

И. Г. МИХАЙЛОВ и Л. И. САВИНА

ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ЖИДКОСТЕЙ С ОДНОЙ РЕЛАКСИРУЮЩЕЙ КОМПОНЕНТОЙ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 III 1954)

До настоящего времени поглощение ультразвуковых волн измерялось главным образом в смесях, компоненты которых не релаксируют в ультразвуковом диапазоне частот. К таким смесям относятся, например, ацетон — вода, бензол — толуол, спирто-водные смеси и т. д. Можно надеяться, что изучение бинарных смесей с релаксирующими компонентами может дать более полные сведения о релаксационном механизме этих компонент. В настоящей работе мы сделали попытку выяснения таким путем вопроса о релаксационном механизме касторового масла. С этой целью нами проведено измерение поглощения в смесях касторовое масло — бензол и касторовое масло — хлопковое масло.

В касторовом масле величина α/ν^2 имеет уже при частоте $\sim 2,5$ Мгц значение ниже стоксовского и при дальнейшем увеличении частоты уменьшается. Это обстоятельство как будто указывает на релаксацию сдвиговой вязкости. Время релаксации, вычисленное из данных по измерению поглощения, оказывается равным $2 - 2,5 \cdot 10^{-8}$ сек. ^(1, 2). Вопрос о релаксационном механизме в касторовом масле неясен. Одним из авторов было высказано предположение ⁽³⁾, что в этом случае имеет место ориентационная релаксация. Однако прямой метод измерения времени ориентационной релаксации (метод акустического двойного лучепреломления) дает значение времени релаксации $1,5 \cdot 10^{-7}$ сек. ⁽⁴⁾, т. е. на порядок больше, чем время, полученное из данных по изучению поглощения ультразвуковых волн. Попытаться выяснить этот вопрос можно например, путем измерения поглощения ультразвуковых волн растворов касторового масла в какой-либо маловязкой жидкости. Тогда в случае ориентационной релаксации время релаксации при уменьшении вязкости раствора должно уменьшаться.

В табл. 1 представлены экспериментальные результаты по измерению поглощения, скорости звука a , вязкости η и плотности ρ смеси касторовое масло — бензол для различных концентраций (в вес. %) и вычисленные стоксовские значения величины α/ν^2 . Поглощение измерялось методом жидкой призмы ⁽²⁾ при 5 частотах в диапазоне от 4,45 до 8,50 Мгц.

На рис. 1 графически представлена зависимость от концентрации касторового масла величины α/ν^2 при частотах 4,45 Мгц (1), 5,70 Мгц (2) и 7,55 Мгц (3) и зависимость от концентрации стоксовского значения α/ν^2 (4).

Из приведенных данных видно, что поглощение в исследованной смеси имеет сложную частотную и концентрационную зависимости. При концентрации касторового масла в бензоле, равной 40%, величина α/ν^2 при всех частотах имеет глубокий минимум. Далее видно, что уже при низких концентрациях касторового масла наблюдается отчетливая релаксация. Пользуясь указанным ранее методом ⁽²⁾, нами было вычислено время релаксации 10 и 20% растворов. До концентрации порядка 20%, когда стоксовская часть поглощения еще очень мала, можно считать,

$t = 18-20^\circ$

Таблица 1

v_i МГц	0%		10%		20%		30%		40%		50%		60%		80%		100%	
	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$
4,45	0,12	860	0,17	840	0,16	790	0,11	550	0,08	430	0,11	550	0,20	1000	0,38	1950	0,85	4300
5,70	0,28	865	0,23	710	0,19	580	0,14	435	0,11	350	0,15	465	0,25	770	0,48	1520	1,2	3700
6,80	0,39	858	0,26	560	0,23	490	0,18	390	0,13	280	0,17	370	0,30	670	0,52	1440	1,6	3400
7,55	0,49	860	0,29	506	0,27	460	0,21	370	0,15	265	0,20	350	0,35	610	0,55	960	2,0	3100
8,50	0,62	864	0,33	450	0,30	410	0,25	340	0,17	240	0,24	330	0,37	510	0,57	790	—	—
$\rho, \text{г/см}^3$	0,879		0,883		0,887		0,892		0,902		0,915		0,925		0,948		0,961	
$\eta, \text{пуаз}$	0,0078		0,0097		0,014		0,021		0,046		0,075		0,13		0,64		8,9	
$\alpha, \text{м/сек}$	1310		1350		1390		1430		1460		1480		1495		1500		1508	
$\alpha \cdot 10^{17}, \text{стокс}$	9,07		11,7		14,0		21,0		43,0		66,0		110		530		7920	

Таблица 2

v_i МГц	0%		10%		20%		40%		60%		80%		100%	
	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$	$\alpha, \text{см}^{-1}$	$\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17}$
2,73	—	—	0,05	760	0,08	1240	0,13	2000	0,18	2790	0,23	3510	0,33	5100
4,45	0,095	500	0,14	720	0,18	950	0,29	1500	0,40	2100	0,53	3000	0,52	4200
5,70	0,16	500	0,19	600	0,27	840	0,40	1220	0,49	1510	0,65	2000	1,1	3400
7,50	0,27	500	0,27	480	0,32	570	0,47	840	0,60	1070	0,79	1400	1,6	2600
$\rho, \text{г/см}^3$	0,920		0,923		0,926		0,933		0,938		0,950		0,965	
$\eta, \text{пуаз}$	0,58		0,65		0,89		1,37		2,82		4,55		9,00	
$\alpha, \text{м/сек}$	1467		1478		1480		1487		1492		1496		1503	
$\alpha \cdot 10^{17}, \text{стокс}$	510		570		770		1160		2380		3510		7600	
$\tau, \text{сек.}$	—		2,00 · 10 ⁻⁸		1,7 · 10 ⁻⁸		2,9 · 10 ⁻⁸		1,9 · 10 ⁻⁸		2,3 · 10 ⁻⁸		2,3 · 10 ⁻⁸	

Среднее значение $\tau \sim 2 \cdot 10^{-8}$ сек.

что поглощение определяется объемной вязкостью и коэффициент поглощения имеет значение:

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2a_0^3} \frac{(a_\infty^2 - a_0^2) \tau}{(1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (1)$$

где a_∞ — скорость звука при бесконечно больших частотах; a_0 — «статическое» значение скорости звука; τ — время релаксации объемной вязкости и $\omega = 2\pi\nu$ — круговая частота. Время релаксации, вычисленное по этой формуле, дает для 10 и 20% растворов значение $2,7 \cdot 10^{-8}$ сек., т. е. на 2 порядка выше, чем в чистом бензоле, и практически совпадает со временем релаксации чистого касторового масла.

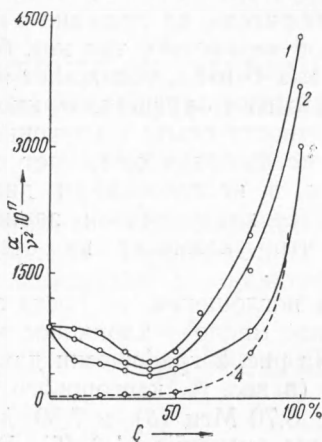


Рис. 1

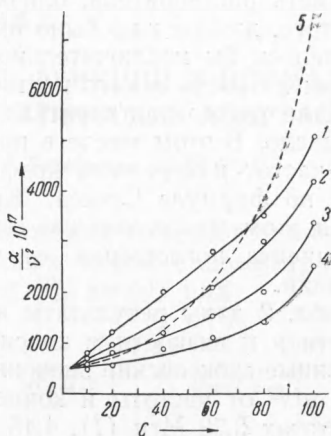


Рис. 2

В настоящее время можно считать установленным, что в бензоле главное влияние на поглощение оказывает обменный механизм, подобно тому, как это имеет место в многоатомных газах⁽⁵⁾. Вероятность обмена поступательной и колебательной энергиями молекул бензола весьма велика, т. е. время релаксации этого процесса достаточно мало. Теоретическая оценка времени релаксации даст величину порядка 10^{-10} сек. Таким образом, в доступном ультразвуковом диапазоне частот нельзя ожидать релаксации объемной вязкости бензола. Это заключение подтверждается известными экспериментальными данными.

Существует мнение⁽⁶⁾, что резкое уменьшение поглощения в бензоле при добавлении к нему даже небольших количеств некоторых жидкостей возникает вследствие уменьшения времени, необходимого для установления равновесного состояния между колебательными и поступательными степенями свободы, т. е. вследствие уменьшения времени релаксации τ . Из формулы (1) видно, что уменьшение τ действительно должно приводить к уменьшению коэффициента поглощения. Из наших экспериментальных данных, однако, следует, что в 10 и 20% растворах касторового масла τ возрастает примерно в 100 раз по сравнению со временем релаксации в чистом бензоле. Это обстоятельство должно было бы привести к резкому увеличению коэффициента поглощения. В действительности же при добавлении в бензол касторового масла поглощение вначале падает вплоть до концентрации 40%, а затем снова начинает возрастать. Это явление не может быть объяснено только влиянием примесей на скорость установления равновесного распределения энергии по степеням свободы молекул бензола. Этот процесс несомненно играет свою роль, но наряду с ним необходимо допустить существование других молекулярных процессов.

Тот факт, что в 10 и 20% растворах время релаксации практически совпадает со временем релаксации чистого касторового масла, заставляет предполагать, что в касторовом масле мы имеем дело не с ориента-

ционным механизмом, ибо в этом случае время релаксации должно было бы уменьшиться в соответствии с уменьшением вязкости примерно в 10^3 раз (см. табл. 1). Можно сделать и другое предположение, что раствор бензол — касторовое масло не является истинным молекулярным раствором, а скорее приближается к эмульсии. Тогда в капельках, или, лучше сказать, в «роях» молекул касторового масла, плавающих в бензоле, продолжает действовать тот же, возможно ориентационный, механизм, что и в чистом касторовом масле, чем и вызывается релаксация раствора.

Для более детального изучения обнаруженного явления желательным было иметь растворитель, близкий по структуре к касторовому маслу. Кроме того, желательным было иметь растворитель, поглощение в котором определялось бы исключительно сдвиговой вязкостью, так как большая объемная вязкость такого растворителя, как бензол, усложняет явление. В качестве такого растворителя нами было взято рафинированное хлопковое масло. В этом масле в пределах точности опыта в изученном диапазоне частот измеренный коэффициент поглощения совпадает с вычисленным по формуле Стокса. Кроме того, в исследованном диапазоне частот в этом масле хорошо оправдывается квадратичная зависимость коэффициента поглощения от частоты, что указывает на отсутствие релаксации.

В табл. 2 даны результаты измерения поглощения, скорости звука α , плотности ρ и вязкости η смеси касторовое масло — хлопковое масло и вычисленные стоксовские значения α/v^2 . На рис. 2 графически дана зависимость α/v^2 от частоты и концентрации (в вес. % касторового масла) при частотах 2,73 Мгц (1), 4,45 Мгц (2), 5,70 Мгц (3) и 7,50 Мгц (4) и зависимость от концентрации стоксовского значения α/v^2 (5). Времена релаксации, вычисленные при всех концентрациях, приведены в табл. 2. Оказалось, что в пределах точности опыта время релаксации при всех концентрациях сохраняет постоянное значение, равное в среднем $2 \cdot 10^{-8}$ сек., т. е. практически совпадает со временем релаксации чистого касторового масла.

Не подлежит сомнению, что раствор хлопковое масло — касторовое масло является истинно молекулярным раствором. Следовательно, можно считать установленным, что релаксационный механизм в касторовом масле является не ориентационным, а внутримолекулярным. В противном случае время релаксации должно было бы уменьшиться примерно в 15 раз, так как вязкость хлопкового масла в такое же число раз меньше вязкости касторового масла.

В заключение необходимо указать на весьма интересный факт появления сверхстоксовского поглощения в указанном растворе. Как видно из рис. 2, при концентрациях 10—40% и при частоте 2,73 Мгц сверхстоксовское поглощение имеет значительную величину. Интересен также тот факт, что при этом время релаксации попрежнему равно времени релаксации чистого касторового масла. Эти результаты заставляют предполагать, что в чистом касторовом масле, а также в его растворах релаксирует не сдвиговая, а объемная вязкость. Повидимому, сдвиговая вязкость уже отрелаксировала при более низких частотах. Это предположение не противоречит и данным по измерению акустического двойного лучепреломления в касторовом масле.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
26 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Бажулин, ДАН, 31, № 2, 114 (1941). ² И. Г. Михайлов, ДАН, 89, № 6, 991 (1953). ³ И. Г. Михайлов, Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, 1949. ⁴ В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, ЖЭТФ, 18, 7, 614 (1948). ⁵ K. Herzfeld, J. Acoust. Soc., 13, 1, 33 (1941). ⁶ J. Wada, S. Shimbo, ibid., 24, 2, 199 (1952).