

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ЕЕ МЕХАНИЗМ В РАСТВОРАХ БЕНЗОЛ — СЕРОУГЛЕРОД

И. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиуллин

Ультра- и гипер акустические исследования маловязких неассоциированных жидкостей и их растворов [1—7], состоящих из жестких, т. е. не имеющих внутреннего вращения молекул, выявили наличие в них релаксационных процессов, обусловленных переносом энергии поступательного движения на внутримолекулярные колебания.

Чтобы получить более полное представление о механизме акустической дисперсии, обусловленной колебательной релаксацией, и о возможных изменениях его в растворах, целесообразно исследовать акустические характеристики растворов в широком диапазоне частот (включая гипер акустические частоты 10^{10} гц), температур и концентраций.

Мы выбрали в качестве объектов исследования растворы бензол — сероуглерод (физико-химические параметры приведены в таблице), исходя из следующих соображений.

Согласно работам [1—7], в бензоле и сероуглероде отсутствует поворотной-изомерная и структурная релаксация. Следовательно, можно предполагать, что наблюдаемая акустическая дисперсия в растворах бензол — сероуглерод при частотах 20—1000 Мгц обусловлена колебательной релаксацией. Методика проведения измерений и экспериментальная установка описаны в работе [8].

Результаты измерений коэффициента поглощения звука можно описать с помощью формулы

$$\frac{\alpha}{f^2} = B + \frac{A}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1)$$

где α — амплитудный коэффициент поглощения звука, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота звука, $\tau = 1/2\pi f_c$ — время акустической релаксации, A характеризует низкочастотное поглощение звука, B — поглощение в области высоких частот. Экспериментально найденные значения релаксационных параметров A , B , τ и скорости звука c_0 приведены в таблице.

Кривые зависимости α/f^2 от $\lg f$ для растворов бензол — сероуглерод при $t = 25^\circ$ показаны на фигуре. Кривые 1 и 7 соответствуют чистому сероуглероду и бензолу (где a — данные работы [2], b — данные работы [5], а кривые 2—6 соответственно 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1 мольным долям сероуглерода в бензоле. Наибольшее отклонение значений $(\alpha/f^2)_{\text{эксп}}$ от $(\alpha/f^2)_{\text{расч}}$ по формуле (1) не превышает 5—6%.

Для описания зависимости α'/f^2 от состава растворов мы воспользовались теорией, предложенной Бауэром [9]. Согласно работе [9], при $f \rightarrow 0$ избыточное поглощение звука, деленное на квадрат частоты, равно

$$\frac{\alpha'}{f^2} = \left(\frac{\alpha'}{f^2}\right)_B [1 - qx] \left[(1 - x) + \frac{x \cdot z}{z - x(z - 1)} \cdot \frac{C_A'}{C_B'} \right], \quad (2)$$

где

$$q = 1 - \frac{(\alpha'/f^2)_A \cdot C_A'}{(\alpha'/f^2)_B \cdot C_B' \cdot z}; \quad z = \frac{\tau_{AA}}{\tau_{BB}}.$$

Здесь $(\alpha'/f^2)_A$, $(\alpha'/f^2)_B$ — избыточное поглощение звука в компонентах А и В (А — сероуглерод, В — бензол); C_A' , C_B' — полная колебательная теплоемкость сероуглерода и бензола, рассчитанная по формуле Планка — Эйнштейна; x — мольная доля компонента А в растворе; τ_{AA} — время колебательной релаксации, обусловленное взаимодействием между одними лишь молекулами компонента А; величины $\tau_{BB} = \tau_{AB} = \tau_{BA}$ [3, 9, 10] — характеризуют времена колебательной релаксации, связанные с взаимодействиями молекул ВВ, АВ и ВА соответственно.

Экспериментальные и рассчитанные значения величины α'/f^2 по уравнениям (2) также приведены в таблице. Значения величин α'/f^2 , рассчитанные по формуле (2) отличаются от $(\alpha'/f^2)_{\text{эксп}}$ не более чем на $\sim 7\%$.

Расхождения между экспериментом и уравнениями (2) могут быть вызваны ошибкой опыта, влиянием флюктуации концентрации [10] и невыполнением условия $\tau_{BB} = \tau_{BA} = \tau_{AB}$, являющегося основным допущением теории [9].

Время акустической релаксации растворов можно вычислить по формуле

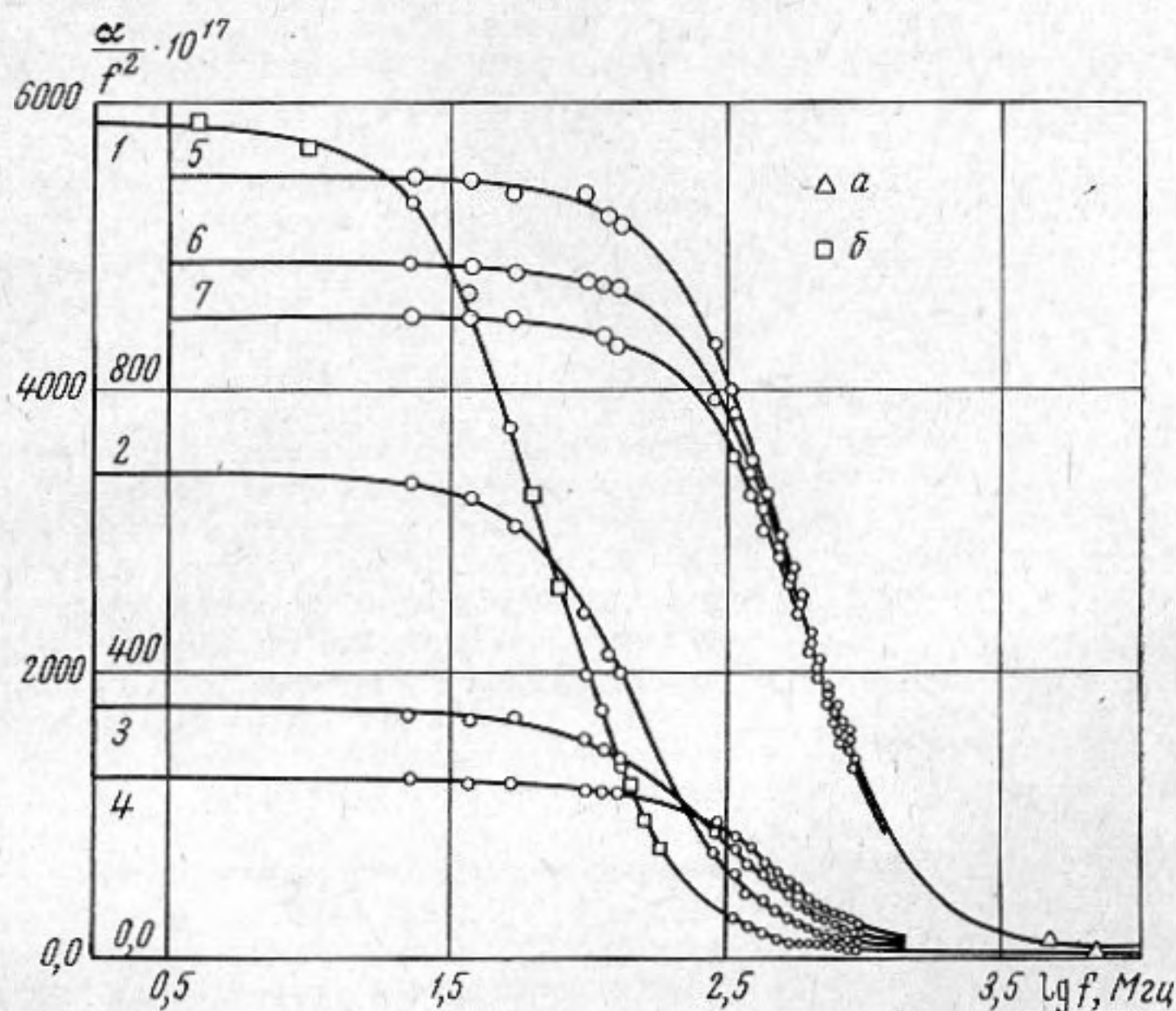
$$\tau = \tau_{AA} \cdot \tau_{BB} \cdot c_{0B} \left[\frac{1 - x}{\tau_{AA} \cdot c_{0B} \cdot x + \tau_{BB} \cdot c_{0B} (1 - x)} + \frac{x}{\tau_{AA} c_{0B}} \right], \quad (3)$$

$$\tau = \frac{\tau_{BB} [z - (z - 1)(1 - x)x]}{1 + x \cdot (z - 1)}. \quad (4)$$

X·CS ₂ , в молях долях	d_{4}^{25} , г/см ³	n_D^{25}	A·10 ¹⁷ , сек ² /см	B·10 ¹⁷ , сек ² /см	ν , Мгц	c_1 , м/сек	$\left(\frac{\alpha'}{f^2}\right) \cdot 10^{17}$ сек ² /см	$\left(\frac{\alpha'}{f^2}\right) \cdot 10^{17}$, сек ² /см (2)	$\tau \cdot 10^{10}$, сек/ эксп	$\tau \cdot 10^{10}$, сек (3)	$\tau \cdot 10^{10}$, сек (4)
0,0	0,8740	1,4968	900	9	608	1302	900	—	2,61	—	—
0,1	0,8971	1,5033	974	8	585	1274	974	944	2,72	2,67	2,64
0,3	0,9534	1,5217	1092	8	524	1226	1092	1110	3,04	3,02	2,89
0,5	1,0211	1,5409	1245	8	445	1199	1245	1286	3,57	3,90	3,62
0,7	1,1011	1,5682	1750	7	320	1173	1750	1795	4,98	5,96	5,47
0,9	1,1986	1,6022	3400	7	163	1150	3400	3190	10,2	11,83	11,18
1	1,2551	1,6232	5870	7	78	1142	5870	—	20,4	—	—

Здесь величина τ представляет собой некоторое среднее время акустической релаксации, характеризующее раствор данного состава. Результаты расчетов τ по уравнениям (3) и (4) приведены в таблице.

Времена акустической релаксации, определенные по экспериментальным данным, сопоставлены с вычисленными по допущению, что релаксация связана с тепловым возбуждением и дезактивацией внутримолекулярных колебаний [11].



Таким образом, можно сказать, что акустические свойства исследованных нами растворов бензол — сероуглерод, в пределах ошибок опыта, следуют уравнениям приближенной теории колебательной релаксации.

Пользуясь случаем, выражаем глубокую благодарность М. И. Шахпаронову за содействие при проведении этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Тунин, М. И. Шахпаронов. Исследование гипер акустических и ультра акустических свойств растворов пиридин — бензол. Ж. Физ. химии, 1961, 35, 12, 2783—85.
2. И. Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. М., «Наука», 1965.
3. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
4. П. К. Хабибуллаев. Исследование коэффициента поглощения и скорости распространения ультразвуковых волн на частотах 6—260 Мгц. Сб. «Примен. ультра акуст. к исслед. вещества», МОПИ, 1963, 18, 175—184.
5. J. H. Andrae, E. L. Heasel, J. Lamb. Ultrasonic relaxation and the vibrational specific heat of carbon disulphide. Proc. Phys. Soc., 1956, B69, 625—632.

6. А. С. Лагунов, Б. А. Белинский. Исследование акустических свойств жидких бензола, пиридина, пиррола и фурана в диапазоне частот 6—900 Мгц. Уч. записки МОПИ, 1967, 22, 85—96.
7. А. А. Бердыев, Н. Б. Лежнев. Поглощение ультразвука в бензоле и тиофене на частотах до 300 Мгц. Изв. АН ТуркмССР, сер. ФТХ и ГН, 1963, 3, 104—106.
8. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин. Высокочастотная импульсная установка для исследования акустических свойств жидкостей на частотах 300—950 Мгц. Сб. Ультразвук. техн., 1967, 3, 47—50.
9. E. Bauer. Theory of ultrasonic absorption in Anassociated liquids. Proc. Phys. Soc., 1949, A62, 141—153.
10. Г. Г. Сухотина, М. И. Шапаронов. Исследование гипер акустических свойств растворов бензол — толуол, бензол-*n*-ксилол и пиридин-*n*-ксилол. Ж. физ. химии, 1965, 39, 9, 2237—2243.
11. П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, С. С. Алиев. Об акустической релаксации в жидком сероуглероде. Весн. МГУ, сер. химич., 1968, 3, 41.

Московский государственный университет

Поступило в редакцию
26 января 1968 г.