

УДК 534.22:621.1.013

**КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В ПАРАХ НЕКОТОРЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ***Ю. А. Башлачев, В. Ф. Яковлев*

Акустическим интерферометром измерены скорость и коэффициент поглощения ультразвуковых волн в широкой области ν/P в парах бензола, тиофена, фурана и пиридина. В исследованных веществах обнаружена релаксация всех колебательных мод молекул.

Изучение колебательной релаксации в многоатомных газах и парах веществ охватывает целый ряд проблем, нерешенных в настоящее время до конца. К ним можно отнести такие вопросы, как проявление спектра времен при релаксации колебательной теплоемкости и зависимость параметров релаксации от структуры молекул. В качестве объекта исследования нами были выбраны пары гетероциклических соединений (тиофена, фурана, пиридина) и бензола. Молекулы этих веществ имеют сходную структуру; они включают в себя «жесткий» каркас из атомных ядер в виде замкнутого кольца. Наличие кроме того еще лишь легких атомов водорода делает молекулы компактными образованиями. Поэтому следует ожидать достаточно низкую вероятность дезактивации колебаний, а следовательно, и проявление колебательной релаксации в области низких частот. К этому выводу приходят авторы работы [1], проводившие исследование акустической релаксации в жидком бензоле, тиофене, фуране и пиридине.

Пары бензола исследовались целым рядом авторов (см., например, работы [2, 3]); во всех опытах обнаружена колебательная релаксация в области 10 Мгц/атм. Однако следует отметить, что вопрос об описании релаксации в парах бензола является дискуссионным и требует дополнительных исследований. Если авторы работ [2, 3], проводившие измерения скорости ультразвуковых волн, для описания обнаруженной ими дисперсии учитывают лишь одно время релаксации, то в работе [4] для описания той же релаксации вводятся в рассмотрение два времени. Введение двух времен, по мнению автора работы [4], необходимо для лучшего согласия релаксационной кривой с экспериментальными значениями коэффициента поглощения ультразвуковых волн в области дисперсии. Однако полученные в работе [4] результаты имеют малую точность (погрешность порядка 100%), и введение двух времен релаксации кажется нам недостаточно обоснованным, если опираться на такие экспериментальные результаты.

В парах выбранных нами веществ мы провели с помощью акустического интерферометра измерения скорости и коэффициента поглощения ультразвуковых волн в области от $0,5$ до 65 Мгц/атм. Экспериментальная установка позволяла осуществлять запись реакции интерферометра при индикации по высокочастотному напряжению на излучающем кристалле. В области рабочих температур от 30 до 100° термостатирование осуществлялось с точностью, лучшей чем $0,1^\circ$ при погрешности определения температуры $0,1^\circ$. Для получения зависимости скорости и поглощения ультразвука от ν/P использован метод вариации давления. Давление в исследу-

дуемой среде измерялось закрытым U -образным ртутным манометром, рассчитанным на 0,6 атм, при погрешности в 1 мм рт. ст. Все исследуемые вещества были специально очищены; значения плотности, показателя преломления и температуры кипения хорошо совпадали с табличными данными. Конструкция же установки предусматривает сохранение чистоты паров используемых веществ.

В интерферометре в качестве излучателей применялись кварцевые пластинки с собственными частотами 249,3; 496,0 и 497,8 кгц.

Скорость ультразвуковых волн измерялась обычным способом. При опытах в области высоких ν/P был применен интерферометр с двумя генерирующими кристаллами [5]. Погрешность измерений (с учетом воспроизводимости результатов при различных сериях) во всех случаях не превышала $\pm 0,5\%$.

Для определения коэффициента

поглощения по кривой реакции интерферометра использован предложенный недавно новый метод расчета [6]. Согласно этому методу, на кривой реакции кроме экстремальных точек V_{\max} и V_{\min} (значения высокочастотного напряжения на кварце) определяется для каждого пика величина $V_{\lambda/8}$ — значение напряжения при расстояниях между излучателем и рефлектором $r = (2n + 1)\lambda/8$. Зная функцию $\psi = (V_{\lambda/8} - V_{\min}) / (V_{\max} - V_{\lambda/8})$ для каждого пика кривой реакции, можно определить коэффициент поглощения $\mu = \alpha\lambda$:

$$\mu = \frac{2}{n_{l,m}} (\operatorname{arth} \sqrt{\psi_l} - \operatorname{arth} \sqrt{\psi_m}),$$

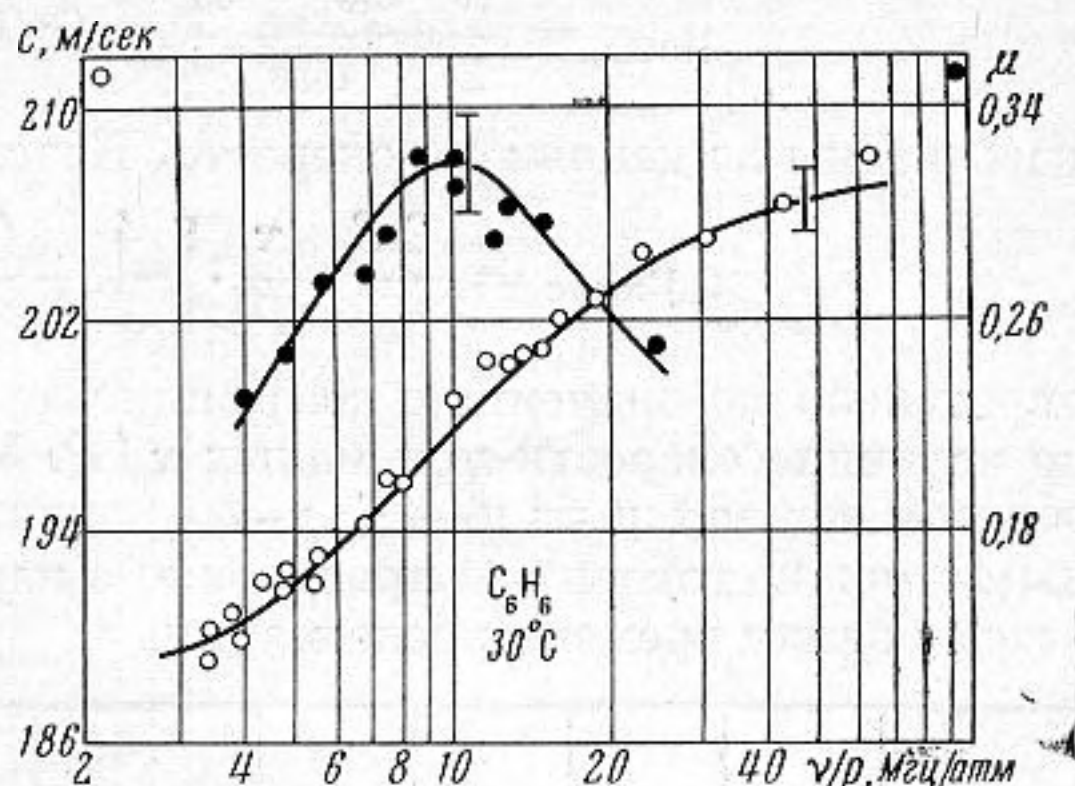
где $n_{l,m}$ — число пиков между произвольными l -м и m -м пиками реакции.

Малая чувствительность выбранной функции ψ к искажениям кривой реакции, порождаемым нестабильностью напряжения на кварце, позволяет определять коэффициент поглощения достаточно точно. Для проверки метода и работы всей установки в целом были проведены контрольные измерения в аргоне и ксеноне. Полученные экспериментальные значения коэффициента поглощения с точностью до $5 \div 7\%$ совпадали с классическими значениями без введения каких-либо поправок.

Результаты исследования паров бензола при температуре 30° (фиг. 1) показали, что, действительно, в области 10 Мгц/атм обнаруживается значительная дисперсия. Величина же μ проходит через явно выраженный максимум, отличаясь в нем от классического значения больше, чем на порядок. Дисперсия скорости достаточно хорошо описывается релаксационной кривой с учетом лишь одного времени релаксации. Представленная кривая удовлетворяет уравнению:

$$c = \sqrt{c_\infty^2 \frac{(\nu/P)^2 + (\nu/P)_D^2 \cdot c_0^2/c_\infty^2}{(\nu/P)^2 + (\nu/P)_D^2}} \quad (1)$$

c_0 , c_∞ , $(\nu/P)_D$ — центр дисперсии — подобраны до лучшего согласия с экспериментальными результатами, значения их приведены в таблице. Обнаруженная зависимость коэффициента поглощения вполне соответствует такой дисперсии скорости. Экспериментальные результаты по поглощению описываются в пределах ошибок (около $\pm 7\%$) релаксационной кривой с учетом классической части. Релаксационное поглощение вычис-



Фиг. 1

лялось по формуле

$$\mu_{\text{рел}} = 2\mu_{\text{max}} \frac{(v/P)/(v/P)_{\text{max}}}{1 + (v/P)^2/(v/P)_{\text{max}}^2}, \quad (2)$$

где

$$\mu_{\text{max}} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{c_{\infty}^2 - c_0^2}{c_{\infty}c_0}, \quad (v/P)_{\text{max}} = (v/P)_D c_0/c_{\infty}$$

рассчитаны из данных по скорости. Классическое значение поглощения

$$\mu_{\text{клас}} = \frac{2\pi^2}{\gamma_0} \cdot \frac{v}{P} \cdot \left[\frac{4}{3} + \frac{(\gamma_0 - 1)(9\gamma_0 - 5)}{4\gamma_0} \right] \eta \quad (3)$$

определено по значениям коэффициента вязкости η [7] и γ_0 , найденным по величине скорости при малых v/P . Учитывая, что построенная таким образом кривая $\mu = \mu_{\text{рел}} + \mu_{\text{клас}}$ совпадает с экспериментальными данными, можно говорить о проявлении в парах бензола релаксационного процесса с одним временем релаксации.

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$c_0,$ м/сек	$c_{\infty},$ м/сек	$(v/P)_D$ $\frac{\text{Мгц}}{\text{атм}}$	μ_{max} релакс	$\eta \cdot 10^5,$ пз	$C_{\text{колеб, эксп,}}$ кал моль·град	$C_{\text{колеб, спектр,}}$ кал моль·град	Z_{10}^*	$\nu_{\text{min}},$ см ⁻¹
Фуран	44,5	210	228,5	1,55	0,265	8,8 *	8,5 ± 1,7	9,0 [9]	500	500
Тиофен	77	195,2	215,5	4,4	0,310	9,8 [7]	13,7 ± 2,3	12,6 ***	160	453
Бензол	30	188,5	207,5	10,3	0,302	7,7 [7]	13,6 ± 2,3	11,4 [10]	80	404
Пиридин	78,7	201,2	222	13,5	0,309	9,0 [7]	14,8 ± 2,4	—	50	403

* Значения коэффициента сдвиговой вязкости из-за отсутствия данных приняты как для тиофена.

** Величина колебательной теплоемкости рассчитана по спектру нормальных колебаний.

*** Спектр нормальных колебаний любезно предоставлен нам П. А. Бажулиным.

В парах выбранного ряда гетероциклических соединений также обнаружена значительная дисперсия. На фиг. 2 представлены экспериментальные значения скорости для фурана C_4H_4O (кривая 1) при 44,5°, тиофена C_4H_4S (2) при 77°, пиридина C_5H_5N (3) при 78,7°. Результаты, как и в парах бензола, удовлетворяют релаксационным кривым, построенным по формуле (1).

Измеренные одновременно со скоростью значения коэффициента поглощения μ соответствуют в каждом случае полученной дисперсии. Кривые на фиг. 3 рассчитаны по формулам (2) и (3).

Удовлетворительное согласие расчетных кривых как для скорости, так и для коэффициента поглощения ультразвуковых волн с экспериментальными результатами и в этом случае свидетельствует о проявлении в данной области релаксационных процессов.

Судить о природе обнаруженных релаксационных явлений можно по поведению в данной области v/P теплоемкости паров. Принимая, что при выбранных давлениях и температурах пары описываются уравнением состояния идеального газа, для молярной теплоемкости можно записывать

$$C_v/R = 1 / (C^2M/RT - 1). \quad (4)$$

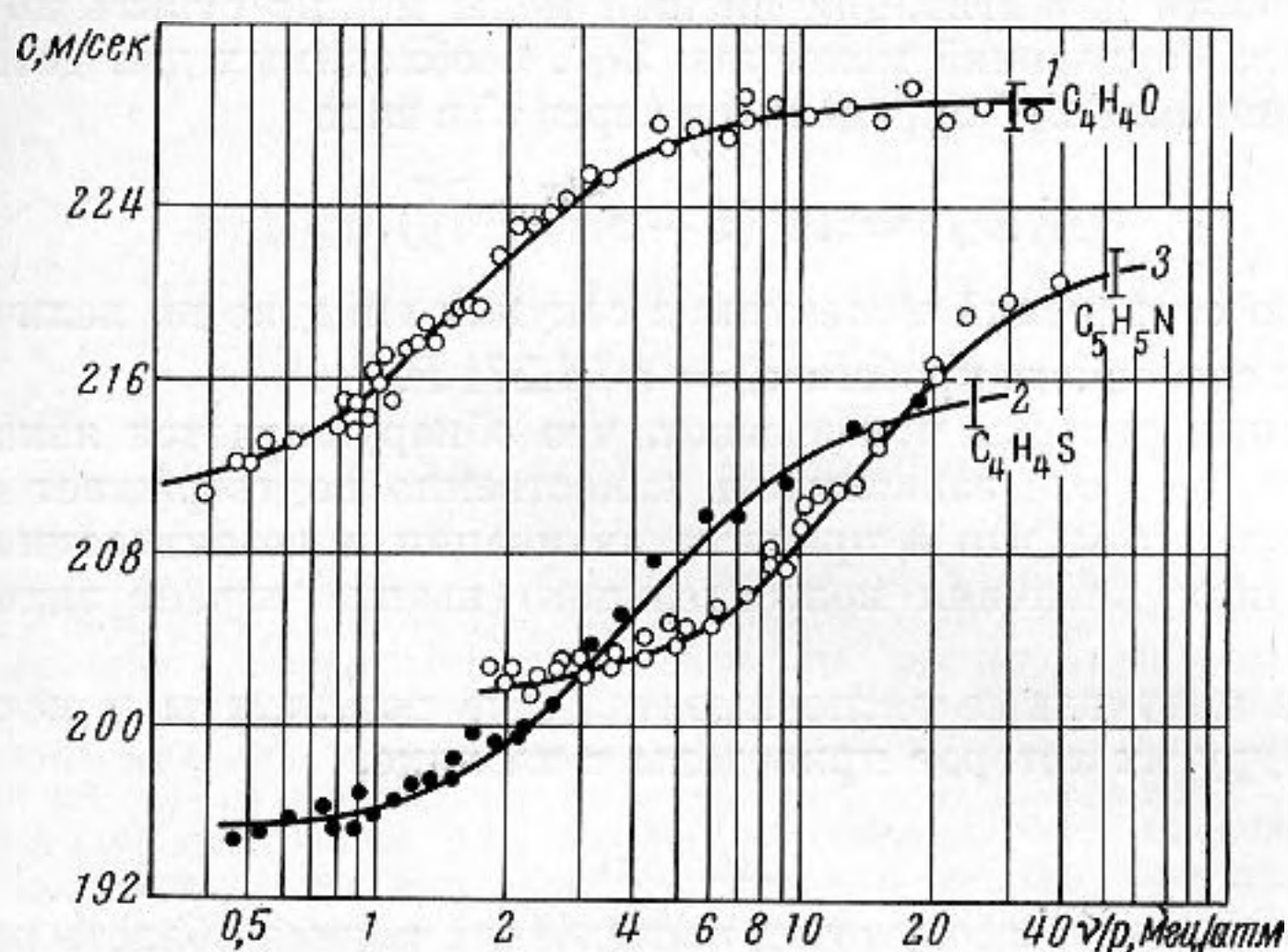
По значениям скорости ультразвуковых волн в области высоких v/P величина C_v/R во всех случаях оказывается близкой к 3. Представляя теплоемкость в виде

$$C_v = C_{\text{транс}} + C_{\text{вращ}} + C_{\text{колеб}}$$

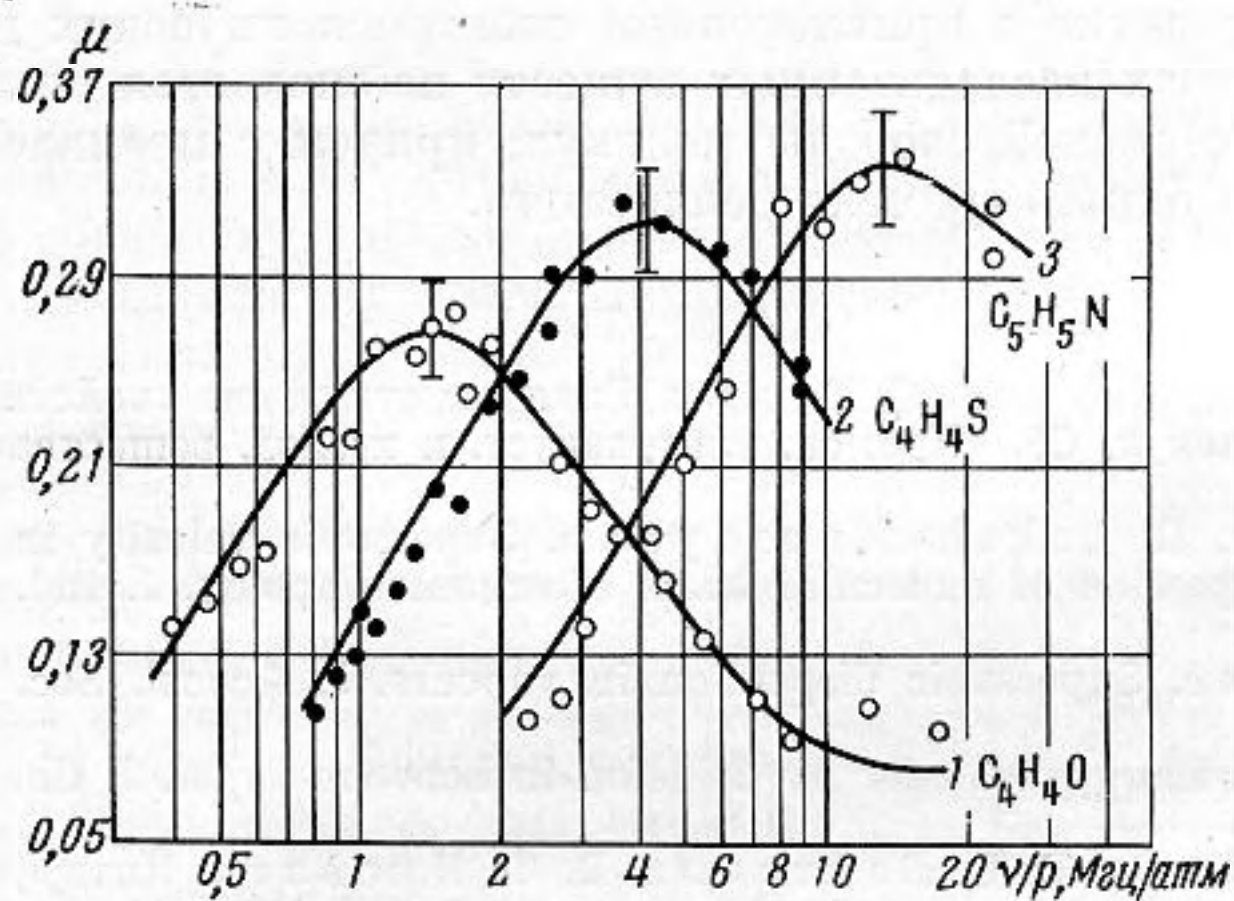
и учитывая справедливость классического равномерного распределения энергии по трансляционным и вращательным степеням свободы, запишем

$$C_v/R = 3 + C_{\text{колеб}}/R. \quad (5)$$

Значение $C_v/R = 3$ свидетельствует о релаксации колебательной теплоемкости при высоких частотах. По величине C_v/R в области малых ν/P из (5) определялась величина колебательной теплоемкости. Сравнивая ее со значением $C_{\text{колеб}}$, рассчитанным по спектроскопическим данным, можно говорить, что обнаруженная релаксация является релаксацией всех колебательных степеней свободы молекул, причем с проявлением в каждом случае лишь одного времени релаксации. Этот факт позволяет судить о



Фиг. 2



Фиг. 3

некоторых деталях обнаруженных процессов. Действительно, согласно работе [8], существование релаксации всех колебательных степеней свободы молекул с проявлением единственного времени релаксации объясняется наличием процесса последовательного возбуждения мод молекул через моду с низшей частотой при малом времени перераспределения энергии по остальным модам. Для исследованных нами паров такой процесс вполне вероятен, поскольку молекулы их являются жесткими и компактными образованиями. Эта особенность структуры, очевидно, обуславливает малое время передачи возбуждения.

Найденное из эксперимента время релаксации в рамках такой интерпретации является эффективным временем, позволяющим определить время τ^* , соответствующее процессу возбуждения моды с низшей частотой

ν_{\min} . Время релаксации τ^* , приведенное к давлению $P = 1$ атм, определяется выражением [8]

$$\tau^* = \frac{1}{2\pi\nu_D} \cdot \frac{C_v}{C_v - C'} \cdot \frac{C_1'}{C'}, \quad (6)$$

где C' — полная колебательная теплоемкость, C_1' — вклад в колебательную теплоемкость за счет моды с низшей частотой.

О вероятности дезактивации низшей моды можно судить по величине среднего числа соударений молекулы Z_{10}^* , необходимых для дезактивации этой моды. Значение Z_{10}^* определится через τ^* в виде

$$Z_{10}^* = Z\tau^* (1 - e^{-h\nu_{\min}/kT}), \quad (7)$$

где Z — число соударений молекулы в секунду найдено по величине среднего времени свободного пробега $\tau_s = \eta / 1,271 P$.

Приведенные расчеты показывают, что обнаруживается явная зависимость Z_{10}^* от ν_{\min} . Эта зависимость качественно подтверждает известные представления о том, что в процессе активации и дезактивации молекул при соударениях величина колебательного кванта играет значительную роль.

Основные полученные экспериментальные результаты и использованные данные других авторов приведены в таблице.

Выводы

1. На ультразвуковых частотах исследована полная область релаксации в парах бензола, тиофена, фурана, пиридина.

2. Анализ результатов экспериментов по определению скорости и поглощения ультразвука с привлечением спектроскопических данных показывает, что в парах исследованных веществ наблюдается релаксация всех колебательных степеней свободы молекул, причем с проявлением в каждом случае лишь одного времени релаксации.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Шахпаронов, М. С. Тунин. Гиперакустические свойства жидкостей и структура молекул. Сб. «Примен. ультраакуст. к исслед. вещества», МОПИ, 1961, 15, 19—24.
2. S. K. J atkar, D. Lakshminarayana. Supersonic velocity in gases and vapours XII, dispersion of molecular heats of organic vapours. J. Ind. Inst. Sci., A28, 1946, 29—41.
3. W. Railstone. Supersonic dispersion in vapours. J. Acoust. Soc. America, 1939, 11, 107—112.
4. L. M. Cheng. Energy Transfer by collision in benzene vapor. J. Chem. Phys., 1951, 19, 6, 693—697.
5. Ю. А. Башлачев, В. В. Войтонис, В. Ф. Яковлев. Интерферометр с двумя генерирующими кристаллами. Акуст. ж., 1962, 8, 4, 412—414.
6. В. В. Войтонис, В. Ф. Яковлев. О расчете коэффициента поглощения ультразвука по структуре пиков на кривой реакции интерферометра. Акуст. ж., 1963, 9, 1, 116—118.
7. И. Ф. Голубев. Вязкость газов и газовых смесей. М., Физматгиз, 1959.
8. K. Schäfer. Die Stossanregungen intermolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VII. Theorie der Schalldispersion bei vorhandensein mehrerer Normalschwingungen. Z. phys. Chem., 1940, B42, 212—228.
9. B. Bak, S. Brodezen, Hansen. Infrared absorption spectra of α and β monodentero, and α, α' didentero furan vapors, heat capacity and entropy of furan. Act. Chem. Scand., 1955, 9, 749—762.
10. Г. Герцберг. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., ИЛ, 1949.

Московский областной педагогический институт им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию 4 ноября 1965 г.