

## СКОРОСТЬ ГИПЕРЗВУКА И ДИСПЕРСИЯ СКОРОСТИ ЗВУКА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАССЛАИВАНИЯ БИНАРНОГО РАСТВОРА ТРИЭТИЛАМИН – ВОДА

И.М. Арефьев

Измерения Чиноведца и Шнайдера [1] показали, что при приближении к критической точке расслаивания раствора 44,6 вес.% триэтиламина в воде ( $t_c = 17,9^\circ\text{C}$ ) скорость ультразвука  $v_u$  на частоте  $f = 6 \cdot 10^5 \text{ Гц}$  уменьшается, а поглощение увеличивается, так что величина  $a/f^2$  составляет  $\sim 10^{-12} \text{ см}^{-1}\text{сек}^2$  ( $a$  – амплитудный коэффициент затухания ультразвука). По данным Семенченко и Зориной [2] коэффициент сдвиговой вязкости  $\eta$  в критической точке расслаивания растворов триэтиламин – вода увеличивается на 15–20% и составляет  $\sim 4 \text{ сиа}$ . Следовательно, обусловленное сдвиговой вязкостью в поглощении ультразвука  $a_\eta/f^2 \simeq 0,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-1}\text{сек}^2$ , и поэтому наблюдаемое поглощение ультразвука целиком обусловлено объемной вязкостью. Сопоставление данных [1] и данных Сетте [3], измерившего поглощение ультразвука в указанном растворе при  $t = 15^\circ\text{C}$  в диапазоне частот  $7,6 \cdot 10^6 \div 52,8 \cdot 10^6 \text{ Гц}$ , показало, что при  $t = 15^\circ\text{C}$  критическая частота релаксации объемной вязкости равна  $f_c \simeq 3 \cdot 10^6 \text{ Гц}$ . Поэтому представляло интерес получить спектры тонкой структуры линии Релея в области перехода и по ним определить скорость гиперзвука и вместе с тем определить дисперсию скорости звука в зависимости от близости к критической точке, что и было выполнено в этой работе.

Скорость гиперзвука на частоте  $f \sim 0,5 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$  измерялась по смещению компонент Мандельштама – Бриллюэна в спектре теплового рассеяния света. Рассеяние возбуждалось с помощью цеон-гелиевого лазера ОКГ-12, работающего на длине волны  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  с выходной мощностью 14 Мвт. Тонкая структура релеевской линии рассеяния света под углом  $\theta = 90^\circ (\pm 0,5^\circ)$  получалась с помощью интерферометра Фабри-Перо с областью дисперсии  $0,5 \text{ см}^{-1}$  и коэффициентом отражения многослойных диэлектрических зеркал 95%. Интерференционная картина фотографировалась (рис. I).

Температура раствора поддерживалась постоянной с точностью не хуже  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$  с помощью ультратермостата. Для достижения теплового равновесия каждая температурная точка выдерживалась не менее 4,5 – 5 час (объем раствора около  $150 \text{ см}^3$ ).

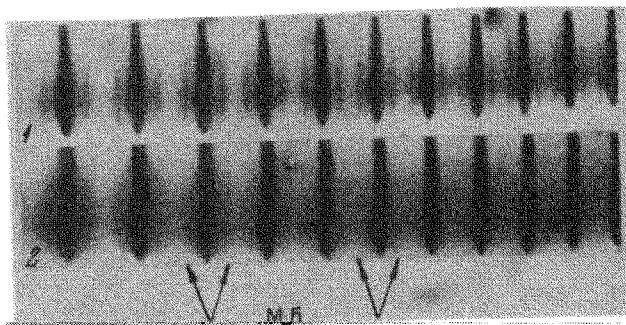


Рис.1. Тепловое рассеяние Манделштама – Бриллюэна (МБ) в растворе 44,6% триэтиламина(по весу) в воде при температуре  $9^{\circ}\text{C}$  (1) и  $17,8^{\circ}\text{C}$  (2)

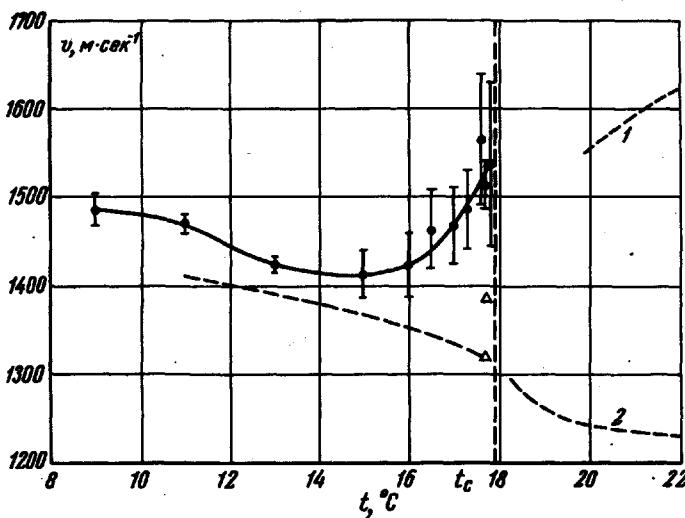


Рис.2. Скорость гиперзвука вблизи критической точки расслаивания раствора 44,6 вес.% триэтиламина в воде (сплошная кривая). Штриховая кривая – скорость ультразвука в тех же условиях, взятая из [1]; (1 – фаза воды, 2 – фаза триэтиламина)

Измеренное значение показателя преломления раствора  $n$  на длине волны  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$  плавно уменьшалось от  $n = 1,381$  при  $t = 9^{\circ}\text{C}$  до  $n = 1,377$  при  $t = 17,8^{\circ}\text{C}$ .

Результаты измерений представлены в таблице и на рис.2 и 3. Полученные данные показывают, что скорость гиперзвука при приближении

к критической точке расслаивания возрастает. Такое весьма необычное для критических точек поведение скорости гиперзвукка можно попытаться понять, исходя из релаксационной теории распространения звука в жидкостях Мандельштама – Леоновича (см. [4])\*.

Скорость гиперзвукка  $v_h$  и дисперсия скорости звука  $\Delta v/v$  вблизи критической точки расслаивания  $t_c = 17,9^\circ\text{C}$  раствора 44,6% триэтиламина (по весу) в воде

$t, ^\circ\text{C}$	$v_u^*, \text{м}\cdot\text{сек}^{-1}$	$v_h, \text{м}\cdot\text{сек}^{-1}$	$\Delta v/v, \%$
9	–	$1485 \pm 18$	–
11	1410	$1469 \pm 10$	$4,1 \pm 0,7$
13	1391	$1423 \pm 7$	$2,3 \pm 0,5$
15	1366	$1413 \pm 27$	$3,4 \pm 2,0$
16	1352	$1423 \pm 35$	$5,1 \pm 2,5$
16,5	1343	$1463 \pm 43$	$8,6 \pm 3,1$
17	1334	$1468 \pm 44$	$9,6 \pm 3,1$
17,3	1327	$1486 \pm 44$	$11,3 \pm 3,1$
17,6	1321	$1566 \pm 72^{**}$	$17,0 \pm 5,0$
17,7	1319	$1513 \pm 27$	$13,7 \pm 1,9$
	1386***		$8,8 \pm 1,9$
17,8	1317	$1538 \pm 92$	$15,5 \pm 6,4$

$$v = (1/2)(v_h + v_u); \quad \Delta v = v_h - v_u$$

\* Скорость ультразвука рассчитана по графику, приведенному в [1].

\*\* В двух из многих серий измерений при этой температуре получилось значение  $v_h = 1340 \pm 40$ .

\*\*\* Для данной температурной точки в работе [1] приводятся два значения скорости ультразвука (см. рис.2).

Удивительно, но эта простая теория, оперирующая одним временем релаксации  $\tau$ , дает и в данном случае результаты, близкие к наблюдаемым на опыте. Так, для дисперсии скорости звука  $\Delta v/v$  при условии  $a >> \alpha_\eta$  имеем

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{a}{f^2} \frac{v}{4\pi^2 \tau}. \quad (1)$$

\* Численная оценка показала, что возможное изменение скорости звука из-за гравитационного эффекта даже в непосредственной близости к критической точке оказывается меньше ошибок измерения, приведенных в таблице.

По данным [1,3] для  $t = 15^\circ\text{C}$   $a/f^2 = 1360 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-1}\text{сек}^2$  при  $f = 0,6 \cdot 10^6 \text{ г/с}$  и  $r \approx 6 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$ . Отсюда  $\Delta v/v \approx 7,8\%$ , что близко к наблюдаемому для этой температуры в нашем опыте значению  $3,4 \pm 2,0\%$ .

По данным [1]  $a/f^2$  при температуре раствора  $t = 17,7^\circ\text{C}$  возрастает примерно в 3 раза по сравнению с поглощением при  $t = 15^\circ\text{C}$ . Приблизительно во столько же раз по нашим данным (см. таблицу) возрастает дисперсия скорости звука в согласии с (1).

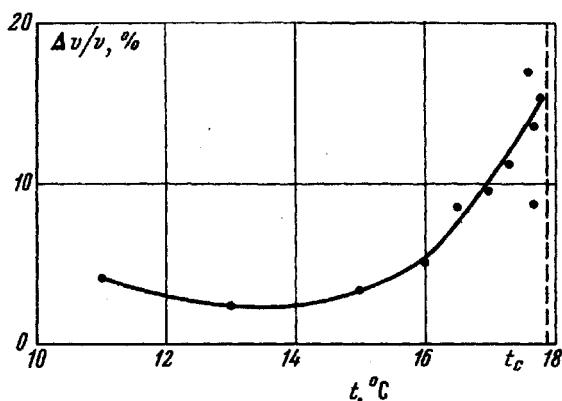


Рис.3. Дисперсия скорости звука вблизи критической точки расслаивания раствора 44,6 вес.% триэтиламина в воде

Из результатов, полученных в этой работе следует, что увеличение скорости гиперзвук и рост дисперсии скорости звука при подходе к критической точке расслаивания, по-видимому, можно отнести за счет роста объемной вязкости и практически неизменяющегося времени релаксации объемной вязкости.

В заключение выражаю благодарность И.Л.Фабелинскому за внимание к работе, ценные указания и обсуждения, В.С.Старунову за обсуждения и помошь в работе, Б.С.Губерману и В.П.Зайцеву за помошь в работе.

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

Поступило в редакцию  
2 февраля 1968 г.

### Литература

- [1] A.G.Chynoweth, W.G.Schneider, J. Chem. Phys., 19, 1566. 1951.
- [2] В.К.Семенченко, Е.Л.Зорина, ЖФХ, 26, 520, 1952.
- [3] D.Sette, Nuovo Cim., 1, 800, 1955.
- [4] И.Л.Фабелинский, Молекулярное рассеяние света, Изд. Наука, М., 1965.