АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXI 1975 Вып. 6

УДК 534.286.2

ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ РАСТВОРОВ МЕТИЛФОРМИАТ — БЕНЗОЛ И ПРОПИЛФОРМИАТ — БЕНЗОЛ В УЛЬТРА- И ГИПЕРЗВУКОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ

А. А. Иванов, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, Ш. А. Шарипов

Измерены скорость и поглощение звука в растворах метилформиат — бензол и пропилформиат — бензол различной концентрации в диапазоне частот от ~20 *кгц* до 3000 *Мгц* и в интервале температур от —10 до +25°. В растворах с содержанием 0,5; 0,7 и 0,9 мольных долей бензола в формиатах обнаружено две, а в растворах с содержанием 0,1 и 0,3 мольных долей бензола — одна область акустической релаксации. Делается вывод о том, что поглощение звука для низкочастотной области обусловлено поворотно-изомерной, а для высокочастотной — колебательной релаксацией. Для низкочастотной области акустической дисперсии приводятся значения термодинамических параметров.

Исследования авторов работ [1, 2] показали наличие в метил- и пропилформиате акустической релаксации со временем $\sim 10^{-6}$ *сек*, обусловленной нарушением равновесного распределения молекул по двум изомерным состояниям. Известно также [3], что в жидком бензоле в диапазоне частот $\sim 10^{7}-10^{10}$ *гц* имеется релаксационная область поглощения звука, связанная с колебательной релаксацией.

Для дальнейшего выяснения молекулярных механизмов поворотно-изомерной и колебательной релаксации и возможного изменения этих механизмов в растворах, компонентами которых являются жидкости с разными «типами» релаксаций, представлялось целесообразным провести измерения амплитудного коэффициента поглощения α и скорости распространения звука c в растворах метилформиат — бензол и пропилформиат — бензол различных концентраций в широком диапазоне частот и температур.

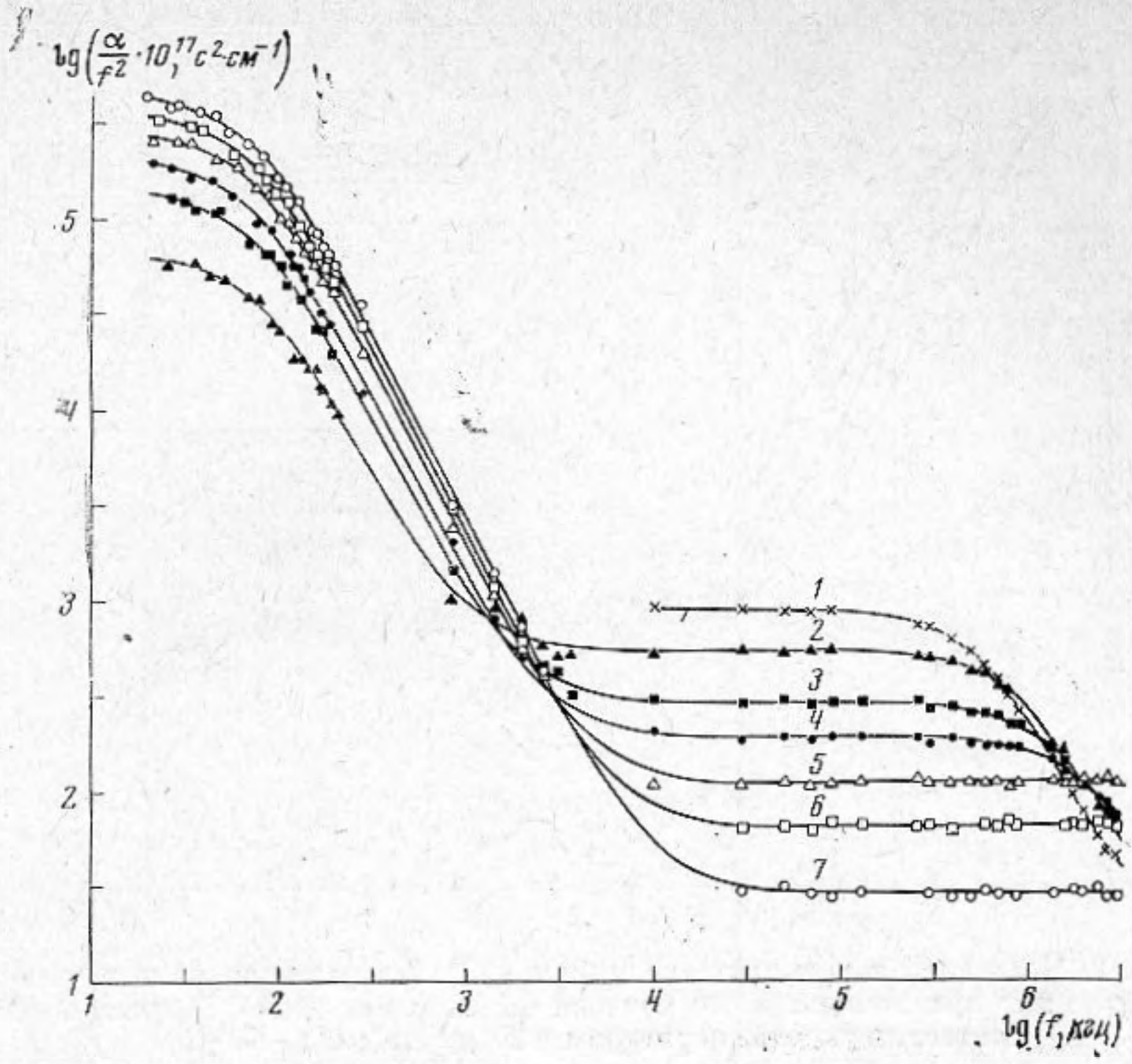
Компоненты растворов подвергались дополнительной химической очистке и перегонке. Степень чистоты контролировалась по измерениям показателя преломления n_t и плотности ρ_t (индекс указывает температуру, которой соответствует данное значение n или ρ).

для метилформиата	$n_{20}=1{,}3439$,	$\rho_{20}=0{,}9750$ *г·см*$^{-3}$,
для пропилформиата	$n_{20}=1{,}3769$,	$\rho_{20}=0{,}9004$ *г·см*$^{-3}$,
для бензола	$n_{20}=1{,}5010$,	$\rho_{20}=0{,}8792$ *г·см*$^{-3}$

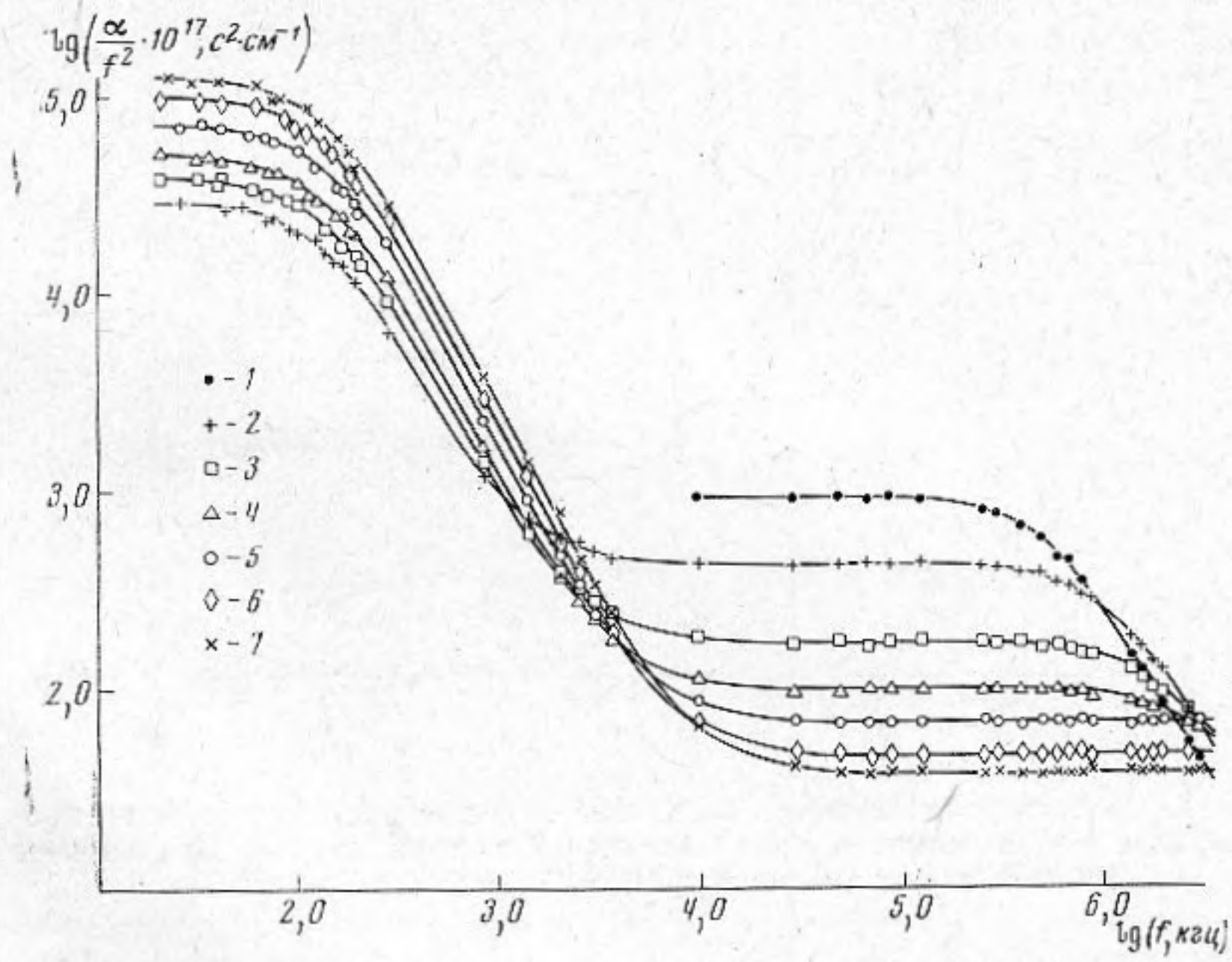
Для исследования было приготовлено пять растворов, содержащих 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 0,9 мольных долей (м.д.) бензола в метилформиате и в пропилформиате.

Коэффициент поглощения звука α измерялся в диапазоне частот от ~20 *кгц* до 3000 *Мгц* с точностью 5—15%, скорость звука c — в диапазоне частот от 0,285 до 10 *Мгц*, с точностью 0,1—0,5%. Метод измерений изложен в работах [4, 5]. В исследованном диапазоне частот дисперсия скорости звука лежит в пределах ошибок опыта.

Значения c, измеренные на частоте 10 *Мгц*, представлены в табл. 1 и 2, откуда видно, что скорость звука растет с увеличением концентрации бен-



Фиг. 1. Частотная зависимость коэффициента поглощения звука α, отнесенного к квадрату частоты f, для растворов метилформиат – бензол при температуре +20° С. Кривые *1–7* соответствуют содержанию бензола в растворе в количестве 1,0; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1; 0 мольных долей



Фиг. 2. Частотная зависимость коэффициента поглощения звука α, отнесенного к квадрату частоты f, для растворов пропилформиат – бензол при температуре +25° С. Кривые *1–7* соответствуют содержанию бензола в растворе в количестве 1,0; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1; 0 мольных долей

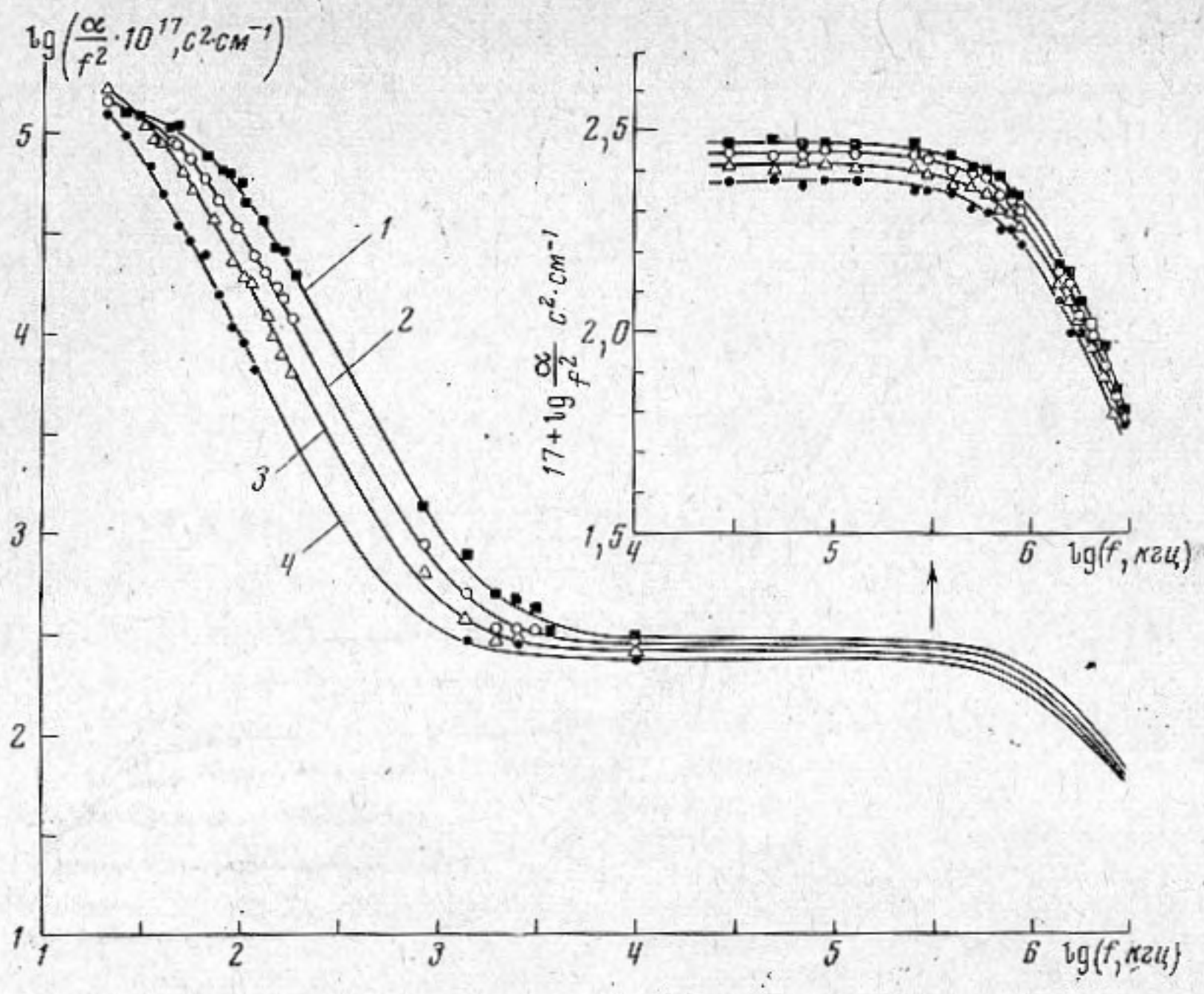
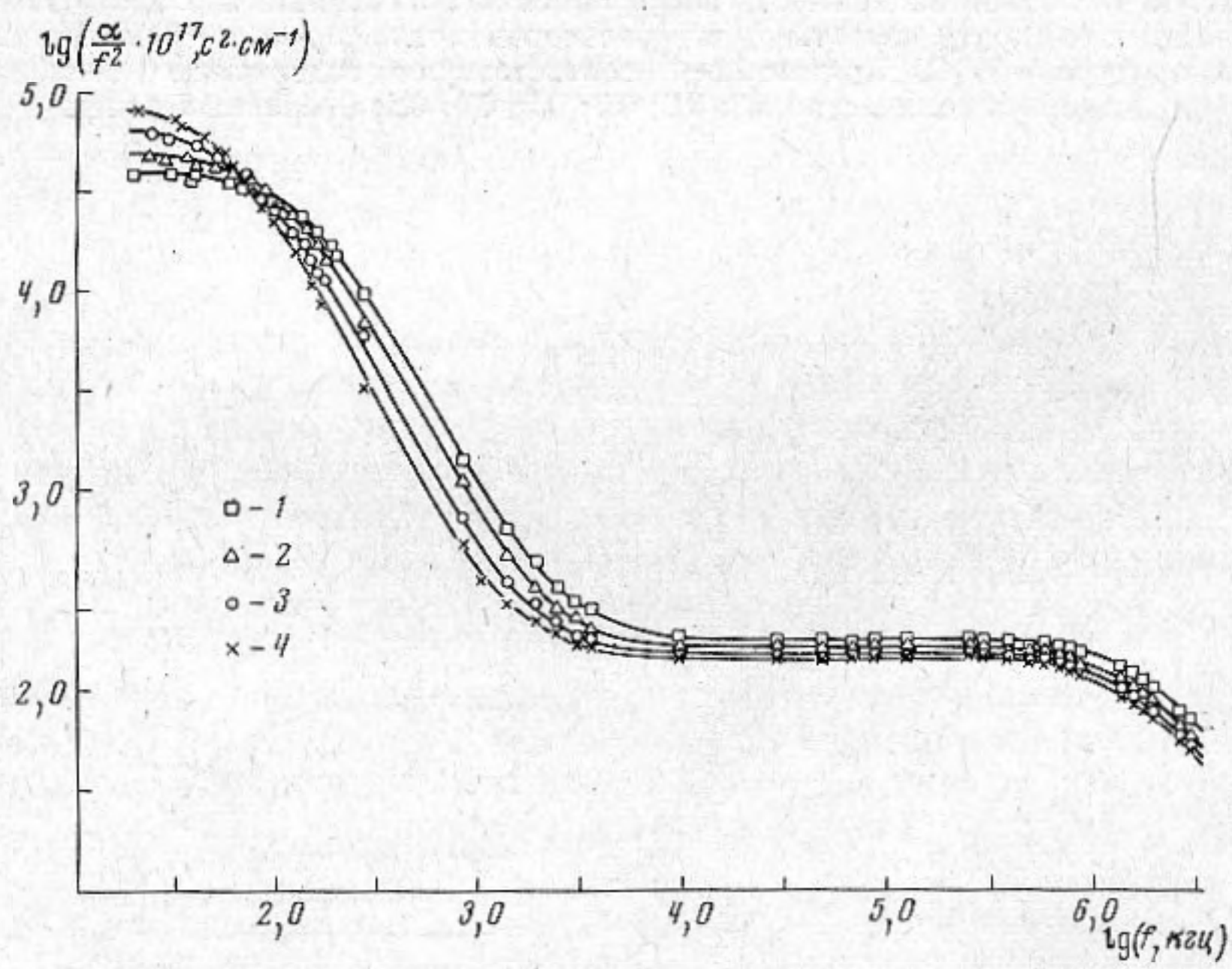


Рис. 3. Частотная зависимость величины α/f^2 для раствора бензол – метилформиат при концентрации бензола 0,7 мольных долей. Кривые *1–4* соответствуют температурам +20°, + 10°; 0°; –10° С



Фиг. 4. Частотная зависимость величины α/f^2 для раствора бензол – пропилформиат при концентрации бензола 0,7 мольных долей. Кривые *1–4* соответствуют температурам +25°; +15°; +5°; —5° С.

зола в формиате. Результаты измерений поглощения звука даны на фиг. 1—4. Они показывают, что в исследованном диапазоне частот и температур в растворах с содержанием 0,1 и 0,3 м.д. бензола в формиате, в чистых формиатах и в бензоле имеет место одна, а в растворах, содержащих 0,5; 0,7 и 0,9 м.д. бензола — две области акустической релаксации.

Таблица 1

Содержание бензола в метилформиате в мольных долях	t, °C	$A_1 \cdot 10^{14}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	$A_2 \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	$B \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	c, $м \cdot сек^{-1}$	$\tau_1 \cdot 10^6$, сек	$\tau_2 \cdot 10^{11}$, сек	$\mu_{макс\,1} \cdot 10^3$	ρ, $г \cdot см^{-3}$	$\eta_S \cdot 10^2$, пз	$\eta_{V_1}/\eta_S \cdot 10^{-2}$	$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{кл} \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$
0,0	20	444	—	29	1140	2,04	—	19,7	0,9750	0,348	—	6,35
0,1	20	360	—	65	1153	2,07	—	16,0	0,957	0,445	—	7,99
0,3	20	285	—	110	1196	1,98	—	13,6	0,937	0,465	—	7,68
0,5	20	205	177	13	1222	2,10	7,24	9,6	0,911	0,482	—	7,61
0,7	20	140	278	12	1259	1,99	10,7	7,0	0,894	0,522	241	7,72
0,7	10	170	262	14	1301	3,19	11,4	5,5	0,905	0,592	290	7,83
0,7	0	236	239	19	1350	4,98	12,1	5,1	0,916	0,680	397	7,94
0,7	—10	290	209	28	1392	8,39	12,6	3,8	0,927	0,791	465	8,32
0,9	20	65	530	11	1292	1,92	16,4	3,5	0,884	0,605	—	8,33
1,0	20	—	860	10	1324	—	27,0	—	0,8792	0,650	—	8,37

Таблица 2

Содержание бензола в пропилформиате в мольных долях	t, °C	$A_1 \cdot 10^{14}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	$A_2 \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	$B \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	c, $м \cdot сек^{-1}$	$\tau_1 \cdot 10^6$, сек	$\tau_2 \cdot 10^{11}$, сек	$\mu_{макс\,1} \cdot 10^3$	ρ, $г \cdot см^{-3}$	$\eta_S \cdot 10^2$, пз	$\eta_{V_1}/\eta_S \cdot 10^{-2}$	$\left(\frac{\alpha}{f^2}\right)_{кл} \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$
0,0	25	126	—	38	1133	1,07	—	10,6	0,8950	0,480	—	9,73
0,1	25	100	—	46	1149	1,06	—	8,6	0,892	0,515	—	10,0
0,3	25	73	—	68	1183	1,03	—	6,7	0,885	0,520	—	9,30
0,5	25	52	86	16	1220	1,03	4,90	4,9	0,881	0,523	—	8,55
0,7	25	41	151	13	1251	1,00	7,35	4,0	0,877	0,537	66,1	8,25
0,7	15	49	140	15	1292	1,32	8,16	3,8	0,889	0,610	78,0	8,35
0,7	5	66	129	19	1330	1,97	9,26	3,6	0,900	0,701	100	8,70
0,7	—5	92	115	27	1367	2,90	10,6	3,4	0,911	0,830	130	9,40
0,9	25	29	407	11	1289	1,01	13,2	2,9	0,874	0,575	—	8,18
1,0	25	—	900	9	1304	—	26,6	—	0,8740	0,601	—	8,16

Анализ частотной зависимости величины α / f^2 показал, что в пределах ошибок опыта ее можно описать выражением

$$\frac{\alpha}{f^2}=B+\sum_{i}^{2}\frac{A_i}{1+(\omega\tau_i)^2},$$

где $\omega=2\pi f$ — круговая частота звука, A_i, B — постоянные, τ_i — время релаксации i-й нормальной реакции. (Нормальные реакции являются линейной комбинацией естественных реакций [6].)

Сплошные линии на фиг. 1—4 — результат расчета по указанной выше формуле, различными значками представлены экспериментальные значения величины α / f^2. Полученные из опытов значения величин A_1, A_2, B, c, τ_1, τ_2, $\mu_{\text{макс } 1}$, ρ, η_s, η_{v1}/η_s и $(\alpha / f^2)_{\text{кл}}=8\pi^2\eta_s / 3\rho c^3$, приведены в табл. 1 и 2, где $\mu_{\text{макс } 1}$ — максимальное поглощение звука на длину волны, ρ — плотность раствора, η_s — сдвиговая вязкость, η_v/η_s — отношение объемной η_v вязкости к сдвиговой η_s. (Здесь и далее индекс «1» относится к низкочастотной, а индекс «2» — к высокочастотной области акустической релаксации.)

Данные табл. 1, 2 и фиг. 1, 2 показывают, что величина A_1 уменьшается с увеличением концентрации бензола в формиате, а время релаксации τ_1 в пределах ошибок опыта остается постоянным. Максимальное поглощение звука на длину волны — $\mu_{\text{макс } 1}$ — меняется линейно с изменением концентрации релаксирующего в данной области частот компонента, т. е. метил- или пропилформиата. Величина A_2 с увеличением концентрации бензола в формиате растет, а время релаксации τ_2 увеличивается.

Из данных табл. 1, 2 и фиг. 3, 4 видно, что в растворе с содержанием 0,7 м.д. бензола в формиате величина A_1 и отношение η_{v1}/η_s возрастают при уменьшении температуры. Перечисленные выше закономерности характерны для систем, в которых акустическая релаксация обусловлена поворотно-изомерными превращениями молекул [2, 6].

Данные фиг. 3, 4 и табл. 1, 2 показывают, что в растворе, содержащем 0,7 м.д. бензола в формиате, величина A_2 растет с увеличением температуры. Это дает основание предполагать, что высокочастотная область акустической релаксации обусловлена процессом переноса энергии поступательного движения на внутримолекулярные колебания молекул и обратным процессом [2, 3].

Таблица 3

Раствор	ΔH_{12}	ΔH_{21}	ΔH_0	$\Delta\Phi_{21}$	ΔS_{21}
07 м.д. бензола в метилформиате	11,5	7,1	4,4	9,3	−8,1
07 м.д. бензола в пропилформиате	7,0	4,7	2,3	9,0	−14,6

Для раствора с содержанием 0,7 м.д. бензола в формиате по температурной зависимости величин τ_1 и $\mu_{\text{макс } 1}$ были вычислены значения энтальпии ΔH_{21}, свободной энтальпии $-\Delta\Phi_{21}$, энтропии ΔS_{21} активации обратной реакции, а также разность энергий для двух изомерных состояний молекул метил- и пропилформиата — ΔH_0 и энтальпия активации прямой реакции $\Delta H_{12}=\Delta H_0+\Delta H_{21}$. Значения термодинамических параметров ΔH_{21}, ΔH_0, ΔH_{12}, $\Delta\Phi_{21}$, ΔS_{21} приведены в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. *К. М. Бурундуков, В. Ф. Яковлев.* Исследование коэффициента поглощения и скорости ультразвука в первых четырех гомологах ряда эфиров муравьиной кислоты. Акуст. ж., 1969, *15*, 2, 295–298.

2. *И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников.* Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
3. *П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, С. С. Алиев, М. И. Шахпаронов.* О колебательной релаксации в жидкостях. Физика и физико-химия жидкостей. Изд. МГУ, 1972, 1, 37–94.
4. *М. Г. Халиулин, П. К. Хабибуллаев, С. С. Алиев, А. А. Иванов, Ш. Шарипов, Д. Ф. Пулатова, В. М. Сафарова.* Импульсная ультразвуковая установка с частотами 10^6–10^{10} *гц*, работающая в интервале температур от −100 до +100°. Прочность – пластичность материалов в ультразвуковом поле. Ч. II, Минск, 1973, 113–118.
5. *Л. А. Давидович, С. Махкамов, Л. Пулатова, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин.* Исследования акустических свойств некоторых органических жидкостей на частотах 0,3–3 *ГГц*. Акуст. ж., 1972, *18*, 2, 318–320.
6. *Г. Бауэр.* Феноменологическая теория релаксационных явлений в газах. Физическая акустика по ред. У. Мэзона, т. II, ч. А, М., «Мир», 1968.

Ташкентский государственный
педагогический институт
им. Низами

Поступила
28 февраля 1974 г.