АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XX 1974 Вып. 1

УДК 534.22.094

О СВЯЗИ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТРЕТИЧНОГО БУТИЛОВОГО СПИРТА С КОЭФФИЦИЕНТОМ НЕЛИНЕЙНОСТИ

Л. И. Лиснянский, И. Г. Михайлов, С. Э. Эшанов

Измерена скорость звука в водных растворах третичного бутилового спирта в широком интервале температур и давлений. Вычислен коэффициент нелинейности в адиабатическом уравнении состояния и обнаружено, что он является структурно-чувствительным параметром.

Существует значительное число водных растворов неэлектролитов, для которых наблюдаются максимумы скорости и поглощения ультразвука при определенных значениях концентрации. Для таких смесей характерно сильное межмолекулярное взаимодействие, сопровождающееся ассоциацией и образованием комплексов. В ряде случаев в таких растворах наблюдаются также и большие флуктуации концентрации.

К системам с взаимодействием компонентов и значительными флуктуациями относятся нерасслаивающиеся водные растворы третичного бутилового спирта. Изучение поглощения ультразвука в водных растворах третичного бутилового спирта при нормальном давлении выявило две области релаксации, отличающиеся примерно на порядок [1]. При изучении в этой же системе светорассеяния было обнаружено два максимума светорассеяния в различных концентрационных областях [2]. Появление одного из них связано с флуктуациями концентрации, другой максимум, при очень малых концентрациях спирта, интерпретирован авторами работы [2] как максимум, обусловленный флуктуациями структуры. В совокупности с другими данными эти результаты указывают на сложный характер структуры водных растворов, особенно в области малых концентраций спирта.

Нами была изучена методом дифракции света на ультразвуке с частотой 4 *Мгц* концентрационная зависимость скорости звука в растворах третичный бутиловый спирт (1) — вода (2) в интервале температур 15—90° С и давлений 1 — 600 *кГ/см*^{2}.

По данным о зависимости скорости звука от давления и температуры, полученным в наших экспериментах, были проведены на ЭВМ БЭСМ-6 количественные расчеты нелинейного акустического параметра B/A, равного отношению коэффициента при квадратичном члене разложения нелинейного адиабатического уравнения состояния к коэффициенту при линейном члене [3]:

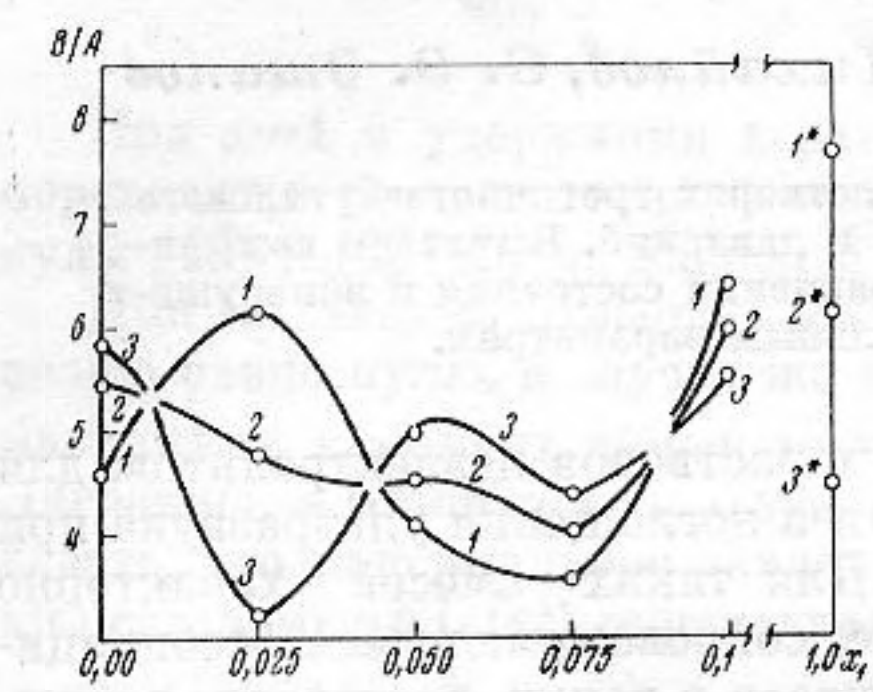
$$B/A = 2\rho c\left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_S.$$

Возможная максимальная погрешность B/A составляет 15%. Следует отметить, что с точностью 10% изоэнтропийная производная в последнем соотношении может быть заменена на изотермическую.

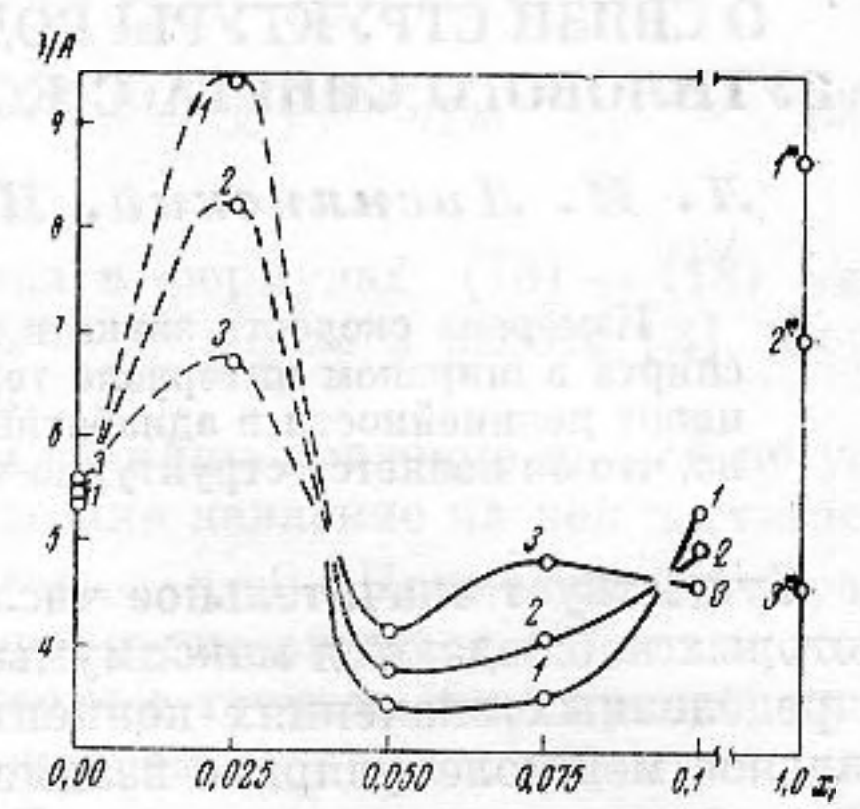
Метод измерения скорости описан в работах [4, 5]; погрешность измерения не превышала 0,3%. Параллельно измерялась плотность растворов.

При атмосферном давлении плотность измерялась пикнометром с погрешностью до 0,02%. Измерительная камера заполнялась всегда одним и тем же объемом жидкости (170 $см^3$) и изменение объема определялось по перемещению поршня гидравлического пресса. Общая погрешность определения плотности при максимальном давлении оценивается нами в 0,2%.

Использовался третичный бутиловый спирт марки «Ч», дополнительно фракционно перегнанный под вакуумом, $\rho_4^{25}=0{,}7805$ $г/см^3$, $n_D^{25}=1{,}3878$. Для приготовления растворов использовался бидистиллят воды. Были изучены растворы с мольными долями спирта $x_1=0{,}025$; 0,050; 0,075; 0,100; 0,200; 0,300. Исследовались также чистые спирт и вода.



Фиг. 1. Зависимость коэффициента нелинейности от концентрации в системе третбутанол (*1*) – вода (*2*) при давлении 1 $кГ/см^2$ (*1* – 20, *2* – 50, *3* – 80° С; чистый третбутанол *1** – 25, *2** – 50, *3** – 80° С)



Фиг. 2. Зависимость коэффициента нелинейности от концентрации в системе третбутанол (*1*) – вода (*2*) при давлении 500 $кГ/см^2$ (*1* – 20, *2* – 50, *3* – 80° С; чистый третбутанол *1** – 25, *2** – 50, *3** – 80° С)

В области концентраций до 0,1 мол. доли спирта происходят наиболее интересные изменения скорости звука, связанные со структурными особенностями водных растворов третичного бутилового спирта. При атмосферном давлении наблюдается характерный максимум скорости звука около 0,05 мол. доли спирта. С увеличением температуры величина максимума скорости уменьшается, он смещается в сторону меньших концентраций спирта и при 90° С становится незаметным ($x_1\approx0{,}012$ мол. доли спирта). Увеличение внешнего давления приводит к росту скорости ультразвука. Наших экспериментальных данных недостаточно, чтобы сделать однозначный вывод об изотермическом сдвиге максимума скорости звука по оси концентраций при увеличении давления.

Для раствора $x_1=0{,}025$ наблюдается температурный максимум скорости звука при 50° С. Этот эффект обнаружен и в водных растворах других спиртов [6]. Следует отметить, что с увеличением давления возрастает быстрота роста и спада скорости звука в области температурного максимума. Он проявляется более отчетливо. В растворах других концентраций скорость звука монотонно уменьшается с ростом температуры.

На фиг. 1 и 2 показана зависимость коэффициента нелинейности от концентрации при различных температурах и внешних давлениях. Для чистой воды величины коэффициентов нелинейности в пределах погрешности совпадают с результатами работы [7].

Из наших данных следует, что нелинейные акустические свойства выражены при низких температурах у спирта сильнее, чем у воды. При увеличении температуры при атмосферном давлении коэффициент нелинейности чистой воды возрастает, а спирта — уменьшается, и при $t=70°$ С коэффициенты нелинейности чистых компонентов близки по величине. При

увеличении давления до 500 $кГ/см^2$ величины коэффициентов нелинейности чистых компонентов возрастают, но разница B/A для чистой воды при различных температурах уменьшается с увеличением давления, а для третичного бутилового спирта разница в коэффициентах нелинейности при разных температурах возрастает с ростом давления. С увеличением давления, в исследованном диапазоне давлений, влияние температуры на коэффициент нелинейности воды понижается. Слабый противоположный эффект наблюдается у третичного бутилового спирта.

Рассмотрение нелинейных акустических свойств водных растворов третичного бутилового спирта (фиг. 1 и 2) указывает на существование при различных концентрациях растворов различных структурных особенностей, выражающихся в разной зависимости коэффициента нелинейности от температуры и давления.

Например, в области малых концентраций, примерно до 0,007 мол. доли спирта, коэффициент нелинейности обнаруживает такую же по знаку зависимость от температуры и давления, как и у чистой воды. Величина коэффициента нелинейности этих растворов также близка к коэффициенту нелинейности чистой воды. Следует считать, что в этой области составов структура растворов и структура воды одинаковы.

Совершенно иная зависимость коэффициента нелинейности от давления и температуры наблюдается у растворов в области концентраций 0,007 мол. доли до примерно 0,040 мол. доли спирта. Здесь коэффициент нелинейности испытывает значительные изменения при изменении концентрации, температуры и давления. При давлении 1 $кГ/см^2$ и температуре 20° С коэффициент нелинейности проходит через максимум примерно при 0,025 мол. доли спирта. При том же давлении, но при температуре 80° С для той же концентрации наблюдается минимум коэффициента нелинейности. При увеличении давления до 500 $кГ/см^2$ коэффициент нелинейности возрастает особенно сильно вблизи $x_1=0{,}025$ и вместо минимума при температуре 80° С наблюдается максимум. Следует считать, что в этой области составов структура растворов испытывает резкие изменения при изменениях концентрации, температуры, давления и значительно отличается от структуры воды.

Растворы с концентрациями примерно 0,040—0,090 мол. долей спирта показывают малые изменения коэффициента нелинейности в зависимости от концентрации, температуры и давления. Порядок расположения изотемпературных кривых такой же, что и в первой области, где преобладает структура воды. Поэтому эту третью область концентраций мы интерпретируем по характеру изменения B/A как область с преобладающим влиянием структуры типа воды.

В последней, четвертой области концентраций (от 0,09 мол. доли спирта до чистого спирта) структурные свойства растворов при увеличении концентрации изменяются почти монотонно.

Полученные результаты мы рассматриваем как предварительные, предполагая в дальнейшем более подробное изучение области составов до 0,04 мол. доли спирта. Однако наши результаты с несомненностью показывают, что коэффициент нелинейности является структурно-чувствительным параметром.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. T. Blandamer, D. E. Clarke, N. T. Hidden and M. C. R. Symons. Ultrasonic absorption properties of solutions t-Butyl alcohol – water Mixtures. Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 2691.
2. М. Ф. Вукс, Л. В. Шурупова. Рассеяние света растворами третичного бутилового спирта в воде и тяжелой воде. Вестн. ЛГУ. Серия физ.-хим., 1973, № 16, вып. 3, 146.

3. И. Г. Михайлов, В. А. Шутилов. Нелинейные акустические свойства водных растворов электролитов. Акуст. ж., 1964, 10, № 4, 450.
4. И. Г. Михайлов, В. М. Полунин, С. Э. Эшанов. Измерение скорости распространения ультразвука в жидкостях при высоких давлениях. Тр. Самаркандского гос. ун-та. Нов. серия, 1969, № 171, 152–164.
5. И. Г. Михайлов, В. М. Полунин, С. Э. Эшанов. Влияние высокого давления на скорость распространения ультразвука в некоторых жидкостях. Тр. Самаркандского гос. ун-та. Нов. серия, 1971, № 201, 52–60.
6. В. Ф. Ноздрев. Применение ультраакустики в молекулярной физике. М., Физматгиз, 1958.
7. M. P. Hagelberg, G. Holton and S. Kao. Calculation of B/A for Water from measurements of ultrasonic velasity versus temperature and pressure to 10 000 Bar/sm². J. Acoust. Soc. America, 1967, 41, 3, 564.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова
Научно-исследовательский физический институт,
лаборатория ультразвука

Поступила
26 марта 1972 г.