

Е. Г. ПОНЕДЕЛЬНИКОВА и В. В. ТАРАСОВ

ОБ ОБОБЩЕННОМ ПРАВИЛЕ РАО ДЛЯ АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 9 III 1954)

Скорость распространения звука в жидкостях w теснейшим образом связана с величиной межмолекулярных расстояний, т. е. с удельным объемом v . Подтверждением этого может служить известное эмпирическое правило Рао⁽¹⁾

$$w^{1/2} v = R,$$

где R — константа Рао, не зависящая от температуры.

В монографиях Б. Б. Кудрявцева⁽²⁾ и И. Г. Михайлова⁽³⁾ приводится обширный материал по использованию правила Рао в работах советских и иностранных авторов. В работах В. Ф. Ноздрева⁽⁴⁾ дана трактовка правила Рао в связи с теорией соответственных состояний.

С нашей точки зрения изменение скорости звука при повышении температуры в жидкостях определяется не возрастанием скорости теплового движения атомов и молекул, а возрастанием расстояний между атомами и молекулами за счет теплового расширения.

Объяснение температурного изменения скорости звука в жидкостях, данное одним из нас⁽⁵⁾, основано на представлениях о колебаниях молекулярной сетки жидкостей и об уменьшении квазиупругих коэффициентов связей между молекулами, входящими в структуру этой сетки, при увеличении межмолекулярных расстояний за счет теплового расширения. Изменение скорости звука в зависимости от объема выражается, ⁽⁵⁾, следующей формулой:

$$\frac{d \ln w}{d \ln v} = -\frac{n}{6},$$

где n — показатель степени в простейшей формуле для энергии взаимодействия молекул: $\varphi = -ar^{-m} + br^{-n}$.

Значение $d \ln w / d \ln v = -3$, соответствующее обычному правилу Рао, получается при $n = 18$ *.

* Вывод правила Рао, даваемый одним из нас в работе⁽⁵⁾, опирается на формулу $w = c\theta^{1/2}$ (c — постоянная, θ — характеристическая температура вибраторов квазикристаллической сетки). Легко показать, что формула $w = c\theta^{1/2}$ может быть получена и из формулы Б. Б. Кудрявцева

$$w = \sqrt{\frac{\varphi''(r)}{r\rho}}$$

(см., например⁽²⁾, стр. 162), где $\varphi = -ar^{-m} + br^{-n}$; ρ — плотность; r — кратчайшее расстояние между молекулами и $\varphi'' = (d^2\varphi/dr^2)_{r=r_0}$. Важно, отметить, что в формуле Кудрявцева вместо $\varphi''(r)$ следует писать $2\varphi''(r)$, как это показано в нашей работе⁽⁵⁾. Этим объясняется отмечавшийся факт заниженных значений скорости звука, получаемых по формуле Кудрявцева.

Указывалось ⁽⁶⁾, что к ассоциированным жидкостям правило Рао неприменимо. Действительно, в своей обычной форме $w^{1/2}v = R$ эта закономерность для ассоциированных жидкостей не выполняется: величина $w^{1/2}v$ не остается постоянной при изменении температуры. Такое непостоянство объяснялось уменьшением ассоциации при повышении температуры и поэтому предлагалось использовать отклонение от закона Рао для подсчета относительной ассоциации ⁽⁶⁾.

Таблица 1

Т-ра в °C	Плотность ρ , г/см ³	Скорость звука w , м/сек.	$w/\rho^{1/2}$, 40	Т-ра в °C	Уд. объем v , см ³ /г	Скорость звука w , м/сек.	$w/v^{1/2}$, 60	Т-ра в °C	Плотность ρ , г/см ³	Скорость звука w , м/сек.	$w/\rho^{1/2}$, 55
Глицерин				Этиленгликоль				α -Пропиленгликоль			
5	1,2695	1934	1086	-35	0,8706	1783	1245	-15	1,0632	1622	1387
10	1,2655	1923	1088	-30	0,8731	1771	1246	-10	1,0594	1608	1388
20	1,2606	1902	1089	-20	0,8782	1747	1247	0	1,0517	1581	1389
30	1,2545	1881	1089	-10	0,8832	1724	1248	10	1,0442	1553	1390
40	1,2461	1860	1091	0	0,8832	1700	1248	20	1,0367	1525	1391
50	1,2427	1839	1090	10	0,8934	1677	1251	30	1,0291	1497	1392
60	1,2369	1818	1089	20	0,8984	1653	1251	40	1,0214	1469	1392
70	1,2317	1797	1089	30	0,9035	1629	1251	50	1,0138	1442	1393
80	1,2253	1776	1089	40	0,9086	1606	1251	60	1,0061	1414	1393
90	1,2209	1756	1089	50	0,9136	1582	1251	70	0,9985	1386	1392
100	1,2140	1735	1087	60	0,9187	1559	1250	80	0,9908	1358	1391
				70	0,9238	1536	1250	90	0,9832	1330	1389
				80	0,9288	1512	1248				
				90	0,9339	1489	1247				

Нам это предположение кажется необоснованным, так как, если пользоваться предлагаемым обобщенным правилом Рао, для ассоциированных жидкостей совпадение с опытом оказывается несколько не хуже, чем для неассоциированных. Однако, как было показано нами, для ассоциированных жидкостей $k = n/6 < 3$.

Для проверки обобщенного правила Рао нами были измерены скорости ультразвука в жидкостях, молекулы которых образуют за счет водородных связей различного типа ассоциативные структуры ⁽⁷⁾. Измерения производились методом звукового интерферометра, конструкция которого изображена на рис. 1. В качестве источника ультразвуковых колебаний была использована кварцевая пластинка с собственной частотой в 1 Мгц. Для возбуждения кварцевой пластинки был применен генератор ультразвуковой частоты с кварцевой стабили-

Таблица 2

Т-ра в °C	Плотность ρ , г/см ³	Скорость звука w , м/сек.	$w/\rho^{1/2}$, 40	Т-ра в °C	Плотность ρ , г/см ³	Скорость звука w , м/сек.	$w/\rho^{1/2}$, 40	Т-ра в °C	Плотность ρ , г/см ³	Скорость звука w , м/сек.	$w/\rho^{1/2}$, 40
Бутиленгликоль-1,4				Бутиленгликоль-1,3				н-Бутиловый спирт			
10	1,0218	1627	1541	-10	1,0267	1611	1509	-60	0,8703	1530	2274
20	1,0157	1603	1542	0	1,0194	1584	1510	-50	0,8627	1495	2277
30	1,0096	1581	1543	10	1,0122	1558	1511	-40	0,8550	1460	2280
40	1,0035	1557	1543	20	1,0050	1531	1512	-30	0,8474	1426	2283
50	0,9974	1533	1543	30	0,9977	1504	1513	-20	0,8398	1391	2286
60	0,9913	1510	1543	40	0,9905	1478	1514	-10	0,8321	1356	2289
70	0,9852	1486	1543	50	0,9833	1451	1514	0	0,8245	1322	2291
80	0,9791	1463	1543	60	0,9760	1427	1513	10	0,8169	1287	2290
90	0,9730	1440	1542	70	0,9688	1397	1513	20	0,8092	1253	2289
100	0,9669	1416	1541	80	0,9615	1371	1512	30	0,8016	1218	2287
				90	0,9543	1345	1511	40	0,7940	1184	2283
				100	0,9471	1317	1510	50	0,7863	1149	2279
								60	0,7786	1115	2275

заций. Напряжение на аноды ламп генератора подавалось от анодных батарей БС-Г-70. Кварцевая пластинка, являвшаяся источником ультразвуковых колебаний, включалась параллельно контуру, индуктивно связанному с генератором. Фиксация стоячих волн, возбуждаемых кварцем в жидкости, производилась при помощи микроамперметра, включенного в контур.

Электрическая схема генератора с пьезокварцевой стабилизацией и индуктивно связанного с ним контура для возбуждения пьезокварца интерферометра показана на рис. 2. Термостатирование рабочей камеры производилось циркулирующей по рубашке интерферометра жидкостью. Скорость ультразвука измерялась в широком температурном интервале с точностью 0,5%.

Все исследованные жидкости были обработаны на основе обобщенного правила Рао. Результаты обработки наших экспериментальных данных приведены в табл. 1 — 3.

Как видно из приведенных в таблицах данных, коэффициент k имеет различное значение для различных жидкостей. Повидимому, числовое значение коэффициента k зависит от типа ассоциативных структур жидкостей, т. е. определяется упругостью межмолекулярных связей или их нулевой энергией в соответствии с представлениями, развитыми В. В. Тарасовым (5).

Скорость звука в глицерине, обладающем трехмерной ассоциативной сеткой, определяется (7) упругой водородной связью $\text{ОН} \dots \text{О}$, и коэффициент k для глицерина имеет небольшую величину. Для гликолей коэффициент k имеет большее значение (2,50—2,60), повидимому, вследствие того, что молекулы гликолей с двумя группами ОН не могут образовывать столь сильно разветвленную пространственную сетку, как молекулы глицерина, обладающие тремя группами ОН .

В одноатомных спиртах с цепочечной ассоциацией молекул сжимаемость определяется в основном слабыми силами Ван-дер-Ваальса, дей-

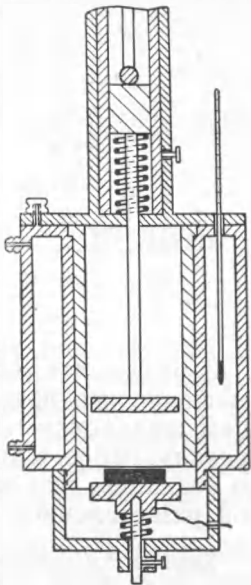


Рис. 1

Таблица 3

Т-ра в °С	Плотность ρ , г/см ³	Скорость звука w , м/сек.	$w/\rho^{1/2}$, м/сек.	Т-ра в °С	Плотность ρ , г/см ³	Скорость звука w , м/сек.	$w/\rho^{1/2}$, м/сек.	Т-ра в °С	Плотность ρ , г/см ³	Скорость звука w , м/сек.	$w/\rho^{1/2}$, м/сек.
Изобутиловый спирт				Изоамиловый спирт				Бензиловый спирт			
—60	0,8670	1479	2228	—60	0,8719	1533	2315	—25	1,0808	1682	1343
—50	0,8590	1445	2235	—50	0,8634	1497	2327	—20	1,0768	1664	1344
—40	0,8510	1410	2240	—40	0,8559	1462	2330	—10	1,0689	1631	1345
—30	0,8430	1376	2243	—30	0,8484	1426	2334	0	1,0609	1598	1346
—20	0,8350	1342	2246	—20	0,8409	1390	2336	10	1,0530	1564	1348
—10	0,8270	1307	2248	—10	0,8334	1354	2340	20	1,0450	1531	1348
0	0,8190	1273	2249	0	0,8259	1318	2339	30	1,0371	1498	1348
10	0,8110	1238	2249	10	0,8184	1282	2339	40	1,0291	1464	1348
20	0,8030	1203	2248	20	0,8109	1247	2337	50	1,0211	1431	1348
30	0,7950	1169	2245	30	0,8034	1211	2335	60	1,0132	1398	1346
40	0,7870	1134	2244	40	0,7959	1175	2330	70	1,0052	1364	1344
50	0,7790	1100	2241	50	0,7884	1140	2326	80	0,9972	1331	1342
60	0,7710	1065	2235	60	0,7809	1104	2316				
70	0,7630	1030	2228								

ствующими между ассоциативными цепочками. В соответствии с этим значения коэффициентов k для одноатомных спиртов (2,85—3,00) близки к значениям для неассоциированных жидкостей.

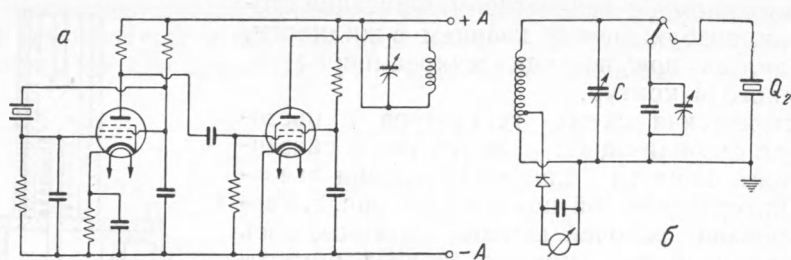


Рис. 2

В результате обработки наших экспериментальных данных было выяснено, что правило Рао в его обобщенной форме применимо ко всем жидкостям. При этом ассоциированные жидкости подчиняются правилу Рао в такой же мере, как и неассоциированные, с той только разницей, что коэффициент k в случае жидкостей с ассоциативной разветвленной структурой имеет величину, меньшую 3.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступило
6 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Rao, J. Chem. Phys., 9, 682 (1941); Ind. J. Phys., 14, 109 (1940). ² Б. Б. Кудрявцев, Применение ультразвуковых методов, М.—Л., 1952. ³ И. Г. Михайлов, Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, М.—Л., 1949. ⁴ В. Ф. Ноздрев, Диссертация, МОПИ, 1950. ⁵ В. В. Тарасов, ДАН, 94, № 6 (1954). ⁶ A. Weissler, J. Chem. Phys., 15, № 4, 210 (1947). ⁷ В. В. Тарасов, Е. Г. Понедельникова, ДАН, 96, № 4 (1954).