

И. Г. МИХАЙЛОВ и А. А. ЧИСТОРАЗУМ

СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В НЕКОТОРЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 15 X 1951)

Измерения скорости звука в бинарных смесях жидкостей в зависимости от концентрации показали, что в ряде случаев наблюдается значительное отклонение этой зависимости от линейной. Так, в спирто-водных, кислото-водных смесях, а также в смесях ацетон — вода и пиридин — вода скорость звука имеет широкий максимум, а сжимаемость — минимум (¹, ²). Известно, что эти смеси характеризуются усиленным межмолекулярным взаимодействием компонент смеси, приводящим к возрастанию внутреннего давления, а следовательно, к уменьшению сжимаемости по сравнению со сжимаемостью чистых компонент. Большую роль в подобных случаях играют, как известно, полярность молекул и их способность к ассоциации и сольватации.

В ряде смесей, в которых образуются более прочные химические связи (соединения), на кривой зависимости скорость звука от концентрации при молярных концентрациях 1:1 и 1:2 появляются острые минимумы сжимаемости. Это явление было исследовано В. В. Тарасовым (³) и И. Г. Михайловым (⁴).

В тех смесях, в которых нельзя ожидать сильного взаимодействия (например сероуглерод — четыреххлористый углерод (⁵) и смеси различных спиртов (⁶)), скорость звука и сжимаемость линейно зависят от концентрации.

Интересный ход зависимости скорости звука от концентрации был обнаружен в смеси этиловый спирт — четыреххлористый углерод (⁷). В противоположность всем измеренным ранее смесям, здесь имеет место небольшой минимум скорости звука и максимум сжимаемости. Как указывает автор этой работы, концентрации, при которой наблюдается минимум сжимаемости, соответствует минимум ориентационной поляризации. Повидимому, в этой смеси происходит ассоциация спирта с компенсацией дипольного момента. Это приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия и увеличению сжимаемости.

Эти факты позволяют сделать заключение, что в тех смесях, в которых межмолекулярное взаимодействие сильнее, чем в чистых жидкостях, скорость звука имеет максимум. В смесях, приближающихся к идеальным, скорость звука линейно зависит от концентрации. Минимум скорости звука будет, очевидно, наблюдаться тогда, когда межмолекулярное взаимодействие в смеси ослаблено. Смесей первого и второго типов исследовались многими авторами (⁸⁻¹⁰). Смесей третьего типа (в которых можно ожидать минимума скорости звука) исследованы мало (⁷, ¹³).

Между тем, известно, что существует ряд смесей, в которых имеется значительное уменьшение междумолекулярного взаимодействия. Так например, в смеси ацетон — сероуглерод энергия связи примерно в 10

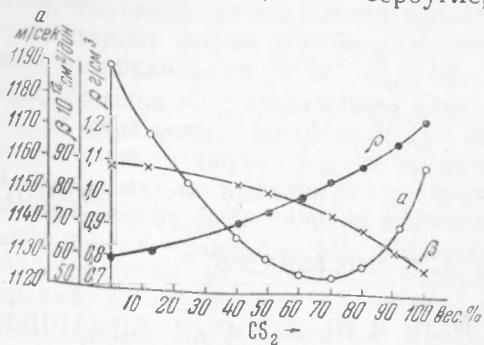


Рис. 1. Смесь $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{CS}_2$, $t = 20^\circ$

раз меньше энергии связи молекул в чистых компонентах (11). Далее, известно, что в смесях метанол — сероуглерод и метанол — бензол упругость пара выше, чем упругость, вычисленная по закону Рауля. Объем при смешении увеличивается и имеет место поглощение тепла. Это указывает на ослабление сил молекулярного сцепления.

В этих смесях нами была измерена скорость звука и вычислена сжимаемость. Изме-

Таблица 1

Смесь $(\text{CH}_3)_2\text{CO}-\text{CS}_2$

CS ₂ в вес. %	Скорость звука в м/сек		Плотность в г/см ³		β _{ад} · 10 ¹² в см ² /дин	
	t = 5°	t = 20°	t = 5°	t = 20°	t = 5°	t = 20°
0	1262	1190	0,808	0,793	77,7	89,0
13	1238	1169	0,848	0,823	76,9	88,6
24,4	—	1154	—	—	—	—
41,0	1201	1138	0,940	0,921	72,0	83,8
49,9	—	1131	—	0,955	—	81,8
61,6	1185	1128	1,028	1,013	69,3	—
70,0	—	1125	—	1,056	—	74,8
80,0	1185	1129	1,127	1,109	63,0	70,7
92,3	1193	1142	1,210	1,194	58,0	64,2
100,0	1207	1161	1,281	1,259	53,6	58,9

рения производились ультразвуковым интерферометром при частоте 2,869 мгц (12). Полученные данные приведены в табл. 1, 2 и 3 и на рис. 1, 2 и 3. На этих же рисунках дана зависимость от концентрации плотности и сжимаемости этих смесей.

Как видно из приведенных данных, скорость звука в смесях ацетон — сероуглерод и метанол — сероуглерод * действительно имеет глубокий минимум, а сжимаемость — максимум. В смеси метанол — бензол минимум скорости звука выражен менее отчетливо.

Интересные результаты были, кроме того, получены нами при исследовании смеси ацетон — хлороформ. Результаты этих измерений даны в табл. 4 и на рис. 4.

* Так как имеет место ограниченная растворимость метанола в сероуглероде, то графика зависимости при всех концентрациях построить нельзя.

Таблица 2

Смесь $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CS}_2$, $t = 20^\circ$

CS ₂ в вес. %	Скорость звук в м/сек	Плотность в г/см ³	β _{ад} · 10 ¹² в см ² /дин
0	1123	0,792	100
19,6	1100	0,839	98,5
37,3	1084	0,905	94,4
46,8	1082	0,943	90,6
100	1161	1,259	58,9

Известно, что при растворении ацетона в хлороформе образуется химическое соединение $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\cdot\text{CHCl}_3$. Если исходить из известных данных, согласно которым в этой смеси наблюдается отрицательное

Таблица 3

Смесь $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_6$, $t = 20^\circ$

C_6H_6 в вес. %	Скорость звука в м/сек	Плотность в г/см ³	$\beta_{\text{ад}} \cdot 10^{12}$ в см ² /дин
0	1123	0,792	100
35,6	1177	0,820	88,0
48,0	1196	0,831	84,2
65,0	1229	0,845	78,3
80,7	1259	0,859	73,5
100	1323	0,876	65,3

Таблица 4

Смесь $(\text{CH}_3)_2\text{CO} - \text{CHCl}_3$, $t = 20^\circ$

CHCl_3 в вес. %	Скорость звука в м/сек	Плотность в г/см ³	$\beta \cdot 10^{12}$ в см ² /дин
0	1190	0,793	89
10,9	1165	0,837	88
27,4	1126	0,911	86,5
41,8	1096	0,984	84,7
65,0	1050	1,136	79,8
67,0	1048	1,156	78,9
78,6	1025	1,252	76,0
100	1002	1,486	67,0

отклонение от закона Рауля, то можно было бы ожидать, что, благодаря сильному взаимодействию между компонентами, график зависимости скорости звука от концентрации должен иметь максимум и, возможно, небольшие скачки при кратных молярных концентрациях.

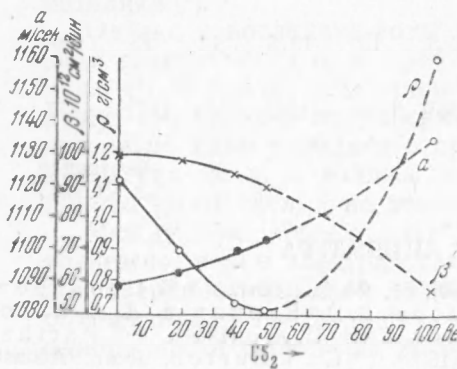


Рис. 2. Смесь $\text{CH}_3\text{OH} - \text{CS}_2$, $t = 20^\circ$

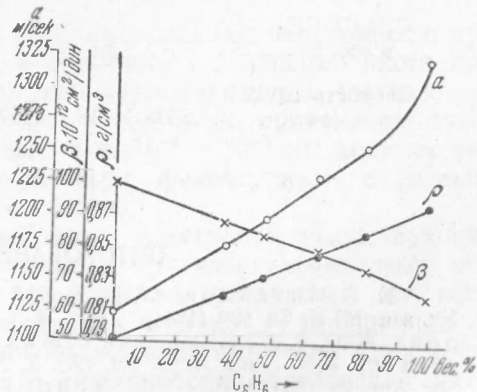


Рис. 3. Смесь $\text{CH}_3\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_6$, $t = 20^\circ$

Между тем, как это видно из наших данных, скорость звука в этой смеси плавно изменяется с концентрацией и имеет минимум, а сжимаемость — максимум. Этот факт лишний раз указывает на сложность и разнообразие процессов, происходящих при смешении жидкостей.

Если придерживаться высказанного выше принципа о соотношении между величиной сжимаемости и молекулярным взаимодействием в смеси, то остается предположить, что в данной смеси химическое соединение ослабляет силы межмолекулярного сцепления. Подобное же явление наблюдается и в смеси хлороформ — этиловый эфир (13).

В заключение отметим, что В. В. Тарасов (3), исследуя зависимость коэффициента сжимаемости смеси метилэтилкетон — вода, обнаружил резкий минимум сжимаемости при весовой концентрации метилэтилкетона, равной 13%. Он приписывает этот скачок сжимаемости образованию химического соединения. Это заключение вызывает сомнение,

так как в этой области ожидать химического соединения нельзя. Нами была тщательно исследована эта смесь в области концентраций от 5 до 15%, и никакого скачка скорости звука и сжимаемости обна-

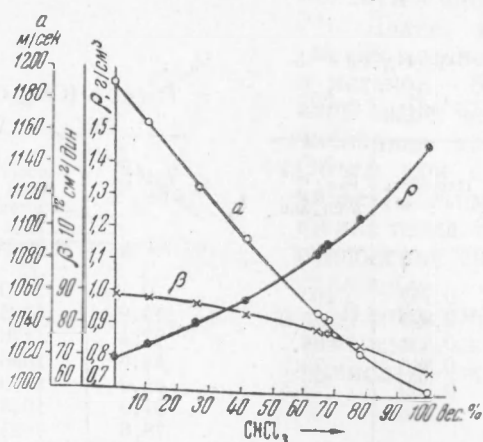


Рис. 4. Смесь (CH₃)₂CO-CHCl₃

ружено не было. Полученные нами значения скорости звука в смеси метилэтилкетон — вода приведены в табл. 5.

Таблица 5

Смесь C₂H₅COCH₃-H₂O, t = 20°

C ₂ H ₅ COCH ₃ в вес. %	5	10	12	12,5	13	13,5	14	15	100
Скорость звука в м/сек	1508	1548	1557	1559	1561	1563	1565	1567	1277

Поступило
28 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Михайлов, ДАН, 25, № 2 (1940); 31, № 4 (1941). ² П. Прозоров, Уч. зап. МГУ, 74, 189 (1944). ³ В. В. Тарасов, В. П. Беринг и А. А. Сидорова, ЖФХ, 8, 372 (1936). ⁴ И. Г. Михайлов, ДАН, 31, № 6 (1941). ⁵ S. Parthasarathy, Proc. Ind. Acad. Sci. (A), 3, 297 (1936). ⁶ Ch. I. Burton, Journ. Acoust. Soc. Am., 20, 180 (1948). ⁷ K. Sacher, Phys. Zs., 41, 360 (1940). ⁸ A. Giacomini, Journ. Acoust. Soc. Am., 19, 701 (1947). ⁹ G. W. Willard, *ibid.*, 19, 235 (1947). ¹⁰ F. H. Willis, *ibid.*, 19, 242 (1947). ¹¹ Г. Панченков, ЖФХ, 9, 1012 (1946). ¹² И. Г. Михайлов, Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, 1949, стр. 30. ¹³ R. J. Parschad, Journ. Acoust. Soc. Am., 20, 66 (1948).