

## ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ВЕРХНЕЙ ФАЗЕ РАССЛАИВАЮЩЕГОСЯ РАСТВОРА $\gamma$ -КОЛЛИДИН – ВОДА

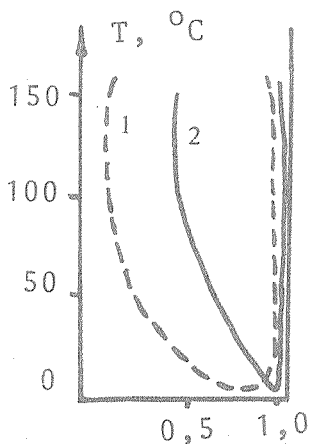
С.А. Гнедой, М.А. Давыдов, С.В. Кривохижа, В.Ю. Федорович, К.Ф. Шипилов

УДК 524.03

*Измерена и обсуждена аномальная температурная зависимость скорости ультразвука в верхней фазе раствора  $\gamma$ -коллоидин – вода и в чистых компонентах.*

Система  $\gamma$ -коллоидин – вода относится к растворам с нижней критической точкой расслаивания (рис. 1). В работах [1, 2] обсуждались некоторые аномальные свойства верхней, обогащенной  $\gamma$ -коллоидином, фазы этого раствора. Выяснение природы аномалий требует дальнейших исследований различных свойств раствора, в том числе и акустических.

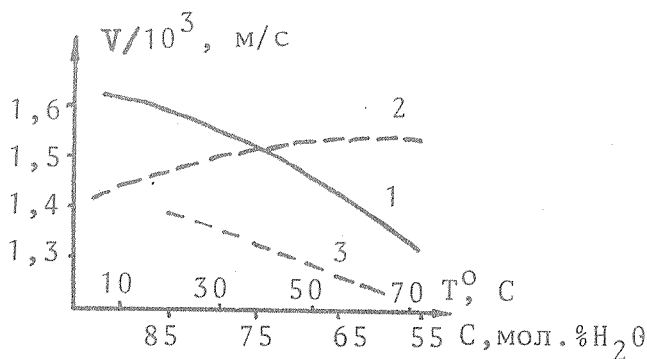
В настоящей работе изучалась температурная зависимость скорости распространения ультразвука в верхней фазе раствора. Измерения проводились с помощью ультразвукового интерферометра, описанного в работе [3], в температурном интервале  $7 \div 70$  °С, на частоте 2,8 МГц. Неоднократные изменения состава смеси не повлияли на точность измерений и хорошую воспроиз-



Р и с. 1. Диаграмма смешения раствора  $\gamma$ -коллоидин – вода в зависимости от весовой (1) и молярной (2) концентрации воды.

водимость результатов при повторном прохождении вдоль кривой расслаивания. Скорость распространения ультразвука измерялась с ошибкой, не превышавшей 0,2%. Это говорит о возможности использования предложенной методики измерений в одной из фаз расслоенного раствора. На подобной установке такие измерения проводились впервые.

Важная особенность исследуемого раствора заключается в том, что изменение его температуры приводит к однозначному изменению концентрации его фаз. Это является одновременно и преимуществом и недостатком системы, так как, с одной стороны, легче изменять и определять концентрацию каждой из фаз раствора, а с другой стороны, сложнее разделить температурную и концентрационную зависимости свойств исследуемой фазы раствора.



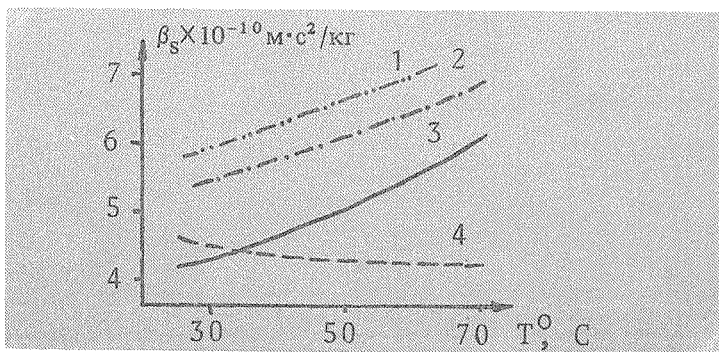
Р и с. 2. Температурная зависимость скорости ультразвука в верхней фазе раствора (1) и чистых компонентах: воде (2) и  $\gamma$ -коллидине (3).

На рис. 2 представлена полученная зависимость скорости распространения ультразвука в верхней фазе раствора от его температуры (концентрации). Здесь же приведены температурные зависимости скоростей распространения ультразвука в чистом  $\gamma$ -коллидине и воде, измеренные на той же установке. Скорость распространения ультразвука в воде с точностью до 0,1% совпала с табличными данными /4/.

Как видно из рисунка, в некотором температурном интервале скорость распространения ультразвука в исследуемой фазе раствора превышает скорости в каждой из чистых компонент. Существует несколько водных раст-

воров, скорость распространения звука в которых больше скорости распространения звука в каждой из компонент /5/. Почти во всех случаях такое свойство проявляется при малых концентрациях растворенного вещества, молекулы которого имеют к тому же одну или несколько полярных групп ОН (спирты, карбоновые кислоты). В исследуемой фазе раствора количество молекул воды сравнимо с количеством молекул  $\gamma$ -коллидина, причем последний не имеет гидроксильных групп. Известно лишь три подобных раствора, имеющих аналогичную зависимость скорости звука от температуры. Это системы  $\beta$ -пиколин — вода /5/, ацетон — вода /6/ и диэтиламин — вода /4/. Первые две принадлежат к растворам с так называемой "особой точкой".

Система диэтиламин — вода является расслаивающимся водным раствором с нижней критической точкой, но исследовалась при температурах ниже температуры расслоения. Единственное, что объединяет эти системы с исследованной нами, это то, что все они являются водными растворами. Причину рассматриваемых аномалий, по-видимому, следует искать в общих особенностях водных растворов, например, в наличии водородных связей между молекулами раствора.



Р и с. 3. Температурная зависимость адиабатической сжимаемости  $\beta_s$ , измеренная в верхней фазе раствора (3) и чистых компонентах:  $\gamma$ -коллидине (1) и воде (4), а также рассчитанная по аддитивному соотношению (2).

Высокое значение скорости звука  $V$  в исследуемой фазе свидетельствует о ее низкой адиабатической сжимаемости  $\beta_s$ . Как видно из рис. 3, значение  $\beta_s$ , полученное с использованием измеренных значений  $V$  и  $\rho$  /2/ по формуле  $\beta_s = 1/\rho V^2$  ( $\rho$  — плотность), значительно меньше  $\beta_s$  аддитивного, рассчитанного из соотношения

$$\beta_s^{\text{add}} = v_{\text{H}_2\text{O}} \beta_s^{\text{H}_2\text{O}} + v_\gamma \beta_s^\gamma,$$

где  $v_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $v_\gamma$  — объемные доли воды и  $\gamma$ -коллидина в исследуемой фазе,  $\beta_s^{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\beta_s^\gamma$  — адиабатические сжимаемости воды и  $\gamma$ -коллидина.

При уменьшении температуры раствора  $\beta_s$  верхней фазы уменьшается и при  $T \lesssim 33^\circ\text{C}$  становится меньше  $\beta_s$  воды. Плотность исследуемой фазы подчиняется аддитивному закону сложения обратных плотностей [2] и во всем рассматриваемом температурном диапазоне имеет меньшее значение, чем плотность воды.

Таким образом, при  $T \lesssim 33^\circ\text{C}$  верхняя фаза раствора имеет меньшую плотность и меньшую адиабатическую сжимаемость, чем вода. Это позволяет предположить, что при движении вдоль кривой сосуществования к нижней критической точке смешивания количество водородных связей в исследуемой фазе возрастает и уже за  $25 \div 30$  градусов до температуры фазового перехода превышает прочность водородных связей в воде.

Об увеличении прочности связи молекул в верхней фазе раствора при указанных температурах говорит также большее значение химического сдвига протонного магнитного резонанса в рассматриваемой фазе [2], чем в чистой воде.

Таким образом, изучение свойств расслаивающихся водных растворов вдоль кривой сосуществования фаз дает возможность исследовать не только особенности фазового равновесия в системах жидкость — жидкость, но и некоторые общие структурные свойства воды и гидрофобных растворов.

Поступила в редакцию 4 января 1985 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бункин Ф.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 37, 147 (1983).
2. Бункин Ф.В. и др. ЖЭТФ, 86, 963 (1984).
3. Кривохижа С.В., Фабелинский И.Л. ЖЭТФ, 50, 3 (1966).
4. Landolt-Börnstein, ed. K.H. Hellwege, Gruppe II, band 5, Springer — Verlag, Berlin, 1967.
5. Кривохижа С.В. и др. Письма в ЖЭТФ, 31, 746 (1980).
6. Кривохижа С.В., Чайков Л.Л., Чеваненко Л.И. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 12, 57 (1981).
7. Справочник по растворимости, под. ред. В.В. Кафарова, Л., Наука, 1961, т. I, кн. 1, с. 503.