насыщенные пары с малым коэффициентом акустического затухания (этиловый спирт, этилацетат), нам удалось установить изменение знака температурного коэффициента скорости ультразвука (рис. 1) для насыщенных паров этих веществ.

Как известно, определение скорости ультразвука в насыщенных парах позволяет с большей точностью рассчитать коэффициент адиабатической сжимаемости этих паров. Ход изменения β_p с ростом температуры по линии насыщения для 6 веществ дан на рис. 2, где нижние

кривые дают изменение β_{ϕ} жидкостей с ростом температуры, а верхние — изменение β_{ϕ} насыщенных паров.

Из рис. 2 видно, что с ростом температуры сжимаемость насыщенных паров уменьшается вплоть до критической температуры. Интересно отметить, что в то время как знак производной скорости ультразвука по температуре меняется при исследовании по линии насыщения, для β_{ϕ} насыщенных паров таких изменений не наблюдается.

Экспериментальные кривые хорошо описываются теорией А. С. Предводителя (7). Для скорости звука, когда скорость течения среды $w = a$, эта теория дает:

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

где c — скорость звука, $\gamma' = 1 + R/c_v$, p — давление, v — удельный объем; a и b — постоянные ван-дер-Ваальса. Формула (1) применима для насыщенных паров нормальных органических жидкостей.

Существенно, что она правильно передает не только качественно, но и количественно прохождение скорости звука через максимум в насыщенных парах при изменении этой величины по линии насыщения. Хорошее соответствие формулы (1) опыту позволяет использовать ее для определения c_p/c_v , а следовательно, и c_v по экспериментальным значениям скорости звука. Расчеты показывают, что для исследованных нами насыщенных паров c_v практически остается постоянной величиной во всем интервале исследованных температур, исключая критическую область. Этот результат находится в удовлетворительном согласии с молекулярно кинетической теорией реальных газов (8).

Мы полагаем на основании наших исследований, что ультразвуковые методы могут быть с успехом использованы в дальнейшем для определения c_p/c_v и c_v перегретых и насыщенных паров.

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

Поступило
24 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Шпаковский, ДАН, 3, 31 (1934). ² С. Herget, J. Chem. Phys., 8, 537 (1940). ³ В. Ноздрев, ДАН, 53, 63 (1946). ⁴ В. Ноздрев, Вестн. Московск. ун-та, № 3, 45 (1948). ⁵ В. Ноздрев, ДАН, 84, № 2 (1952). ⁶ В. Ноздрев, Уч. зап. МОПИ, 15 (1950). ⁷ В. Ноздрев, Докт. диссерт., НИИФ МГУ, 1950. ⁸ М. Вуколович и Н. Новиков, Уравнение состояния реальных газов, 1948.

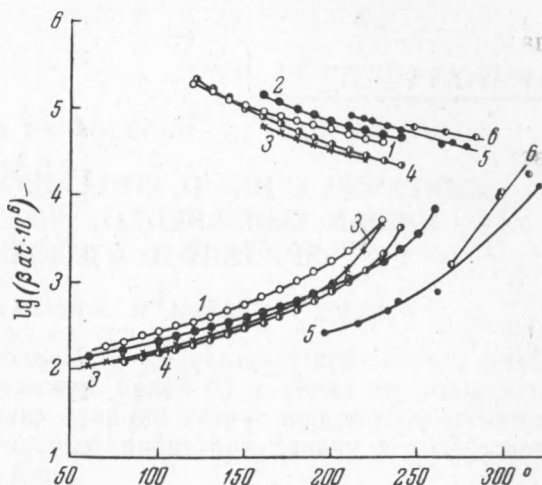


Рис. 2. 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — метилацетат, 4 — этилацетат, 5 — толуол, 6 — бутилацетат