

Stanisław Szyma

Katedra Fizyki A Politechniki Śląskiej
Gliwice

PROPAGACJA FAL AKUSTYCZNYCH W NIEKTÓRYCH UKŁADACH DISPERSYJNYCH

Streszczenie. W pracy rozważono właściwości akustyczne dwóch skrajnych typów układów dyspersyjnych: a-emulsji, b-roztworów związków wielkocząsteczkowych. Stan molekularny tych układów opisano przy użyciu pewnych modeli. Pokazano, że stopień dyspersji i stężenie emulsji oraz stężenie roztworów związków wielkocząsteczkowych można wyznaczyć metodą akustyczną.

Wstęp

Problem rozchodzenia się fal akustycznych w układach dyspersyjnych jest zagadnieniem bardzo złożonym. Zachodzi tu konieczność szczegółowego przeanalizowania fizycznej (molekularnej) strony zjawiska z uwzględnieniem, faktu, że liczba zmiennych parametrów które wpływają na propagację fal elastycznych w układach dyspersyjnych, jest większa niż w przypadku substancji jednorodnej. Różne czynniki mogą przy tym w różny sposób wpływać na parametry mechaniczne. Możliwość jednoznacznego przyporządkowania np. stopnia dyspersji, udziału masowego substancji rozrzuconej parametrom mechanicznym jest zagadnieniem złożonym.

Ilość prac badawczych z zakresu akustyki molekularnej układów dyspersyjnych jest stosunkowo niewielka. Odpowiednio do tego poczyniono też małe postępy w dziedzinie akustycznych badań układów dyspersyjnych, zwłaszcza jeśli porównać te postępy ze wspaniałymi osiągnięciami akustyki molekularnej gazów i prostych cieczy.

Stan wiedzy z zakresu propagacji fal akustycznych w układach dyspersyjnych i złożoność tego problemu nie pozwala na razie postawić zagadnienia generalnie, podobnie jak to jest możliwe wtedy np. gdy rozważamy relaksacyjną teorię propagacji fali dźwiękowej w prostych cieczach. To też w pracy niniejszej podjęto próbę rozwiązania pewnego, szczególnie ważnego, choć ograniczonego zakresu zagadnień. W tym celu przyjęto pewne modele molekularne dla opisanego własności akustycznych niektórych układów dyspersyjnych.

W części pierwszej pracy przedstawiono rozwiązanie propagacji fal akustycznych w dwóch skrajnych typach układów dyspersyjnych: a-emulsji, b-roztworów substancji związków wielkocząsteczkowych. Interpretację uzyskanych wyników pomiarowych przy zastosowaniu przyjętych i opisanych w części pierwszej modelu, przedstawiono w części drugiej.

§ 1. Prędkość fal akustycznych w niektórych układach dyspersyjnych

W rozdziale niniejszym rozważymy zagadnienie propagacji fal akustycznych w dwóch skrajnych typach układów dyspersyjnych: a-emulsji, b-roztworów związków wielkocząsteczkowych

Układy te są na ogół układami bardzo złożonymi. Właściwości akustyczne tych układów zależą od właściwości substancji rozproszonej i substancji rozpraszającej oraz od wzajemnego oddziaływania moleku o różnej strukturze chemicznej.

Rozważmy pierwszy typ układów, którym odpowiadają emulsje.

§ 1.1. Propagacja fal akustycznych w emulsjach

W układach tych cząstki substancji zdyspergowanej otoczone są warstwą przejściową, różniącą się gęstością od gęstości czystej substancji rozproszonej i rozpraszającej. Spodziewać się należy tego, że objętość obu substancji nie będzie równa sumie objętości obu substancji przed zmieszczeniem. W związku z tym należy przewidywać, że różne parametry fizyczne, a więc takie jak np. prędkość dźwięku zależą od stężenia układu, lecz także od stopnia dyspersji. W szczegółowych rozważaniach przyjąłem następujące założenia:

1. Między substancją rozproszoną i rozpraszającą istnieje warstwa przejściowa, składająca się z dwóch warstw, z których każdą dotyka jednej lub drugiej substancji granicznej.
2. Własności z każdej z warstw przejściowych w sposób ciągły zmieniają się w kierunku prostopadłym do powierzchni rozdziału.
3. Promień krzywizny powierzchni rozdziału jest dostatecznie duży w porównaniu z grubością warstwy przejściowej.

§ 1.1.a. Własności akustyczne emulsji, a stopień dyspersji

Rozważmy najpierw zależność prędkości rozchodzenia się fali akustycznej w emulsji od stopnia dyspersji. Zagadnienie to rozwiążemy dla układów złożonych z dwóch substancji: substancji rozproszonej i rozpraszającej.

Jeśli uwzględnić założenie, że promień krzywizny powierzchni rozdziału jest znacznie większy od grubości warstw przejściowych, to zmianę objętości układu dyspersyjnego da się wyrazić wzorem:

$$dV = \left[\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho}\right) h_1 + \left(1 - \frac{\rho_2'}{\rho}\right) h_2 \right] \cdot dF \quad (1)$$

gdzie

- h_1, h_2 - oznaczają grubość warstw przejściowych,
 F - powierzchnia rozdziału.

Z określenia adiabatycznego współczynnika ściśliwości objętości $\beta = -1/V \cdot (\partial V / \partial p)_\rho$ oraz po uwzględnieniu wyrażenia (1) łatwo dochodzimy do równania

$$\beta = -1/(V_1 + V_2 + AF) \cdot [(\partial/\partial p)(V_1 + V_2) + A \cdot \partial F / \partial p + F \cdot \partial A / \partial p] \quad (2)$$

gdzie

$$A = (1 - \rho_1'/\rho_1) \cdot h_1 + (1 - \rho_2'/\rho_2) \cdot h_2$$

p - ciśnienie akustyczne.

Korzystając dalej z własności infinitezymalnej fali akustycznej można związek (2) napisać - po przeprowadzeniu prostych operacji matematycznych - w następującej postaci:

$$\beta = [\beta_1 \cdot c_1 + \beta_2 \cdot (1 - c_1)] \cdot [\rho_1 \cdot k_1 + \rho_2 (1 - k_1)] \cdot [(1 + A \cdot D) \cdot k_1 \cdot \rho_2 + \rho_1 \cdot (1 - k_1)]^{-1} \quad (3)$$

gdzie

β_1, β_2 - współczynniki ściśliwości objętości substancji rozproszonej i rozpraszającej,

c_1 - udział objętościowy,

k_1 - udział masowy,

D - efektywny stopień dyspersji.

Związek między gęstością układu dyspersyjnego a stopniem dyspersji można łatwo wyliczyć ze wzoru (1)

$$\rho = \rho_0 \cdot [\rho_1 \cdot k_1 + \rho_2 (1 - k_1)] \cdot [(1 + A \cdot D) k_1 \rho_2 + \rho_1 (1 + k_1)]^{-1} \quad (4)$$

przy czym

$$\rho_0 = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot [\rho_2 \cdot k_1 + \rho_1 (1 - k_1)]^{-1}$$

gdzie

ρ_1, ρ_2 - gęstość substancji rozproszonej i rozpraszającej,

ρ_0 - gęstość układu dyspersyjnego, w którym zachodziłaby addytywność objętości substancji rozproszonej i rozpraszającej,

k_1 - udział masowy substancji rozproszonej

Oznaczmy prędkość fali akustycznej przez W. Jest więc $W = [1/\rho\beta]^{1/2}$

gdzie ρ - gęstość układu dyspersyjnego, β - współczynnik ściśliwości objętościowej.

Korzystając dalej ze związków (3) i (4) łatwo dochodzimy do zależności prędkości dźwięku i stopnia dyspersji

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot [\rho_1(1-k_1) + (1+A \cdot D) \cdot \rho_2 \cdot k_1] \cdot [(\rho_2 W_2)^2 \cdot k_1 + (\rho_1 W_1)^2 \cdot (1-k_1)]^{-1/2} \quad (5)$$

gdzie

W_1, W_2 - prędkość fali dźwięku w substancji rozproszonej i rozpraszającej,

A - stała indywidualna układu,

D - stopień dyspersji

ρ_1, ρ_2 - gęstość substancji rozproszonej i rozpraszającej,

k_1 - stężenie wagowe.

Związek (5) pozwala zwrócić uwagę na interesującą własność układów dyspersyjnych, a mianowicie, że przy stałym stężeniu zwiększenie stopnia dyspersji wywołuje "usztynwienie" układu rozproszonego.

§ 1.1.b. Wyznaczenie stopnia dyspersji emulsji metodą akustyczną

Można na ogół założyć, że cząstki substancji rozproszonej w emulsji mają kształt kulek o promieniu R . Wtedy otrzymamy

$$D = 3/R \quad (6)$$

Po podstawieniu wyrażenia (6) do wzoru (5) otrzymamy wyrażenie na promień cząstki rozproszonej w postaci

$$R = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot W_1 \cdot W_2 \cdot A \cdot k_1 \cdot \left[W \left\{ (\rho_2 \cdot W_2)^2 \cdot k_1 + (\rho_1 \cdot W_1)^2 \cdot (1-k_1) \right\}^{1/2} - W_1 \cdot W_2 \cdot \left\{ \rho_1(1-k_1) + \rho_2 k_1 \right\}^{-1} \right]^{-1} \quad (7)$$

Równanie (7) pozwala nam na obliczenie promienia cząstki substancji rozproszonej w badanej emulsji, jeżeli zmierzmy prędkość fali akustycznej w tym układzie przy danym stężeniu i jeżeli znamy prędkość fali akustycznej w substancji rozproszonej i rozpraszającej. Ponieważ stała indywidualna, układu A nie zależy od stopnia dyspersji i koncentracji, to może być wyznaczona raz na zawsze dla danego typu układu dyspersyjnego.

Opisane wyżej rozwiązania odnoszą się do układów monodispersyjnych. W przypadku układów polidispersyjnych promień cząstki substancji rozproszonej wyliczony ze wzoru (7) odpowiadać będzie wartości średniej, zdefiniowanej następującym wzorem:

$$R = \sum_1^N n_1 \cdot R_1^3 / \sum_1^N n_1 : \sum_1^N n_1 \cdot R_1^2 / \sum_1^N n_1 \quad (8)$$

gdzie

R_1 - promień efektywny cząstki substancji ,
 n_1 - częstotliwość występowania cząstek o promieniu R_1 .

Warto może dodać, że w przypadku takich zjawisk, które zachodzą czasami w procesach technologicznych, gdy z biegiem czasu wskutek aglomeracji rośnie promień cząstek, przy czym pozostałe zmiany mogą być pominięte, łatwo jest śledzić akustycznie kinetykę takich procesów. Stosunek cząstki substancji rozproszonej w chwili t_0 do promienia cząstki po czasie t wyrazi się - co łatwo pokazać - wzorem

$$K = R_t/R_{t_0} = (W_{t_0} - W_0) \cdot (W_t - W_0)^{-1} \quad (9)$$

gdzie:

R_{t_0} , R_t - promień cząstki substancji rozproszonej w chwili t_0 i t ,
 W_{t_0} , W_t - prędkość dźwięku w układzie badanym w chwili t_0 i t ,
 W_0 - stała niezależna od stopnia dyspersji.

Z równania (9) wynika, że względną zmianę promienia cząstek substancji rozproszonej w opisanym wyżej procesie starzenia łatwo wyznaczyć metodą akustyczną, jeżeli zmierzmy prędkość dźwięku w układzie badanym w chwili t_0 i t .

§ 1.1.c. Metoda akustyczna wyznaczania stężenia emulsji

Zależność prędkości fali akustycznej od stężenia ograniczymy chwilowo do dwu składnikowych układów dyspersyjnych. Prędkość fali akustycznej w takich układach da się wyrazić wzorem (5). Można na ogół przyjąć, że współczynniki temperaturowe prędkości fali akustycznej składników badanego układu dyspersyjnego różnią się między sobą. Stąd wynika, że prędkość fali akustycznej w jednej substancji maleje szybciej z temperaturą niż prędkość fali dźwięku w drugiej substancji. Gdy w zakresie dogodnych temperatur można znaleźć temperaturę odpowiadającą punktowi przecięcia się charakterystyk dźwięku $W_1(T)$ i $W_2(T)$, to w tej temperaturze prędkość fali akustycznej substancji rozproszonej jest równa prędkości dźwięku w substancji rozpraszającej. Zauważmy dalej, że zmiana prędkości fali akustycznej w układzie dyspersyjnym przy danej zmianie stężenia będzie zależała od temperatury pomiaru. Oznacza to więc, że błąd wyznaczonego stężenia ze wzoru (5), przy danej dokładności wyznaczonej prędkości będzie także od temperatury pomiaru.

Celem uniezależnienia wartości błędu wyznaczonego stężenia od temperatury pomiaru wyznaczmy poniżej stężenie badanego układu w funkcji współczynników temperaturowych prędkości dźwięku układu badanego i jego składników.

W tym celu zróżniczkujemy izobarycznie wyrażenia (5) względem temperatury. Otrzymamy wtedy

$$\begin{aligned} \partial W / \partial T = & \left\{ [(\rho_2 \cdot N - \rho_1) k_1 + \rho_1] \cdot [\rho_2^2 \cdot W_2^3 \cdot (\partial W_1 / \partial T)_{k_1} + \rho_1^2 \cdot W_1^3 \cdot (\partial W_2 / \partial T)] \cdot k_1 + \right. \\ & \cdot W_1 \cdot W_2 \cdot k_1 \cdot (1 - k_1)] \cdot [\rho_1^2 \cdot N - \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot W_2^2] \cdot \partial \rho_2 / \partial T + [\rho_2^2 \cdot W_2^2 - \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot W_1^2 \cdot N] \cdot \\ & \left. \cdot \partial \rho_1 / \partial T \right\} \left\{ [(\rho_2 \cdot W_2)^2 - (\rho_1 \cdot W_1)^2] \cdot k_1 + \rho_1^2 \cdot W_1^2 \right\}^{-1/2} \quad (10) \end{aligned}$$

Jeśli dalej uwzględnić, że w temperaturze $T = T^X$ jest $W_{1X} = W_{2X}$ oraz, że $k \ll 1$ to otrzymamy

$$k_1 = \left[\partial W / \partial T - \partial W_2 / \partial T \right] 1/M \quad (11)$$

gdzie

M - stała indywidualna układu,

$\partial W / \partial T$, $\partial W_2 / \partial T$ - współczynniki temperaturowe prędkości dźwięku układu badanego i substancji rozpraszającej,

k_1 - udział masowy substancji rozproszonej.

Równanie (11) pozwala nam na wyznaczenie stężenia wagowego substancji rozproszonej w badanej emulsji, jeżeli zmierzmy współczynnik temperaturowy prędkości dźwięku emulsji.

§ 1.2. Propagacja fal akustycznych w roztworach substancji związków wielkocząsteczkowych

Rozważmy obecnie problem propagacji fal akustycznych w układach drugiego typu - w roztworach związków wielkocząsteczkowych. W układach tych cząstki substancji rozproszonej są cząsteczkami w sensie chemicznym. Na powierzchni odgraniczającej cząstkę rozproszoną od substancji rozpraszającej nie występuje na ogół warstwa przejściowa, gdyż ogólnie solwatacja makrocząstek jest nieznaczna i współdziałanie energetyczne substancji rozpraszającej z substancją związków wielkocząsteczkowych jest do pominięcia [1,2]. Spodziewać się jednak należy tego, że objętość substancji rozproszonej i substancji rozpraszającej równa jest sumie objętości obu substancji przed zmieszaniami. Szczegółowe rozważanie tego problemu wymagało przyjęcia następujących założeń:

1. Między substancją rozpraszającą i rozproszoną nie istnieje warstwa przejściowa, zaś objętości tych substancji w układzie rozproszonym podlegają regule addytywności.

2. Na powierzchni rozdziału następuje nieciągłość właściwości akustycznych.

3. Promień krzywizny powierzchni rozdziału jest dostatecznie mały w porównaniu z długością fali akustycznej.

Rozważmy najpierw wpływ nieciągłości na powierzchni rozdziału substancji rozproszonej i rozpraszającej na propagację fal akustycznych. Z przyjętego powyżej modelu molekularnego dla roztworu związków wielkocząsteczkowych wynika, że oddziaływanie elementów substancji rozproszonej i rozpraszającej na siebie odbywa się z udziałem naprężeń stycznych. Rozważmy przede wszystkim propagację nieskończenie małej fali elastycznej przepływ elementów roztworu związków wielkocząsteczkowych można traktować jako przepływ bezwrotny. W związku z tym napiszemy równanie falowe dla fali poprzecznej w postaci

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = (i\omega\mu/\rho) \cdot \nabla^2 \psi = \bar{c}_p^2 \cdot \nabla^2 \psi \quad (12)$$

przy czym

$$c_p = \sqrt{\mu\omega/2\rho} \cdot (1+i) \quad (13)$$

gdzie

μ - współczynnik lepkości zależny od częstotliwości,

ω - częstotliwość,

ρ - gęstość ośrodka.

Stąd wyrażenie na prędkość i współczynnik pochłaniania fali poprzecznej wyrażają się wzorami

$$c = \sqrt{2\mu\omega/\rho} \quad i \quad \beta = \sqrt{\omega\rho/2\mu} \quad (14)$$

Dla większości cieczy jednorodnych wartości μ/ρ jest bardzo mała (10^{-4}) jeżeli nie uwzględnimy bardzo wysokich częstotliwości rzędu 10^8 Hz. Zauważmy dalej, że prędkość fazowa fali akustycznej jest bardzo mała, natomiast tłumienie fali jest bardzo duże. Oznacza to więc, że w przypadku przepływu potencjalnego rotacja prędkości cząstkowej fali nie znika tylko na powierzchni nieciągłości. Oznaczmy dalej grubość warstwy wirowej dotykającej powierzchni substancji rozproszonej przez d . Mamy więc

$$d = 1/\beta = [2\mu/\rho\omega]^{1/2} \quad (15)$$

Jeśli dalej uwzględnimy założenie (3), to łatwo widać, że rzeczywisty ruch elementów roztworów związków wielkocząsteczkowych można opisać przy pomocy potencjału prędkości.

§ 1.2.a. Prędkość fal akustycznych w roztworach związków wielkocząsteczkowych

Zagadnienie wyznaczenia prędkości propagacji fal akustycznych w roztworach związków wielkocząsteczkowych rozważymy dla przypadku, w których substancją rozpraszającą jest związek niskocząsteczkowy. W rozważaniach naszych wyjdziemy z przyjętego powyżej modelu molekularnego.

Przyjęliśmy, że w układach tych na granicy rozdziału istnieje skok właściwości akustycznych, a więc

$$V = V_1 + V_2 \quad (16)$$

gdzie

V_1, V_2 - objętości substancji rozproszonej i rozpraszającej

Po zróżniczkowaniu wyrażenia (16) względem ciśnienia w sposób adiabatyczny otrzymamy

$$\partial V / \partial p = \partial V_1 / \partial p + \partial V_2 / \partial p = \partial V_1 / \partial p + \partial V_2 / \partial p \quad (17)$$

Z określenia współczynnika ściśliwości $\beta = -1/V \cdot [\partial V / \partial p]_S$ można napisać

$$\beta / \rho = (\beta_1 / \rho_1) \cdot k_1 + (\beta_2 / \rho_2) \cdot (1 - k_1) \quad (18)$$

gdzie β, β_1, β_2 oznaczają odpowiednio współczynniki ściśliwości roztworu substancji rozproszonej i rozpraszającej, zaś ρ, ρ_1, ρ_2 gęstość układu, substancji rozproszonej i rozpraszającej, k_1 udział masowy.

Gęstość w rozważanym przypadku można wyrazić oczywiście wzorem

$$\rho = \rho_1 \cdot \rho_2 \cdot [\rho_2 \cdot k_1 + \rho_1 (1 - k_1)]^{-1} \quad (19)$$

Korzystając ze wzoru (18) i (19) oraz dokonaniu kilku prostych przekształceń, otrzymamy wyrażenie na prędkość fal akustycznych w roztworach związków wielkocząsteczkowych w postaci

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot [\rho_1 (1 - k_1) + \rho_2 \cdot k_1] \cdot [(\rho_1 \cdot W_1)^2 \cdot k_1 + (\rho_2 \cdot W_2)^2 \cdot (1 - k_1)^2]^{-1/2} \quad (20)$$

gdzie W_1, W_2 oznaczają odpowiednio prędkość w substancji rozproszonej i rozpraszającej.

§ 1.2.b. Wyznaczenie stężenia roztworów związków wielkocząsteczkowych metodą akustyczną

Zależność prędkości propagacji fali akustycznej w roztworze związków wielkocząsteczkowych od stężenia da się wyrazić wzorem (20). Jeśli dalej zauważymy, że rozmiary cząstek substancji rozproszonej nie zależą od ciśnienia w zakresie rozważanych przypadków, to po przeprowadzeniu prostych przekształceń i po uwzględnieniu $K_1 < 0,5$ otrzymamy następujący wzór na prędkość dźwięku

$$W = W_2 + \beta \cdot k_1 \quad (21)$$

gdzie

W_2 - prędkość fali akustycznej w substancji rozpraszającej,

k_1 - stężenie roztworu,

β - stała indywidualna roztworu

Stąd wyrażenie na stężenie roztworu można napisać w postaci

$$k_1 = (W - W_2) \cdot 1/\beta \quad (22)$$

Z równania (22) wynika, że stężenie roztworu związków wielkocząsteczkowych łatwo wyznaczyć metodą akustyczną, jeżeli zmierzmy prędkość dźwięku w układzie badanym.

§ 2. Porównanie parametrów układów dyspersyjnych wyznaczonych metodą akustyczną z wynikami otrzymanymi innymi metodami

Rozdział niniejszy zawiera wyniki badań eksperymentalnych, których celem było sprawdzenie rozważań teoretycznych, zawartych w rozdziale pierwszym.

§ 2.1. Metodyka eksperymentu

Niektóre układy dyspersyjne zmieniają swe własności z czasem. Może się też zdarzyć, że własności tych układów zależą do tego, czy układy znajdują się w spoczynku, czy też w ruchu. W związku z tym zbudowano aparaturę, której droga akustyczna byłaby stała. Do pomiaru prędkości fal akustycznych zbudowano dwa układy, z których pierwszy oparty jest na idei metod impulsowych [3], nazwany układem koidydencji impulsów, zaś drugi stanowi pewną adaptację metod interferencyjnych, nazwanym układem interferencyjnym. Szczegółowy opis wspomnianych metod podano w pracy [4].

§ 2.2. Wyniki pomiarów

Pomiarów prędkości fali akustycznej dokonano dwiema metodami: metodą koincydencji i metodą interferometryczną. Częstotliwość pomiaru prędkości w obu przypadkach wynosiła, 0,8 MHz i 1,5 MHz. Parametry akustyczne wyzna-

czono dla następujących jednorodnych substancji: benzen, chlorobenzen, czterochlorek węgla, toluen, woda destylowana, alkohol etylowy, żelatyna i żywica pentaacetytrycytowa.

Prędkość fali akustycznej wyznaczono dla emulsji i roztworów związków wielkocząsteczkowych w funkcji stężenia, stopnia dyspersji i temperatury. Zakres stężeń wynosił od 1% do 8% a zakres temperatur od 20°C do 40°C, zaś zakres stopnia dyspersji dla emulsji wynosi od 0,5 do 4,5.

Gęstość substancji wyjściowych wyznaczono metodą piknometru z dokładnością $\pm 0,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, zaś udziały masowe substancji rozrzuconych metodą bezpośredniego ważenia z dokładnością $\pm 0,2\%$.

Analiza rozkładu cząstek emulsji wykonano metodą mikroskopową w przedziale od $0,5 \mu$ do $4,0 \mu$ z dokładnością $0,25 \mu$.

Wyniki pomiarów zestawiono w tablicach 1, 2, 3, 4, 5 i 6. Z tablic tych wiadać, że prędkość w układach badanych nie zależy zarówno od użytej metody pomiaru prędkości jak i od częstotliwości. Oznacza to, że właściwości akustyczne badanych układów dyspersyjnych nie zależą od ewentualnego zaburzenia stanu równowagi mechanicznej, wywołanego przesunięciem reflektora, jak i też nie zależą od częstotliwości rozchodzącej się fali.

§ 2.2.a. Stałość wartości wielkości A równania (5)

W wyprowadzeniu związku między prędkością fali dźwięku i stopniem dyspersji przyjęto założenie, że wielkość A wyrażono wzorem

$$A = (1 - \rho_1'/\rho_1) \cdot h_1 + (1 - \rho_2'/\rho_2) \cdot h_2$$

nie zależy od stężenia i od stopnia dyspersji. Celem sprawdzenia tego przypuszczenia wyliczono wartości A ze wzoru (5) dla niektórych emulsji, korzystając z wyznaczonych prędkości, gęstości, stężenia i stopnia dyspersji. Wyniki zestawiono w tablicy 5.

Z zestawionych wyników wielkości A w tablicy 7, wyliczonych w funkcji stężenia i stopnia dyspersji wynika, że wielkość A nie zależy od emulsji niestabilizowanych ani od stopnia dyspersji ani od stężenia, oraz że wielkość A jest stałą indywidualną danego typu emulsji. Oznacza to, że przyjęte przewidywania teoretyczne dotyczące wielkości A zgadzają się dobrze z rzeczywistością.

§ 2.2.b. Wyznaczenie stopnia dyspersji metodą akustyczną

W tej serii przebadano trzy typy układów dyspersyjnych. Do przygotowania układów dyspersyjnych użyto następujących cieczy: benzen, czterochlorek węgla, toluen produkcji firmy: Fabryka Chemiczna Gliwice. Charakterystyka tych substancji podana została w tablicy 1. Przewodnictwo właściwe użytej wody destylowanej do pomiarów - mierzone przy pomocy mostka Wheatstona z generatorem akustycznym i wzmacniaczem w temperaturze 20,0°C - wynosiło $1,2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}$.

Sporządzenie emulsji przeprowadzono metodą ultradźwiękową opisaną w pracy [4]. Zakres stężeń emulsji, otrzymanych metodą ultradźwiękową wynosił od 1% do 8%, a zakres stopni dyspersji od $0,5\mu$ do 4μ .

Pomiarów prędkości fali akustycznej dokonano dla pięciu stężeń i trzech stopni dyspersji, leżących wewnątrz podanych przedziałów. Temperaturę żadaną układu pomiarowego zapewniał uniwersalny termostat U8- utrzymując stałość temperatury z dokładnością $0,02^{\circ}\text{C}$. Przy pomocy termometru termistorowego wyznaczono temperaturę badanego układu z dokładnością $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$. Promień cząstek substancji rozproszonej wyliczono ze wzoru (8) Błąd wyliczonych promieni cząstek rozproszonych w emulsji wynosił 10%. Wartości stopnia dyspersji uzyskanych ze wzoru (8) i wyniki uzyskane metodą mikroskopową zestawiono w tabelicy 8. Różnią się one nieznacznie między sobą stosowaną dokładnością metody przy pomocy której zostały wyznaczone.

§ 2.2.c. Wyznaczenie stężenia emulsji metodą akustyczną

Celem porównania wyników uzyskanych na drodze bezpośredniego ważenia z wynikami uzyskanymi proponowaną metodą akustyczną, wyliczono stężenia dla niektórych emulsji z wzoru (10), korzystając z wyników pomiarów zestawionych w tablicach 1,2, 3,4,5.

Wartość stężeń wyznaczono metodą akustyczną z dokładnością $+ 0,5\%$ a metodą ważenia z dokładnością $0,1\%$.

Wyniki wyznaczonych stężeń emulsji metodą akustyczną i bezpośredniego ważenia zestawiono w tabelicy 9.

Jak widać z tabelicy 9, średnie współczynniki temperaturowe prędkości w badanych układach niewiele różnią się między sobą przy zmianie stężenia o 1%. Oznacza to konieczność termostatowania układu badanego z błędem nie większym od $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ oraz pomiaru prędkości dźwięku z błędem nie większym $\pm 0,05\%$.

Z zestawionych wartości stężeń badanych emulsji w tabelicy 9 widać, że zgodność wartości stężeń wyznaczonych metodą akustyczną z wartościami wyznaczonymi metodą bezpośredniego ważenia jest dobra.

§ 2.2.d. Temperaturowa zależność prędkości dźwięku dla roztworów związków wielkocząsteczkowych

Ze wzoru (21) wynika, że krzywe przedstawiające zależność temperaturową prędkości dźwięku winny mieć dla różnych stężeń te same nachylenia.

Celem sprawdzenia powyższych wniosków z danymi doświadczenia przebadano niektóre roztwory związków wielkocząsteczkowych. Prędkość dźwięku w tych układach wyznaczono w zależności od temperatury i stężenia. Przedział temperatur pomiarów prędkości dźwięku wynosił od 20°C do 40°C , Dokładność pomiarów prędkości i temperatury wynosiła odpowiednio $0,01\%$ i $0,02^{\circ}\text{C}$. Wyniki pomiarów prędkości dźwięku w funkcji temperatury i stężenia zestawiono w tabelicy 10. Z tabelicy 10 łatwo widać, że różnice prędkości dźwięku dla dwóch różnych stężeń nie zależą od temperatury w całym zakresie badanych temperatur.

§ 2.2.e. Wyznaczenie stężenia roztworu związków wielkocząsteczkowych metodą akustyczną

Z rozważań przedstawionych w § 1.2. wynika, że stężenie roztworu związków wielkocząsteczkowych winno się dać przedstawić w postaci:

$$k_1 = (W - W_2) \cdot 1/\beta$$

Wyniki rachunkowe wg powyższego wzoru dla bezpośrednich pomiarów zestawiono w tablicy 11.

Błąd względny wyznaczonych stężeń metodą akustyczną wynosił 0,4% a metodą bezpośredniego ważenia 0,5%.

Jak widać z zestawionych w tablicy 11 wyników zgodność teorii z eksperymentem jest zadawalająca.

Wnioski

Z porównania wartości niektórych wielkości charakteryzujących układy dyspersyjne, uzyskanych drogą bezpośredniego pomiaru z tymi samymi parametrami, wyliczonymi przy pomocy metody opisanej w § 1 wynika co następuje:

1. Stopień dyspersji emulsji można wyznaczyć metodą akustyczną przy czym dokładność pomiaru tej metody jest większa od tradycyjnej metody mikroskopowej.

2. Stężenie emulsji wyznaczone metodą akustyczną posiada ten sam stopień dokładności co stężenie wyznaczone metodą ważenia.

3. Stężenie roztworów związków wielkocząsteczkowych można wyznaczyć akustycznie, mierząc tylko prędkość dźwięku w roztworze. Błąd pomiaru stężenia metodą akustyczną jest tego samego rzędu wielkości co błąd metody wagowej.

4. Z porównania uzyskanych wyników teorii z danymi doświadczenia wynika, że proponowane modele molekularne z zadawalającą dokładnością opisują właściwości akustyczne emulsji i roztworów związków wielkocząsteczkowych.

Pracę wykonano w Katedrze Fizyki A Politechniki Śl. pod kierunkiem Doce dra. hab. Franciszka Kuczery, Kierownika Katedry Fizyki A, któremu autor serdecznie dziękuje za cenne uwagi i życzliwą dyskusję nad całością pracy.

Tablica 1

Charakterystyka substancji wyjściowych w temperaturze 20°C i 25°C							
Nazwa substancji	Wzór sumaryczny	Prędkość dźwięku 20°C		Prędkość dźwięku 25°C		Gęstość kg/m ³	
		metoda koincydencji	metoda interferometru	metoda koincydencji	metoda interferometru	20°C	25°C
Benzen	C ₆ H ₆	1328	1328,2	1303	1304,0	879,0	873,3
Chlorobenzen	C ₆ H ₅ Cl	1290	1391,8	1275	1274,6	1106,0	1100,6
Czterochlorek węgla	CCl ₄	934	934,3	917	918,2	1593,9	1583,6
Toulen	C ₆ H ₈	1329	1330,5	1308	1309,1	867,5	862,4
Woda	H ₂ O	1483	1484,8	1498	1497,9	998,2	997,0

Tablica2

Prędkość ultradźwięku w zależności od stężenia i stopnia dyspersji w niektórych emulsjach przy temp. 20°C					
Nazwa układu	Prędkość dźwięku		Udział masowy	Średni promień wyznaczony metodą mikroskopową	W T
	metoda koincydencji	metoda interferometru			
Benzen- woda	1479	1479,4	3,1	0,55	2,4
	1475	1476,0	4,0	1,05	2,3
	1473	1474,0	5,2	1,10	2,1
	1475	1475,9	6,1	0,58	1,9
	1472	1473,3	7,2	0,54	1,7
Toluen - woda	1480	1479,6	2,9	0,50	2,5
	1477	1477,1	4,1	0,53	2,3
	1475	1473,7	5,9	1,18	2,2
	1472	1471,3	6,1	1,12	2,0
	1470	1469,2	7,9	1,74	1,7
Czterochlorek węgla - woda	1459	1458,1	5,0	1,08	2,3
	1452	1452,9	6,3	0,50	2,1
	1449	1449,6	7,0	0,53	2,0

Tablica 3

Prędkość ultradźwięku w funkcji stężenia i stopnia dyspersji w niektórych układach dyspersyjnych; benzen - woda + oleinian sodu				
Lp.	Stężenie %	Średni promień cząstek wyznaczonych metodą mikroskopową	Prędkość ultradźwięku 20°C	
			metoda koincydencji	metoda interferometru
1	15,3	0,75	1435	1436,2
2	15,3	1,50	1434	1435,3
3	15,3	2,00	1434	1435,2
4	25,6	0,60	1433	1434,5
5	25,6	1,25	1433	1432,0
6	25,6	2,5	1432	1431,1
7	31,6	0,48	1452	1425,8
8	31,6	1,00	1424	1423,0
9	31,6	2,52	1420	1421,0
10	41,3	0,50	1418	1418,9
11	41,3	1,06	1416	1415,0
12	41,3	2,25	1416	1414,6

Tablica 4

Analiza rozkładu wielkości cząstek substancji zdyspergowanej					
Substancja	Skład układu dyspersyjnego % wag.	Procentowa zawartość cząstek wg. wielkości u			Wartość średnia R u
		3 - 2	2 - 1	1 - 0,0	
C ₆ H ₆ - H ₂ O	1,0	0,5	6,1	93,4	0,58
	6,0	1,9	8,3	89,8	1,20
C ₆ H ₅ Cl - H ₂ O	2,0	0,6	7,2	92,2	0,50
	8,0	2,5	9,2	87,9	1,12
CCl ₄ - H ₂ O	1,0	0,7	5,3	94,0	0,52
	5,0	1,5	7,8	90,7	0,58
C ₇ H ₈ - H ₂ O	1,0	0,9	6,6	92,5	0,57
	8,0	3,3	9,9	86,8	1,10

Tablica 5

Prędkość ultradźwięku w funkcji temperatury i stężenia w niektórych związkach wielkocząsteczkowych; żelatyna - woda				
Lp.	Temperatura °C	Stężenie %	Prędkość ultradźwięku	
			metoda koincydencji	metoda interferometru
1	20,08	2,4	1488	1489,0
2	20,08	3,4	1492	1491,4
3	30,10	3,4	1409	1509,4
4	39,80	3,4	1539	1538,2
5	20,04	3,8	1493	1492,3
6	20,04	4,9	1494	1494,0
7	20,04	5,9	1497	1496,1
8	30,10	5,9	1512	1513,2
9	40,02	5,9	1540	1540,5

Tablica 6

Prędkość ultradźwięku w funkcji temperatury i stężenia w niektórych układach związków wielkocząsteczkowych; żywica pentaacetytrycycowa-alkohol etalowy				
Lp.	Temperatura °C	Stężenie %	Prędkość ultradźwięku	
			metoda koincydencji	metoda dinterferometru
1	20,02	2,6	1178	1179,0
2	20,02	4,5	1182	1181,6
3	20,02	5,6	1184	1183,2
4	20,02	6,8	1186	1186,0
5	20,02	7,5	1187	1187,5
6	30,00	4,5	1147	1148,1
7	39,90	4,5	1117	1116,2
8	30,06	7,5	1154	1154,0
9	40,00	7,5	1123	1121,9

Tablica 7

Wartość stałej indywidualnej A niektórych układów dyspersyjnych					
Nazwa układu dyspersyjnego	Stężenie %	Średni promień wyznacz. met. mikrosk.	Prędkość dźwięku m/sek.	Stała indywidualna A u x 10 ⁻⁵	
C ₆ H ₆ -H ₂ O	3,0	0,55	1479,4	963	962,5
	5,8	1,10	1474,0	962	962,5
C ₆ H ₅ Cl-H ₂ O	2,0	1,50	1482,3	1220	1222,5
	6,0	0,50	1477,43	1225	
CCl ₄ -H ₂ O	2,2	1,0	1468,0	1120	1119,0
	6,2	0,50	1450,0	1118	
C ₆ H ₈ -H ₂ O	2,0	1,50	1479,0	873,0	871,5
	6,1	1,12	1474,3	870,0	

Tablica 8

Zestawienie wartości stopnia dyspersji wyznaczonego metodą akustyczną i metodą mikroskopową					
Nazwa układu	Stała indywidualna układu A x 10 ⁻⁵	Stężenie układu % wag	Prędkość w m/sek	Promień wyznaczony met. akustyczną R u	Promień cząstek wyznaczony met. mikroskop. R u
C ₆ H ₆ -H ₂ O	962,5	3,1	1479,4	0,6	0,5
		4,0	1476,0	1,10	1,0
		5,2	1474,0	1,00	1,0
		6,1	1475,9	0,53	0,5
		7,2	1473,3	0,54	0,5
CCl ₄ -H ₂ O	1119,0	5,0	1478,1	1,1	1,0
		6,3	1452,9	0,6	0,5
		7,0	1449,6	0,55	0,5
C ₇ H ₈ -H ₂ O	871,5	2,9	1479,6	0,60	0,5
		4,1	1477,1	0,55	0,5
		5,9	1473,7	0,92	1,1
		6,1	1471,3	1,0	1,1
		7,9	1469,2	1,1	1,7

Tablica 9

Stężenie roztworów substancji związków wielkocząsteczkowych wyznaczonych metodą akustyczną i bezpośredniego ważenia (20°)					
Nazwa substancji	Stała indywidualna na układ badanego	Prędkość dźwięku w rozpuszczalniku	Prędkość dźwięku w układzie badanym	Stężenie	
				metodą akustyczną	metodą bezpośred. ważenia
Żelatyna - woda	186,1	1484,9	1489,0	2,2	2,4
		1484,9	1491,4	3,5	3,4
		1484,9	1492,3	4,0	3,8
		1484,9	1496,1	6,0	5,9
		1484,9	1494,0	4,9	4,7
Żywica pentaacetytrycytowa-alkohol etylowy	172,5	1174,2	1179,0	2,8	2,6
		1174,2	1181,6	4,3	4,5
		1174,2	1183,2	5,2	5,6
		1174,2	1186,0	6,9	7,0
		1174,2	1187,5	7,7	7,5

Tablica 10

Zależność prędkości dźwięku od temperatury dla roztworów substancji związków wielkocząsteczkowych						
Nazwa substancji	Temperatura	Prędkość w substancji rozpraszającej W	Prędkość dźwięku w roztworze W		W	
			3,4%	5,9%	3,4%	5,9%
Żelatyna-woda	20,0	1484,9	1491,2	1496,1	6,3	10,6
	40,1	1503,9	1510,3	14,5,2	6,4	11,3
	39,8	1531,5	1538,2	1542,5	6,7	11,0
Żywice pentaacetytrycytowa-alkohol etylowy	20,0	1174,0	4,5%	7,5%	4,5%	7,5%
			1180,8	1187,1	6,7	13,1
			1147,5	1153,6	6,7	12,9
			115,5	1115,5	6,6	13,0

Tablica 11

Stężenie układów dyspersyjnych wyznaczone metodą akustyczną					
Układ dyspersyjny	Stała układu dyspersyjnego	$\frac{\delta W_2}{\delta T}$	$\frac{\delta W}{\delta T}$	Stężenie wyznacz. metodą akustyczną	Stężenie wyznacz. metodą pirometryczną
$C_6H_6-H_2O$	-15,9	+ 2,8	+ 2,4	2,9	3,1
			+ 2,3	3,3	4,0
			+ 2,1	4,6	5,2
			+ 1,9	6,0	6,1
			+ 1,7	7,3	7,2
CCl_4-H_2O	-11,2	+ 2,8	+ 2,5	2,7	3,5
			+ 2,3	4,5	5,0
			+ 2,1	6,2	6,3
			+ 2,0	7,1	7,0
$C_7H_8-H_2O$	-13,5	+ 2,8	2,5	2,2	2,9
			2,3	3,7	4,1
			2,2	4,4	5,0
			1,9	6,6	7,1

LITERATURA

- [1] S.S. Wojucki - Roztwory związków wielkocząsteczkowych PWN Warszawa 1964 (tł.ros.)
- [2] H.A. Stuart - Die Physik der Hochpolymeren, T.2, Springer-Verlag 1953
- [3] W.W. Nozdriew - Primenienije ultraakustiki w mollekularnije fizike, Moskwa 1958.
- [4] S.Szyma - Dysertacja, Gliwice 1967.

PROPAGATION OF ACOUSTIC WAVES IN SOME DISPERSED SYSTEMS

Summary

In the paper the acoustic qualities of two extreme dispersed systems types, viz.: a - emulsion and b - macromolecular solutions systems - have been discussed.

The molecular state of these systems has been by means of some models described. It was proved that the degree of dispersion and the emulsion concentration, as well as the concentration of macromolecular solution could be determined in an acoustic way.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН
В НЕКОТОРЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ

Р е з ю м е

В работе рассмотрено акустические свойства двух крайних типов дисперсных систем: а - эмульсии, б - растворов высокомолекулярных соединений.

Молекулярное состояние этих систем изображено с помощью некоторых моделей. Показано, что степень дисперсности и концентрацию эмульсии, а также концентрацию растворов высокомолекулярных соединений можно определить акустическим методом.