АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXII 1976 Вып. 1

УДК 534.8

К ВОПРОСУ О ПОГЛОЩЕНИИ УЛЬТРАЗВУКА В РАСТВОРЕ НИТРОБЕНЗОЛ-*н*-ГЕКСАН КРИТИЧЕСКОГО СОСТАВА

Л. И. Лиснянский, Ю. С. Манучаров

Измерено поглощение звука в растворе нитробензол — гексан критического состава в интервале температур 20,4—35° С в диапазоне частот 0,05—150 *Мгц*. Частотная зависимость поглощения при постоянной температуре вблизи критической точки расслаивания удовлетворительно описывается теорией Кавасаки, модифицированной применительно к растворам. Обнаруженное количественное расхождение лежит за пределами погрешностей эксперимента и теоретического расчета.

Изучение поглощения звука вблизи критической точки расслаивания бинарного раствора позволяет уточнить роль кинетики процессов образования зародышей новой фазы и создать адекватную теорию этих явлений.

Кавасаки [1], используя теорию взаимодействия мод, получил формулу для коэффициента поглощения звука вблизи критической точки жидкость — пар однокомпонентной жидкости. В дальнейшем с использованием соображений подобия критических явлений было показано [2], что избыточное поглощение звука для однокомпонентной жидкости или бинарного раствора вблизи их соответствующих критических точек может быть представлено в универсальном виде:

$$(\alpha_\lambda)^* = 2\pi f^* I(f^*), \tag{1}$$

$$(\alpha_\lambda)^* = \frac{\alpha f^{-2} - b(T)}{A(T)} uf. \tag{2}$$

Здесь $(\alpha_\lambda)^*$ — приведенный коэффициент избыточного поглощения звука на длину волны, f^* — приведенная частота, $I(f^*)$ — интеграл, численные значения которого табулированы, $A(T)$ — величина, зависящая от термодинамических свойств системы и радиуса корреляции флуктуаций, r_c, T — абсолютная температура, u — скорость звука, α — коэффициент поглощения звука, f — частота, $b(T) = \alpha f^{-2}$ при $f \to \infty$.

В приведенных переменных соотношение (1) имеет одинаковый вид для однокомпонентных жидкостей и бинарных растворов.

Для случая растворов [2] интеграл $I(f^*)$ учитывает в приближении Орнштейна — Цернике спектр времен релаксации фурье-гармоник флуктуаций концентрации при предположении о диффузионном характере их рассасывания. В этом случае $f^* = f \cdot f_D^{-1}$, где $f_D = D\pi^{-1} r_c^{-2}$ — характеристическая частота диффузионной релаксации локальных концентрационных неоднородностей, D — коэффициент диффузии.

Величины f_D и $A(T)$ для раствора нитробензол — гексан критического состава были определены по данным ультразвуковых измерений в работе [2]. Авторы [2] использовали результаты измерений в диапазоне 5—95 *Мгц*, приведенные в работе [3].

Мы провели измерения поглощения звука в растворе нитробензол-*н*-гексан критического состава (0,40 мол. доли нитробензола), имеющего

критическую температуру расслаивания T_c=20,2° С, в области частот 0,05—147 *Мгц*, в интервале температур 20,4—35° С.

Приводимые ниже результаты измерений поглощения звука в высокочастотной области совпадают в пределах погрешностей с результатами, использованными в [2] и приведенными в [4] (диапазон 23—1000 *Мгц* [4]); в то же время они существенно расширяют изученную в указанных работах область в сторону низких частот.

По данным наших измерений в широкой области частот определены значения $A(T)$ и f_D вблизи критической точки расслаивания раствора нитробензол-*н*-гексан. Впервые предпринята также попытка теоретической оценки величины $A(T)$ вблизи критической точки расслаивания раствора нитробензол-*н*-гексан.

Методика измерений описана в работах [5, 6]. Используя наряду с настоящими также данные наших предыдущих измерений [6], мы получили с удовлетворительной погрешностью усредненные значения коэффициента поглощения звука в растворе нитробензол-*н*-гексан критического состава. Отклонение величины αf^{-2} от средних значений не превышает 10% для интервала 0,05—0,10 *Мгц*, 7% для интервала 0,15—0,25 *Мгц*, 5% для 0,30—0,90 *Мгц*. Для остальных частот отклонения величины αf^{-2} от средних значений также не превышали 5%.

На фиг. 1 показана температурная зависимость поглощения в растворе нитробензол-*н*-гексан критического состава в низкочастотном диапазоне. Чтобы не загромождать рисунок, приведены не все значения измеренных величин. Из графиков видно, что величина αf^{-2} с приближением к критической температуре возрастает. Чем ниже частота звука, тем быстрее изменяется величина αf^{-2} с изменением температуры; так, например, на частоте 0,05 *Мгц* при изменении температуры от 27° С до критической она возрастает в 3,3 раза, а на частоте 3 *Мгц* — в 2,1 раза. Из изучения температурной зависимости поглощения звука в растворе критического состава (фиг. 1) следует, что кинетика процессов, ответственных за фазовое разделение, проявляется в поглощении наиболее эффективно на низких частотах.

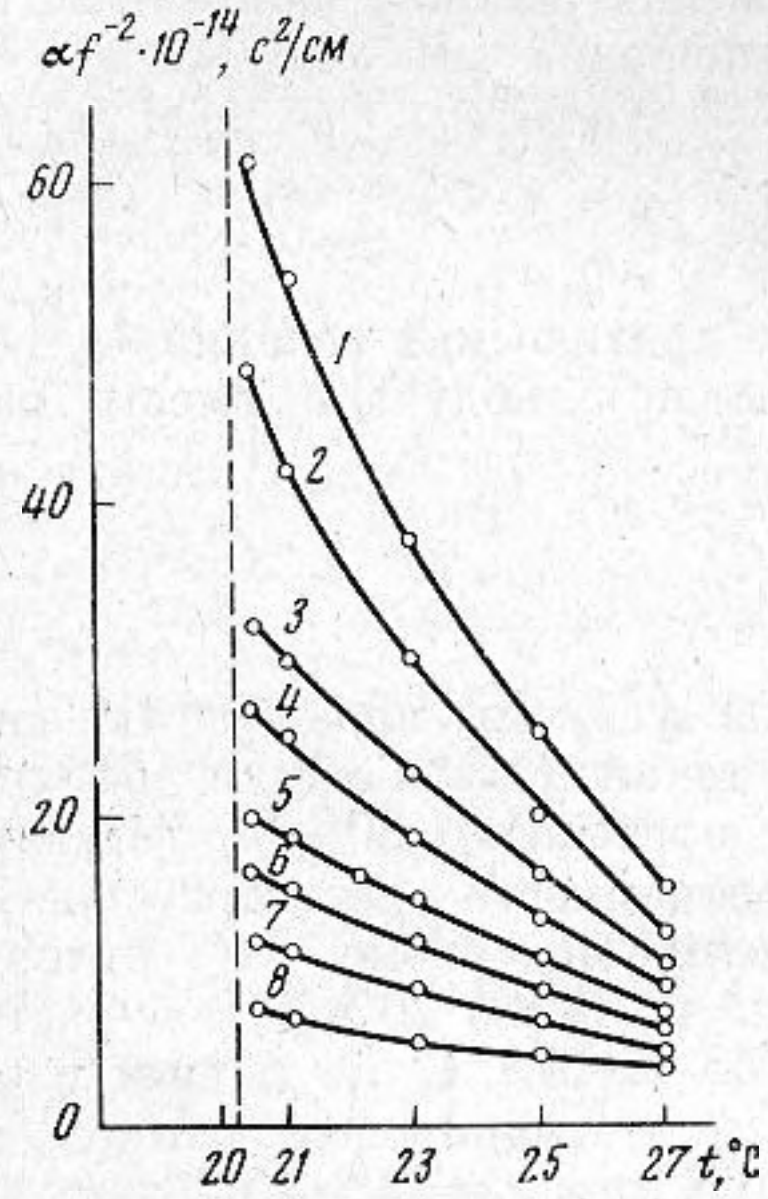
На фиг. 2 приведены кривые коэффициента избыточного поглощения звука α' на длину волны в зависимости от частоты при различных температурах. При вычислении $\alpha'\lambda$ на различных частотах дисперсия скорости звука в расчет не принималась (см., например, [7]). Скорость звука, измеренная нами на частоте 1 *Мгц*, имела следующие значения: при температуре 21° С — 1197 $мс^{-1}$, 23° С — 1189 $мс^{-1}$, 25° С — 1182 $мс^{-1}$, 30° С — 1165 $мс^{-1}$, 35° С — 1151 $мс^{-1}$. В растворе нитробензол-*н*-гексан на частоте 1000 *Мгц* концентрационный максимум величины αf^{-2} практически незаметен [4]. Для раствора критической концентрации величина $b(T)=65\cdot10^{-17}$ $см^{-1}с^2$ слабо зависит от температуры (в работе [4] значение $b(T)$ указано для f=1000 *Мгц*).

Изображенные на фиг. 2 кривые имеют вид, характерный для широкого спектра времен релаксации, причем ширина релаксационного спектра увеличивается с приближением к критической точке; увеличивается также интервал частот, в котором величина $\alpha'\lambda$ не зависит от частоты. С приближением к критической температуре максимум кривых возрастает и сдвигается в сторону более низких частот.

На фиг. 3 сплошной линией показана зависимость величины $(\alpha_\lambda)^*$ от приведенной частоты f^*, предсказываемая теорией [1, 2], крестиками — значения этой же величины, рассчитанные по результатам наших измерений в диапазоне частот 0,05—150 *Мгц* при температуре 20,4° С.

Из наших измерений, проведенных в широком диапазоне ультразвуковых частот, следует, что теоретическая частотная зависимость избыточного поглощения звука, найденная для однокомпонентной жидкости в работе [1], удовлетворительно совпадает при постоянной температуре с частотной зависимостью поглощения звука вблизи критической точки расслаи-

вания бинарного раствора; этим подтверждается динамическое подобие процессов массовой диффузии в смесях и температуропроводности в однокомпонентных жидкостях вблизи соответствующих критических точек. Наилучшее согласие теоретических и экспериментальных частотных зависимостей наблюдается при $A(T)=0{,}027$ и $f_D=1{,}4$ *Мгц*. В работе [2] при сравнении теории и эксперимента в диапазоне частот 5—95 *Мгц* для раствора нитробензол-*н*-гексан критической концентрации при температуре

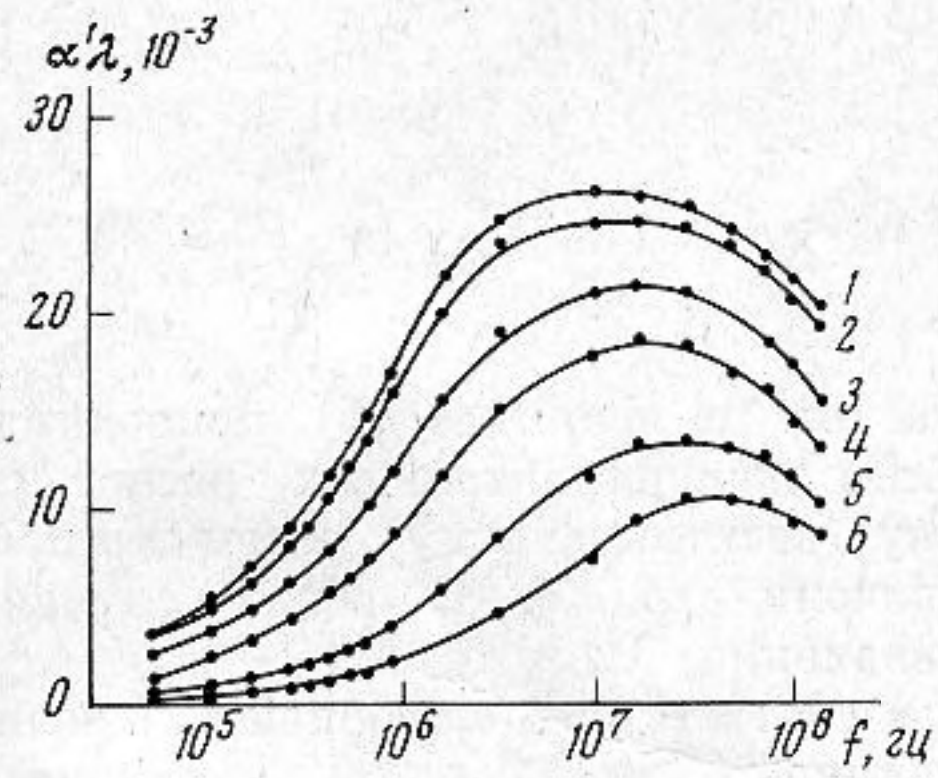


Фиг. 1

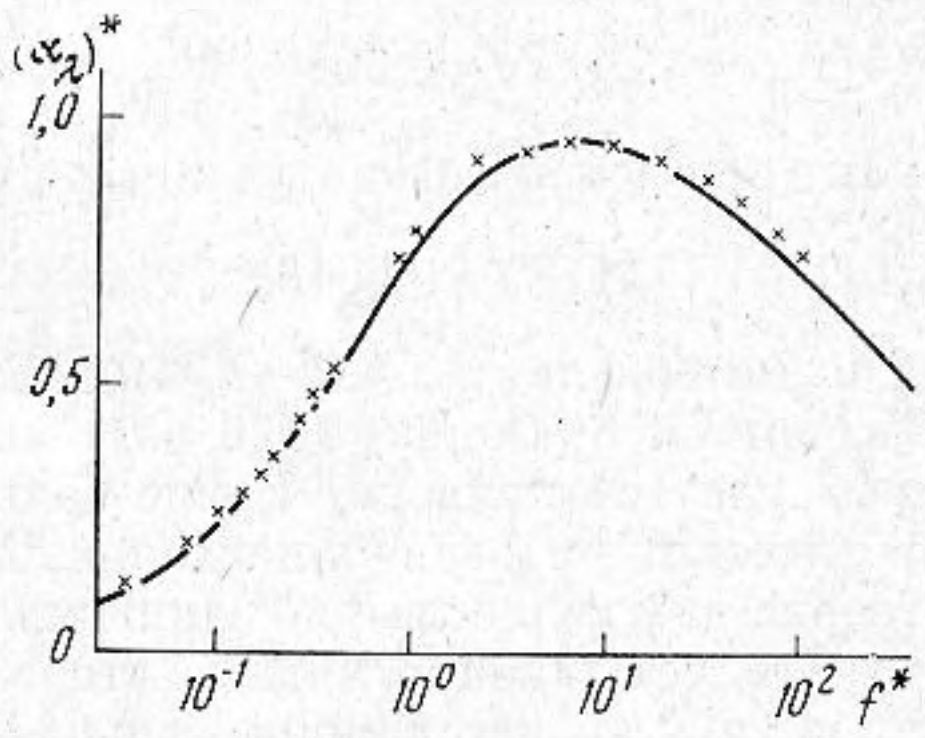
Фиг. 1. Зависимость величины αf^{-2} от температуры для различных частот: *1* – 0,05 *Мгц*; *2* – 0,10; *3* – 0,20; *4* – 0,30; *5* – 0,60; *6* – 0,90; *7* – 1,5; *8* – 3,0 *Мгц*

Фиг. 2. Зависимость коэффициента избыточного поглощения на длину волны от частоты при различных температурах: *1* – 20,4° С; *2* – 21; *3* – 23; *4* – 25; *5* – 30; *6* – 35° С

Фиг. 3. Зависимость величины $(\alpha_\lambda)^*$ от приведенной частоты: сплошная линия – результат расчета, точки – экспериментальные данные



Фиг. 2



Фиг. 3

21° С было найдено, что $A(T)=0{,}0285$ и $f_D=0{,}29$ *Мгц*. Эти значения были получены при использовании экспериментальных точек, лежащих в основном на нисходящей ветви высокочастотного участка кривой и имеющих значительный разброс, поэтому можно предполагать, что значение f_D в работе [2] несколько занижено. Величины же $A(T)$, полученные в работе [2] и в нашей работе, совпадают в пределах погрешностей экспериментальных данных.

Можно считать, что в растворе нитробензол-гексан критического состава для температур, лежащих в интервале $0{,}2 \leqslant T-T_c \leqslant 0{,}8°$ С, экспериментальная величина $A(T)=0{,}028\pm0{,}001$.

Согласно теории [2], для бинарного раствора

$$(3) \qquad A(T)=\frac{k_{\text{Б}}T^3}{2\pi^2\rho^3u^2c_v^2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 r_c^{-1}\left(\frac{\partial r_c^{-1}}{\partial T}\right)^2.$$

Здесь $k_{\text{Б}}$ — постоянная Больцмана, ρ — плотность, p — давление, c_v и c_p — теплоемкость при постоянном объеме и постоянном давлении соответственно.

В равенстве (3) все величины берутся для раствора критического состава. Используя термодинамическое соотношение

$$\frac{T}{\rho^2c_v^2u^2}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2=\left(\frac{1}{c_v}-\frac{1}{c_p}\right)$$

и зависимость, даваемую теорией подобия критических явлений ($r_c=r_0\varepsilon^{-\nu}$, где $\varepsilon=(T-T_c)T_c^{-1}$, ν — критический индекс), получаем вместо равенства (3) выражение

$$(4) \qquad A(T)=\frac{k_{\text{Б}}T^2}{2\pi^2\rho c_p}\left(\frac{c_p}{c_v}-1\right)\frac{\nu^2\varepsilon^{3\nu-2}}{T_c^2r_0^3}.$$

В своих теоретических расчетах величины $A(T)$ мы пренебрегали сингулярностями c_p и c_v вблизи критической точки расслаивания бинарного раствора, так как при $T-T_c\geqslant 0{,}2°$ они не превышают 30% от регулярной части теплоемкости [8]. Значение теплоемкости раствора $c_p=1{,}90\cdot 10^7$ *эрг/г* °К, рассчитанное по аддитивной схеме в интервале $0{,}2°\leqslant T-T_c\leqslant 0{,}8°$ С, содержит погрешность не более 20%. Для раствора нитробензол-*н*-гексан в интервале $0{,}2°\leqslant T-T_c\leqslant 0{,}8°$ С по нашим измерениям $\rho=0{,}854$ *г/см*^{3}, коэффициент температуропроводности $\varkappa=9{,}3\cdot 10^{-4}$ *град*$^{-1}$ [9], $u=1{,}197\cdot 10^5$ *см/сек*. Кроме того, $r_0=2{,}03\cdot 10^{-8}$ *см*, $\nu=0{,}67$ [2] или $r_0=(3{,}64\pm 0{,}22)\cdot 10^{-8}$ *см*, $\nu=0{,}63\pm 0{,}005$ [10]. Используя эти величины и термодинамическое равенство $(c_pc_v^{-1}-1)=\varkappa^2Tc_p^{-1}u^2$, получаем (при использовании данных [2])

$$(5) \qquad A(T)=0{,}0084\varepsilon^{0{,}01}$$

или (при использовании данных [10])

$$(6) \qquad A(T)=0{,}0013\varepsilon^{-0{,}11}$$

для интервала $0{,}2°\leqslant T-T_c\leqslant 0{,}8°$ С. Расчет по формуле (5) приводит к значениям примерно в 3,6 раза меньшим экспериментальных, расчет по формуле (6) приводит к еще большему (десятикратному) различию теоретических и экспериментальных значений $A(T)$. В обоих случаях теория дает существенно заниженные значения.

Следует также отметить, что, хотя в соответствии с теорией [2] величина $(\alpha_\lambda)^*$ является универсальной функцией $f^*=f\cdot f_D^{-1}$, однако имеющиеся экспериментальные данные указывают, что поведение $(\alpha_\lambda)^*$ как функции f^* различно в зависимости от того, меняется ли приведенная частота из-за изменения частоты f ультразвуковой волны при постоянной температуре или из-за температурных изменений характеристической частоты f_D.

Как показали измерения поглощения звука вблизи критической точки расслаивания системы нитроэтан — изооктан, проведенные в работе [8] на частотах 4,2; 10,1 и 15,8 *Мгц* при температурах, соответствующих изменению ε в интервале 10^{-2}—10^{-4}, уменьшение $(\alpha_\lambda)^*$ при больших f^* не наблюдается. По данным работы [8], при больших приведенных частотах $(\alpha_\lambda)^*$ остается постоянным. Однако из работы [2] для систем нитробензол — гексан и анилин — циклогексан, а также из наших измерений следует, что для больших f^* уменьшение $(\alpha_\lambda)^*$ имеет место. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют, по-видимому,

о неполностью универсальной зависимости $(\alpha_\lambda)^*$ от f^*, по крайней мере в области больших приведенных частот.

Авторы благодарят И. Г. Михайлова и В. А. Соловьева за интерес, проявленный к работе, и обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *K. Kawasaki.* Sound Attenuation and Dispersion near Liquid — Gass Critical Point. Phys. Rev. A, 1970, *1*, 6, 1750–1757.
2. *G. D'Arrigo, L. Mistura, P. Tartaglia.* Sound Absorption in Gritical Mixtures. Phys. Rev. A, 1971, *3*, 5, 1718—1721.
3. *G. D'Arrigo, D. Sette.* Ultrasonic Absorption and Velosity near the Critical Region of Nitrobenzene-*n*-Hexane Mixtures. J. Chem. Phys., 1968, *48*, 2, 691—698.
4. *П. К. Хабибуллаев, С. С. Алиев, М. И. Шахпаронов, Л. Е. Квасова.* Об акустических свойствах растворов, имеющих критическую точку расслаивания. Сб. Физика и физико-химия жидкостей. Изд-во МГУ, 1973, 1, 94—120.
5. *Ю. С. Манучаров, И. Г. Михайлов.* Измерение поглощения ультразвуковых волн в жидкостях на частотах 50 *кгц* — 4 *Мгц*. Акуст. ж., 1974, *20*, 2, 288—293.
6. *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.
7. *P. Tartaglia, G. D'Arrigo, L. Mistura, D. Sette.* Dispersion of Ultrasonic Waves in the Binare Mixture Nitrobenzene-*n*-Hexane near a Critical Point. Phys. Rev. A, 1972, *6*, 4, 1627—1633.
8. *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.
9. *А. И. Русанов, С. А. Левичев, О. Н. Михаленко.* Состав и толщина поверхностного слоя в системе нитробензол — гексан. Ж. физ. химии, 1969, *43*, 10, 2636—2638.
10. *C. C. Lai, S. H. Chen.* Light Scattering intensity and correlation length of a binary critical Mixture. Phys. Lett., 1972, *41A*, 3, 259—260.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова
Физический факультет
Научно-исследовательский физический институт

Поступила
8 августа 1974 г.