

Предварительные данные измерений со скоростной регистрацией показывают, что длительность импульсов от начала к концу серии изменяется, по-видимому не более, чем в полтора раза.

Одновременное измерение спектральной ширины излучения генератора на приборе ДФС-8 дало значение $\Delta\nu = 3,7 \text{ см}^{-1}$, что хорошо согласуется с измеренной длительностью импульса $\Delta t = 3/\pi \Delta\nu \approx 0,9 \cdot 10^{-11} \text{ сек}$. Поскольку расстояние между продольными модами $\omega\Omega = 1/L = 0,0055 \text{ см}^{-1}$, то на основании этих измерений можно сделать вывод, что в использованном генераторе осуществляется синхронизация $N \approx 670$ продольных мод. Калориметрические изменения энергии излучения дали величину $E = 0,25 \text{ Дж}$. Так как общее число импульсов в серии ≈ 10 , оценка пиковой мощности дает значение $P = 2,5 \cdot 10^9 \text{ Вт}$.

Было проведено также измерение расходимости излучения кольцевого ОКГ на рубине, работающего в режиме синхронизации мод. Для этого излучение ОКГ фокусировалось с помощью линзы с $F = 100 \text{ см}$ и в фокусе помещались диафрагмы. Проходящая за диафрагму энергия измерялась с помощью калориметра. Измерения показали, что в угол, величиной 3° излучается 76% всей энергии излучения.

Авторы благодарны Л.А.Кулевскому за полезные дискуссии, а также за помощь, оказанную им, во время проведения экспериментов.

Физический институт
им.П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
4 декабря 1967 г.

Литература

- [1] H.W.Mocker, R.J.Collins. Appl. Phys. Lett., 7, 270, 1965.
- [2] A.J.De Maria, D.A.Stetser, H.Heynan. Appl. Phys. Lett., 8, 174, 1966.
- [3] В.И.Малышев, А.С.Маркин, А.А.Сычев. Письма ЖЭТФ, 6, 503, 1967.
- [4] M.Maier, W.Kaiser. J.A.Giordmain. Phys. Rev. Lett., 17, 1275, 1966.
- [5] J.A.Armstrong. Appl. Phys. Lett., 10, 16, 1967.
- [6] W.H.Glenn, M.J.Brienza. Appl. Phys. Lett., 10, 221, 1967.
- [7] Л.А.Кулевский, А.М.Прохоров. International Quantum Electronics Conference, 1966. IEEE J. of Quantum Electronics, QE-2, 584, 1966.

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ПАРЦИАЛЬНЫЙ МОЛЬНЫЙ ОБЪЕМ РАСТВОРИТЕЛЯ В РАЗБАВЛЕННЫХ КРИТИЧЕСКИХ ФАЗАХ ДВОЙНОГО РАСТВОРА

И.Р.Кричевский, Е.С.Соколова, Л.А.Макаревич

Известно, что в разбавленных растворах парциальный мольный объем растворителя v_1^* обычно близок к мольному объему чистого растворителя и сравнивается с ним в пределе, при $N_2 = 0$, причем этот предел,

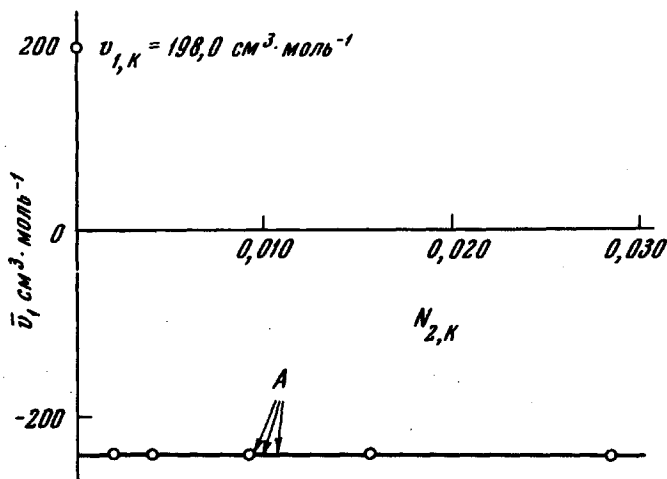
естественно, не зависит от пути, по которому обращается в нуль мольная доля растворенного вещества N_2 :

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} v_1 = v_1^{\circ} \quad (1)$$

Мы покажем, что, по крайней мере в одном случае, это общее утверждение неверно. Действительно, запишем общее выражение для парциального мольного объема:

$$\bar{v}_1 = v + N_2 \frac{(\partial p / \partial N_2)_{v, T}}{(\partial p / \partial v)_{T, N_2}} \quad (2)$$

При всех конечных $(\partial p / \partial v)_{T, N_2}$ и $(\partial p / \partial N_2)_{v, T}$ это выражение в пределе при $N_2 \rightarrow 0$ дает (1), но в случае наличия особенностей одной



Парциальный мольный объем SF_6 в разбавленной критической фазе двойного раствора (двуокись углерода-шестифтористая сера). *A* – точки впрыскивания растворителя (SF_6) в критическую фазу.

из этих производных требуется дальнейшее исследование [2]. В критической точке чистого вещества нам известно, что $(\partial p / \partial v)_T = 0$. Это означает, что предел v_1 при $N_2 \rightarrow 0$ может по разному отличаться от $v_{1,K}^{\circ}$ в зависимости от пути приближения к критической точке чистого растворителя. Двое из авторов (Л.А.М. и Е.С.С.) получили данные $p - v - T - N$ для двойных разбавленных растворов шестифтористая сера (растворитель) – двуокись углерода (растворенное вещество). По этим данным были вычислены парциальные мольные объемы растворителя для начального участка критической кривой равновесия жидкосты-пар, т.е. для разбавленных критических фаз [3]. Для них парциальный мольный объем растворителя не только не близок мольному объему чистого растворителя, но, изменяясь вдоль критической кривой, не сравнивается с мольным объемом даже в пределе, в критической точке чистого растворителя.

В разбавленной критической фазе парциальный мольный объем шестифтористой серы настолько не близок мольному объему чистой шестифтористой серы, что даже имеет отрицательное значение [3]. По уравнению (1) парциальный мольный объем растворителя в разбавленных растворах всегда должен иметь, конечно, положительное значение. На рисунке изображена зависимость парциального мольного объема, полученная расчетом из данных [3] от концентрации вдоль критической кривой разбавленного раствора. Ясно видно, что v_1 имеет почти постоянное сильно отличающееся от v_1^0 , K отрицательное значение: $v_1 = -240 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Такое поведение этой величины согласуется с представлением о приблизительно линейной зависимости между сжимаемостью раствора и концентрацией N_2 вдоль критической кривой, высказанным в [4,5]:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T, N_2, K} = A N_{2, K} \quad (3)$$

Так как соотношение (3) и связанные с ним утверждения о характере особенностей величин $(\partial p / \partial v)_{T, N_2}$ и $(\partial p / \partial N_2)_{v, T}$ представляются нам весьма ответственными, было бы желательно проверить вышеприведенные результаты расчетов (рисунок) независимым экспериментом.

Идея эксперимента понятна из уравнения (см. [6])

$$(\partial p / \partial n_1)_{T, v, n_2} = -v_1 (\partial p / \partial V)_{T, n_1, n_2} \quad (4)$$

Производная $(\partial p / \partial V)_{T, n_1, n_2}$ всегда отрицательна, поэтому знаки $(\partial p / \partial n_1)_{T, v, n_2}$ и v_1 всегда совпадают.

Авторы измерили изменение давления при добавлении к разбавленной критической фазе (при постоянных температуре и общем объеме) небольшого количества растворителя-шестифтористой серы. При этом использовалась установка, описанная ранее [7].

На рисунке стрелками указаны положения точек впрыскивания.

Т а б л и ц а

Система шестифтористая сера-двуокись углерода

Критическая фаза				Добавка SF_6 , г	Изменение давления $\times 10^2$ кг/см^2
$N_2 \times 10^3$	$p_K, \text{кг/см}^2$	$T^\circ \text{C}$	Вес фазы, г		
10,70	38,708	45,180	12,2749	0,8713	-2,7
10,00	38,699*	45,223*	12,2733	0,2875	-1,2
9,76	38,680	45,218	12,2300	0,9895	-2,4

* $p = p_K + 0,015 \text{ кг/см}^2$, $T = T_K + 0,013^\circ \text{C}$.

Общий объем системы $16,670 \text{ см}^3$.

Было обнаружено понижение давления (за пределами ошибок измерения [3]) – несомненное доказательство отрицательного значения парциального мольного объема шестифтористой серы в разбавленных критических фазах. Получение такого качественного подтверждения (рисунк) и было главной целью опытов. По изменения давления, экспериментально измеренные, к тому же количественно вполне удовлетворительно совпадают с вычисленными по уравнению (4) значениями. Правую часть уравнения (4) и вычисляли по данным, приведенным в [3].

Таким образом, как мы видим, необходимо с большой осторожностью экстраполировать обычные термодинамические соотношения для растворов в область критической точки. Можно, по-видимому, также считать, твердо установленным фактом конечность $(\partial p / \partial N_2)_{T, V}$ и пропорциональность $(\partial p / \partial v)_{T, N_2}$ вдоль критической кривой раствора концентрации примеси [соотн. (3)], по крайней мере, до концентраций $\sim 0,1\%$.

Государственный институт
азотной промышленности

Поступило в редакцию
4 августа 1967 г.

Литература

- [1] И.Р.Кричевский. Понятия и основы термодинамики. Госхимиздат, М., 1962.
- [2] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика. Изд-во "Наука", М., 1964.
- [3] И.Р.Кричевский, Л.А.Макаревич. ДАН СССР, 175, 117, 1967.
- [4] Л.А.Ротт. ЖФХ, 35, 2095, 1961.
- [5] М.А.Леонтович. ЖЭТФ, 49, 1624, 1965.
- [6] И.Р.Кричевский. Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Изд. 2-ое, ГХИ, М.-Л., 1952.
- [7] Г.А.Сорина, Г.Д.Ефремова. ЖФХ, 40, 264, 1966.

* По определению $(\partial V / \partial n_1)_{p, T, n_2} = v_1$ (рассматривается двойной раствор) V – общий объем раствора, p – давление, T – температура, n – число молей, 1 – растворитель, 2 – растворенное вещество. О парциальных мольных величинах см. [1].