

УДК 534.22

АКУСТИЧЕСКАЯ ДИСПЕРСИЯ В ЖИДКОМ ТРИЭТИЛАМИНЕ

С. С. Алиев, К. Шариев, П. К. Хабибуллаев

Излагаются результаты измерения коэффициента затухания и скорости распространения звука в жидком триэтиламине. Коэффициент затухания звука измерялся импульсным методом в диапазоне частот $\sim 10^7$ — 10^9 гц в интервале температур $10 \div 50^\circ$. Скорость звука измерялась фазовым методом. Акустическая дисперсия в жидком триэтиламине вызвана поворотной-изомерной релаксацией и в указанном диапазоне частот характеризуется одним временем релаксации.

Нами были экспериментально исследованы поглощение и скорость звука в жидком триэтиламине; результаты были сопоставлены с выводами релаксационной теории, учитывающей лишь одно время акустической релаксации. Триэтиламин марки х.ч. подвергался тщательной химической очистке и многократной перегонке. Степень чистоты контролировалась по тем-

Таблица 1

f, Мгц	$\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{17}, \text{сек}^2/\text{см}, t^\circ$				f, Мгц	$\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{17}, \text{сек}^2/\text{см}, t^\circ$			
	10	20	30	50		10	20	30	50
8	796	586	346	203	300	67,0	67	73	—
24	687	534	336	203	400	49,9	55,5	47	64
39,3	567	474	317	203	500	45	44	40	52
55,2	416	392	281	201	600	42,3	42	37	48
86	256	262	236	185	700	40,6	39,45	36	45
118	172	190	181	173	800	39,54	38	35	37
133	146	160	163	166	900	38,8	37	34	34
148,8	127	135	148	157,5	1000	38,27	36	34	30

Таблица 2

t, °C	A · 10 ¹⁷ , см ⁻¹ ·сек ²	B · 10 ¹⁷ , см ⁻¹ ·сек ²	τ · 10 ⁹ , сек	c ₀ , м/сек	c _∞ , м/сек
10	760	36	2,94	1130,3	1210,4
20	552	34	2,12	1140,2	1167,3
30	316	30	1,43	1096,5	1120,1
50	183	20	0,695	1000,1	1020,2

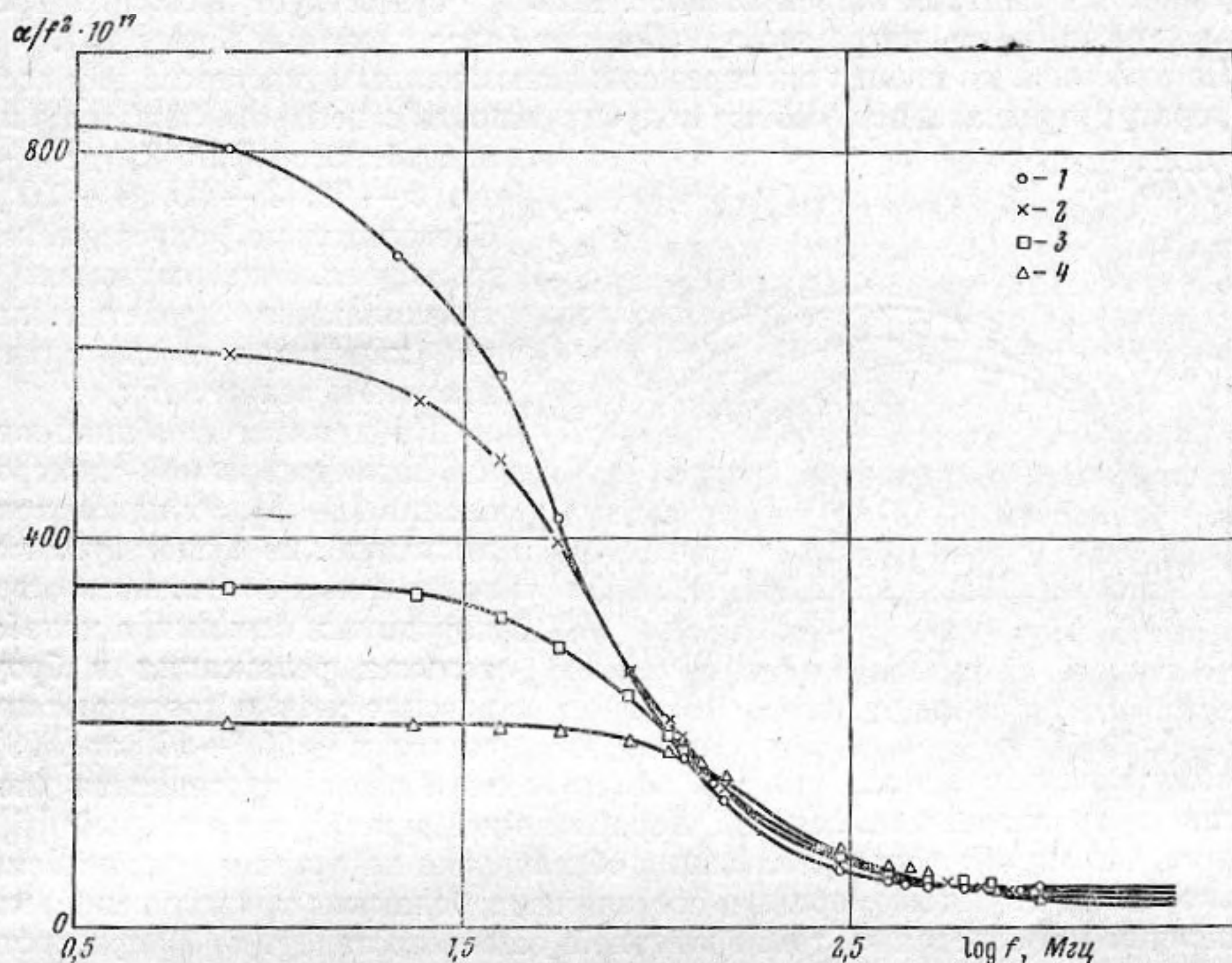
пературе кипения ($t_{\text{кип}} = 89,55^\circ$), показателю преломления ($n_D^{20} = 1,4002$) и плотности ($\rho_4^{20} = 0,7279 \text{ г/см}^3$).

Коэффициент поглощения звука измерялся импульсным методом переменного расстояния в интервале частот от 10 до 1000 Мгц с точностью 3—5%. Скорость распространения звука измерялась фазовым методом с точностью $\sim 0,5\%$. Точность термостатирования составляла $\pm 0,1^\circ$. Экспериментальная установка и способ измерения описаны в работе [1—3].

Результаты нашего эксперимента приведены в табл. 1. Они могут быть описаны формулой

$$\frac{\alpha}{f^2} = B + \frac{A}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (1)$$

где α — амплитудный коэффициент поглощения звука, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота, $\tau = 1/2\pi f_c$ — время акустической релаксации, f_c — критическая частота, соответствующая максимуму поглощения звука на длину волны,



Фиг. 1

A и B — релаксационные параметры, характеризующие низко- и высокочастотные значения поглощения звука соответственно. Экспериментальные значения A , B и τ приведены в табл. 2.

На фиг. 1 представлена зависимость величины α/f^2 от $\lg f$ в интервале температур от $+10$ до $+50^\circ$: 1 — 10 , 2 — 20 , 3 — 30 , 4 — 50° .

Наибольшее отклонение опытных значений α/f^2 от рассчитанных по формуле (1) не превышает $\sim 2-3\%$. Однако из того факта, что экспериментальные данные описываются уравнением (1), не следует однозначно существование в жидком триэтиламине лишь одного времени акустической релаксации. Поэтому целесообразно воспользоваться другими способами описания экспериментальных результатов в области акустической дисперсии.

Согласно работам [3, 4], имеем

$$\frac{c_f^2 - c_0^2}{c_\infty^2 - c_0^2} = \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2)$$

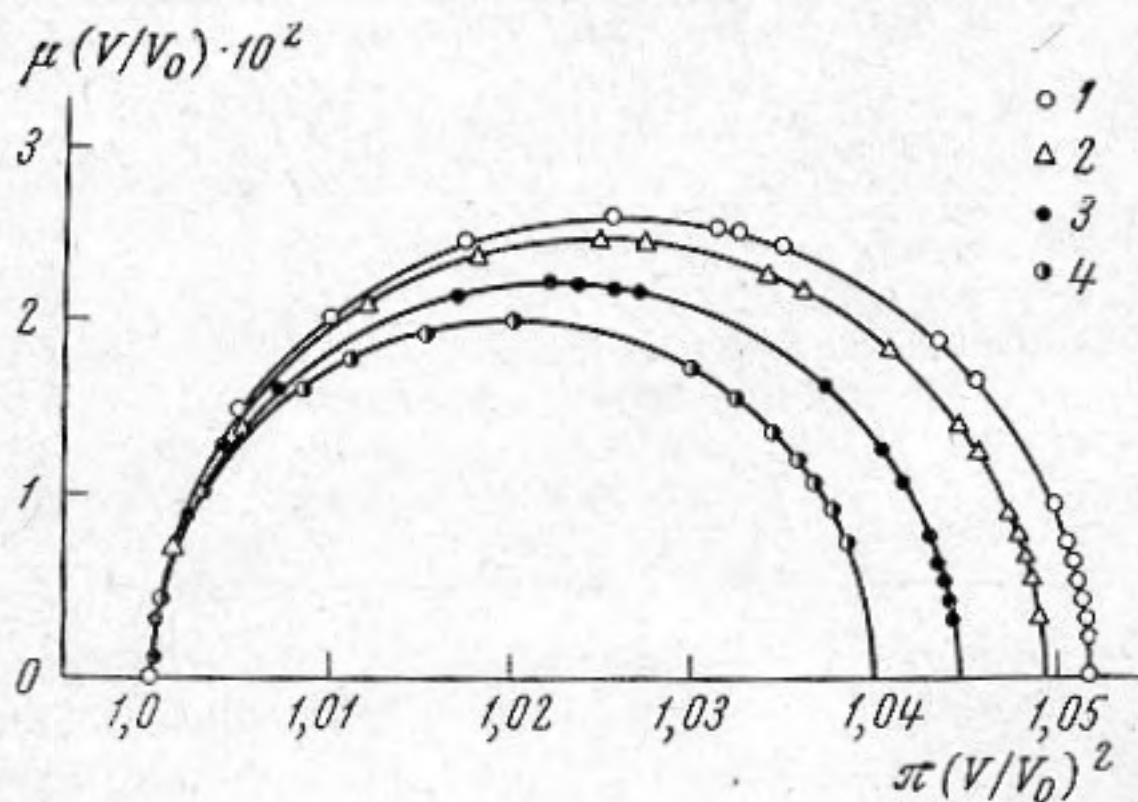
$$\alpha' = \frac{c}{2c_0^2} \frac{\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \left[\frac{c_\infty^2 - c_0^2}{c_0^2} \right], \quad (3)$$

где c_0 , c_f , c_∞ — скорости звука при $\omega \rightarrow 0$, $\omega = 2\pi f$, $\omega \rightarrow \infty$, соответственно (см. табл. 2), α' — амплитудный коэффициент избыточного поглощения звука. Из формул (2) и (3) следует

$$\left(\frac{\alpha'\lambda}{\pi} \frac{c^2}{c_0^2}\right) + \left(\frac{c^2}{c_0^2} - \frac{c_\infty^2 - c_0^2}{2c_0^2}\right)^2 = \left(\frac{c_\infty^2 - c_0^2}{2c_0^2}\right)^2. \quad (4)$$

Если откладывать по оси абсцисс величину $\pi(c/c_0)^2$, а по оси ординат $\alpha'\lambda \left(\frac{c}{c_0}\right)^2 = \mu \left(\frac{c}{c_0}\right)^2$, то при существовании одного времени акустической релаксации экспериментальные точки на графике образуют полуокружность с центром на оси абсцисс. Если же существует несколько времен релаксации, то диаграмма приобретает более сложную форму [5].

Построенная по нашим экспериментальным данным диаграмма для всех температур представляет собою полуокружность с центром, лежащим на



Фиг. 2

оси абсцисс (фиг. 2, где 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 50°). Следовательно, акустическая дисперсия, наблюдаемая в триэтиламине, действительно, характеризуется одним временем релаксации.

По данным комбинационной и инфракрасной спектроскопии [6—8], в жидком триэтиламине не существует молекулярных комплексов с водородными связями, а колебательная релаксация и броуновские скачки протекают при частотах $\sim 10^{10} - 10^{11}$ гц [8, 9].

Поэтому можно предполагать, что обнаруженная нами акустическая дисперсия в триэтиламине связана поворотной-изомерной релаксацией [6]. Приняв, что акустическая релаксация обусловлена нарушением равновесия только между двумя изомерными состояниями молекулы триэтиламина, мы вычислили на основании температурной зависимости $\lg(\tau/T)$ разность энтропии активации и энергию активации, получив соответственно значения $\Delta S^\ddagger = 4,8$ ккал/моль·град и $\Delta E^\ddagger = 6,9$ ккал/моль.

Пользуясь случаем, авторы выражают глубокую благодарность М. И. Шахпаронову за содействие в выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Высокочастотная импульсная установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 300—950 Мгц. Ультразвук. техн., 1967, 3, 47—50.
2. К. Парпиев, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Измерение поглощения гиперзвука в ряде жидкостей при частотах 1—2 Ггц. Акуст. ж., 1969, 15, 3, 466—468.
3. И. Л. Мандельштам, М. А. Леонтович. К теории поглощения звука в жидкостях. Ж. эксп. и теор. физ., 1937, 7, 438—449.
4. H. O. Kneser. Molekulare schallabsorption und dispersion. Ergebn. exakt Naturw., 1949, 22, 121—185.
5. С. С. Алиев, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Акустическая релаксация в жидком бромистом, хлористом метиле, хлороформе и тиофене. VI Всесоюзная акустическая конференция, DV4, М., 1968.
6. E. Heasell. Lamb ultrasonic relaxation processes in liquid triethylamine. 1957, Proc. Roy. Soc., A237, 1209.
7. H. C. Brown, M. D. Taylor. Dissociation of addition compounds of trimethylborn with ethylamines, configuration of the ethylamines. J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1322—1327.
8. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
9. М. И. Шахпаронов. О механизме колебательной релаксации в жидкостях, не имеющих межмолекулярных водородных связей. Уч. зап. МОПИ, 1968, 23, 105—115.

Московский государственный университет

Поступила в редакцию
10 июля 1968 г.