АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXI 1975 Вып. 2

УДК 534.286

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНЫХ РЕЛАКСАЦИЙ В ЖИДКОСТЯХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ *PVT*-СОСТОЯНИЯ

И. А. Мамедов

Экспериментально исследовано поглощение ультразвука в кротоновом альдегиде в интервале частот 6—70 *Мгц*. Выяснено, что при постоянной плотности частота релаксации увеличивается с ростом температуры. Вычислена энтальпия активации релаксационного процесса.

В последнее время акустический метод считается одним из лучших методов доказательства существования изомеров молекул. В этом свете исследование повторно-изомерных релаксаций в жидкостях в зависимости от *PVT*-состояния имеет большое значение.

В работе [1] указывается, что при постоянной плотности время релаксации в этилацетате остается неизменным при изменении температуры. Этот факт в работе [2] объясняется увеличением активационного объема, т. е. возрастание энтальпии активации вследствие увеличения давления может компенсироваться повышением температуры. У нас эти предположения вызывают сомнение, так как главным релаксационным механизмом в сложных эфирах карбоновых кислот, виниловых эфирах, альдегидах и кетонах является установление равновесия между поворотными изомерами. Переход молекул из одной конфигурации в другую представляет собой чисто внутримолекулярный процесс и не требует какого-либо специфического взаимодействия с другими молекулами.

Результаты наших и других исследований [3—5] показали, что в этих группах жидкостей время релаксации не зависит от давления. Для изучения влияния температуры на частоту релаксации при постоянной плотности мы провели экспериментальное исследование акустических (скорость и коэффициент поглощения) и вязкостных свойств кротонового альдегида.

Акустические и вязкостные параметры исследовались импульсным методом переменного расстояния, разработанным нами [6]. Скорость C, коэффициент поглощения α/f_2, сдвиговая вязкость η и плотность ρ измерялись с точностью соответственно $\delta c=0{,}2\%$, $\delta(\alpha/f^2)=3\%$, $\delta\eta=4\%$. Температура в установке поддерживалась $\pm 0{,}2°$ С при помощи терморегулятора.

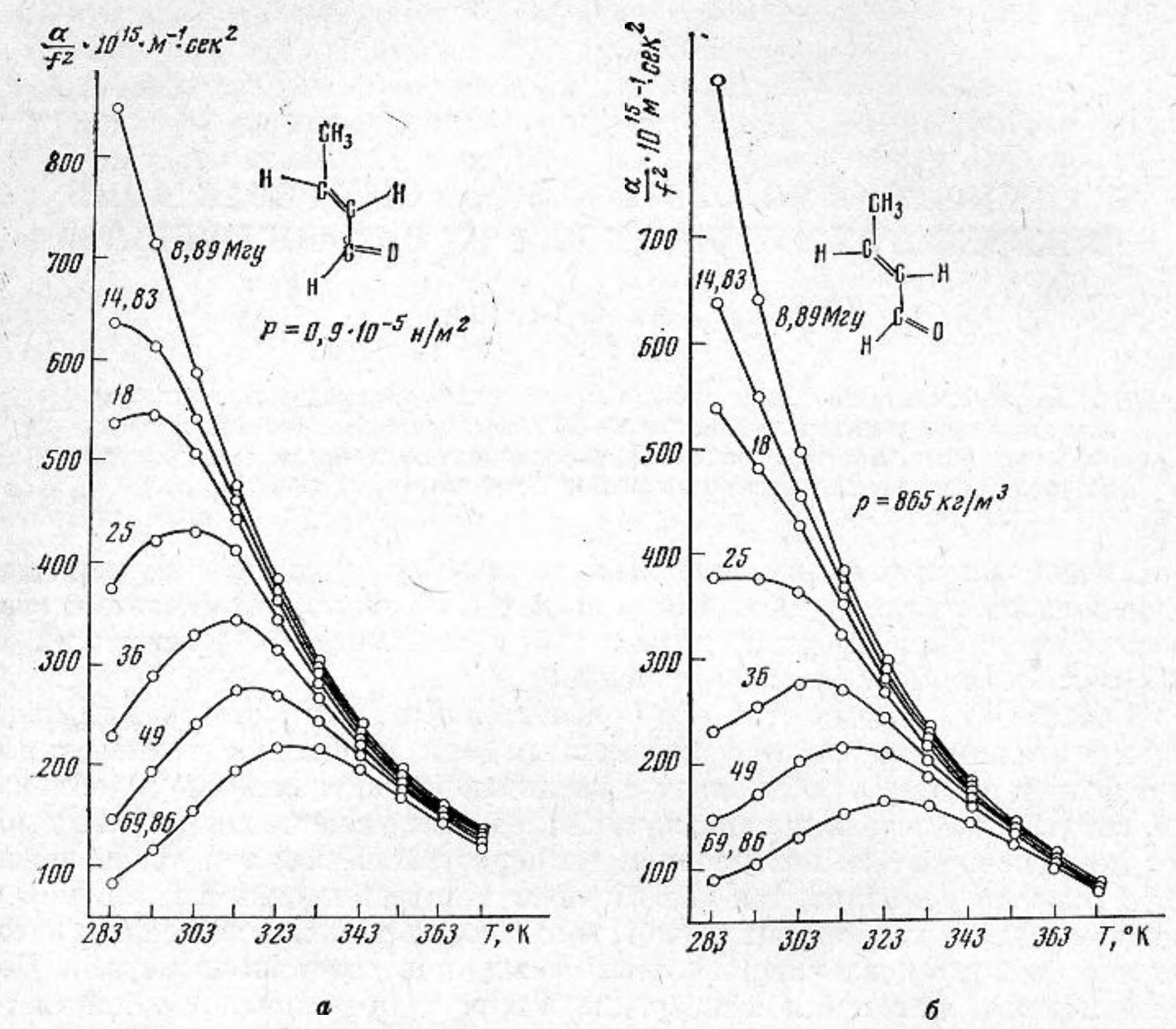
Исследование коэффициента поглощения ультразвука проводилось на частотах 6; 7; 8,89; 14,83; 18; 20,7; 25; 30; 36; 49; 63; 69,86 *Мгц* при помощи кварцевой пластинки X-среза с основной гармоникой 2,96; 5,0; 5,15; 6,0; 7,0; 9,98 *Мгц*.

Коэффициент поглощения α/f^2 измерялся сначала в интервале температур 10—100° С при атмосферном давлении. Наши экспериментальные данные представлены на фигуре, *а*. Эти результаты хорошо согласуются с данными де Грота [5]. Тщательные исследования показали, что частота релаксации процесса увеличивается с ростом температуры.

Исследование акустических и вязкостных свойств при постоянной плотности связано с рядом трудностей, в частности, необходимо учитывать не только термическое расширение измерительной камеры и компенсатора, но

и увеличение свободного объема измерительной камеры, вызванное ростом давления и температуры исследуемой жидкости.

При наших опытах компенсатор в камеру не вводился, так как объект исследования являлся химически активным по отношению к материалу компенсатора, однако в значения параметров вводились соответственные поправки. В результате наших экспериментов выяснилось, что поправку



Температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвука в кротоновом альдегиде при различных частотах (*а*) и при постоянной плотности (*б*)

нужно вводить в основном в значение скорости звука, так как эта поправка значительно влияет на точность измерения.

Коэффициент поглощения ультразвука в кротоновом альдегиде исследовался в интервале частот 6—70 *Мгц* при четырех плотностях (ρ=828; 865; 885; 894 *кг/см*³). Экспериментальные результаты представлены в таблице. На фигуре, *б* представлена зависимость коэффициента поглощения звука от частоты при постоянной плотности ρ=865 *кг/см*³. Как видно из таблицы и фигуры, частота релаксации при постоянной плотности изменяется с ростом температуры аналогично ее поведению при атмосферном давлении. Следовательно, частота релаксации не зависит от плотности, что подтверждает наше предположение.

Проведенное исследование зависимости коэффициента поглощения α/f^2 от температуры позволило вычислить энтальпию активации обратной реакции ΔH_2 по формуле [7]

$$f_m \approx \frac{kT}{2\pi h}\exp\frac{\Delta S_2}{R}\exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right);$$

на основании наклона кривой зависимости $\log(f_m/T)$ от T^{-1} мы получаем ΔH_2=5,50 *ккал/моль*.

Акустические и вязкостные свойства кротонового альдегида при постоянной плотности

t, °C	c, *м/сек*	η, 10^{-5} *пз*	$\alpha/f^2\cdot10^{-15}$, $м^{-1}\cdot сек^2$												
			f, *Мгц*												
			6	7	8,89	14,83	18	20,7	25	30	36	49	63	69,86	f_m, *Мгц*
$\rho=828$, $кг/м^3$															
50	1165	402	384	384	378	369	363	356	345	329	311	269	227	216	70
60	1175	394	291	291	291	288	282	281	276	271	260	237	212	203	93
70	1179	366	221	221	220	219	217	216	215	211	208	194	182	178	120
80	1185	347	190	190	190	189	188	187	186	184	182	167	166	162	145
90	1190	330	145	145	145	143	141	140	139	138	137	134	133	132	174
100	1202	315	114	114	114	113	112	112	109	109	107	106	106	105	204
$\rho=865$															
10	1324	604	949	917	849	636	539	466	376	297	231	148	104	90	18
20	1338	606	684	672	641	549	483	440	375	312	252	170	122	105	25
30	1350	593	511	506	497	455	428	402	364	321	276	203	151	132	36
40	1364	554	391	387	385	367	355	342	324	298	270	214	171	150	50
50	1374	546	299	298	295	288	283	249	269	259	243	209	180	165	70
60	1388	523	230	230	230	228	225	223	218	212	204	188	168	160	93
70	1400	492	180	180	180	180	180	179	178	174	172	162	148	145	120
80	1408	464	148	148	148	145	144	143	142	141	140	136	132	126	145
90	1415	445	116	116	116	116	115	114	113	112	111	107	105	104	174
100	1424	420	92	92	92	90	89	88	88	87	86	85	84	84	204
$\rho=885$															
10	1450	793	701	677	638	484	406	347	284	222	176	113	80	72	18
20	1461	768	542	533	510	431	387	350	298	249	200	137	100	97	25
30	1480	737	426	422	409	377	354	335	300	368	230	170	137	112	136
40	1490	700	328	327	326	307	298	288	272	251	229	183	144	130	50
50	1500	655	264	265	260	255	249	246	238	228	215	187	159	146	70
60	1512	620	211	211	211	208	205	201	198	199	186	171	153	145	93
70	1520	570	169	169	168	168	166	165	164	162	160	151	148	133	120
$\rho=894$															
10	1505	885	646	625	577	435	369	321	258	205	160	105	75	66	18
20	1535	757	496	487	465	395	352	320	272	228	182	124	91	78	25
30	1539	710	392	389	374	346	320	309	276	247	208	155	117	101	36
40	1546	761	380	707	306	288	280	270	255	236	215	171	135	122	50
50	1556	720	252	251	250	245	240	235	230	219	207	181	151	142	70

По экспериментальным данным о плотности и скорости звука в кротоновом альдегиде нами вычислен ряд термодинамических параметров — теплоемкость C_p, коэффициент объемного расширения α_V, изотермическая и адиабатическая сжимаемость β_T и β_S. При помощи этих параметров мы вычислили разность энтальпии ΔH цис- и транс-конформационных переходов по формуле [7]

$$\frac{\mu_m C_p}{\gamma-1}=\frac{\pi R}{2}\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2\frac{\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)}{\left[1+\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)\right]^2}.$$

на основании наклона кривой $\ln\left(\frac{T^2C_p}{\gamma-1}\mu_m\right)$ в зависимости от T^{-1} мы получили $\Delta H=1{,}92$ *ккал/моль*.

В результате была определена энтальпия активации прямой реакции $\Delta H_1=7{,}42$ *ккал/моль*.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Ф. Ноздрев, Б. И. Кальянов.* Исследование скорости и поглощения ультразвука в этилацетате при постоянной плотности. Акуст. ж., 1959, *5*, 3, 370—373.
2. *И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников.* Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964, 370.
3. *И. А. Мамедов, Д. К. Пулатов.* Поглощение ультразвука в этилацетате при высоких давлениях. Акуст. ж., 1972, *18*, 2, 282—285.
4. *В. Ф. Ноздрев, И. А. Мамедов, Д. К. Пулатов.* Поглощение ультразвуковых волн в метилацетате. Ж. физ. химии, 1972, *46*, 3, 746—748.
5. *M. S. de Groot, I. Lamb.* Ultrasonic relaxation in the Study of rotational isomers. Proc. Roy. Soc., 1957, *A242*, 36—55.
6. *И. А. Мамедов.* Одновременное измерение скорости, коэффициента поглощения ультразвука и сдвиговой вязкости в зависимости от параметров состояния. Сб. Применение ультраакустики к исследованию вещества. Изд. МОПИ им. Н. К. Крупской, 1964, вып. 20, 145—152.
7. *Дж. Лэмб.* Физическая акустика, под редакцией У. Мэзона, ч. II А, М., «Мир», 1968.

Азербайджанский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

Поступила
2 января 1974 г.