УДК 534.14

# ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ БЕНЗОЛ — ЦИКЛОГЕКСАН НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ

*В. М. Прокофьев*

Система $C_6H_6 - C_6H_{12}$ примечательна наличием в ней азеотропного состояния с максимумами на изотермах давления равновесных паров. Исследование физико-химических свойств таких смесей представляет определенный практический и теоретический интерес. Исследований акустических свойств $c$ и $\alpha$, плотности $\rho$, сдвиговой вязкости $\eta$, фазового равновесия, а также теплоемкостей $C_p$ и $C_v$, их отношения $\gamma$, изотермической сжимаемости $\beta_T$, и ряда других физико-химических свойств смесей $C_6H_6 - C_6H_{12}$ в широком интервале изменения параметров состояния до сих пор не проводилось. Имеющихся же данных о физико-химических свойствах в узком интервале состояний недостаточно для оценки роли азеотропного состояния в поведении системы.

Нами проведены оптическим дифракционным методом исследования скорости распространения и коэффициента поглощения звуковых волн на частотах 2; 6 и

Таблица 1

| $t$ °C | 20% вес $C_6H_6$ | | 50% вес $C_6H_6$ | | 70% вес $C_6H_6$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $c$, м/сек | $\frac{\alpha}{\nu^2}\cdot 10^{-17}$ см$^{-1}\cdot$гц$^{-2}$ | $c$, м/сек | $\frac{\alpha}{\nu^2}\cdot 10^{-17}$ см$^{-1}\cdot$гц$^{-2}$ | $c$, м/сек | $\frac{\alpha}{\nu^2}\cdot 10^{-17}$ см$^{-1}\cdot$гц$^{-2}$ |
| 20 | 1281 | 219 | 1278 | 360 | 1291 | 355 |
| 40 | 1188 | 248 | 1184 | 370 | 1200 | 410 |
| 60 | 1097 | 281 | 1094 | 380 | 1106 | 478 |
| 80 | 1011 | 320 | 1008 | 400 | 1118 | 550 |
| 100 | 928 | 372 | 924 | 442 | 930 | 661 |
| 120 | 842 | 444 | 836 | 515 | 840 | 776 |
| 140 | 755 | 537 | 751 | 631 | 754 | 932 |
| 160 | 664 | 675 | 657 | 802 | 658 | 1480 |
| 180 | 578 | 865 | 572 | 1053 | 570 | 1862 |
| 200 | 491 | 1160 | 482 | 1500 | 480 | 2406 |

Таблица 2

| $t$ °C | $C_6H_6$ | | $C_6H_{12}$ | | $t$ °C | $x$% $C_6H_{12}$ | $\gamma$ | $\beta_T\cdot 10^8$ м$^2$/н |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\gamma$[1] | $\gamma$ | $\gamma$ | $\beta_T\cdot 10^8$ м$^2$/н | | | | |
| 20 | 1,44 | 1,43 | 1,41 | 109,78 | 100 | 78,5 | 1,32 | 215 |
| 40 | 1,42 | 1,42 | 1,4 | 130,72 | | 58,3 | 1,31 | 212 |
| 60 | 1,4 | 1,4 | 1,38 | 152,56 | | 38,3 | 1,32 | 206,9 |
| 80 | 1,38 | 1,39 | 1,35 | 180,36 | | 18,9 | 1,33 | 197 |
| 100 | 1,36 | 1,36 | 1,32 | 217 | | | | |
| 120 | 1,35 | 1,34 | 1,31 | 269,2 | 200 | 78,7 | 1,35 | 946 |
| 140 | 1,35 | 1,35 | 1,31 | 344,6 | | 58,7 | 1,34 | 934 |
| 160 | 1,36 | 1,37 | 1,32 | 416,7 | | 39,1 | 1,34 | 929 |
| 180 | 1,38 | 1,38 | 1,34 | 644,8 | | 19 | 1,33 | 884 |
| 200 | 1,4 | 1,39 | 1,37 | 953,4 | | | | |

10 *Мгц*, а также плотности, вязкости и составов равновесных фаз на линии насыщения, включая критическую область. Исследование указанных свойств проводилось методами, описанными в литературе. Бензол и циклогексан марки «чда» предварительно подвергались ректификационной и хроматографической очистке. Экспериментальные данные по $c$ и $\alpha/\nu^2$ в интервале 20—200° для некоторых смесей с соответствующими исходными составами представлены в табл. 1. Данные по акустическим свойствам чистых веществ в таблице не приводятся ввиду отсутствия расхождений, превышающих ошибку эксперимента, с результатами других авторов [1, 2].

Результаты исследования акустических свойств широко используются при расчете ряда теплофизических характеристик жидкостей и их смесей ($C_p$, $C_v$, $\gamma$, $\beta_T$ и

т. д.). В литературе [1, 3, 4] описано несколько методов определения $\gamma$ по акустическим данным, каждый из которых обладает своими преимуществами и недостатками. Большинство из них предполагает наличие экспериментальных значений $C_p$ или коэффициента объемного расширения жидкости при постоянном давлении $\alpha_p$. Как показывает анализ литературы, данные о $C_p$ чистых жидкостей в широком интервале температур ограничены, для смесей же таких данных практически нет. В то же время экспериментальные исследования удельного объема $v$ на линии насыщения, строго говоря, дают величину коэффициента объемного расширения на линии насыщения $\alpha_н$, который при сравнительно высоких температурах может в значительной степени отличаться от $\alpha_p$. Основываясь на термодинамических соотношениях: $c^2 = \gamma / \rho\beta_т$, $\alpha_p = \alpha_н + \beta_т \frac{dp}{dT}$ и уравнений Льюиса [5] $\lambda = T\alpha_p / \rho\beta_т$ для неассоциированных жидкостей, применимом вдали от критической точки, мы получили следующее соотношение для расчета $C_p / C_v$ в смесях:

$$\gamma = \beta^2 c^2 \frac{T(\partial v/\partial T)_н}{\lambda\rho - T\frac{dP}{dT}}, \tag{1}$$

область применимости которого ограничена областью применимости уравнения Льюиса. Все величины, входящие в соотношение (1), определяются только по результатам комплексных исследований системы на линии насыщения. Для вычисления $(\partial v / \partial T)_н$ и $dP / dT$ следует апроксимировать экспериментальные зависимости давления насыщенных паров $P$ и удельного объема жидкой фазы на линии насыщения от температуры. Удельные теплоты парообразования $\lambda$ смесей определяются по результатам исследования фазового равновесия жидкость — пар. Сравнение значений $\gamma$ для $C_6H_6$ (в интервале 20—200°, полученных из соотношения (1) с данными других авторов [1] показало хорошую сходимость результатов (табл. 2). Таким путем были рассчитаны также значения $\lambda$ $C_6H_{12}$ в интервале 20—200° и смесей $C_6H_6$ — $C_6H_{12}$ в интервале 100—220°. В табл. 2 представлены результаты расчета $\gamma$ и $\beta_т$, $C_6H_6$, $C_6H_{12}$ и их смесей с учетом изменения состава жидкой фазы на линии насыщения. Характерной особенностью в поведении $\gamma$ является наличие минимума температурной зависимости, приходящегося на 100—140°. Аналогичная особенность в поведении $\gamma$ $C_6H_6$ была отмечена ранее авторами работы [1]. По-видимому, такое поведение $\gamma$ можно будет наблюдать и у других углеводородов и их смесей. Изотермы $\beta_т$ смесей $C_6H_6$ — $C_6H_{12}$ в интервале 100—200° показывают положительные отклонения от закона аддитивности, что указывает на ослабление сил межмолекулярного притяжения при образовании раствора вследствие более слабого взаимодействия разносортных молекул.

При обработке данных по поглощению предполагалось, что сверхстоксовское поглощение $\alpha'$ в бензоле и циклогексане, а также в их смесях, вызвано в основном кнезеровским эффектом. В таком случае коэффициент сверхстоксовского поглощения в смесях, согласно теории Бауэра — Сетте [6], равен

$$\frac{\alpha'}{\nu^2} = \frac{\alpha' B}{\nu^2}(1 + ax)\left[\frac{1-x}{(1-x)+nx} + \frac{C_{iA}}{C_{iB}}\frac{zx}{x+m(1-x)}\right], \tag{2}$$

где константа $a$ определяется из формулы (2) при $x = 1$, а $z = \frac{P_{AA}}{P_{BB}}$, $m = \frac{P_{AB}}{P_{AA}}$, $n = \frac{P_{BA}}{P_{BB}}$ имеют смысл отношений вероятностей перехода энергий с внешних на внутренние степени свободы при парном взаимодействии двух молекул одинаковых

Таблица 3

| $t$ °C | $C_{iA}/C_{iB}$ | $a$ | $z$ | $n$ | $m$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20[9] | 0,736 | 0,371 | 5,05 | 0,29 | 6,4 |
| 100 | 0,78 | 0,28 | 4,75 | 0,4 | 5,5 |
| 200 | 0,825 | 0,2 | 4,07 | 0,6 | 3,0 |

и разных сортов. Добиваясь совпадения расчетной изотермы коэффициента поглощения с экспериментальной, можно сравнить вероятности возбуждения колебательных степеней свободы молекул смеси. Определенный интерес представляет вопрос о зависимости соотношения между этими вероятностями от параметров состояния. В исследуемой системе нами были определены $n$ и $m$ при 100 и 200°. Значения колебательных мольных теплоемкостей принимались согласно рекомендациям авторов работы [7] равными $C_i = C_p - 10R$. Данные по $C_p$ $C_6H_6$ и $C_6H_{12}$ заимствованы из литературы [8]. Ранее были определены параметры уравнения (2) для системы $C_6H_6$ —

$C_6H_{12}$ при 20°. Эти данные и результаты наших исследований сведены в табл. 3. Таким образом, представляется возможность по трем температурам выяснить тенденцию в поведении параметров $n$ и $m$ на линии насыщения. Установлено, что в системе $C_6H_6 - C_6H_{12}$ с ростом температуры различия между вероятностями возбуждения колебательных степеней свободы при парных взаимодействиях разносортных и одинаковых молекул уменьшаются. Если считать, что все сверхстоксовское поглощение в смесях обусловлено только кнезеровским эффектом, то различия между вероятностями следует отнести за счет неидеальности системы. Действительно, как показали наши исследования, система бензол — циклогексан не может рассматриваться как идеальная, так как она обладает абсолютной положительной азеотропией. Судя по максимальному относительному отклонению давления паров смесей от закона Рауля степень неидеальности системы с ростом температуры уменьшается. К этому же выводу можно придти, исходя из факта уменьшения различий между вероятностями перехода энергии с внешних на внутренние степени свободы. Таким образом, в кнезеровских смесях представляется возможность по акустическим данным оценить изменение степени неидеальности системы при изменении параметров состояния.

## ЛИТЕРАТУРА


1. В. В. Зотов, Ю. А. Неручев, Н. Ф. Отпущенников. О некоторых термодинамических свойствах жидкой фазы бензола вдоль линии насыщения. Ж. физ. хим., 1969, **43**, 3, 776—778.
2. В. Ф. Ноздрев. Применение ультраакустики к исследованию вещества. М., Физматгиз, 1958.
3. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964, 50—54.
4. В. Д. Соболев. В сб. «Ультразвук и физико-химические свойства вещества», вып. 1, стр. 31—36, Орловский педагогический институт, 1966.
5. W. K. Lewis. On the latent heat of vaporization of a non-associated liquids. Phys. Chem., 1911, 78, 24, 1007—1009.
6. D. Sette. Dispersion and absorption of sound waves in liquids and mixtures of liquids. Hand. d. Phys., 1961, **11**, 1, 275.
7. K. E. Herzfeld, T. A. Litovitz. Absorption and dispersion of ultrasonic waves. New York — London, 1959.
8. В. С. Чиркин. Теплопроводность промышленных материалов. М., Машгиз, 1962.
9. В. Илгунас, К. Паулаускас, А. Тамашаускас. Кнезеровское поглощение в смесях бромбензола, хлорбензола, циклогексана в бензоле и хлорбензола в бромбензоле. Акуст. ж., 1970, **16**, 2, 316—318.



Тульский педагогический институт
им. Л. Н. Толстого



Поступило в редакцию
17 сентября 1970 г.


---


УДК 534.414


# К ТЕОРИИ РЕЗОНАТОРА С ИМПЕДАНЦНОЙ СТЕНКОЙ


*А. Ф. Чаплин*


Как известно, решение задачи об акустических колебаниях в области с импедансными граничными условиями может быть построено без труда лишь в тех случаях, когда импеданц постоянен и форма границы допускает разделение переменных. При переменном импедансе удается получить обозримое решение в отдельных случаях, когда предполагается, что отклонения импеданца от постоянного значения малы и можно провести метод возмущений в той или иной форме. Ниже показывается, что при рассмотрении подобных задач возможен обратный подход, когда по заданному распределению давления находится закон изменения импеданца вдоль границы. Такой конструктивный подход применим, в частности, в архитектурной акустике.

Рассмотрим для простоты двумерную задачу о колебаниях среды в прямоугольной области, ограниченной плоскостями $x = 0$, $x = a$, $y = 0$, $y = b$. Зависимость от координаты $z$ отсутствует. Пусть три стенки: $x = 0$, $y = 0$, $y = b$ будут жесткими, а стенка $x = a$ характеризуется импедансом $Z(y)$. В точке $(x_0, y_0)$ расположен сосредоточенный источник, колеблющийся по закону $\exp(-i\omega t)$. Таким образом, граничная задача сводится к решению уравнения Гельмгольца $\Delta u(x, y) + k^2 u(x, y) = -4\pi\delta(y - y_0)\delta(x - x_0)$ с граничными условиями

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad \text{при} \quad x = 0; \qquad \frac{\partial u}{\partial y} = 0 \quad \text{при} \quad y = 0, \quad y = b;$$

$$[i\omega\rho u \,/\, (\partial u \,/\, \partial x)] = Z(y) \quad \text{при} \quad x = a. \tag{1}$$