

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. И. КОШКИН и В. Ф. НОЗДРЕВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В РЯДУ
ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 3 VII 1953)

Известные в литературе исследования поглощения ультразвука в жидкостях (1, 2) проводились в очень узком интервале температур (10—50°). Поэтому многие выводы, сделанные на основании этих исследований (например, классификация жидкостей исходя из знака температурного коэффициента поглощения ультразвука) оказались ошибочными.

В нашей лаборатории предприняты исследования поглощения ультразвука во многих гомологических рядах органических жидкостей в широком интервале температур, начиная от температур затвердевания и кончая критической точкой этих веществ. Исследования эти привели к установлению новых закономерностей. Здесь дается описание исследования поглощения ультразвука в ряду предельных углеводородов в интервале температур от —60° до 50°.

Для исследования поглощения ультразвука был использован импульсный метод, который обеспечивает наибольшую точность измерений поглощения по сравнению с другими известными методами.

С этой целью нами была разработана и смонтирована импульсная ультразвуковая установка, упрощенная блок-схема которой приводится на рис. 1.

Хронизатор обеспечивает синхронную работу генератора радиоимпульсов и генератора развертки катодного осциллографа с частотой повторения 800 имп./сек.

Импульсный генератор обеспечивает формирование радиоимпульсов с различными несущими частотами (от 5 до 30 Мгц) и длительностями в 2, 6 и 10 мсек.; форма импульсов близка к прямоугольной — с крутым передним и задним фронтами и с отчетливо выраженной плоской вершиной. Сформированные генератором импульсы подаются на кварцевый излучатель *Q* (*x*-среза), находящийся в камере с исследуемой жидкостью, и одновременно через attenuатор на вход приемника. После усиления приемником импульсы подаются на вход вертикального усилителя катодного осциллографа.

Электрический радиоимпульс, поданный на кварцевый преобразователь *Q*, трансформируется в ультразвуковой импульс, который распространяется в исследуемой среде. Отражаясь от рефлектора *R*, ультразвуковой импульс возвращается к кварцу *Q*, трансформируется им в электрический импульс; последний следует по пути основного (зондирую-

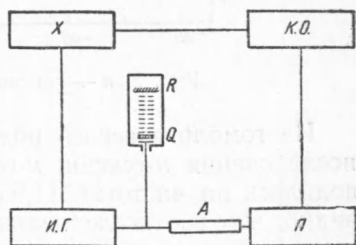


Рис. 1. И.Г. — импульсный генератор, Х — хронизатор, К.О. — катодный осциллограф, А — attenuатор, П — приемник

щего) импульса. Прием отраженных сигналов происходит во время пауз между излучениями зондирующих импульсов.

Расчет поглощения ультразвуковых волн производился по величине изменения амплитуды отраженных импульсов для нескольких положений отражателя относительно кварца. Для этого случая расчетная формула имеет вид:

$$\alpha = \frac{\Delta A}{17,35 \Delta l}, \quad (1)$$

где ΔA — изменение амплитуды импульса, выраженное в децибелах, Δl — величина перемещения отражателя. Измерение величины затухания производилось при помощи отградуированного аттенюатора с точностью не менее 0,5 дБ.

Определение затухания с использованием импульсов различной длительности дает совпадающие результаты с точностью до 1—1,5%.

Точность измерений поглощения составляет 2—3%.

Для получения температур ниже 0° использовалась охлаждающая смесь, в состав которой входит этиловый спирт и твердая углекислота («сухой лед»).

Более подробное описание электрической схемы и рабочей камеры с термостатом имеется в соответствующих работах (3, 4).

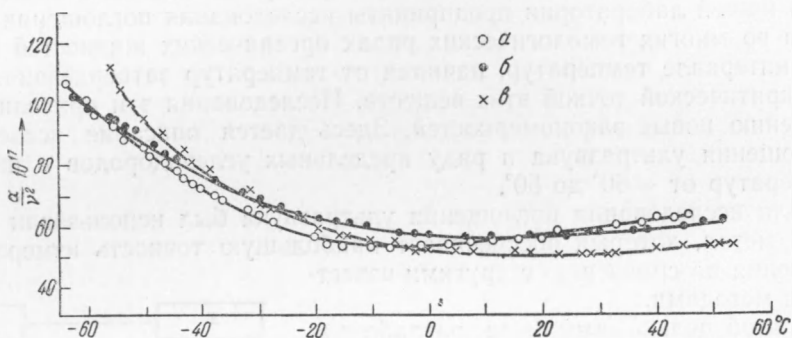


Рис. 2. а — гексан, б — гептан, в — октан, $\nu_{\text{ср}} = 15,10$ Мгц

Из гомологического ряда предельных углеводородов были взяты для исследования *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан. Измерение поглощения производилось на частотах 11,96 и 15,10 Мгц (см. рис. 2). Из кривых рис. 2 видно, что все исследованные гомологи ряда предельных углеводородов имеют характерную для всех них зависимость коэффициента поглощения от температуры. Это выражается, прежде всего, в прохождении через широкий минимум значений коэффициентов поглощения *n*-гексана, *n*-гептана и *n*-октана в определенном интервале температур, имеющем ширину в 15—20°. При понижении температуры в сторону температуры затвердевания поглощение резко возрастает, причем характер этого возрастания не может быть представлен линейной функцией от температуры. При подходе к температуре кипения поглощение линейно возрастает с ростом температуры.

Что касается численных значений коэффициентов поглощения, то они очень близки во всем интервале температур для *n*-гексана и *n*-гептана; для *n*-октана значение коэффициентов поглощения ниже соответствующих значений для *n*-гексана и *n*-гептана, за исключением области температур вблизи температуры затвердевания *n*-октана, где коэффициент поглощения в *n*-октане превышает соответствующие значения в *n*-гексане и *n*-гептане.

Для сравнения экспериментальных данных по поглощению с теорией Стокса — Кирхгофа были проведены соответствующие расчеты величин-

ны $A_{кл} = a_{кл} / \nu^2$. Значения скорости ультразвука для этих расчетов взяты из работ З. И. Авдусь (5) и одного из авторов этой статьи (6). Значения коэффициентов сдвиговой вязкости взяты из технической энциклопедии (7) и таблиц Ландольта (8); вязкость для температур ниже 0° специально измерялась нами. Значения плотности взяты из соответствующих таблиц.

Результаты расчетов приводятся в табл. 1.

Из экспериментальных данных следует, что в пределах использованных нами частот выполняется установленная теорией Стокса — Кирхгофа закономерность

$$\frac{\alpha}{\nu^2} = \text{const.}$$

Следует заметить, что вблизи температуры затвердевания *n*-октана наблюдается в пределах 4—5% отклонение от этой закономерности (это выходит на 1—2% за пределы ошибок наших измерений).

Таблица 1

Т-ра в°	$\eta \cdot 10^5$ пуаз	ρ г/см ³	$V_0 \cdot 10^{-5}$ см/сек	$A_{\text{э}} \cdot 10^{17}$ сек ² /см	$A_{\text{кл}} \cdot 10^{17}$ сек ² /см	$\frac{\alpha_{\text{э}}}{\alpha_{\text{кл}}}$
<i>n</i>-гексан						
—50	810	0,7206	1,466	84	9,4	8,9
—40	673	0,7122	1,42	72	8,7	8,3
—30	588	0,7037	1,378	63	8,4	7,6
—20	508	0,6953	1,327	56	8,2	6,8
—10	445	0,6869	1,274	54	8,2	6,6
0	397	0,6781	1,236	55	8,2	6,7
+10	355	0,6692	1,184	56	8,3	6,7
+20	320	0,6600	1,152	57,5	8,4	6,8
+30	296	0,6507	1,112	60	8,7	6,9
+40	264	0,6413	1,064	63	9,0	7,0
+50	241	0,6318	1,026	67	9,3	7,2
<i>n</i>-гептан						
—50	1230	0,7420	1,514	88	12,6	7,0
—40	974	0,7337	1,465	79	11,1	7,1
—30	829	0,7252	1,417	70	10,6	6,6
—20	693	0,7170	1,369	63	9,9	6,4
—10	595	0,7038	1,321	59	9,6	6,2
0	518	0,7004	1,280	57	9,3	6,1
+10	466	0,6921	1,238	57	9,2	6,2
+20	412	0,6838	1,195	58	9,3	6,2
+30	369	0,6755	1,150	59	9,5	6,2
+40	334	0,6667	1,100	60,5	9,9	6,1
+50	304	0,6575	1,057	62,5	10,3	6,1
+60	277	0,6483	1,016	66	10,8	6,1
<i>n</i>-октан						
—50	1848	0,7588	1,541	94	17,5	5,4
—40	1430	0,7510	1,496	79	15,0	5,3
—30	1157	0,7432	1,448	68	13,5	5,0
—20	969	0,7353	1,405	60	12,5	4,8
—10	825	0,7285	1,360	56	11,9	4,7
0	711	0,7195	1,314	53	11,3	4,7
+10	609	0,7114	1,270	52	11,0	4,7
+20	538	0,7035	1,230	51	10,8	4,7
+30	480	0,6945	1,199	51,5	10,5	4,9
+40	429	0,6863	1,160	52	10,5	4,9
+50	386	0,6781	1,120	53,5	10,7	5,0
+60	349	0,6695	1,082	55	10,8	5,1

Из табл. 1 следует, что минимумы в значениях коэффициента поглощения, которые наблюдаются в предельных углеводородах, имеют место и по данным теории поглощения Стокса — Кирхгофа, причем положение этих минимумов также достаточно точно определяется этой теорией.

Отклонение величин $\alpha_э/\alpha_{кл}$ ($\alpha_э$ — определяемый экспериментально коэффициент поглощения, $\alpha_{кл}$ — вычисленный по теории Стокса — Кирхгофа коэффициент поглощения) от их среднего значения в интервале температур от -40° до $+50^\circ$ не превышает в одной и той же жидкости 6—8%. Этот факт свидетельствует о том, что в указанном интервале температур характер изменения поглощения в исследованных углеводородах достаточно точно определяется классической теорией поглощения Стокса — Кирхгофа.

На основе обработки экспериментальных данных по поглощению ряда предельных углеводородов нами установлена закономерность:

$$\frac{\alpha_э}{\nu^2} MV_0^3 = f\left(\frac{T}{T_{кр}}\right), \quad (2)$$

где $\alpha_э$ — экспериментально определенный коэффициент поглощения, ν — частота ультразвуковых колебаний, M — молекулярный вес, V — скорость ультразвука, T — абсолютная температура, $T_{кр}$ — абсолютная критическая температура исследуемой жидкости, $f(T/T_{кр})$ — некоторая функция от приведенной температуры, одинаковая для всех предельных углеводородов. Степень выполнимости соотношения (2) видна из табл. 2. Заметим, что соотношение (2) может быть получено при некоторых допущениях из расчетов А. И. Ансельма⁽¹¹⁾, проведенных на основе релаксационной теории. Развернутый теоретический анализ полученных нами результатов будет дан в другом месте.

Таблица 2

$T/T_{кр}$	н-октан		н-гептан		н-гексан		н-пентан*		Отклонения от $\left(\frac{\alpha}{\nu^2} MV_0^3\right)_{ср}$ в %
	Т-ра в°	$\frac{\alpha}{\nu^2} MV_0^3$	Т-ра в°	$\frac{\alpha}{\nu^2} MV_0^3$	Т-ра в°	$\frac{\alpha}{\nu^2} MV_0^3$	Т-ра в°	$\frac{\alpha}{\nu^2} MV_0^3$	
0,400	-45,6	350	-57,2	348	-70	350			2,0
0,425	-31,4	250	-43,7	260	-57,2	265			2,5
0,450	-17,1	185	-30,2	200	-44,6	197			2,5
0,475	-3,0	146	-16,7	151	-31,9	146			2,0
0,500	+11,3	117,5	-3,2	125	-19,2	125			2,8
0,525	+25,4	105	+9,7	108	-6,6	96			6,5
0,550	+39,8	92,7	24	95	+6,1	85			5,0
0,575	53,8	80	37,3	84	18,8	76			5,0
0,600	68,2	70	51	75	31,5	70	17,0	75,5	3,5
0,625	82,3	65	64,3	67	44,2	63	(0,618)		3,0
0,650	96	55	78	60	57,9	60			2,5
0,675	110,8	50,5	91,3	52	69,6	55			3,0

* Значение коэффициента поглощения для н-пентана взято из работы П. А. Бажулина⁽¹⁰⁾.

Московский областной педагогический институт

Поступило 2 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Г. Михайлов. Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, 1949.
² Б. Б. Кудрявцев, Применение ультразвуковых методов в практике физико-химических исследований, 1952. ³ В. Ф. Яковлев, Диссертация, МОПИ, 1952.
⁴ Н. И. Кошкин, Диссертация, МОПИ, 1952. ⁵ З. И. Авдусь, Диссертация, МОПИ, 1950. ⁶ В. Ф. Ноздрев, Диссертация, МГУ, 1950. ⁷ Справочн. техн. энц., 10, 1933. ⁸ H. L and o l t, Phys.-chem. Tab., 1, 1931. ⁹ Tables annuelles de constantes, 10, 1, 1934. ¹⁰ П. А. Бажулин, Диссертация, Москва, 1948. ¹¹ А. И. Ансельм, ЖЭТФ, 15, в. 12 (1945).