УДК 534.8:534.22

ОБ АКУСТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ЭФИРОВ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Д. Пулатова, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Хамулин, Ш. Шарипов

Ниже приводятся результаты измерений акустических параметров эфиров масляной кислоты, выполненных с целью изучения кинетики сверхбыстрых процессов, протекающих в жидкой фазе.

Эфиры масляной кислоты подвергались дополнительной химической очистке и перегонке. Степень чистоты контролировалась по показателю преломления n и плотности d. Для исследований были отобраны фракции со следующими параметрами: изопропиловый эфир масляной кислоты с $n=1{,}3958$ и $d=0{,}8595$; изобутиловый эфир масляной кислоты с $n=1{,}4032$ и $d=0{,}8606$; изоамиловый эфир масляной кислоты с $n=1{,}4074$ и $d=0{,}8601$ (все значения n и d для изопропилового эфира соответствуют температуре $t=20°$ С; значение d для изобутилового эфира соответствует $t=25°$ С, а для изоамилового — $t=15°$ С).

Скорость звука c измерялась на частотах от $f=285$ *КГц* до $f=30$ *МГц* с точностью ~0,5%. Амплитудный коэффициент поглощения звука α измерялся в диапазоне частот от $f=285$ *КГц* до $f=3000$ *МГц* с точностью ~10%. Температурный интервал измерений c и α составлял от −70 до +20° С. Точность термостатирования при температурах ниже −50° была ±0,5°, а в остальных случаях ±0,1°. Экспериментальная установка и методика измерений c и α описаны в работах [1, 2].

Исследования показали, что в изопропиловом, изобутиловом, изоамиловом эфирах масляной кислоты дисперсия скорости звука незначительна. Полученные в экспериментах значения скорости звука c приведены в табл. 1, а температурный коэффициент изменения скорости звука для исследованных веществ был равен −4,3; −4,2 и −4/1 *м/сек·град* соответственно.

Зависимости величины α/f^2 от $\lg f$ при различных температурах представлены на фиг. 1—3, откуда видно, что во всех случаях при 20° С величина α/f^2 в пределах ошибок опыта не зависит от частоты звука. Из графиков следует также, что в изопропиловом эфире масляной кислоты в изученном диапазоне частот и интервале температур имеется одна область дисперсии, а в изобутиловом и изоамиловом эфирах масляной кислоты при $t=-20°$ С и $t=-40°$ С наблюдается одна, а при $t=-60°$ С и $t=-70°$ С — по две области акустической дисперсии.

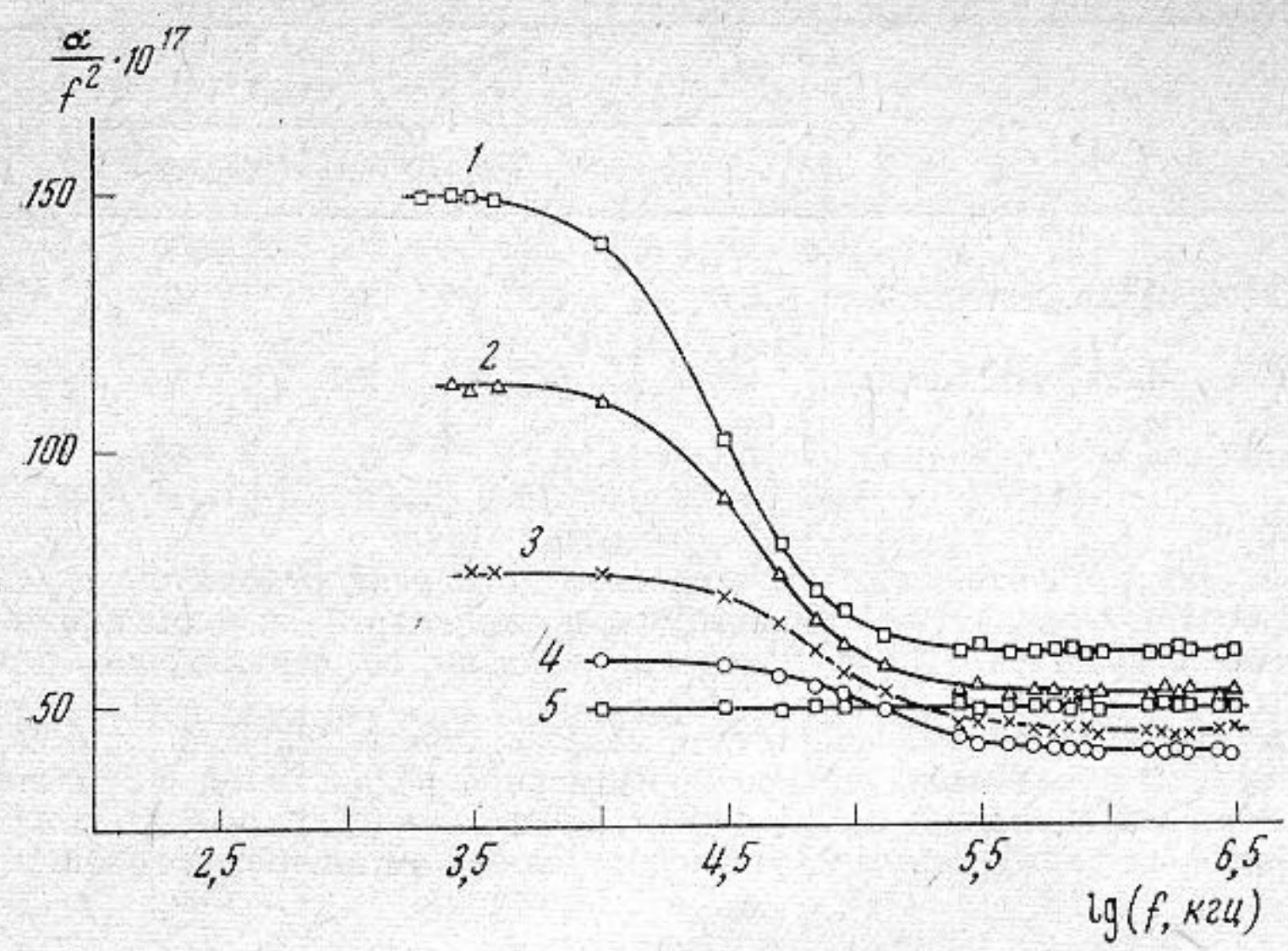
Таблица 1

Жидкость	t, °С	$A_1\cdot10^{17}$, *сек²·см⁻¹*	$A_2\cdot10^{17}$, *сек²·см⁻¹*	$B\cdot10^{17}$, *сек²·см⁻¹*	c, *м·сек⁻¹*	$\tau_1\cdot10^{10}$, *сек*	$\tau_2\cdot10^{11}$, *сек*	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2}\cdot10^{17}$, *сек²·см⁻¹*	$\frac{\alpha_1}{\alpha_{кл}}$	$\frac{\eta_{V_1}}{\eta_S}$	$\frac{\alpha_2}{\alpha_{кл}}$	$\frac{\eta_{V_2}}{\eta_S}$
Изопропиловый эфир масляной кислоты	+20	49	—	—	1139	—	—	16,1	3,0	2,7	—	—
	0	19	—	40	1227	13,6	—	17,0	3,5	3,3	2,3	1,8
	−20	32	—	44	1314	22,2	—	19,0	4,0	4,0	2,3	1,75
	−40	61	—	52	1403	40,0	—	24,0	4,7	4,9	2,2	1,55
	−50	90	—	61	1448	57,0	—	29,7	5,1	5,4	2,1	1,42
Изобутиловый эфир масляной кислоты	+20	51	—	—	1176	—	—	17,9	2,8	2,4	—	—
	−20	51	—	49	1346	16,2	—	29,0	3,1	3,2	1,7	0,9
	−40	124	—	57	1432	32,6	—	38,0	4,7	5,0	1,5	0,68
	−60	328	59	33	1518	93,7	4,9	61,0	5,4	5,8	1,6	0,83
	−70	503	107	30	1564	151	7,1	85,0	5,9	6,5	1,6	0,82
Изоамиловый эфир масляной кислоты	+20	64	—	—	1219	—	—	22,0	2,9	2,7	—	—
	−20	82	—	58	1384	12,3	—	33,0	4,2	4,2	1,7	1,0
	−40	160	—	79	1465	22,8	—	46,0	5,2	5,7	1,7	0,95
	−60	330	86	29	1551	45,0	5,1	68,0	6,2	7,1	1,7	0,92
	−70	520	121	27	1589	70,8	7,5	92,0	7,3	9,1	1,6	0,81

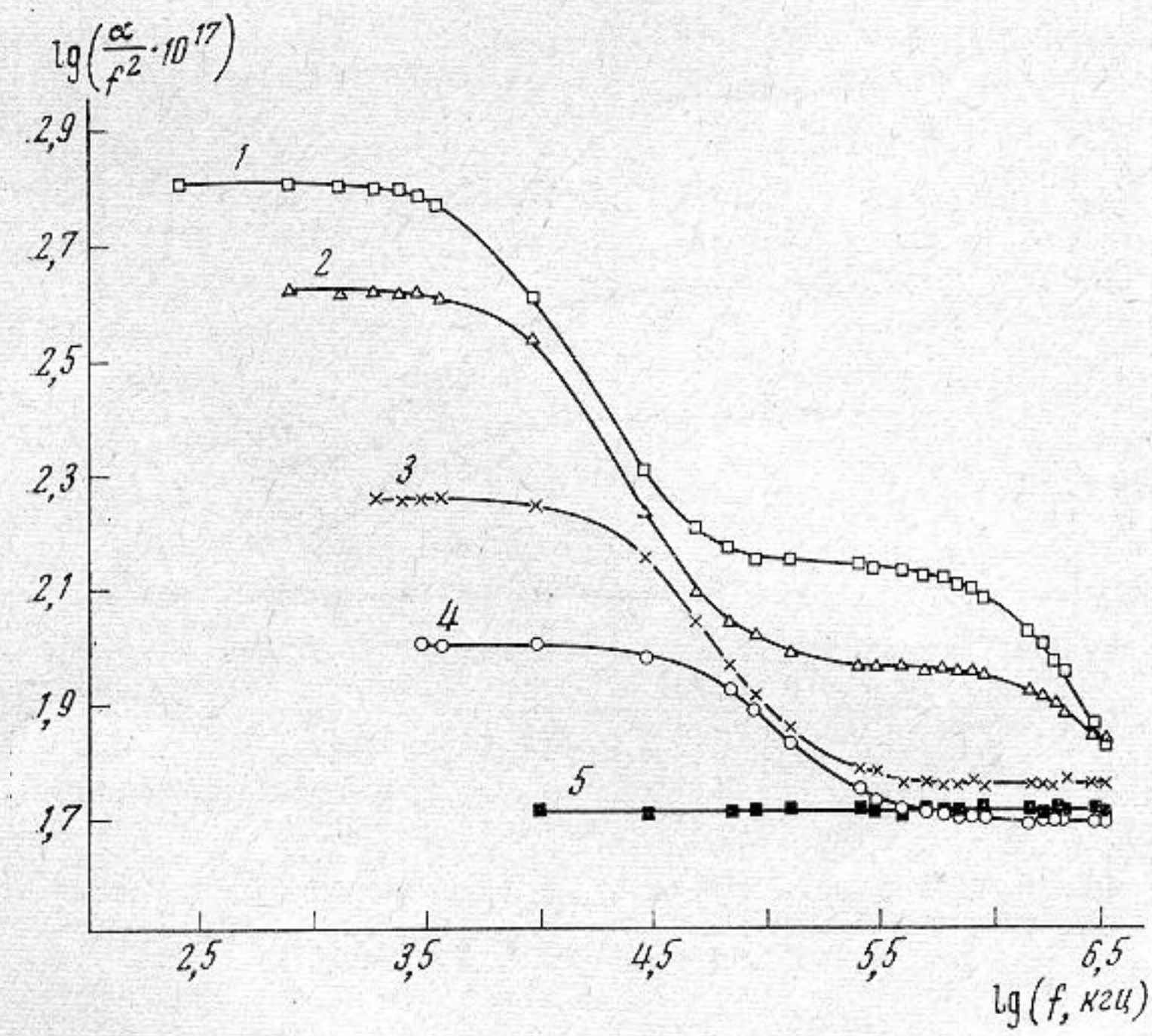
Амплитудный коэффициент поглощения звука можно представить релаксационной формулой с двумя временами релаксации:

$$\frac{\alpha}{f^2}=B+\frac{A_1}{1+\omega^2\tau_1^2}+\frac{A_2}{1+\omega^2\tau_2^2},$$

где ω — круговая частота звука, A_1, A_2, B — постоянные, τ_1 и τ_2 — времена релаксации для первой и второй областей.



Фиг. 1. Зависимость α/f^2 от $\lg f$ в изопропиловом эфире масляной кислоты. Кривая *1* — $t=-50°$ C; *2* — $t=-40°$ C; *3* — $t=-20°$ C; *4* — $t=0°$ C; *5* — $t=20°$ C



Фиг. 2. Зависимость α/f^2 от $\lg f$ в изобутиловом эфире масляной кислоты. Кривая *1* — $t=-70°$ C; *2* — $t=-60°$ C; *3* — $t=-40°$ C; *4* — $t=-20°$ C; *5* — $t=20°$ C

В табл. 1 приведены вычисленные на основании опытных данных значения A_1, A_2, B, τ_1, τ_2, $(\alpha_{кл}/f^2)$, а также отношения $\alpha_1/\alpha_{кл}$, η_{V_1}/η_S при $\omega\tau_1 \ll 1$ и $\alpha_2/\alpha_{кл}$, η_{V_2}/η_S при $\omega\tau_2 \ll 1$, где $\alpha_{кл}$ — коэффициент поглощения звука, обусловленный сдвиговой вязкостью и рассчитанный по формуле Стокса [3], η_S — коэффициент сдвиговой вязкости, η_V — коэффициент объемной вязкости.

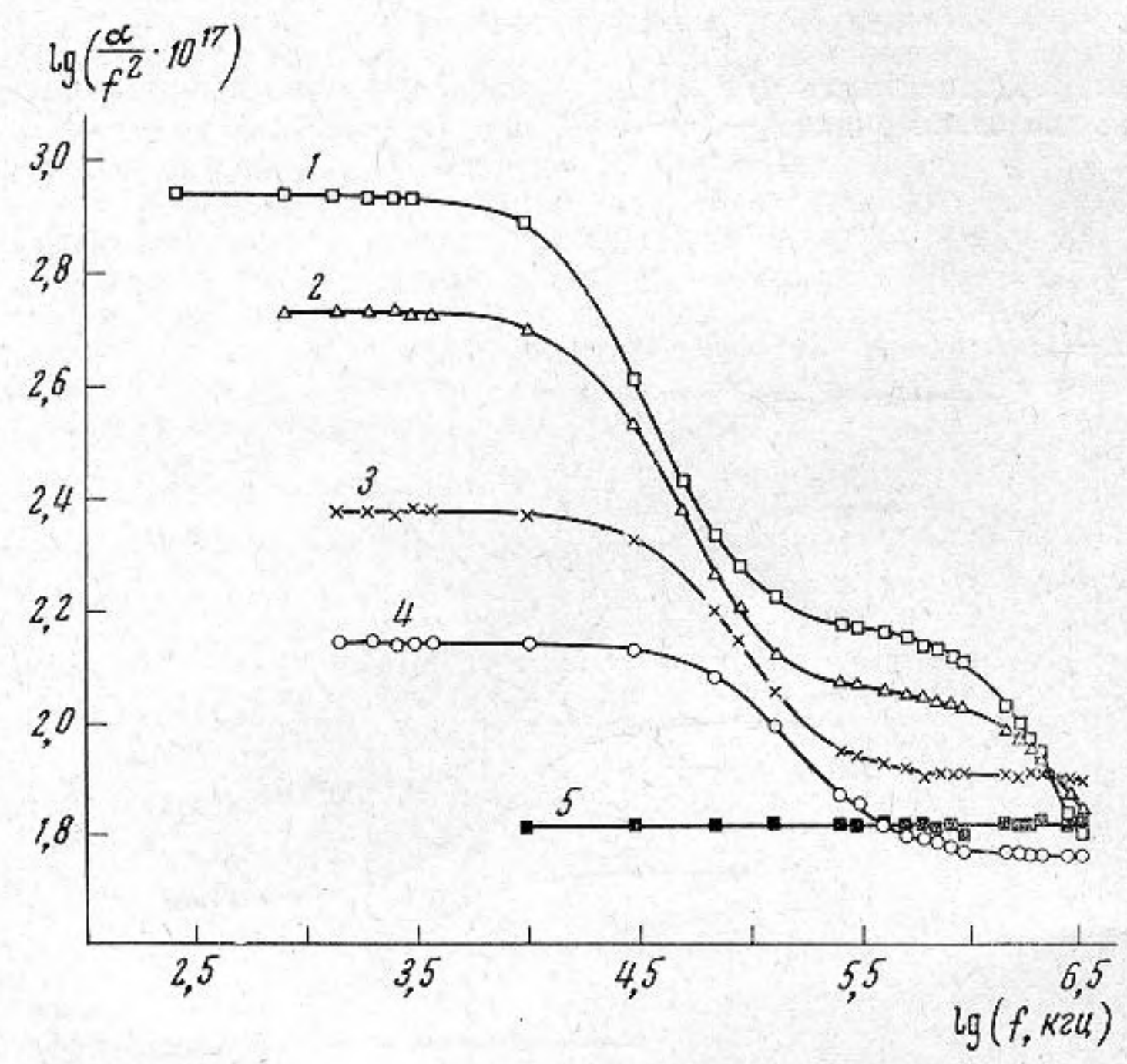
Результаты наших измерений показывают (табл. 1), что значения A_1, $\alpha_1/\alpha_{кл}$ и η_{V_1}/η_S с ростом температуры уменьшаются. Такая закономерность, как известно [3, 4], характерна для акустической дисперсии, обусловленной поворотно-изомерной

Таблица 2

Жидкость	ΔH°	$\Delta H_{12}^{\neq}$	$\Delta H_{21}^{\neq}$	$\Delta \Phi_{21}^{\neq}$	$\Delta S_{21}^{\neq}$, *кал/моль·град*
	ккал/моль				
Изопропиловый эфир масляной кислоты	0,6	4,5	3,9	4,6	2,9
Изобутиловый эфир масляной кислоты	0,6	4,2	3,6	4,4	3,3
Изоамиловый эфир масляной кислоты	0,5	3,7	3,2	4,3	3,9

релаксацией. Для второй области акустической дисперсии отношения $\alpha_2/\alpha_{кл}$, η_{V_2}/η_S невелики и почти не зависят от температуры, а параметр A_2 с понижением температуры заметно возрастает. Такое поведение связано со структурной релаксацией [3, 4].

В предположении, что низкочастотная область акустической дисперсии в эфирах масляной кислоты обусловлена поворотно-изомерной релаксацией, из температурной зависимости τ и соотношения $\mu_{макс}=Ac/4\pi\tau$, где $\mu_{макс}=(\alpha'\lambda)_{макс}$ – максимальное поглощение звука на длину волны λ, были определены энтальпия активации обратной



Фиг. 3. Зависимость α/f^2 от $\lg f$ в изоамиловом эфире масляной кислоты. Кривая *1* — $t=-70°$ С; *2* — $t=-60°$ С; *3* — $t=-40°$ С; *4* – $t=-20°$ С; *5* – $t=20°$ С

реакции $\Delta H_{21}^{\neq}$, разность энтальпии активации переходов между двумя равновесными положениями молекул ΔH° и энтальпии активации прямой реакции $\Delta H_{21}^{\neq}$, а также свободная энтальпия $\Delta \Phi_{21}^{\neq}$ и энтропия активации $\Delta S_{21}^{\neq}$ акустической релаксации. Полученные значения ΔH°, $\Delta H_{12}^{\neq}$, $\Delta H_{21}^{\neq}$, $\Delta \Phi_{21}^{\neq}$ и $\Delta S_{21}^{\neq}$ приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, ΔH°, $\Delta H_{12}^{\neq}$, $\Delta H_{21}^{\neq}$, $\Delta \Phi_{21}^{\neq}$ уменьшаются при переходе от изопропилового эфира к изоамиловому эфиру масляной кислоты. Это обстоятельство вызвано, по-видимому, уменьшением высоты потенциального барьера между двумя изомерными конфигурациями.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. А. Давидович, М. Г. Халиулин, П. К. Хабибуллаев.* Исследование акустических свойств некоторых жидкостей на частотах 0,3—5 *МГц*. Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук, 1972, 4, 69—70.
2. *Л. А. Давидович, С. Михкамов, Л. Пулатова, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин.*

Исследование акустических свойств некоторых органических жидкостей на частотах 0,3—3 *ГГц*. Акуст. ж., 1972, *18*, 2, 318—320.
3. *И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников*. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
4. Физическая акустика. Под. ред. У. Мэзона, т. II, ч. А. М., «Мир», 1968.

Ташкентский государственный педагогический институт им. Низами, Кафедра общей физики

Поступила 10 декабря 1973 г.

УДК 534.222.1

НЕКОТОРЫЕ ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ЗАБОЛОТСКОЙ — ХОХЛОВА

О. В. Руденко

В работе [1] было получено нелинейное уравнение, описывающее распространение ограниченных звуковых пучков:

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\left[\frac{\partial\rho'}{\partial z}-\frac{\varepsilon}{c_0\rho_0}\rho'\frac{\partial\rho'}{\partial\tau}\right]=\frac{c_0}{2}\Delta_\perp\rho'. \tag{1}$$

Здесь ρ' — возмущение плотности среды, z — продольная координата, $\tau=t-z/c_0$, $\varepsilon=(\gamma+1)/2$, $\Delta_\perp$ — лапласиан по поперечной координате $r=\sqrt{x^2+y^2}$. Во многих случаях оказывается более удобной другая форма представления уравнения (1). К ней можно перейти, выполнив замену переменных

$$\tau=S[z,\ x,\ y,\ \rho'(z,\ x,\ y,\ \tau)]. \tag{2}$$

Дифференцируя выражение (2) как неявную функцию, вычислим производные, входящие в уравнение (1); в результате придем к искомому представлению

$$\left[\frac{S_z+\frac{c_0}{2}(\nabla_\perp S)^2+\frac{\varepsilon}{c_0\rho_0}\rho'}{S_{\rho'}}\right]_{\rho'}=\frac{c_0}{2}\Delta_\perp S. \tag{3}$$

Как нетрудно убедиться, выражения

$$S_1^{(0)}=-\frac{\varepsilon}{c_0\rho_0}z\rho', \tag{4}$$

$$S_2^{(0)}=-\frac{\varepsilon}{c_0\rho_0}z\ln\frac{z}{z_0}\rho'+\frac{r^2}{2c_0z} \tag{5}$$

являются точными решениями уравнения (3), а следовательно, и исходного уравнения (1). Ценность этих решений состоит в том, что они представляют собой фазы плоской и сферической волн, распространяющихся в нелинейной среде. Однако сами по себе точные формулы (4), (5) малоинтересны. Для отыскания более интересных решений, описывающих поведение различных начальных возмущений, целесообразно, отправляясь от порождающих выражений (4), (5), искать асимптотическое (при $\omega\to\infty$) решение в виде

$$S_{1,2}=S_{1,2}^{(0)}+\frac{1}{\omega}F_{1,2}(z,r,\rho'). \tag{6}$$

Подставляя это выражение в уравнение (3) и пренебрегая членами, нелинейными по F, получим

$$\frac{\partial^2F_1}{\partial z\,\partial\rho'}+\frac{\varepsilon z}{2\rho_0}\Delta_\perp F_1=0, \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2F_2}{\partial z\,\partial\rho'}+\frac{r}{z}\frac{\partial^2F_2}{\partial r\,\partial\rho'}-\frac{\rho'}{z}\left(\frac{\partial^2F_2}{\partial\rho'^2}+\frac{1}{\rho'}\frac{\partial F_2}{\partial\rho'}\right)+\frac{\varepsilon}{2\rho_0}z\ln\frac{z}{z_0}\Delta_\perp F_2=0. \tag{8}$$

Уравнения (7), (8) были выведены в работах [1, 2] непосредственно из уравнения (1). Использование формы (3) позволяет значительно облегчить выкладки, что важно для построения высокочастотной теории возмущений (см. [3]), и, кроме того, проясняет физический смысл получаемых решений.

Тривиальным следствием уравнений (7), (8) являются решения вида $F_1=\Phi_1(\rho')$,