ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

PRACE HABILITACYJNE Nr 7



GLIWICE 1961

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 36

WITOLD KOWALSKI

3345 61

STUDIA NAD WŁASNOŚCIAMI CIEKŁEJ SIARKI W OPARCIU O ULTRAAKUSTYCZNE METODY POMIARU

PRACA HABILITACYJNA

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 4. V. 1961 r.



REDAKTOR ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Prof. dr inż. Andrzej Grossman

PJ. 300/61

Oddano do wyk. 13. IV. 1961 r.N-12Nakład 300+35 egz.Arkuszy druku 3 */10Pap. offsetowy kl. V 61×86,70 g.Zamówienie nr 525

Zakład Produkcji Pomocy Naukowych Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TRESCI

Wstęp	5
Część doświadczalna	13
Aparatura	13
Zasada pomiaru prędkości ultradźwięku	14
Dokładność pomiaru	14
Wpływ temperatury na szybkość ultradźwięku w stopionej siarce	15
Wpływ substancji organicznej zawartej w siarce na prędkość rozchodzenia się ultradźwięku w stopionej siępce	17
Współczynnik adiabatycznej ściśliwości ciekłej siarki	19
Współczynnik izotermicznej ściśliwości ciekłej siarki	21
Ciepło właśdiwe w stałej objętości (C _v) ciekłej siarki	23
Omówienie wyników	25
Spis literatury	31

3

Str.

STUDIA NAD WŁASNOŚCIAMI CIEKŁEJ SIARKI W OPARCIU O ULTRAAKUSTYCZNE METODY POMIARU

Wstęp

Siarka w stanie stałym występuje w dwóch krystalicznych odmianach alotropowych: w postaci rombowej tzw. α - siarki i jednoskośnej β - siarki. Obie te odmiany pozostają ze sobą w stosunku enantiotropowym. Siarka rombowa α - siarka jest trwała tylko do temperatury 95,5 i w tej temperaturze pod ciśnieniem swej własnej pary przekształca się w siarkę jednoskośną β siarkę. W temperaturze 119° siarka jednoskośna topi się i przechodzi w stan ciekły. Zostało bezsprzecznie stwierdzone, że elementami budowy siarki rombowej są pierścienie, złożone z ośmiu atomów siarki [1,2].

Przemianie siarki rombowej na siarkę jednoskośną towarzyszy niewielki efekt cieplny, którego wielkości podawane przez różnych badaczy mieszczą się w granicach 2.7 - 3.3 cal/g [3].

Ten stosunkowo mały efekt cieplny nie może spowodować rozerwania pierścienia, ani zmiany jego wielkości, dlatego też w siarce jednoskośnej, tak jak w siarce rombowej, zachowane są pierścienie ośmio-atomowe, lecz wzajemne ich ułożenie jest odmienne, co powoduje powstanie układu jednoskośnego.

W zakresie temperatur 119-444,6° siarka jest cieczą, której własności fizykochemiczne wykazują pewne anomalia, niespotykane u większości innych cieczy. Mimo niezgodności fizykochemicznych danych dla ciekłej siarki, zebranych w obszernej literaturze, można stwierdzić, że krzywe zależności gęstości, lepkości, współczynnika rozszerzalności i innych wielkości fizykochemicznych od temperatury, wykazują w pewnych granicach temperatur nieciągłość, maksima lub minima bądź też punkty przegięcia. Przyczynę niezgodności fizykc-chemicznych danych, podanych w literaturze, wyjaśnił Bacon i Fanelli [4] stwierdzając, że wszystkie dotychczasowe pomiary były przeprowadzane na niedostatecznie oczyszczonej siarce. Przeprowadzone przez nich badania wykazały, że minimalne ilości domieszek takich jak H₂S, H₂S_n, NH₃, J, Cl, Br₂, a przedewszystkim śladowe nawet ilości substancji organicznych, które znajdują się prawie w każdej siarce i których usunięcie jest bardzo trudne, zmieniają całkowicie własności fizyko-chemiczne ciekłej siarki. Bacon i Fanelli [5] podali stosunkowo prostą metodę usuwania zanieczyszczeń organicznych, polegającą na długotrwałym ogrzewaniu siarki z tlenkiem magnezu.

Przyczyną anormalnych zjawisk, występujących w ciekłej siarce, jest niewątpliwie zmiana strukturalnej budowy cząsteczek ciekłej siarki, zachodząca wraz ze zmianami temperatury.

Pomimo, że zagadnieniu zachodzących zmian strukturalnych w ciekłej siarce poświęcono już wiele uwagi, między innymi w pracach Rotinjanza, Bacona i Fanelliego[4], Krebsa i Webera [2], Fehera i Hellwiga [6], Gee'a [7], Skjervena [8], to jednak zagadnienie to nie jest do tej pory dostatecznie wyjaśnione.

W niniejszej pracy podjęto ponownie próbę wyjaśnienia zmian strukturalnych, zachodzących w ciekłej siarce w czasie ogrzewania, tym razem na podstawie analizy zmian prędkości rozchodzenia się ultradźwięku w stopionej siarce.

Wielkość prędkości rozchodzenia się dźwięku w danym ośrodku jest własnością związaną ze stanem cząsteczki, dlatego też badanie zmian, zachodzących w prędkości rozchodzenia się dźwięku w danym ośrodku, może rzucić światło na cząsteczkowa budowę ośrodka.

Rao [9] w roku 1940 ustalił empiryczną zależność:

$$c^{1/3} \cdot \frac{M}{d} = R$$

gdzie c – oznacza prędkość rozchodzenia się dźwięku, M – ciężar cząsteczkowy, d – gęstość, zaś R – tzw. prędkość molekularna, jest wielkością stałą dla danej cieczy niezależną od temperatury. Pomimo, że dotychczasowe liczne pomiary prędkości rozchodzenia się dźwięku w różnych cieczach potwierdzają słuszność tego empirycznego prawa, to jednak brak jest dostatecznego jego teoretycznego uzasadnienia.

Kudriawcew [10, 11] dla prędkości rozchodzenia się dźwięku w cieczach ustalił zależność:

$$c = \sqrt{\frac{\varphi^{n}(\mathbf{r})}{d \cdot \mathbf{r}}}$$
(1)

gdzie c - prędkość rozchodzenia się dźwięku,

Y(r) - druga pochodna energii wzajemnego oddziaływania cząstek,

- d gęstość cieczy,
- r średnia odległość cząstek.

Wzór ten pozwala na teoretyczne przedyskutowanie wpływu temperatury na prędkość rozchodzenia się dźwięku w cieczy.

Jeżeli energię wzajemnego oddziaływania cząstek [12, 13] wyrazimy wzorem:

$$\varphi = -\frac{a}{r^m} + \frac{b}{r^n}$$

gdzie a,b,m oraz n są wielkościami stałymi dla danej cieczy, wówczas:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} = \frac{-m (m+1) \cdot a}{r^{m+2}} + \frac{n (n+1) \cdot b}{r^{n+2}}$$

Jeżeli otrzymane wyrażenie, zgodnie z wywodami Kuczery [14], podstawimy do równania (1), to otrzymamy zależność:

$$c^{2} = \frac{-m (m+1) \cdot a}{d \cdot r^{m+3}} + \frac{n (n+1) \cdot b}{d \cdot r^{n+3}}$$
(2)

$$d = \frac{M}{V} = \frac{M}{\mathcal{P} \cdot r^3 \cdot N} = \frac{\mathcal{U}}{\mathcal{P}} \cdot \frac{1}{r^3}$$

7

gdzie M i V oznaczają odpowiednio masę i objętość mola, N – ilość molekuł zawartych w jednym molu, μ – masę jednej molekuły, γ – współczynnik liczbowy. Po podstawieniu do równania (2) otrzymamy:

$$c^{2} = \frac{r}{\mu} \left[\frac{-m (m+1) \cdot a}{r^{m}} + \frac{n (n+1) \cdot b}{r^{n}} \right]$$
(3)

W stanie równowagi:

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}\mathbf{r}} = \frac{\mathrm{ma}}{\mathrm{r_o}^{\mathrm{m+1}}} - \frac{\mathrm{nb}}{\mathrm{r_o}^{\mathrm{n+1}}} = 0$$

skąd

$$a = \frac{n \cdot b}{m \cdot r_o}$$

Jeżeli wartość a podstawimy do równania (3) to zależność przybierze postać:

$$c^{2} = \frac{n}{\mu} \left[\frac{n \cdot b}{m \cdot r} - \frac{m \cdot (m+1)}{r} + \frac{n \cdot (n+1) \cdot b}{r} \right] =$$

$$= \frac{\pi}{a} \cdot \frac{\mathbf{n} \cdot \mathbf{b}}{\mathbf{r}^{\mathbf{n}}} \cdot (\mathbf{n} - \mathbf{m})$$

$$c = \left[\frac{r \cdot n \cdot b \cdot (n-m)}{\mu} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot r^{\frac{-m}{2}}$$

Jak widać z ostatecznego wzoru wyprowadzanego przez Kuczerę [14, 15], wpływ temperatury na prędkość rozchodzenia się dźwięku w cieczy sprowadza się do zależności r 2 od temperatury, przy czym wpływ temperatury na odległość między drobinami można wyrazić prostym równaniem:

$$r_{+} = r_{0} / 1 + \Lambda t /$$

gdzie A jest to współczynnik rozszerzalności liniowej.

czyli

Pomiary prędkości rozchodzenia się ultradźwięku w cieczach organicznych były przeprowadzane przez licznych badaczy [16, 17, 18, 19]. Pomiary te wykazały, że dla czystych substancji organicznych będących cieczami, w których nie zachodzą zmiany strukturalne w czasie ogrzewania, zależność między prędkością rozchodzenia się dźwięku, a temperaturą jest zależnością liniową, którą można przedstawić wzorem:

 $c_t = c_0 \cdot /1 + \alpha \Delta t /$

gdzie α - jest współczynnikiem temperaturowym prędkości rozchodzenia się dźwięku.

Dla wszystkich badanych ciekłych substancji organicznych, współczynnik temperaturowy prędkości rochodzenia się dźwięku jest ujemny, to znaczy, że wraz ze wzrostem temperatury prędkość rozchodzenia się dźwięku w danym ośrodku maleje. Jest to zgodne z teoretycznymi rozważaniami nad wpływem temperatury na prędkość dźwięku, wynikłymi z dyskusji nad wzorem Kudriawcewa.

Przeprowadzono również liczne badania nad prędkością rozchodzenia się dźwięku w dwuskładnikowych mieszaninach cieczy organicznych [11, 19, 20] i stwierdzono, że dla substancji ze sobą niereagujących, dla idealnych roztworów, prędkość rozchodzenia się dźwięku w danej temperaturze jest liniowo zależna od stężenia składników i można ją przedstawić równaniem:

 $c = c_1 \cdot a_1 + c_2 / 1 - a_1 / 1$

gdzie c₁ i c₂ -są to prędkości rozchodzenia się dźwięku w czystych składnikach,

a, -udział wagowy jednego ze składników.

Badania przeprowadzone przez Lala i Sharma [21] wykazały, że dla roztworów idealnych również prędkość molarna R, określona empirycznym wzorem Rao, zmienia się liniowo wraz ze stężeniem składników i zależność tę można przedstawić równaniem:

$$R = R_1 x + /1 - x / \cdot R_2$$

gdzie R₁ i R₂ - są to molarne prędkości dźwięku w czystych składnikach, x - udział wagowy jednego ze składników.

Zbyt duże odchylenie wartości prędkości rozchodzenia 'się dźwięku, czy wielkości prędkości malarnej od powyższych zależności świadczy, że pomiędzy składnikami, znajdującymi się w roztworze, zachodzi reakcja [22].

Zupełnie specyficznym ośrodkiem dla rozchodzenia się dźwięku jest woda. Wykazuje ona dodatni współczynnik temperaturowy od punktu zamarzania do temperatury 74°C [42], natomiast powyżej tej temperatury współczynnik temperaturowy staje się ujemny. Analogiczne zjazwisko stwierdził Pancholy [23], badając prędkość rozchodzenia się dźwięku w ciężkiej wodzie. Zależność między prędkością rozchodzenia się dźwięku w wodzie a temperaturą, można przedstawić wzorem [19]:

$c_{+} = 1557 - 0,0245 /74 - t/^{2}$

Przyczyną tych anomalii, obserwowanych przy rozchodzeniu się dźwięku w wodzie, niespotykanych w badanych cieczach organicznych, jest asocjacja cząsteczek wody. Zjawisko wpływu asocjacji na prędkość rozchodzenia się dźwięku było badane przez Weisslera [24]. Stwierdził on, że tzw. molarna prędkość dźwięku R, określona wzorem, podanym przez R_ao, jest stała i niezależna od temperatury tylko dla cieczy niezasocjowanych. Natomiast dla cieczy zasocjowanych wartość R wzrasta znacznie wraz ze wzrostem temperatury. Z wzrostu wartości R można sądzić o stopniu asocjacji substancji ciekłej.

Ta specyficzna właściwość wody musi automatycznie wywierać wpływ na prędkość rozchodzenia się dźwięku w wodnych roztworach soli, powodując przy pewnych stężeniach anormalne zależności między prędkością rozchodzenia się dźwięku a temperaturą.

Kanatowa i Kudriawcew [25], badając wpływ temperatury na prędkość rozchodzenia się dźwięku w wodnych roztworach Mn/NO₃/₂ stwierdzili, że w roztworach o zawartości Mn/NO₃/₂ mniejszej od 40%, zależność prędkości dźwięku od temperatury jest podobna do tej, jaką obserwuje się przy czystej wodzie. Natomiast w roztworach o zawartości Mn/NO₃/₂, większej od 50%, obserwuje się już jednostajne zmniejszanie się prędkości rozchodzenia się dźwięku wraz ze wzrostem temperatury. Również dla wodnych roztworów soli zależność prędkości dźwięku od stężenia roztworu nie jest przy stałej temperaturze liniowa, jak w przypadku organicznych roztworów idealnych, lecz przebiega wzdłuż krzywej.

Pomiary prędkości rochodzenia się dźwięku w cieczach pozwalają na wykrywanie zmian, zachodzących w budowie cząsteczek, na stwierdzenie reakcji chemicznych zachodzących w roztworach, pozwalają na określenie stopnia asocjacji, określenie ilości wody związanej [26].

Powiązanie wartości prędkości rozchodzenia się dźwięku z parametrami termodynamicznymi poprzez podstawowe równanie rozchodzenia się dźwięku w cieczy. [27, 28 19]

$$c = \frac{1}{\sqrt{d \beta_{ad}}} = \sqrt{\frac{1}{a \cdot \beta_{iz}}} \frac{c_p}{c_v}$$

pozwala na obliczenie współczynnikwó adiabatycznej i izotermicznej ściśliwości, które są miarą ściśliwości ośrodka.

Rothardt [29] oznaczając na podstawie powyższego wzoru ściśliwość dwuskładnikowych roztworów organicznych stwierdził, że dla idealnych roztworów, ściśliwość zmienia się liniowo wraz ze stężeniem i że zależność tę można przedstawić równaniem

 $\beta = \beta_1 \cdot \mathbf{x} + (1-\mathbf{x}) \cdot \beta_2$

gdzie β_1 i β_2 - ściśliwość czystych składników, x - udział wagowy jednego ze składników.

Szczególne znaczenie ma określenie związku między ściśliwością a stężeniem dla elektrolitów, które pozwala na wyjaśnienie niektórych problemów współczesnej teorii elektrolitów. Przy dużych bowiem rozcieńczeniach zmiany prędkości rozchodzenia się dźwięku, spowodowane małymi zmianami stężeń są niewielkie, natomiast odnośne zmiany ściśliwości są dość znaczne. Powiązanie prędkości dźwięku z wielkościami termodynamicznymi pozwala również na znalezienie wartości c i c bez uciekania się do trudnych pomiarów kalorymetrycznych. Te duże możliwości charakteryzowania ośrodka ciekłego przy pomocy ultraakustycznych pomiarów, skłoniły autora niniejszej pracy do zbadania prędkości rozchodzenia się ultradźwięku w ciekłej siarce, aby na podstawie zmian prędkości dźwięku w zależności od temperatury móc określić strulturalne zmiany, zachodzące w ciekłej siarce w czasie ogrzewania, a jednocześnie wyliczyć nowe wielkości, charakteryzujące własności siarki.

Metody ultradźwiękowe określania pojemności cieplnej i ściśliwości posiadają duże znaczenie dla badania ciał w wysokich temperaturach, wysokich ciśnieniach i w obszarze krytycznym tj. dla tych stanów, które budzą duże zainteresowanie we współczesnej technice cieplnej.

Niestety dotychczasowy obszerny materiał doświadczalny ogranicza się prawie wyłącznie do pomiaru prędkości rozchodzenia się dźwięku w cieczach w zakresie temperatur do 80°C. Dopiero w ostatnich latach ulepszona konstrukcja interferometrów pozwoliła na podjęcie prac w ZSRR nad pomiarami prędkości dźwięku w wysokich temperaturach [11, 30]. Poza pracami podjętymi w ZSRR, znaleziono w literaturze tylko dwie prace, dotyczące pomiarów prędkości dźwięku w wysokich temperaturach: jest to praca Kleppy [31], który przeprowadza pomiary w stopionych metalach oraz praca Richardsa, Braunera i Bockrisa [32], którzy badali rozchodzenie się dźwięku w stopionych solach nieorganicznych.

Podjęcie niniejszej pracy nad badaniem własności siarki metodami ultraakustycznymi możliwe było dopiero po skonstruowaniu prctotypu interferometru, przystosowanego specjalnie do pomiarów prędkości rozchodzenia się ultradźwięku w ciekłej siarce. Prototyp ten został wykonany przez Pracownię Miernictwa Ultradźwiękowego Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN w Warszawie.

Na temat prędkości rozchodzenia się dźwięku w ciekłej siarce istnieje krótka notatka o pracy Kleppy [33]. w której nie podając metody wykonywania pomiarów, podano wartości prędkości ozchodzenia się dźwięku tylko dla kilku temperatur. Drugą pracą na ten temat jest praca Pryora i Richardsona [34]. W pracy tej badano prędkość rozchodzenia się dźwięku w ciekłej siarce tylko w zakresie temperatur 100 - 250° /tak podają autorzy/. Sam fakt podania przez autorów temperatury topnienia siarki 111° budzi już pewne zastrzeżenia co do wartości podanych wyników. Poza tym w obu pracach przeprowadzono badania na siarce nieoczyszczonej, dlatego też wyniki, podane przez autorów i zawężone do częściowego obszaru temperatur, w których istnieje faza ciekła siarki, nie mogą być wynikami miarodajnymi.

Dla wyjaśnienia powyższego faktu i stwierdzenia, w jakim stopniu obecność zanieczyszczeń organicznych wpływa na prędkość rozchodzenia się dźwięku, w pracy niniejszej wykonano również pomiary na siarce z dodatkiem różnych ilości oleju gazowego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Aparatura

Do pomiaru prędkości ultradźwięku w ciekłej siarce użyto interferometru impulsowo-fazowego specjalnej konstrukcji. Emisja fal ultradźwiękowych do ciekłej siarki odbywa się za pośrednictwem przetwornika nadzwczego i przedłużacza zrobionego z porcelany, będącego jednocześnie pojemnikiem ciekłej siarki. Po przejściu przez ciekłą siarkę fale ultradźwiękowe docierają przez ruchomy porcelanowy przedłużacz odbiorczy, przesuwany w dół lub w górę przy pomocy śruby mikrometrycznej, do przetwornika odbiorczego. Częstotliwość drgań ultradźwiękowych jest stabilizowana kwarcem i wynosi 1 MHz.

Na rys.1 przedstawiony jest schemat aparatury ze schematem blokowym interferometru.

Urządzenie składa się z generatora impulsów modulujących (1), generatora częstotliwości 1 MHz stabilizowanego kwarcem (2), seperatora (3), nadajnika impulsów wielkiej częstotliwości (4), które pobudzą przetwornik nadawczy do drgań mechanicznych, przetwornika nadawczego (5) kwarcowego o cięciu X, przedłużacza nadawczego (6), który jest jednocześnie zbiornikiem ciekłej siarki (7), ruchomego przedłużacza (8), przetwornika odbiorczego z tytanianu baru (9), wzmacniacza sygnału odbieranego (10) oraz wskaźnika w postaci lampy oscyloskopowej (11). Zastosowanie przedłużaczy oraz wykształcenie styków przedłużaczy z przetwornikami w formę głowic chłodzonych wodą (12) pozwala przy zastosowaniu odpowiednich pieców (13) z termoregulatorami (14) na pomiar prędkości ultradźwięku w wysokich temperaturach.

Na rys.2 przedstawiony jest widok aparatury stosowanej do pomiaru prędkości ultradźwięku w stopionej siarce.

Zasada pomiaru predkości ultradźwięku

Zasada pomiaru polega na sumowaniu dwóch przebiegów elektrycznych: napięcia powstałego na skutek impulsu ultradźwiekowego, przechodzacego przez ciekła siarke oraz drgań sinusoidalnych, z których również wytworzony został impuls. Dodawane przebiegi są przesunięte względem siebie w fazie. Zmieniając drogę impulsu ultradźwiekowego w ciekłej siarce przez przesuwanie przedłużacza odbiorczego przy pomocy śruby mikrometrycznej, powodujemy przesuniecia faz miedzy wspomnianymi przebiegami. Na skutek tego amplituda wypadkowa obserwowana na ekranie oscyloskopu zmienia się, przechodząc przez minima i maksi-Odległość 1, między położeniami sąsiednich eksma tremów jednakowego charakteru (maksimów lub minimów) dla danego impulsu, zmierzona przy pomocy śruby mikrometrycznej, odpowiada przesunięciu fazy o 2 π , czyli jednej długości fali ultradźwiękowej w ciekłej siarce. Znając częstotliwość drgań ultradźwięków, która w stosowanym interferometrze wynosi 1000 KHz, obliczamy predkość ultradźwieków ze wzoru:

 $C m/sek = 1000 \text{ KHz} \cdot \triangle 1 \text{ mm}$

Dokładność pomiaru

Śruba mikrometryczna pozwala na odczyt z dokładnością do 0,005 mm, co przy częstotliwości drgań wynoszącej 1 MHz daje w przeliczeniu na prędkość ultradźwięku, dokładność do 5 m/sek. Celem zwiększenia tej dokładności, wielkość pojemnika ciekłej siarki i możliwość przesuwania ruchomego przedłużacza odbiorczego jest tak dobrana, że przy pomiarach odczytuje się na śrubie mikrometrycznej przesunięcie przedłużacza dla dziesięciu kolejnych maksimów lub minimów danego impulsu, W ten spo-



sób mierząc nie jedną, a dziesięć długości fali ultradźwiękowej, podwyższa się dokładność pomiaru prędkości ultradźwięku do 0,5 m/sek.

Drugim źródłem błędu jest dokładność ustawienia maksimum lub minimum impulsu na ekranie lampy oscyloskopowej. Różnice w odczytach na śrubie mirkometrycznej w kolejnych nastawianiach przy mierzeniu dziesięciu długości fali dochodzą do 0,01 mm, co w przeliczeniu na prędkość fali utrrdźwiękowej daje dokładność 1 m/sek. W sumie dokładność pomiaru prędkości ultradźwięku wynosi około 1,5 m/sek.

W badanych więc zakresach temperatur, gdzie szybkość ultradźwięku w ciekłej siarce waha się w granicach 1080-1356 m/sek, błąd pomiaru wynosi 0,11 - 0,14%.

Wpływ temperatury na szybkość ultradźwięku w stopionej siarce

Do badań użyto siarki oczyszczonej metodą, podaną przez Bacona i Fanelliego [6] wzięto tę samą siarkę, którą używano do badań nad kinetyką ulteniania ciekłej siarki [35, 36]. W czasie ogrzewania siarki przepuszczano przez piec azot. Ponieważ termopara nie mogła być zanurzona w ciekłej siarce, lecz była umieszczona wewnątrz pieca w pobliżu przedłużacza, będącego jednocześnie pojemnikiem ciekłej siarki, dlatego też termostatowanie w danej temperaturze przed pomiarem trwało 45 minut. Tak długi czas termostatowania dawał gwarancję, że temperatura wewnątrz pieca i ciekłej siarki jest ta sama.

Pomiary prędkości ultradźwięku w stopionej siarce wykonano w dwóch seriach.

Jedną serię pomiarów przeprowadzono przy stopniowym ogrzewaniu ciekłej siarki do temperatury, w której wykonano pomiar. Drugą serię stanowiły pomiary, wykonane przy ogrzaniu ciekłej siarki do temperatury 410° i stopniowym chłodzeniu siarki do temperatury pomiaru. W każdej temperaturze wykonano po trzy pomiary, przy czym różnice w wartości szybkości ultradźwięku przy poszczególnych oznaczeniach nie były większe od 1 m/sek.

W tabeli 1 i 2 zestawione są wielkości prędkości ultradźwięku w stopionej siarce dla różnych temperatur, w których przeprowadzono pomiary, jako wartości średnie z trzech oznaczeń. Dane tabeli 1 i 2 zobrazowano wykresem na rys.3 (krzywa II). Nie stwierdzono żadnych różnic w wartościach rozchodzenia się ultradźwięku w pomiarach, wykonywanych przy wzrośnie temperatury jak i przy obniżaniu temperatury. Czas ogrzewania ciekłej siarki nie wpływał również na zmianę prędkości ultradźwięku w stopionej siarce.

Tabela 1

Temperatura ^O C	Prędkość ultradźwięku m/sek	Temperatura ^O C	Prędkość ultradźwięku m/sek	
125	1356	254	1209	
130	1352	260	1199	
140	1345	270	1185	
148	1336	280	1176	
154	1328	290	1166	
158	1314	300	1156	
162	62 1305 310		1148	
170	1292	320	1141	
178	1286	330	1134	
186	1281	340	1126	
192	1278	350	1120	
200	1274	360	1114	
210	1268	370	1106	
220	1260	380	1100	
230	1250	390	1092	
240	1237	400	1086	
248	1220	410	1080	

Prędkość rozchodzenia się ultradźwięku w stopionej siarce^x

x) Pomiary przy wzrastającej temperaturze.

.

Tabela 2

Temperatura ^O C	Frędkość ultradźwięku π∕sek	Temperatura ^O C	Prędkość ultradźwięku m/sek
135	1348	285	1168
145	1340	295	1162
155	1324	305	1152
180	1286	315	1142
190	1278	325	1136
205	1270	335	1130
215	1262	345	1122
225	1254	355	1114
235	1241	365	1110
245	1230	375	1100
250	1220	385	1094
257	1206	395	1090
265	1192	405	1086
275	1178		

Prędkość rozchodzenia się ultradźwięku w stopionej siarcex)

x) Pomiary przy obniżaniu temperatury.

Wpływ substancji organicznej, zawartej w siarce na prędkość ultradźwięku w stopionej siarce

Bacon i Fanelli [4] szczegółowo opisali wpływ substancji organicznych na zmianę lepkości ciekłej siarki. Stwierdzili oni, że już śladowe ilości substancji organicznych wpływają w sposób decydujący na lepkość siarki, w kierunku znacznego jej obniżenia. Stąd też powstało zagadnienie, czy i w jaki sposób obecność substancji organicznych w siarce wpływa na prędkość ultradźwięku w stopionej siarce.

Dla zbadania tego zjawiska przygotowano pięć próbek siarki o różnej zawartcści substancji organicznych. Próbki przygotowano w ten sposób, że siarkę czystą, oczyszczoną metodą Bacona i Fanelliego stapiano w temperaturze 130° i dokładnie mieszając, dodawano ścisle określone ilości oleju gazowego. Następnie po zestale-

niu sie siarki analizowano zawartość substancji organicznych w poszczególnych próbach metodą podaną przez Mieńkowskiego [37]. Przygotowane próbki siarki zawierały 0,11, 0,08, 0,06, 0,03 i 0,011 procent substancji organicznych. We wszystkich tych próbkach przeprowadzono pomiary prędkości ultradźwięku w zależności od temperatury. Otrzymano wyniki znacznie różniące się od pomiarów przeprowadzonych na czystej siarce. Jeżeli stosowano ten sam czas wstępnego ogrzewania i tormostalowania w poszczególnych temperaturach pomiaru, to dla wszystkich używanych próbek otrzymano te same, prawie zgodne wartości prędkości ultradźwięków dla poszczególnych temperatur. w których pomiar był wykonywany. Zmiana czasu wstępnego podgrzewania i czasu termostatowania dla poszczególnej próbki powodowała natomiast zmianę wielkości prędkości ultradźwięku, przy czym im te czasy były dłuższe, tym prędkość rozchodzenia się ultradźwięku była mniejsza i zbliżała się do wartości uzyskanych dla czystej siarki. Pomiary przeprcwadzone przy obniżaniu temperatury nie pokrywały się z pomiarami, dokonanymi przy podwyższaniu temperatury, przy czym prędkości ultradźwieku mierzone przy obniżaniu temperatury były zawsze niższe od predkości, zmierzonych przy podwyższaniu temperatury.

Sam pomiar prędkości ultradźwięku był możliwy tylko do temperatury 320° na skutek wydzielania się stałych cząstek zwęglonej substancji, co powodowało zaburzenia w obrazie na ekranie lampy oscyloskopowej, uniemożliwiające ustawienie maksimum lub minimum. Podczas ogrzewania siarki w interferometrze stwierdzono wydzielanie się siarkowodoru.

W tabeli 3 zestawiono wartości prędkości ultradźwięku w stopionej siarce, zawierającej 0,011% substancji organicznych. Dane te pokrywają się prawie z wartościami prędkości ultradźwięku w stopionych pozostałych próbkach. jeżeli tylko pomiary zostały wykonane w tych samych warunkach, to jest gdy czas wstępnego podgrzewania i termostatowania w poszczególnych temperaturach, w których wykonywano pomiar, był ten sam.

Dane tabeli 3 przedstawiono wykresem na rys.3 (krzywa I).

Tabela 3

Predkość rozchodzenia się ultradźwięku w stopionej siarce zawierającej 0.011% substancji organicznej

Temperatura ^O C	Prędkość ultradźwięku m/sek	Temperatura ^O C	Prędkość ultradźwięku m/sek	
125	1358	220	1280	
130	1353	230	1272	
140	1346	240	1260	
150	1336	250	1246	
160	1322	260	1236	
170	1316	270	1216	
178	1306	280	1207	
184	1305	290	1196	
190	1303	300	1176	
200	1298	320	1158	
210	1290			

Współczynnik adiabatycznej ściśliwości ciekłej siarki

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów prędkości rozchodzenia się ultradźwięku w ciekłej siarce, korzystając z podstawowego wzoru określającego prędkość dźwięku w cieczy:

$$c = \sqrt{\frac{1}{d \cdot \beta_{ad}}}$$

gdzie c - szybkość dźwięku

d - gestość cieczy

 β_{ad} - współczynnik ściśliwości adiabatycznej

obliczono współczynnik ściśliwości adiabatycznej.

$$\beta_{ad} = \frac{1}{d \cdot c^2}$$

Jeżeli prędkość ultradźwięku wyrażona jest w m/sek, a gęstość w g/cm³, wtedy

$$\beta_{ad} = \left[\frac{1.01325}{c^2 \cdot d \cdot 10^{-2}}\right] Atm^{-1}$$

Przy obliczeniach współczynnika ściśliwości adiabatycznej przyjęto wartości gęstości ciekłej siarki, które w zakresie temperatur 120 - 420°C zostały ostatnio ustalone przez Fehera i Hellwiga [38].

Obliczone wartości współczynnika ściśliwości ciekłej siarki zestawiono w tabeli 4.

Dane tabeli 4 przedstawiono wykresem na rys.4

Tabela 4

Współczynnik adiabatycznej ściśliwości ciekłej siarki

Temperatura ^O C	β_{ad} . 10 ⁶ Atm ⁻¹	Temperatura ^O C	β_{ad} . 10 ⁶ Atm ⁻¹
125	30,5	254	40.3
130	30,9	260	40,9
140	31,4	270	42,2
148	31,9	280	43,0
154	32,4	290	43,9
158	33,1	300	44,8
162	33,4	310	45,8
170	34,4	320	46,5
178	34,7	330	47,2
186	35,1	340	48,1
192	35,3	350	49,0
200	35,6	360	49,6
210	36,1	370	50,7
220	36,6	380	51,4
230	37,3	390	52,4
240	38,3	400	53,3
248	39,5		

74 B

ALL V

Współczynnik izotermicznej ściśliwości

ciekłej siarki

Prędkość rozchodzenia się dźwięku w cieczy można wyrazić również wzorem:

$$c = \sqrt{\frac{c_p \, 1}{c_v \cdot d \cdot \beta_{iz}}}$$

czyli

$$c^{2} = \frac{c_{p} \cdot 1}{c_{v} \cdot d \cdot \beta_{iz}}$$
(1)

gdzie c_p - ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, c_v - " " " stałej objętości, d - gęstość cieczy, βiz - współczynnik ściśliwości izotermicznej.

Istnieje również następująca zależność [39, 40]:

$$c_{p} - c_{v} = \frac{\pi \alpha^{2}}{d \cdot \beta_{iz}}$$
(2)

Jeżeli z równania (1) obliczymy c.:

$$c_v = \frac{c_p}{c^2 \cdot d \cdot \beta_{iz}}$$

i wartość tę wstawimy do równania (2), to otrzymamy zależność:

$$\beta_{1z} = \frac{1}{c^2 \cdot d} + \frac{T \alpha^2}{d \cdot c_p}$$

Ponieważ

$$\frac{1}{c^2 \cdot d} = \beta_{ad}$$

czyli

$$\beta_{iz} = \beta_{ad} + \frac{T \alpha^2}{d \cdot c_p}$$

Według powyższego wzoru obliczono współczynniki izotermicznej ściśliwości ciekłej siarki.

Wartości gęstości, ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu oraz współczynnika rozszerzalności ciekłej siarki, potrzebne do obliczeń, wzięte są z danych podanych przez Fehera i Hellwiga [6, 38].

Jeżeli ^pad – wyrażony jest w jednostkach Atm⁻¹ d – w g/cm³ c_p – w cal/g⁰C

wówczas:

$$\beta_{iz} = \beta_{ad} + \frac{T \cdot \alpha^2 \cdot 1.01325}{c_p \cdot d \cdot 41,858} \text{ Atm}^{-1}$$

Wyliczone wartości współczynników izotermicznej ściśliwości ciekłej siarki zestawione są w tabeli 5. Dane tabeli 5 zobrazowane są wykresem na rys.5.

Tabela 5

Współczynnik izotermicznej ściśliwości ciekłej siarki

Temperatura °C $\beta_{iz} \cdot 10^6 \text{ Atm}^{-1}$ Temperatura °C $\beta_{iz} \cdot 10^6 \text{ Atm}^{-1}$ 12536,325442,413036,626043,114036,927044,514836,928045,415437,029046,4				
CC 125 $36,3$ 254 $42,4$ 130 $36,6$ 260 $43,1$ 140 $36,9$ 270 $44,5$ 148 $36,9$ 280 $45,4$ 154 $37,0$ 290 $46,4$	Temperatura	β_{iz} . 10 ⁶ Atm ⁻¹	Temperatura o	β_{iz} . 10 ⁶ Atm ⁻¹
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C		C	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	125	36.3	254	42.4
140 36,9 270 44,5 148 36,9 280 45,4 154 37,0 290 46,4	130	36.6	260	43.1
148 36,9 280 45,4 154 37,0 290 46,4	140	36.9	270	44.5
154 37.0 290 46.4	148	36.9	280	45.4
	154	37 0	200	16 A
	124	24.2	200	47.2
158 54,5 500 41,5	158	34,3	500	41,5
162 33,4 310 48,3	162	33,4	310	48,3
170 34,8 320 49,4	170	34,8	320	49,4
178 35,4 330 50,5	178	35,4	330	50,5
186 36,0 340 51,2	186	36,0	340	51,2
192 36.4 350 52,2	192	36.4	350	52,2
200 36.9 360 53.1	200	36.9	360	53.1
210 37.6 370 54.4	210	37.6	370	54,4
220 38.3 380 55.3	220	38.3	380	55.3
230 39.2 390 56.3	230	39.2	390	56.3
240 40.2 400 57.7	240	40.2	400	57.7
248 41 5	248	41 5		

<u>Ciepło właściwe w stałej objętości (c</u>_v) ciekłej siarki

Znając wartości współczynnika ściśliwości izotermicznej dla ciekłej siarki, można było bezpośrednio wyliczyć wartości ($c_p - c_v$) dla poszczególnych temperatur ze wzoru:

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 \cdot T}{\beta_{iz} \cdot d}$$

Jeżeli wartości β_{iz} - są w jednostkach Atm⁻¹ d - w g/cm³ to

od temperatury.

$$c_{p} = c_{v} = \left[\frac{\alpha_{o}^{2} t \cdot 2.4216 \cdot 10^{-2}}{\beta_{iz} \cdot d}\right]_{g^{\circ}C}^{cal}$$

Biorąc wielkość c_p z danych Fehera i Hellwiga [6] wyliczono c_v dla ciekłej siarki. Obliczone wartości (c_p - c_v) i c_v zestawione są

Obliczone wartości (c - c) i c zestawione są w tabeli 6. Na wykresie (rys.6) przedstawiona jest zależność c

Tabela 6

Temperatura ^O C	$c_p - c_v$ <u>cal</u> $g^{O}C$	cw cal g °C	Temperatura °C	$\frac{c_p - c_v}{\frac{cal}{g^{0}C}}$	cv cal g ⁰ C
125	0,0368	0,196	220	0,0214	0,476
130	0,0367	0,199	230	0,0234	0,480
140	0,0357	0,203	240	0,0242	0,486
148	0,0334	0,212	248	0,0246	0,491
154	0,0299	0,238	254	0,0247	0,496
158	0,0165	0,267	260	0,0262	0,499
162	0,0007	0,699	280	0,0283	0,512
170	0,0061	0,563	300	0,0315	0,524
178	0,0108	0,513	320	0,0343	0,540
186	0,0125	0,493	340	0,0374	0,558
192	0,0144	0,484	360	0,0409	0,575
200	0,0169	0,478	380	0,0455	0,591
210	0,0194	0,476	400	0,0520	0,631
210	0,0194	0,476	400	0,0520	0,631

Wartości (c_p - c_v) i c_v dla ciekłej siarki

24

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przebieg krzywej prędkości ultradźwięku w stopionej siarce potwierdza fakt, że stopiona siarka jest cieczą, której własności fizyko-chemiczne wykazują pewne anomalia, niespotykane u większości innych cieczy.

We wszystkich dotychczas badanych cieczach, za wyjątkiem wody, zależność między prędkością rozchodzenia się dźwięku a temperaturą jest zależnością liniową. Dla cieczy tych (za wyjątkiem wody i wodnych roztworów soli) istnieją stałe ujemne współczynniki temperaturowe prędkości rochodzenia się dźwięku to znaczy, że z podwyższaniem temperatury prędkość rozchodzenia się dźwięku w cieczach maleje w sposób liniowy.

Otrzymana z pomiarów krzywa rozchodzenia się ultradźwięku w stopionej siarce wykazuje trzy punkty przegięcia. Te punkty przegięcia, jak pokazano na rys.7, pokrywają się ściśle z odpowiednimi charakterystycznymi punktami krzywej lepkości. Najsilniej wykształcony punkt przegięcia A, leżący w zakresie temperatur 154 - 158, odpowiada punktowi krzywej lepkości, w którym lepkość siarki jest najmniejsza. Punkt przegięcia B znajdujący się w granicach temperatur 185 - 191°C, odpowiada punktowi krzywej lepkości, w którym lepkość ciekłej siarki osiąga maksimum. Najsłabiej wykształcony punkt przegięcia C, leżący w granicach temperatur 248 - 252°C, odpowiada punktowi na krzywej lepkości, w którym zakończył się gwałtowny spadek lepkości ciekłej siarki.

Istnienie punktów przegięcia na krzywej prędkości rozchodzenia się dźwięku jest potwierdzeniem znanego faktu, że w czasie ogrzewania ciekłej siarki następuje zmiana jej molekularnej budowy.

Zmiana strukturalnej budowy cząsteczki ciekłej siarki musi przebiegać w tych trzech, wyznaczonych drogą pomiaru, punktach przegięcia.

Już na podstawie zmian lepkości siarki w czasie ogrzewania usiłowano wyjaśnić zmiany, zachodzące w budowie cząsteczki ciekłej siarki.

Krebs i Weber [2], przez analogię do badanych przez siebie własności selenu uważają, że nagły wzrost lepkości siarki, który rozpoczyna się w temperaturze 158° jest powodowany polimeryzacją ośmioatomowych pierścieni w długie łańcuchy. Rotinjanz, Bacon i Fanelli [4], Feher i ^hellwig [6], Gee [7], Powelli i Eyring [41] uważają natomiast, że w temperaturze 158 następuje rozerwanie ośmioatomowego pierścienia siarki, a dopiero po tym następuje polimeryzacja rozerwanego pierścienia w długie łańcuchy, co powoduje nagły wzrost lepkości ciekłej siarki.

Zarówno jedna, jak i druga hipoteza daje podstawy do wyjaśnienia istnienia przegiecia krzywej predkości dźwieku w punkcie A. Natomiast trudno byłoby wyjaśnić przy pomocy hipotezy, wysuwanej przez Krebsa i Webera fakt, że nawet długotrwałe ogrzewanie siarki w danej temperaturze nie zmienia wartości prędkości rozchodzenia się dźwieku. Druga hipoteza zakładając, że w temperaturze 157 - 1590 następuje rozerwanie wszystkich ośmioatomowych pierścieni siarki i ich stopniowa polimeryzacja w długie łańcuchy, nie wyjaśniałyby również powyższego zjawiska. Dlatego też w świetle zaobserwowanych zjawisk w czasie pomiarów prędkości rozchodzenia się ultradźwięku w stopionej siarce, hipoteza wysuwana przez Gee o cześciowym rozrywaniu ośmioatomowych pierścieni siarki, wydaje się najsłuszniejsza, W temperaturze 157 do 159° ulega rozerwaniu część ośmioatomowych pierścieni siarki, które łącza sie w łańcuch polimeru. Im wyższa jest temperatura, tym większa ilość cząsteczek siarki pierścieniowej ulega rozerwaniu, tworząc łańcuchowy polimer. W każdej temperaturze ustala się bardzo szybko równowaga miedzy pierścieniowymi cząsteczkami siarki a łańcuchowym polimerem i to może być wyjaśnieniem niezmiennych własności ciekłej siarki w czasie jej długotrwałego ogrzewania w danej temperaturze. W miarę wzrostu temperatury zmniejsza się w ciekłej siarce stężenie cząstek pierścieniowych a wzrasta stężenie cząstek polimeru, który osiąga maksimum stężenia w temperaturze 188°.

Analizując krzywą prędkości rozchodzenia się dźwięku, można stwierdzić, że do temperatury 154°C ciekła siarka zachowuje się normalnie, jak większość innych ciekłych substancji, a mianowicie prędkość rozchodzenia się dźwięku maleje liniowo wraz ze wzrostem temperatury. Swiadczy to, że w tym obszarze temperatur nie zachodzą zmiany strukturalne w budowie cząsteczki, a więc siarka składa się w dalszym ciągu z ośmioatomowych pierścieni. Zależność prędkości rozchodzenia się dźwięku od temperatury

w obszarze temperatur 125 - 154⁰ można więc przedstawić równaniem:

$$c_t = c_{125} o \left[1 + \alpha (t - 125) \right]$$

gdzie c₁₂₅0 – prędkość ultradźwięku w temp. 125⁰, *X* – współczynnik temperaturowy prędkości dźwięku.

Współczynnik temperaturowy prędkości dźwięku, wyliczony metodą graficzną wynosi:

> $\alpha = -638 \cdot 10^{-6} \circ c^{-1}$ $o_{125} = 1356 \text{ m/sek} (z \text{ pomiaru})$

Po podstawieniu tych wartości do równania otrzymujemy zależność:

 $c_t = 1356 \left[1 - 638 \cdot 10^{-6} \cdot (t - 125) \right] \frac{m}{sek}$

Gdyby dalsze ogrzewanie ciekłej siarki nie powodowało zmian w budowie cząsteczek, to prędkość rozchodzenia się dźwięku zmnieniałaby się wzdłuż prostej, przestawionej na rys.7 linią kreskowaną.

Fakt istnienia punktu przegięcia A świadczy o zmianie struktury cząsteczek ciekłej siarki, a nagłe obniżenie prędkości dźwięku, może być dowodem, że nastąpiło rozerwanie pierścienia. Gdyby bowiem miało nastąpić w myśl hipotezy Krebsa, łączenie pierścieni w długie łańcuchy, należałoby się spodziewać na krzywej prędkości nie punktu przegięcia lecz punktu minimum, ponieważ przy powstawaniu długich łańcuchów prędkość rozchodzenia się dźwięku powinna wzrastać. Natomiast jest faktem eksperymentalnie udowodnionym [19], że substancje zbudowane z cząsteczek pierścieniowych, odznaczają się znacznie wyższą prędkością rozchodzenia się dźwięku od podobynch im substancji, zbudowanych z cząsteczek liniowych. Dlatego też nagłe obniżenie się prędkości rozchodzenia dźwięku można tłumaczyć tylko częściowym przejściem cząsteczek pierścieniowych w łańcuch liniowy.

Prędkość rozchodzenia się dźwięku w ciekłej siarce w obszarze temperatur 159 - 188 jest zależna od stężenia poszczególnych cząstek w ciekłej siarce (cząstek pierścieniowych i łańcuchowego polimeru) i od temperatury, przy czym wzajemne stosunki jakościowe i ilościowe między cząsteczkami są również funkcją temperatury.Stąd też prędkość rozchodzenia się dźwięku w tym obszarze temperatur jest wypadkową działania powyższych parametrów i zmienia się wzdłuż krzywej A B.

Na rys.8 przedstawiona jest krzywa A B w powiększonej skali. Krzywa ta wyprostowuje się w układzie współrzędnych c i lg t (rys.9), wobec tego zależność między prędkością rozchodzenia się dźwięku a temperaturą można przedstawić równaniem:

c = a lg t + b

Współczynniki a i b, obliczone metodą najmniejszych kwadratów, wynoszą:

$$a = -289,6$$

 $b = 1937,9$

Po podstawieniu tych wartości do równania otrzymujemy zależność:

 $c_{+} = -289, 6 lg t + 1937, 9$

która określa zmiany prędkości rozchodzenia się dźwięku w zależności od temperatury, w obszarze temperatur 159-188°.

Dalsze ogrzewanie siarki powoduje już rozerwanie długiego łańcucha polimeru na cząsteczki o krótszym łańcuchu i to jest przyczyną istnienia drugiego punktu przegięcia B.

Rozrywanie się cząsteczek polimeru następuje stopniowo wraz ze wzrostem temperatury, przy czym w temperaturze około 250° następuje ponowne rozerwanie się cząstek, pow-

Rys.9. Zależność C od lgt (na odcinku A-B krzywej prędkości dźwięku)

stałych poprzednio z polimeru na jeszcze mniejsze cząsteczki, co powoduje powstanie trzeciego punktu przegięcia C.

Odcinek krzywej prędkości B C przedstawiony jest w powiększonej skali na rys.10.

Zobrazowana krzywą funkcyjna zależność prędkości dźwięku od temperatury może być przedstawiona równaniem:

$$c_t = a_0 + a_1 t + a_2 t^2$$

Współczynniki a_o, a₁ i a₂ obliczone metodą najmniejszych kwadratów wynoszą:

$$a_0 = 909,34$$

 $a_1 = 4,10857$
 $a_2 = -0,0114286$

Po podstawieniu tych wartości do równania ogólnego otrzymujemy zależność:

$$c_1 = 909.34 + 4.10857 t - 0.0114286 t^2$$

Dla zorientowania się z jaką dokładnością spełniona jest empiryczna zależność, obliczono średnie odchylenie (f) wartości c, uzyskanych z pomiaru, od wartości c_t obliczonych z wzoru empirycznego:

$$f = 0, 14 \text{ m/sek}$$

Począwszy od temperatury 290° można przyjąć, że zakeżność między prędkością rozchodzenia się dźwięku w ciekłej siarce a temperaturą jest w przybliżeniu liniowa. Można więc wnioskować, że począwszy od temperatury 290° nie zachodzą już jakościowe i ilościowe zmiany we wzajemnym układzie cząsteczek w ciekłej siarce. Dla temperatur wyższych od 290⁰ można zatem zależność między prędkością rozchodzenia się dźwięku w ciekłej siarce a temperaturą przedstawić równaniem:

$$c_t = c_{290} o \left[1 + \alpha / t - 290 / \right]$$

gdzie: c₂₉₀o – prędkość ultradźwięku w temp. 290⁰, α- współczynnik temperaturowy prędkości dźwięku.

Współczynnik temperaturowy prędkości dźwięku wyliczony metodą graficzną wynosi:

$$\alpha = -614 \cdot 10^{-6} \circ c^{-1}$$

 $c_{200} = 1166 \text{ m/sek} (z \text{ pomiarów})$

Po podstawieniu tych wartości do równania otrzymamy zależność:

$$c_t = 1166 \left[1 - 614 \cdot 10^{-6} \cdot /t - 290 \right] m/sek$$

Różnice między wartościami prędkości dźwięku, wyliczonymi wg wzoru a uzyskanymi bezpośrednio z pomiaru, dochodzą do \pm 0,6%.

Wszystkie krzywe, przedstawiające zależności współczynników adiabatycznej i izotermicznej ściśliwości oraz ciepła właściwego w stałej objętości od temperatury, wykazują również w temperaturach, odpowiadających punktom przegięcia na krzywej prędkości, charakterystyczne punkty przegięcia maksima lub minima. Potwierdza to tezę, że właśnie w tych punktach następują zmiany w strukturze cząsteczek ciekłej i siarki.

Obecność nawet niewielkich ilości substancji organicznych w siarce wpływa na prędkość rozchodzenia się dźwięku w ciekłej siarce, jak to zostało przedstawione na rys.3 (krzywa I). Jest to wynikiem reakcji, jaka zachodzi między węglowodorami, znajdującymi się w danym oleju

Rys.10. Zaležność prędkości rozchodzenia się dźwięku od temperatury (na odcinku B-C krzywej prędkości)

a siarką, w wyniku której powstają różnego rodzaju wielosiarczki. Dowodem tego jest wydzielający się siarkowodór w czasie ogrzewania siarki z dodatkiem oleju gazowego.

Obecność w ciekłej siarce nowych cząsteczek, wielosiarczków organicznych musi wpłynąć na prędkość rozchodzenia się dźwięku.

Literatura

- Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr 9 Teil; A.Lief.3, Weinheim 1953.
- 2. B.Krebs, E.F.Weber Z.anorg.Chem. 272, 288 (1953).
- 3. W.Oelsen, O.Oelsen Z.Elektrochem. <u>60</u>, Nr 2, 157 (1956).
- 4. N.F.Bacon, R.Fanelli J.Amer.Chem.Soc. 65, 639 (1943).
- 5. R.F.Bacon, R.Fanelli Ind.Eng.Chem. 34, 1043 (1942).
- 6. F.Feher, E.Hellwig Z.anorg.Chem. 294, 63 (1958).
- 7. G.Gee Trans. Faraday Soc. 48, 515 (1952).
- 8. O.Skjerven Kolloid Z. 152 Nr 1, 75 (1957).
- 9. R.Rao J.Chem. Phys. 9 Nr 9, 682 (1941).
- B.B.Kurdriawcew Primienienie ultraakustiki k issledowaniju wieszczestwa Nr IX, Moskwa 1959.
- W.F.Nozdriew Primienienie ultraakustiki w molekularnoj fizikie, Moskwa 1958.
- 12. W.W.Tarasow Dok. Akad. Nauk ZSSR, tom XCIV, Nr 6, 1125 (1954).
- A.Eucken- lehrbuch der chemischen Physik V.2. Leipzig 1950.
- F.Kuczera Materiały z konferencji techniki ultradźwiękowej PWN Warszawa 1955.

- 15. F.Kuczera Materiały z II konferencji techniki ultradźwiękowej PWN Warszawa 1957.
- 16. W.Schaaffs Z.Naturforsch. 3a Nr 7, 396 (1948).
- 17. W.Schaaffs Z.physik.Chem. 194 Nr 1-2 28 (1944).
- R.T. Lagemann, D.R. Mc. Millan, W.E. Woolf J. Chem. Phys. <u>17</u> Nr 4, 369 (1949).
- 19. L.Bergmann Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Zurich 1954.
- 20. O.Nomoto J.Phys.Chem.Japan 13 Nr 12,1524 (1958).
- 21. K.C. Lal, P.N. Sharma Z. physik. Chem. 206 Nr 3-4 230 (1957).
- 22. I.G.Michajłow, A.A.Czystorazum Dok.Akad.Nauk ZSSR tom LXXXI, Nr 5, 780 (1951).
- 23. W.Pancholy J.Acoust.Soc.Amer. 25 Nr 5, 1003 (1953).
- 24. A.Weissler J.Chem. Phys. 15, 210 (1947).
- 25. R.F.Kanatowa, B.B.Kudriawcew Primienienie ultraakustiki k issledowaniju wieszczestwa Nr XI Moskwa 1960.
- 26. H.Schiio, T.^Ogawa, H.Yoshihahi J.Amer.Chem.Soc <u>77</u> Nr 19, 4980 (1955).
- 27. W.Reichardt Grundlagen der Elektroakustik Leipzig 1960.
- S.Frisz, A.Timoriewa Kurs Fizyki tom I, PWN Warszawa 1958.
- 29. L.Rothhardt Z.physik.Chem. 206 Nr 3-4,299 (1957).
- 30. M.W.Biessonow Zawod. Lab. 26 Nr 1, 103 (1960).
- 31. O.J.Kleppa J.Chem. Phys. 17, 668 (1949).
- 32. N.E.Richards, E.J.Brauner, J.Bockris Brit.J.Appl. Phys. 6, 387 (1955).
- 33. 0.J.Kleppa J.Chem. Phys. 18, 1303 (1950).
- 34. A.W. Pryor, E.G. Richardson J. Chem. Phys. 59, 14 (1955).
- 35. W.Kowalski Chem. stos. 4, 517 (1959).
- 36. W.Kowalski Chem. stos. 3-4, 408 (1960).

ŧ

- 37. M.Nieńkowski Prirodnaja siera. Moskwa-Leningrad 1949.
- 38. F.Feher, E.Hellwig Z.Anorg. Chem. 294, 63 (1958).
- 39. Eucken-Wicke Grundriss der physikalischen Chemie, Leipzig 1958.
- 40. W.Tomassi Podstawy termodynamiki chemicznej, Warszawa 1950.
- 41. R.E.Powell, H.Eyring-J.Amer, Chem. Soc. 65, 648. (1945).
- 42. B.K.Singh Nature Nr 3967, 10 (1945).

