АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XIX 1973 Вып. 5

УДК 534.286

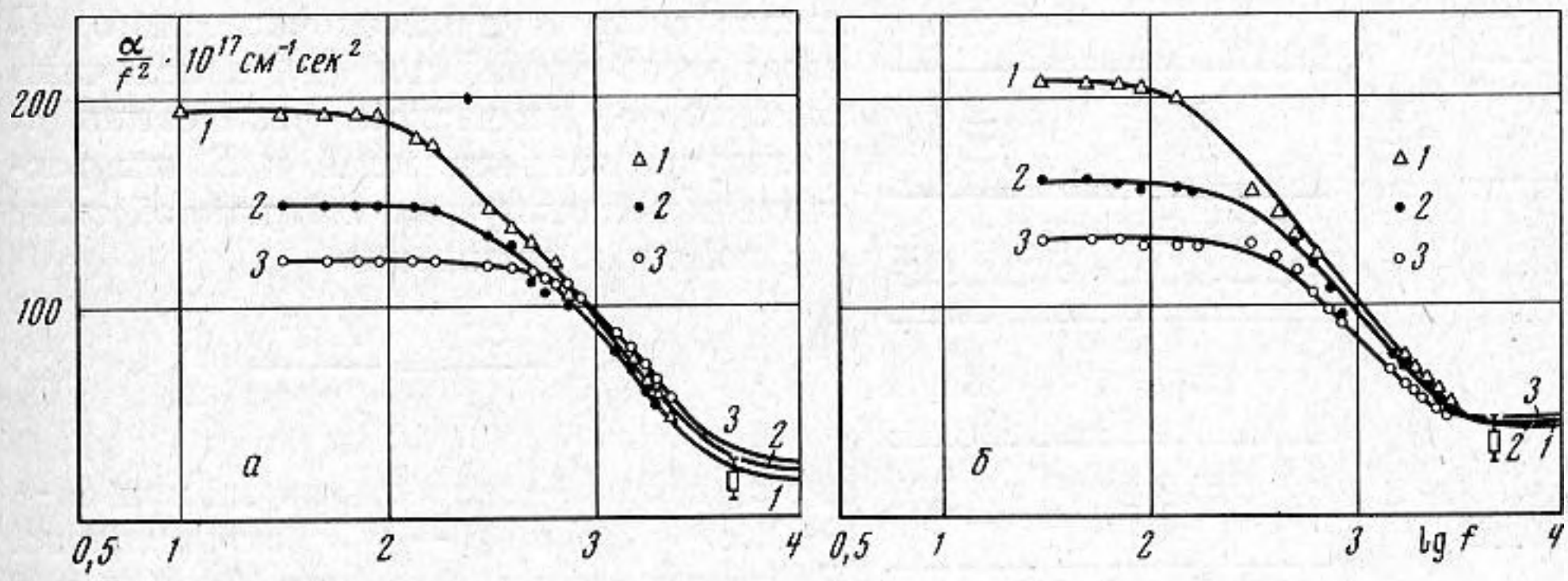
ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРА- И ГИПЕРАКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКТИЛОВОГО И НОНИЛОВОГО СПИРТОВ

Л. Е. Квасова, Л. Пулатова, Д. А. Расулмухамедова, П. К. Хабибуллаев

Излагаются результаты измерения ультра- и гиперакустических свойств октилового и нонилового спиртов в диапазоне частот от 1 до 5000 *Мгц* и в интервале температур от 0 до 40°. Обнаружена акустическая дисперсия скорости и коэффициента поглощения звука, обусловленная структурной релаксацией.

Нами были выполнены измерения скорости распространения и коэффициента поглощения ультра- и гиперзвука в октиловом и ниниловом спиртах. Выбранные нами высшие спирты при комнатной температуре находятся в жидком состоянии. Спирты высушивались и после трехкратной перегонки под уменьшенным давлением имели указанные в таблице физико-химические параметры.

Измерение скорости c_0 и амплитудного коэффициента поглощения α звука в этих спиртах в диапазоне частот f от 1 до 3000 *Мгц* проводилось



Фиг. 1

импульсным методом в интервале температур от 0 до 40°. Точность измерения скорости звука составляла ~0,5%, коэффициента поглощения ~10%. Точность термостатирования составляла ±0,1°. Методика измерений на импульсных установках описана в работе [1, 2].

Скорость и амплитудный коэффициент поглощения звука на частотах ~5 *Ггц* определялись оптическим методом по данным о тонкой структуре линии релеевского рассеяния света при 20°. Спектры тонкой структуры линии Релея были получены на установке, описанной в работе [3]. Источником света служил He – Ne-лазер, в качестве спектроскопа с высокой разрешающей силой использовался интерферометр Фабри – Перо. Снимки тонкой структуры линии Релея были получены с помощью фотокамеры УФ-84, рассеянный свет наблюдался под углом 90°. Точность измерения

Спирт	t, °C	ρ_4^{20}, г/см³	n_D^{20}	10^{17}, см⁻¹сек⁻²					c_0	$c_{г.э.}$	$c_{г.р.}$	τ, 10^{10}, сек	ε	$\frac{\alpha_{экс}}{\alpha_{кл}}$	η_v/η_s	$\Delta H_\alpha^{\neq}$	$\Delta\Phi_\alpha^{\neq}$	$\Delta S_\alpha^{\neq}$	$\Delta H_\eta^{\neq}$	$\Delta\Phi_\eta^{\neq}$	$\Delta S_\eta^{\neq}$	$\frac{I_ц}{2I_{МБ}}$
				A	B	$(\alpha/f^2)_{кл}$	$(\alpha_г/f_г^2)$		м·сек⁻¹							кал/моль		кал/моль·град	кал/моль		кал/моль·град	
$C_8H_{17}OH$	0	0,8227	1,4292	175	20	340	18		1418	1387	1400	2,0	0,061	1,74	0,99	5,4	4,1	4,4	5,4	4,7	2,7	0,50
	10			126	24	145			1394			1,4	0,058	1,70	0,94							
	20	0,8091		94	28	112			1361			1,1	0,058	1,76	1,01							
	30					88			1319													
	40					68			1294													
$C_9H_{19}OH$	0	0,8270	1,4333	170	40	509	34		1463	1416	1410	2,4	0,049	1,55	0,74	5,3	4,2	3,7	6,2	4,3	4	0,58
	10			118	42	297			1436			1,7	0,048	1,61	0,82							
	20	0,8130		90	43	135			1381			1,6	0,038	1,70	0,97							
	30					99			1359													
	40					78			1319													

скорости гиперзвука составляла ~0,5%, амплитудного коэффициента поглощения ~30—40%. Точность термостатирования составляла ±0,5°.

В октиловом и ниниловом спиртах в использованном диапазоне частот и температур наблюдалась область акустической дисперсии, обусловленная как сдвиговой (η_s), так и объемной вязкостью (η_v). На фиг. 1 показана частотная зависимость величины α / f^2 для октилового (*а*) и нонилового (*б*) спиртов при 20, 30 и 40°. Этим температурам на фигуре соответствуют обозначения *1*, *2*, *3*. По оси ординат отложено значение α / f^2, а по оси абсцисс — логарифм частоты $\lg f$. Пользуясь значениями величины α / f^2 для ряда сильно отличающихся друг от друга частот в области дисперсии, мы убедились в том, что частотная зависимость величины α / f^2 при температурах 20, 30 и 40°, в пределах ошибок опыта, следует уравнению Мандельштама и Леонтовича, содержащему одно время релаксации,

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

Далее были найдены значения низкочастотного A и высокочастотного B параметров уравнения (1) и величина времени акустической релаксации τ. Пользуясь значениями A и B, мы рассчитали величину релаксационной силы ε с помощью уравнения

$$\varepsilon = 1 - \frac{c_0^2}{c_\infty^2} = \frac{Ac_0^2}{2\pi\tau c}, \qquad (2)$$

где c_0, c и c_∞ — скорость звука при $\omega \to 0$, $\omega = 2\pi f$ и $\omega \to \infty$ соответственно. Найденные нами значения A, B, τ и ε сведены в таблицу.

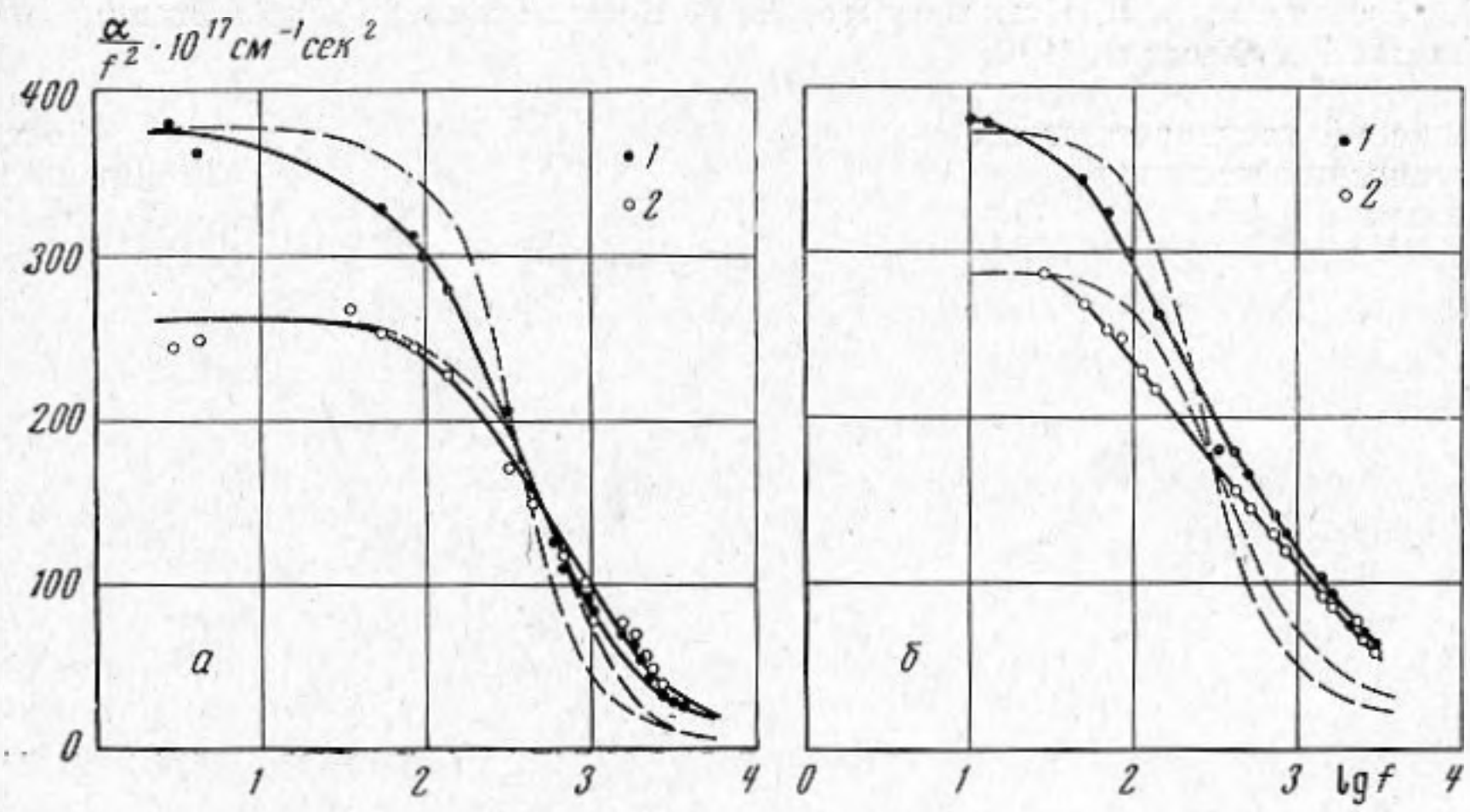
Поскольку для этих спиртов при 20° существуют экспериментальные данные о скорости звука на гиперзвуковых частотах $f_г$, мы сопоставили опытные значения скорости гиперзвука $c_{г.э.}$ с вычисленными по формуле

$$\frac{c_0^2}{c^2} = 1 - \varepsilon\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}. \qquad (3)$$

Расчеты показали, что экспериментальные и теоретические значения $c_{г.р.}$, в пределах ошибок измерений, согласуются друг с другом (см. таблицу). По-

этому можно полагать, что обнаруженная нами акустическая дисперсия в октиловом и ниниловом спиртах в интервале частот 10^6—10^{10} *гц* при 20, 30 и 40° характеризуется одним значением τ.

При 0 и 10° расхождения между экспериментальными и вычисленными по формуле (1) значениями α / f^2 заметно превышают ошибки опыта. Это обстоятельство позволяет высказать предположение о том, что наблюдаемый релаксационный процесс при 0 и 10° характеризуется некоторым рас-



Фиг. 2

пределением времен релаксации, связанным, по-видимому, с процессами комплексообразования при низких температурах.

На фиг. 2 показана зависимость величины α / f^2 от логарифма частоты при 0 и 10° для октилового и нонилового спиртов: а — октиловый спирт; б — ниниловый спирт. Обозначение *1* соответствует температуре 0°, обозначение *2* — температуре 10°. Штриховые кривые рассчитаны с учетом одного значения τ.

Имея температурную зависимость τ при 20, 30 и 40°, мы рассчитали значения свободной энтальпии $\Delta\Phi_\alpha^{\neq}$, энтальпии $\Delta H_\alpha^{\neq}$ и энтропии $\Delta S_\alpha^{\neq}$ активации акустической релаксации. Найденные значения $\Delta\Phi_\alpha^{\neq}$, $\Delta H_\alpha^{\neq}$ и $\Delta S_\alpha^{\neq}$ даны в таблице. Пользуясь представлениями теории абсолютных скоростей реакции и опытными значениями коэффициента сдвиговой вязкости η_s [4], мы вычислили свободную энтальпию $\Delta\Phi_\eta^{\neq}$, энтальпию $\Delta H_\eta^{\neq}$ и энтропию $\Delta S_\eta^{\neq}$ активации вязкого течения. Значения этих величин также приведены в таблице. Как видно из таблицы, в пределах ошибок опыта $\Delta\Phi_\alpha^{\neq} \simeq \Phi_\eta^{\neq}$, $\Delta H_\alpha^{\neq} \simeq \Delta H_\eta^{\neq}$ и $\Delta S_\alpha^{\neq} \simeq \Delta S_\eta^{\neq}$.

Из экспериментальных данных следует (см. таблицу), что отношения η_v / η_s и $\alpha_{экс} / \alpha_{кл}$ (где $\alpha_{экс}$ и $\alpha_{кл}$ — экспериментальное и классическое значение α) по порядку величины близки к единице и мало зависят от температуры. При возрастании температуры величины A и ε уменьшаются. Опыт показывает, что отношение $Bf^2 / \alpha_{кл}$ меньше единицы. Неравенство $Bf^2 / \alpha_{кл} < 1$ говорит о том, что релаксация объемной вязкости (η_v) сопровождается релаксацией сдвиговой вязкости (η_s). Поскольку при этом выполняется уравнение (1), в пределах ошибок измерений времена релаксации объемной (τ_V) и сдвиговой (τ_S) вязкости при 20, 30 и 40° неразличимы.

По спектрам тонкой структуры линии релеевского рассеяния света было рассчитано отношение интегральных интенсивностей центральной компоненты к сумме интегральных интенсивностей боковых компонент $I_ц / 2I_{мб}$. Результаты расчета приведены в таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Высокочастотная импульсная установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 300—950 *Мгц*. Ультразв. техн., 1967, **13**, 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. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. М., «Наука», 1965.
4. С. М. Локтев, В. Л. Клименко, В. В. Камзолкин и др., Высшие жирные спирты. М., «Химия», 1970.

Ташкентский государственный
педагогический институт
им. Низами

Поступила
20 апреля 1972 г.