МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. А.М.ГОРЬКОГО

На правах рукописи

В.М. ТУТОВ

СКОРОСТЬ ЗВУКА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ Н-ПАРАФИНОВЫХ И НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Специальность 054 – молекулярная физика)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико – -математических наук

Киев – 1969

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова
100313973

Работа выполнена на кафедре физики Курского Государственного педагогического института.

Научный руководитель - доктор физико-математических наук, профессор ОТПУЩЕННИКОВ Н.Ф.

Официальные оппоненты:

1. Доктор физико-математических наук, профессор ГОЛИК А.З.
2. Доктор технических наук, профессор СОЛОВЬЕВ А.Н.

Ведущее учреждение - Московский Государственный университет им.М.В.Ломоносова.

Автореферат разослан .....1969 г

Защита диссертации состоится.....1969 г на заседании Ученого Совета физико-математического факультета Киевского Государственного педагогического института им.А.М.Горького (г.Киев,Бульвар Шевченко,22/24)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь Совета

Известно, что различные физические свойства вещества в жидком состоянии зависят непосредственно от надмолекулярной структуры жидкостей и характера межмолекулярного взаимодействия. Изучение такой зависимости играет первостепенную роль при построении молекулярно-кинетической теории жидкостей.

В статистической теории конденсированного состояния структура жидкости характеризуется радиальной функцией распределения. Знание радиальной функции распределения и потенциала межмолекулярного взаимодействия дает возможность вычислить многие равновесные свойства жидкости.

Однако, отсутствие достаточных сведений о потенциале межмолекулярного взаимодействия в жидкости и недостаточная точность экспериментального определения радиальной функции распределения не позволяют осуществить этот план расчета в количественном согласии с опытом даже в случае простых жидкостей. Но идеи, заложенные в основу статистической теории, могут быть распространены и на случай многоатомных жидкостей.

В настоящее время большое внимание уделяется экспериментальному изучению связи различных физических свойств с особенностями строения жидкости.

Среди существующих методов исследования жидкого состояния важное место приобрел ультраакустический метод. Этот метод отличается сравнительной простотой и обеспечивает достаточно высокую точность измерения при небольшом количестве исследуемого вещества.

Акустические параметры (скорость звука и коэффициент поглощения) тесно связаны с различными свойствами вещества. По скорости звука и ее температурному коэффициенту имеется возможность определить такие физические величины, как адиабатическую и изотермическую сжимаемость, отношение теплоемкостей, теплоемкость при постоянном объеме, свободный объем и другие важные параметры.

Следовательно, установление взаимосвязи между скоростью звука и физико-химическими свойствами вещества принадлежит к числу наиболее важных научных проблем в молекулярной акустике.

Настоящая работа посвящена:

I) экспериментальному изучению зависимости сжимаемости и скорости звука от молекулярной структуры жидкости и характера межмолекулярного взаимодействия;

2) установлению связи между скоростью звука и физико-химическими свойствами вещества.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и приложения.

В первой главе рассматривается применение статистической теории для расчета скорости звука и сжимаемости жидкости, дается краткий обзор работ, посвященных вычислению скорости звука в жидкости из модельных теорий и полуэмпирических уравнений состояния. Здесь приводятся теоретические исследования, относящиеся к установлению связи между скоростью звука и физико-химическими свойствами вещества с использованием термодинамических соотношений.

Во второй главе изложены:

I. Методика измерения скорости звука в жидкости, разработанная автором диссертации, которая позволяет проводить измерения в широком интервале температур при небольших акустических путях и с достаточно высокой точностью.

2. Экспериментальный материал, полученный при исследовании зависимости скорости звука от температуры в 20 органических жидкостях в температурном интервале 20-200°С, на частотах 2-8 мгц.

3. Результаты проверки некоторых эмпирических закономерностей для скорости звука и адиабатической сжимаемости в исследуемых жидкостях.

Для измерения скорости распространения звука использован импульсный метод. При таком методе скорость звука обычно определяют по уравнению:

$$C = \frac{\ell}{\tau},$$

где ℓ - длина акустического пути;

τ - время акустической задержки импульса.

В обычных импульсных установках время (τ) определяется с точностью $\pm$ 1 мсек. В этом случае для повышения точности измерения скорости звука необходимо увеличить длину акустического пути. Так, например, Бруксу удалось измерить скорость звука в дистиллированной воде с точностью $\pm$ 0,3 м/сек, но при длине акустического пути в два метра.

Однако, при исследовании веществ с большим поглощением и в широком температурном интервале воспользоваться большими акустическими путями затруднительно.

Нами был использован второй путь повышения точности измерения скорости звука при небольших акустических путях (2-3 см) за счет повышения точности измерения времени (τ). При этом была применена высокая скорость развертки (10^6 см/сек) электронного луча в осциллографе.

В обычных импульсных ультразвуковых установках формирование импульса с высокочастотным заполнением начинается от состояния покоя. Время нарастания переднего фронта импульса (от состояния покоя до максимальной амплитуды) длится несколько периодов. Поэтому при большой скорости развертки происходит значительное изменение формы импульса на экране осциллографа, уменьшается крутизна переднего фронта, принятого импульса, что затрудняет совмещение его с меткой времени. Точность отсчета времени задержки импульса акустической средой в этом случае уменьшается.

Этого можно избежать, если излучающий кварц возбуждать непосредственно прямоугольными импульсами малой длительности или от генератора ударного возбуждения (где формирование импульса начинается с максимальной амплитуды).

В используемой нами импульсной ультразвуковой установке, блок-схема которой представлена на рис.I, излучающий кварц возбуждается непосредственно прямоугольными импульсами (длительностью 0,3-0,5 μсек) от генератора 26-И или Г5-4Б. Одновременно синхронизирующие импульсы того же генератора запускают развертку осциллографа, которая работает в ждущем режиме. Возбужденный импульсом кварц посылает в исследуемую сре-

ду затухающие ультразвуковые колебания собственной частоты.

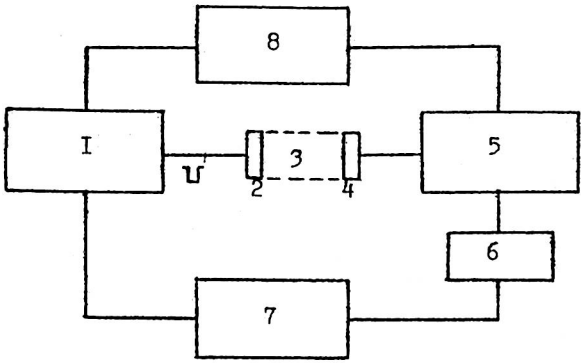


Рис.I

I - генератор импульсов Г5-4Б; 2 - излучающий кварц; 3 - исследуемая среда; 4 - приемный кварц; 5 - широкополосный усилитель УШ-IO; 6 - ограничитель импульсов; 7 - осциллограф СI-I3; 8 - стабилизированный источник питания.

Дойдя до приемного кварца, ультразвуковые колебания преобразуются в электрические и подаются на вход широкополосного усилителя (УШ-IO). Затем усиленные колебания поступают на ограничитель импульсов, который выделяет импульс одной полярности и наибольшей амплитуды.

Выделенный и задержанный акустической средой на время относительно начала запуска развертки, импульс подается на - вход осциллографа (СI-I3).

В этом случае время акустической задержки можно измерить с помощью калиброванных меток времени с периодом их следования $\tau_0 = 0{,}1\,\mu$сек.

На величину ошибки в измерении скорости звука и стабильность получаемых результатов большое влияние оказывает также термостатирование исследуемой среды.

Измерительная камера была выполнена из алюминия в виде цилиндра. Снаружи к дну камеры крепится излучающий кварц. Приемный кварцедержатель выполнен также в виде алюминиевого цилиндрического стакана. Таким образом, оба кварца изолированы от исследуемого вещества, что дает возможность измерить скорость звука и в электропроводящих жидкостях.

Нагревание и термостатирование исследуемого вещества осуществлялось с помощью термостата ТС-24. При этом измерительная камера помещалась непосредственно в термостат. Точность термостатирования ТС-24 в интервале температур 20-200^{o}С составляет 0,05^{o}С. Температура исследуемой жидкости измерялась платиновым термометром сопротивления с точностью до 0,2^{o}С, который погружался непосредственно в жидкость.

Чтобы точнее измерить длину акустического пути и время акустической задержки был применен метод переменного расстояния.

В своих экспериментах максимально возможную погрешность измерения скорости звука мы оцениваем в 0,3%.

В качестве объектов исследования были выбраны жидкие н-парафины (от ундекана до эйкозана) и некоторые циклические

углеводороды (бензол, циклогексан, толуол, тетралин, декалин, дифенил, фенантрен, пирен).

Выбор объектов исследования предусматривал экспериментальное изучение связи между скоростью звука, сжимаемостью и молекулярным строением жидкости. В общем виде эта связь носит сложный характер. Однако, решение такой задачи можно облегчить, если выбирать для исследования вещества со сходным молекулярным строением и одинаковым типом межмолекулярного взаимодействия.

Н-парафины и циклические углеводороды являются жидкостями с ван-дер-ваальсовским взаимодействием молекул. Так как их дипольный момент равен или близок к нулю, то межмолекулярное взаимодействие полностью можно описать дисперсионными силами.

Об интенсивности межмолекулярного взаимодействия можно судить по статическим поляризуемостям, скрытым теплотам испарения, критическим температурам и энергии активации вязкого течения. Оптические, рентгенографические и электронографические исследования, проведенные многими авторами (Бонхам, Бартелл, Стьюарт, Миллер, Варрен, Данилов, Голик и др.), позволяют заключить, что жидкие парафины и циклические углеводороды (нафталин, дифенил, антрацен) составляют две группы жидкостей со сходным молекулярным строением. Анализ поляризуемостей, критических температур и скрытых теплот испарения дают основание считать, что интенсивность межмолекулярного взаимодействия в н-парафинах увеличивается с ростом номера гомолога, а в циклических углеводородах растет от нафталина к дифенилу и

антрацену.

В пределах каждой группы при переходе от одной жидкости к другой характер упаковки молекул остается прежним, а изменяется лишь интенсивность межмолекулярного взаимодействия. Поэтому задача выявления характера зависимости скорости звука и адиабатической сжимаемости от молекулярного строения данных жидкостей сводится к выявлению влияния на поведение сжимаемости и скорости звука лишь интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

Анализ полученных в диссертации результатов по скорости звука и адиабатической сжимаемости н-парафинов, а также циклических углеводородов (нафталин, дифенил, антрацен) приводит к следующему выводу: в пределах рассматриваемых групп молекулярных жидкостей положение политерм скорости звука и сжимаемости однозначно определяются величиной потенциала межмолекулярных сил. Чем больше потенциал, тем выше одна относительно другой располагаются политермы скорости звука и соответственно ниже политермы сжимаемости. Таким образом, в полном согласии со статистической теорией существует связь между скоростью звука, сжимаемостью и молекулярной структурой жидкости, изучение которой имеет большое значение при построении молекулярно-кинетической теории жидкости.

Температурную зависимость скорости звука в жидкости обычно описывают линейным законом. Этот закон часто используют для нахождения скорости звука в более широком интервале температур путем линейной экстраполяции. Однако, наши эксперимен-

тальные результаты показывают, что в изученном интервале температур скорость звука в жидких н-парафинах нельзя описать линейным законом. Чем шире температурный интервал, тем больше отклонение от линейности.

Изменение скорости звука с температурой в исследованных н-парафинах хорошо описывается эмпирическим уравнением

$$C = C_0 + At + Bt^2 + \dots, \qquad (I)$$

где C_0, A, B - эмпирические константы.

Температурная зависимость адиабатической сжимаемости н-парафинов достаточно хорошо описывается эмпирическим законом

$$\beta = \beta_0 \exp\left[\alpha t + \gamma t^2\right], \qquad (2)$$

где β_0, α, γ - эмпирические константы.

Пользуясь методом сравнительного расчета физико-химических свойств в ряду жидких н-парафинов, была установлена связь между скоростью звука, стандартной теплотой образования молекул и молекулярным объемом в форме:

$$C = \left[\frac{K(-\Delta H - B)}{V}\right]^3, \qquad (3)$$

где K, B - постоянные; $-\Delta H$ - стандартная теплота образования молекул; V - молекулярный объем.

Последнее уравнение дает возможность рассчитывать скорость звука в жидких н-парафинах с точностью эксперимента (таблица I).

Хорошо известно, что различные свойства веществ в конденсированном состоянии определенным образом связаны со свой-

ством и строением отдельных молекул.

В частности, надмолекулярная структура и силы межмолекулярного взаимодействия полностью определяются свойствами и строением отдельных молекул. С другой стороны, сжимаемость, скорость звука и характер их температурной зависимости в значительной мере определяются надмолекулярной структурой и потенциальной энергией взаимодействия молекул. Таким образом, есть основания предположить существование связи сжимаемости и

Таблица I

Вещество	t °C	$-\Delta H_{298\,°K}$ $\left(\frac{кал}{моль}\right)$	$C\left(\frac{м}{сек}\right)$ по уравнению (3)	$C\left(\frac{м}{сек}\right)$ опыт
н-пентан	20	35000	I005	I008
н-гексан	20	39960	I089	I083
н-гептан	20	44890	II47	II48
н-октан	20	49820	II90	II9I
н-нонан	20	54740	I224	I227
н-декан	20	59670	I252	I253
н-ундекан	20	64600	I276	I276
н-додекан	20	69520	I294	I297
н-тридекан	20	74450	I3II	I3I0
н-тетрадекан	20	79380	I326	I325
н-пентадекан	20	843I0	I339	I335
н-гексадекан	30	89230	I3I4	I3I7
н-гептадекан	30	94I50	I324	I325
н-октадекан	30	99080	I335	I335
н-нонадекан	40	I04000	I308	I309
н-эйкозан	40	I08930	I3I6	I325

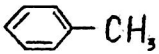
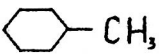
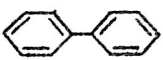
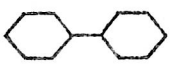
скорости звука со свойствами и строением отдельных молекул. С этой целью было проведено исследование скорости звука в жидких циклических углеводородах, молекулы которых имеют аналогичное строение, но различаются наличием π-электронных связей (бензол-циклогексан, толуол-метилциклогексан, нафталин-тетралин-декалин, дифенил-дициклогексил).

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что наличие в цикле молекулы π-электронных связей или их увеличение приводит к заметному увеличению скорости звука (см. табл. 2) и соответственно к уменьшению сжимаемости.

В третьей главе рассматриваются вопросы установления связи скорости звука и ее температурного коэффициента с физико-химическими свойствами вещества. Методом статистической термодинамики получены формулы для подсчета скорости звука в жидкостях. Дается сравнение вычисленных значений скорости звука с данными опыта.

Метод статистической термодинамики позволяет строго вычислять термодинамические величины, если известна сумма по состояниям. Численное значение суммы по состояниям зависит от молекулярного веса, температуры, объема системы, межмолекулярных расстояний, от характера движения и взаимодействия молекул. Таким образом, статистическая сумма по состояниям связывает микроскопические свойства отдельных молекул с макроскопическими свойствами системы, состоящей из большого числа таких молекул. Основные результаты, изложенные в этой главе, сводятся к следующему:

Таблица 2

Вещество	Химическая формула	$t°C$	$C\left(\frac{м}{сек}\right)$
Бензол 	C_6H_6	20	I326
Циклогексен 	C_6H_{10}	20	I305
Циклогексан 	C_6H_{12}	20	I280
Толуол 	C_7H_8	20	I328
Метилциклогексан 	C_7H_{14}	20	I247
Нафталин 	$C_{10}H_8$	90	I272
Тетралин 	$C_{10}H_{12}$	90	I243
Декалин 	$C_{10}H_{18}$	90	II46
Дифенил 	$C_{12}H_{10}$	30	I5I2
Дициклогексил 	$C_{12}H_{22}$	30	I422

I. Если воспользоваться выражениями для статистической суммы по состояниям, полученными применительно к жидкостям с симметричными молекулами и с учетом теории свободного объема, а потенциал межмолекулярного взаимодействия выбрать в форме Леннарда-Джонса, то для скорости звука можно получить следующие выражения:

$$\left.\begin{aligned} C^2 &= 2\gamma mn\frac{U_0}{M}+\frac{\gamma RT}{M} \\ C^2 &= \gamma mn\frac{U_0}{M}+\frac{1}{9}\frac{\gamma RT}{M}\left(\frac{V}{V_f}\right)^2 \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

где U_0 - потенциальная энергия одного моля жидкости,

M - молекулярный вес, γ - отношение теплоемкостей,

m,n - показатели степени в потенциале Леннарда-Джонса,

V_f - молярный свободный объем жидкости.

Полученные уравнения (4) удовлетворительно согласуются с опытом и позволяют качественно правильно объяснить изменение скорости звука с температурой, как при постоянном давлении, так и при постоянной плотности.

2. Путем использования известных термодинамических соотношений и некоторых эмпирически установленных законов удалось получить для скорости звука в неассоциированных жидкостях простое выражение

$$C = K_0\frac{T_{кр}-T}{\left(MT_{кр}\right)^{1/2}} \qquad (5)$$

Для подсчета скорости звука по уравнению (5) необходимо знать только критическую температуру ($T_{кр.}$) Коэффициент (K_0) по величине мало отличается у большинства неассоцииро-

Таблица 3

Вещество	$T_{кр}$ °K	$C\left(\frac{м}{сек}\right)$ по уравнениям (5) и (6)	$C\left(\frac{м}{сек}\right)$ опыт
н-пентан	469,6	I000	I008
н-гексан	507,7	I090	I083
н-гептан	540	II48	II48
н-октан	569,7	II92	II9I
н-нонан	595	I227	I227
н-декан	6I9	I255	I247
н-ундекан	640	I276	I276
н-додекан	659	I294	I297
н-тридекан	677	I3I2	I30I
н-тетрадекан	659	I329	I325
н-пентадекан	7I0	I342	I335
н-гексадекан (30°С)	725	I325	I3I7
н-октадекан (30°С)	750	I340	I335
н-нонадекан (40°С)	760	I3I7	I309
н-эйкозан (40°С)	775	I337	I325
циклогексан	554	I260	I284
бензол	562	I340	I326
толуол	594	I340	I328
этилбензол	6I9	I323	I338
ксилол (О)	632	I364	I360
ксилол (м)	6I9	I323	I340
четыреххлористый углерод	556	935	935
нафталин (I00°С)	742	I245	I238
антрацен (220°С)	880	I020	I048
фенантрен (I20°С)	878	I290	I332
дифенил (I00°С)	775	I2I5	I269

ванных жидкостей и в среднем оказывается равным

$$K_0 = 1{,}04 \cdot 10^5 \left(\frac{эрг}{моль \cdot град}\right)^{1/2}.$$

В гомологическом ряду н-парафинов (K_0) закономерно изменяется с номером гомолога (n) по линейному закону

$$K_0 = (0{,}90 + 0{,}02n) \cdot 1{,}04 \cdot 10^5 \left(\frac{эрг}{моль \cdot град}\right)^{1/2}$$

В этом случае уравнение (5) применительно к нормальным парафинам примет следующий вид:

$$C = (0{,}90 + 0{,}02n) \cdot 1{,}04 \cdot 10^5 \frac{T_{кр} - T}{(MT_{кр})^{1/2}} \qquad (6)$$

Последнее соотношение позволяет вычислить скорость звука в жидких н-парафинах с точностью эксперимента (табл.3)

Полученное уравнение (5) хорошо описывает температурную зависимость скорости звука и дает возможность обосновать эмпирические правила (Рао, Лагемана, Беккера) и указать границы их выполнимости.

Так, например, правило Беккера применительно к гомологическому ряду н-парафинов следует записать в таком виде:

$$\frac{MC^2}{K_0^2 T_{кр}} = (1-\theta)^2 = f(\theta), \qquad (7)$$

где K_0 - функция номера гомолога (n)

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.

I. Разработана импульсная ультразвуковая установка для измерения скорости звука, в которой используются импульсы малой длительности с крутым передним фронтом.

2. Для повышения точности отсчета времени акустической задержки применена высокая скорость развертки электронного

луча в осциллографе ($10^6 \frac{см}{сек}$), что позволяет измерять скорость звука в жидких средах при малой длине акустического пути (2-4 см) с достаточной точностью (ошибка измерения не превышает $\pm$ 0,3%).

3. Проведено экспериментальное исследование температурной зависимости скорости звука в некоторых жидких циклических углеводородах (бензол, циклогексан, толуол, нафталин, декалин, тетралин, дифенил, антрацен, фенантрен, пирен).
4. Измерена скорость распространения звука и вычислена адиабатическая сжимаемость жидких н-парафинов (от Ундекана до Эйкозана) в температурном интервале от 20°С до 200°С.
5. Для н-парафинов и циклических углеводородов (нафталин, дифенил, антрацен) установлена связь между скоростью звука, сжимаемостью и потенциальной энергией взаимодействия молекул.
6. Показано, что в изучаемом интервале температур скорость звука изменяется с температурой по нелинейному закону (I).
7. Температурную зависимость адиабатической сжимаемости жидких н-парафинов с достаточной точностью можно описать эмпирическим уравнением (2).
8. Показано, что в гомологическом ряду жидких н-парафинов для скорости звука и адиабатической сжимаемости хорошо выполняется закон соответственных состояний.
9. Методом сравнительного расчета физико-химических свойств установлена связь между скоростью звука, молярным объемом и стандартной теплотой образования молекул н-парафина в форме уравнения (3).

I0. Показано, что эмпирическое правило Беккера для жидких н-парафинов следует записать в виде соотношения (7).

II. Методом статистической термодинамики получены уравнения (4) для подсчета скорости звука в жидкостях, которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом.

I2. Из термодинамических соотношений получено уравнение для вычисления скорости звука (5) и ее температурного коэффициента в неассоциированных жидкостях, которое находится в хорошем согласии с опытом.

I3. Приведено уравнение (6) для подсчета скорости звука в гомологическом ряду жидких н-парафинов.

I4. Дано обоснование эмпирических правил (Рао, Лагемана,Беккера) и указаны границы их применения.

Материал по диссертационной работе докладывался на следующих конференциях:

I. Одиннадцатая Всероссийская научная конференция по применению ультраакустики к исследованию вещества, Москва, I964 г.

2. Вторая Всесоюзная конференция по вопросам методики ультразвуковой интерферометрии, Клайпеда, I965 г.

3. Двенадцатая межвузовская научная конференция по применению ультраакустики к исследованию вещества, г.Москва, I966 г.

Основное содержание диссертации изложено в следующих опубликованных статьях:

I. Н.Ф.Отпущенников, В.М.Тутов, Скорость звука в жидкостях, Ж.Ф.Х,40, №I,260,I966.

2. В.М.Тутов, Н.Ф.Отпущенников, Скорость звука и макрофизические свойства жидкости, Сб."Ультразвук и физико-химические свойства вещества", вып.I,3-I0, Орел,I966.

3. В.М.Тутов, Н.Ф.Отпущенников, О скорости распространения звука и ее температурной зависимости в неассоциированных жидкостях, УФЖ, №I, I253, I966.

4. В.М.Тутов, Методика измерения скорости звука в сильно поглощающих средах, Сб."Ультразвук и физико-химические свойства вещества", вып.2, 96-I02, Курск,I967.

5. В.М.Тутов, Исследование температурной зависимости скорости звука в некоторых жидких углеводородах, Сб."Ультразвук и физико-химические свойства вещества", вып.3,87-9I, Курск, I969г

6. В.М.Тутов, Ю.А.Неручев, О связи скорости звука с теплотой образования молекул в жидких н-парафинах, Сб."Ультразвук и физико-химические свойства вещества", вып.3,I02-I05, Курск,I969.

ИЕ 01400. 15.4.69 Курск, Колхозная,3. СКМП МСС. Зак.354. Тир. 150 экз.