АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXI 1975 Вып. 5

УДК 534.286.2

АКУСТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ СИСТЕМ БЕНЗОЛ — ЭТИЛФОРМИАТ И ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛЕН — ДЕЦИЛОВЫЙ СПИРТ

А. А. Иванов, Д. Пулатова, Д. А. Расулмухамедова, В. Сафарова, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин

Приведены акустические параметры децилового спирта и растворов бензол — этилформиат и хлористый метилен — дециловый спирт в диапазоне частот от ~20 *кгц* до 3000 *Мгц* и в интервале температур от −5 до +50° С. В растворах, содержащих 0,1 и 0,3 мольных долей бензола в этилформиате, обнаружена одна, а в растворах с содержанием 0,5, 0,7 и 0,9 мольных долей бензола — две области акустической релаксации. В растворах хлористый метилен — дециловый спирт и в чистом дециловом спирте обнаружена одна релаксационная область поглощения звука.

Делается заключение, что в растворах систем бензол — этилформиат низкочастотная область акустической дисперсии обусловлена поворотно-изомерной, а высокочастотная — колебательной релаксацией. В растворах систем хлористый метилен — дециловый спирт и в чистом дециловом спирте релаксационная область поглощения звука обусловлена структурной релаксацией.

Оптические и акустические исследования бензола и хлористого метилена показали наличие в них акустической релаксации с временем $\sim 10^{-10}$ *сек*, обусловленной процессом переноса энергии поступательного движения на внутримолекулярные степени свободы молекул и обратным процессом [1—3]. Исследования авторов работ [2, 4] показали, что в этилформиате наблюдается аномальное поглощение звука, вызванное поворотно-изомерной релаксацией.

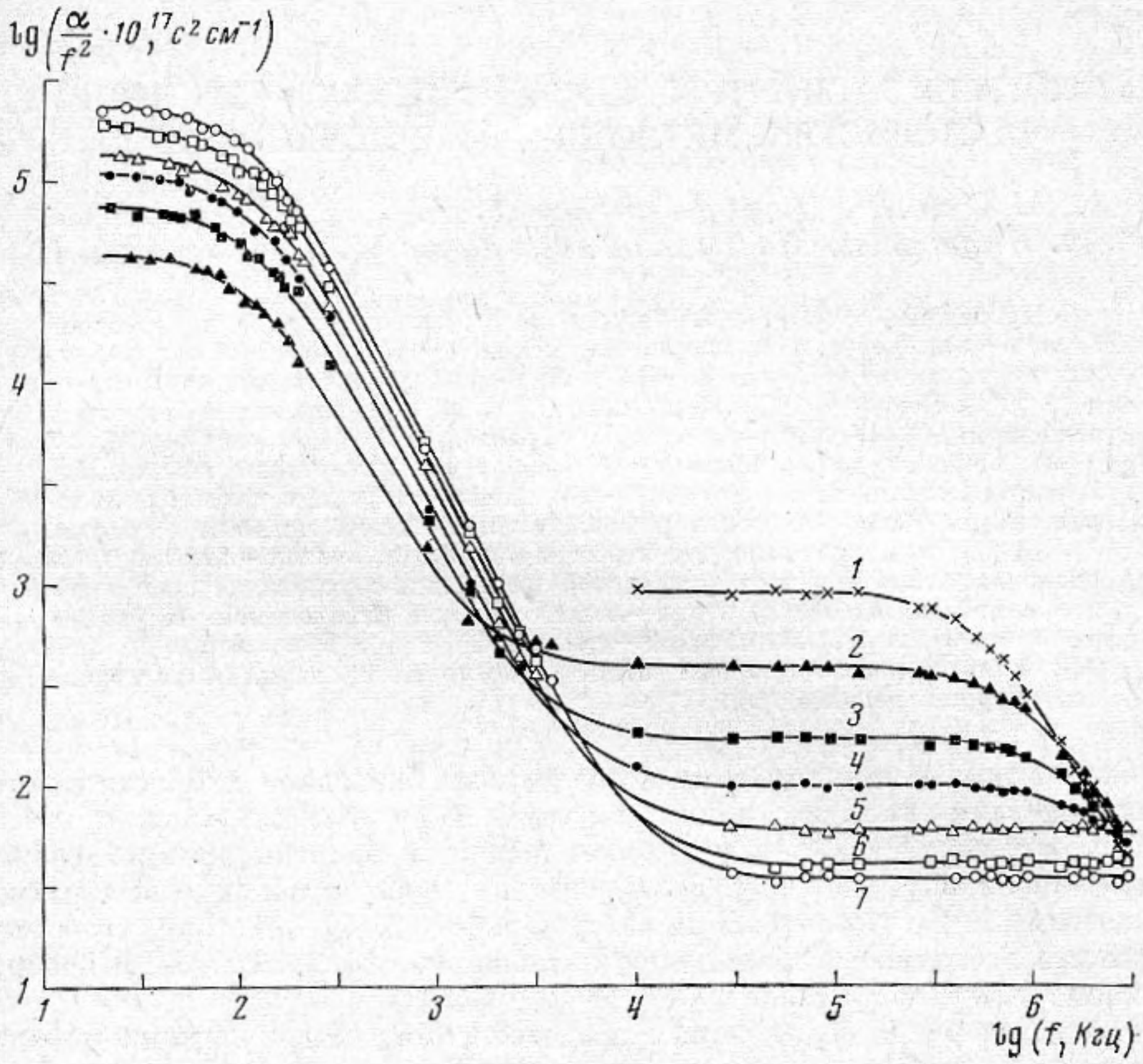
Чтобы получить более полное представление о молекулярных механизмах акустической дисперсии, о возможном изменении этих механизмов в растворах, компонентами которых являются жидкости с разными «типами» релаксаций, представилось целесообразным провести исследование акустических спектров таких растворов в широком диапазоне частот, концентраций и температур.

В данной работе измерялся амплитудный коэффициент поглощения α и скорость распространения звука c в системах растворов бензол — этилформиат и хлористый метилен — дециловый спирт. Этилформиат, бензол, хлористый метилен и дециловый спирт подвергались дополнительной химической очистке и перегонке. Степень чистоты контролировалась по измерениям показателя преломления n_t и плотности ρ_t: для этилформиата $n_{20}=1{,}3596$, $\rho_{30}=0{,}9090$ $г\cdot см^{-3}$, для бензола $n_{20}=1{,}5010$, $\rho_{20}=0{,}8792$ $г\cdot см^{-3}$, для хлористого метилена $n_{20}=1{,}4232$, $\rho_{20}=1{,}3315$ $г\cdot см^{-3}$, для децилового спирта $n_{20}=1{,}4376$, $\rho_{20}=0{,}8300$ $г\cdot см^{-3}$ (индекс указывает температуру, которая соответствует данному значению n или ρ).

Коэффициент поглощения звука α измерялся в диапазоне частот от ~20 до ~210 *кгц* реверберационным методом, от 0,285 *кгц* до 3,7 *Мгц* — эхо-импульсным методом, от 10 до 3000 *Мгц* — импульсным методом. Точность измерения α составляла ~5÷10%. Скорость звука c измерялась на частоте 10 *Мгц* с точностью ~0,5%. Метод измерения α и c и экспериментальные установки описаны в работах [5, 6].

Значения c, измеренные на частоте 10 *Мгц*, приведены в табл. 1 и 2. Результаты измерений величины α / f^2, где f — частота звука, представлены на фиг. 1—6.

Данные фиг. 1 и 2 показывают, что в исследованной области частот и температур в растворах с содержанием 0,1 и 0,3 мольных долей бензола в этилформиате наблюдается одна, а в растворах с содержанием 0,5, 0,7 и 0,9 мольных долей бензола — две области акустической релаксации.



Фиг. 1. Частотная зависимость коэффициента поглощения звука α, отнесенного к квадрату частоты f в растворах бензол — этилформиат при температуре 25° С. Кривые *1—7* соответствуют содержанию бензола в растворе в количестве 1,0; 0,9; 0,7; 0,5; 0,3; 0,1; 0 мольных долей

Из фиг. 3 видно, что в децилoвом спирте в изученном диапазоне частот и температур имеется одна область акустической релаксации.

Знаками на фиг. 1—6 показаны полученные экспериментально значения величины α / f^2, сплошные линии рассчитаны по формуле

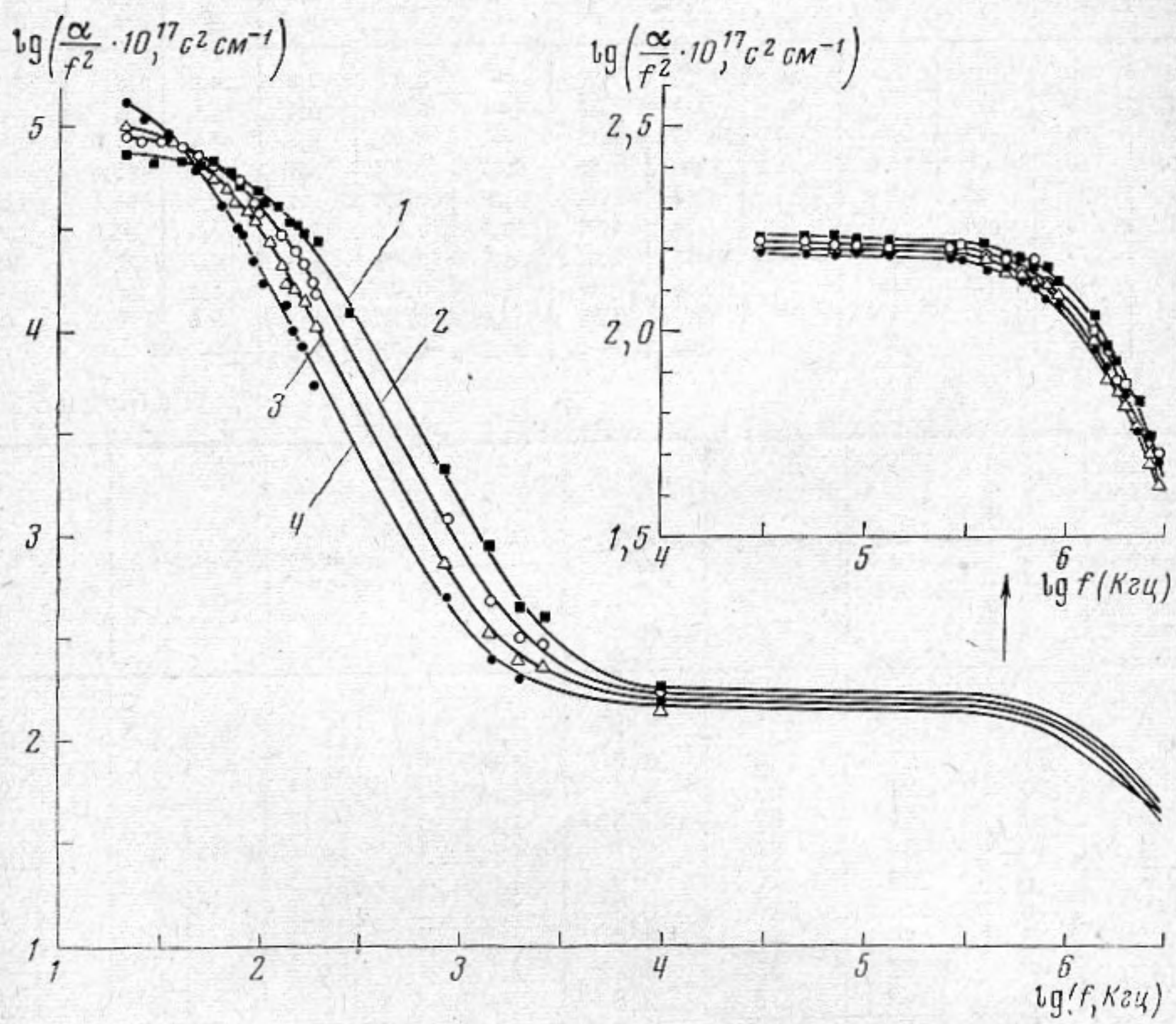
$$\alpha/f^2 = \frac{A_1}{1+(\omega\tau_1)^2} + \frac{A_2}{1+(\omega\tau_2)^2} + B,$$

где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота звука, A_1, A_2, B — постоянные, τ_i — $(i=1, 2)$ — время релаксации i-й нормальной реакции. Нормальные реакции являются линейной комбинацией естественных реакций [7].

Полученные из опытов значения величин A_1, A_2, B, τ_1, τ_2 значение сдвиговой вязкости η_s, а также результаты расчета величин $(\alpha/f^2)_{кл} = \frac{8\pi^2}{3\rho c^3}\eta_s$, $\mu_{макс\,1}$, $\eta_{v\,1}$, $\eta_{v\,1}/\eta_s$ и $\alpha_{экс}/\alpha_{кл}$ для децилового спирта и

растворов бензол — этилформиат и хлористый метилен — децилoвый спирт приведены в табл. 1 и 2. Здесь $\mu_{макс\,1}$, $\eta_{v\,1}$, $\alpha_{экс}$ и $\eta_{v\,1}/\eta_s$ — соответственно максимальное поглощение на длину волны, объемная вязкость, полученное в экспериментах значение α и отношение объемной вязкости к сдвиговой для низкочастотной области акустической релаксации.

Как видно из фиг. 1 и табл. 1 с увеличением концентрации бензола в этилформиате величина A_1 уменьшается, а время релаксации τ_1, соответ-



Фиг. 2. Частотная зависимость величины α/f^2 в растворе бензол — этилформиат при концентрации бензола 0,7 мольных долей. Кривые *1—4* соответствуют температурам +25, +15, +5, −5° С

ствующее низкочастотной области в пределах ошибок опыта, остается постоянным. Величина $\mu_{макс\,1}$ с уменьшением концентрации релаксирующего в данной области частот компонента (этилформиата) линейно падает. Величина A_2 растет с увеличением концентрации бензола, а время релаксации τ_2 — уменьшается.

Данные фиг. 2 и табл. 1 показывают, что в растворе с содержанием 0,7 мольных долей бензола в этилформиате величина A_1 и отношение $\eta_{v\,1}/\eta_s$ с понижением температуры увеличиваются. Такая температурная зависимость A_1 и $\eta_{v\,1}/\eta_s$ как известно [2, 7], характерна для систем, в которых релаксационная область поглощения звука обусловлена поворотно-изомерной релаксацией. Следовательно, можно предположить, что в системе растворов бензол — этилформиат низкочастотная область поглощения звука связана с поворотно-изомерными превращениями молекул этилформиата.

На фиг. 2 и в табл. 1 можно также заметить возрастание величин A_2 с повышением температуры, что дает основание предполагать наличие в этой области частот колебательной релаксации [1, 2].

Таблица 1

Содержание бензола в этилформиате в мольных долях	t °C	$A_1 \cdot 10^{14}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	$A_2 \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	$B \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	c, $м \cdot сек^{-1}$	$\tau_1 \cdot 10^6$, $сек$	$\tau_2 \cdot 10^{11}$, $сек$	$\eta_s \cdot 10^2$, $пз$	$(\alpha/f^2)_{кл} \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	$\mu_{макс\,1} \cdot 10^3$	η_{v1}, $пз$	$\eta_{v1}/\eta_s \cdot 10^{-2}$
0,0	25	240	—	34	1120	1,26	—	0,382	7,8	16,9	156	—
0,1	25	185	—	40	1134	1,18	—	0,456	9,0	14,2	126	—
0,3	25	135	—	60	1168	1,16	—	0,462	8,6	10,8	97,5	—
0,5	25	110	86	14	1208	1,20	6,37	0,484	8,2	8,8	87,0	—
	25	75	158	12	1243	1,18	9,38	0,526	8,2	6,3	64,4	122
0,7	15	96	151	14	1278	1,81	10,1	0,580	8,2	5,4	90,0	155
	5	112	143	17	1319	2,61	11,0	0,671	8,6	4,7	122	182
	—5	170	131	25	1354	4,19	11,7	0,807	9,3	4,4	196	243
0,9	25	44	374	10	1273	1,22	15,0	0,587	8,5	3,6	40,4	—
1,0	25	—	900	9	1302	—	26,2	0,601	8,2	—	—	

Таблица 2

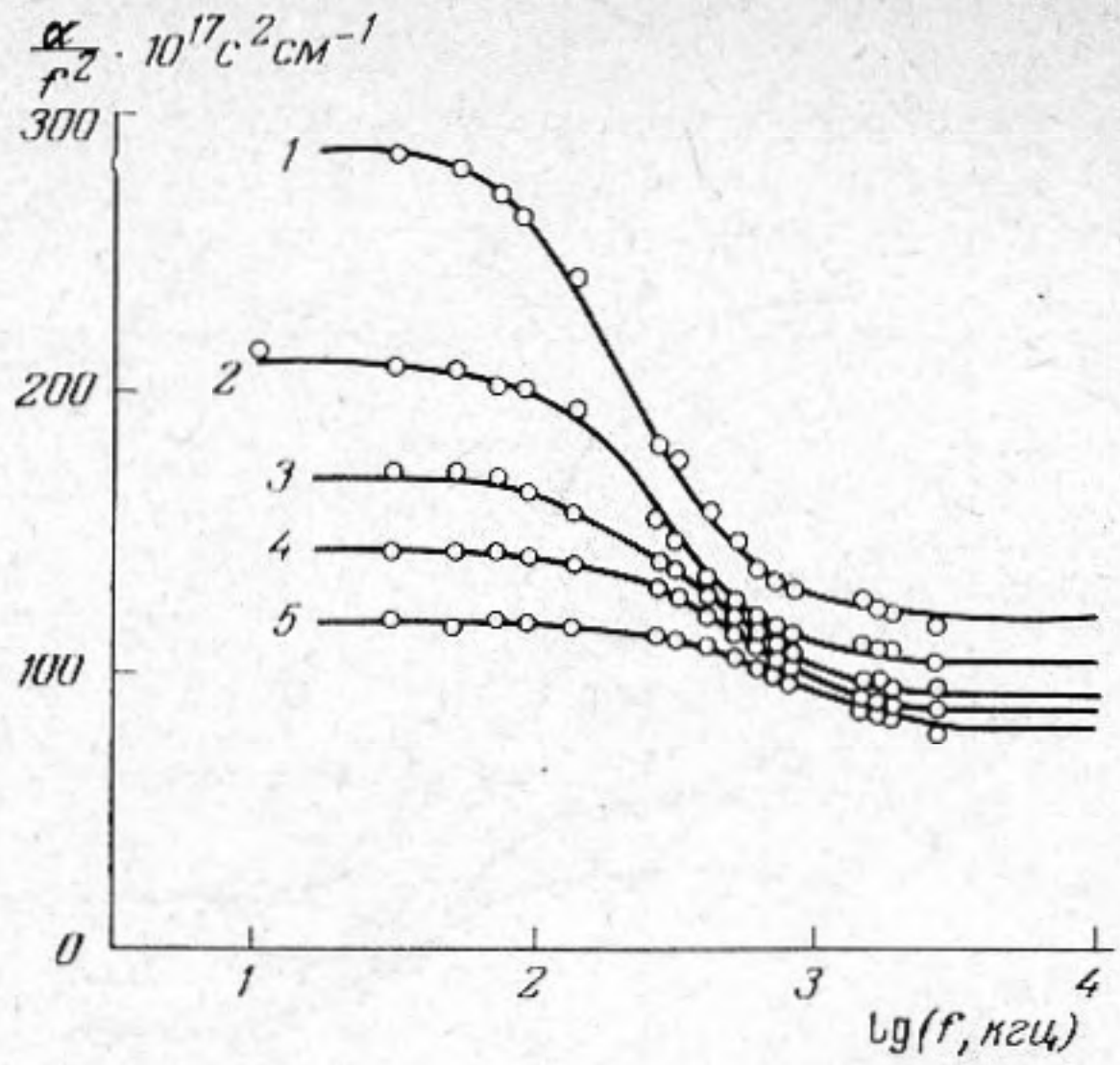
Содержание хлористого метилена в дециловом спирте в мольных долях	t° C	$A \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	$B \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	$\tau \cdot 10^{10}$, $сек$	c, $м \cdot сек^{-1}$	$(\alpha/f^2)_{кл} \cdot 10^{17}$, $сек^2 \cdot см^{-1}$	$\alpha_{экс}/\alpha_{кл}$	η_v/η_s
0,0	15	166	121	8,1	1395	211	1,4	0,5
	25	107	105	6,2	1356	147	1,4	0,3
	30	78	92	4,6	1340	114	1,7	0,6
	40	59	87	3,5	1304	86	1,7	0,9
	50	38	81	2,2	1264	72	1,6	0,9
0,1	5	228	137	9,0	1406	197	1,8	1,1
	15	146	106	6,3	1371	141	1,8	1,0
	25	90	87	4,4	1329	107	1,7	0,9
	35	62	85	3,1	1304	85	1,8	1,0
0,3	25	62	73	2,8	1289	70	1,8	1,2
0,5	25	35	65	1,3	1232	47	2,1	1,5
0,7	25	30	64	1,0	1159	24	3,9	3,9
0,9	25	63	77	1,8	1089	11	12,7	15,6
0,95	—5	230	66	4,8	1167	11	36,1	34,6
	15	141	74	3,2	1098	9	34,5	30,0
	25	108	82	2,6	1070	9	21,8	26,9
	35	91	87	2,2	1029	9	29,6	25,0
1,0		1200	15	8,5	1070	7	123	229

По температурной зависимости величины τ_1 в растворе с содержанием 0,7 мольных долей бензола в этилформиате нами было рассчитано значение энтальпии ΔH_{21}^* активации обратной реакции для низкочастотной области поглощения звука. С помощью уравнений

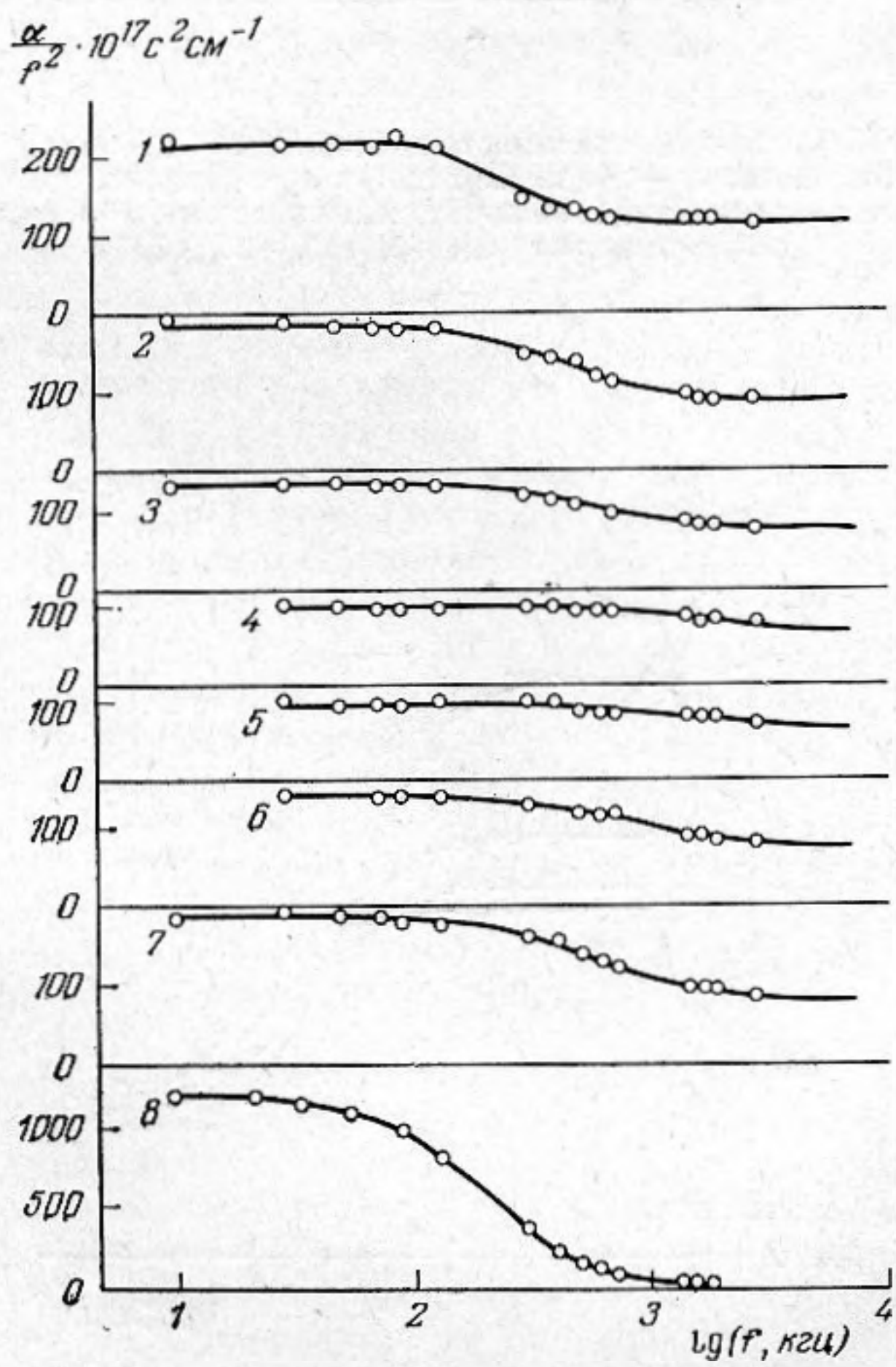
$$\tau = h / kT \exp[\Delta\Phi_{21}^* / RT],$$

$$\Delta\Phi_{21}^* = \Delta H_{21}^* - T\Delta S_{21}^*,$$

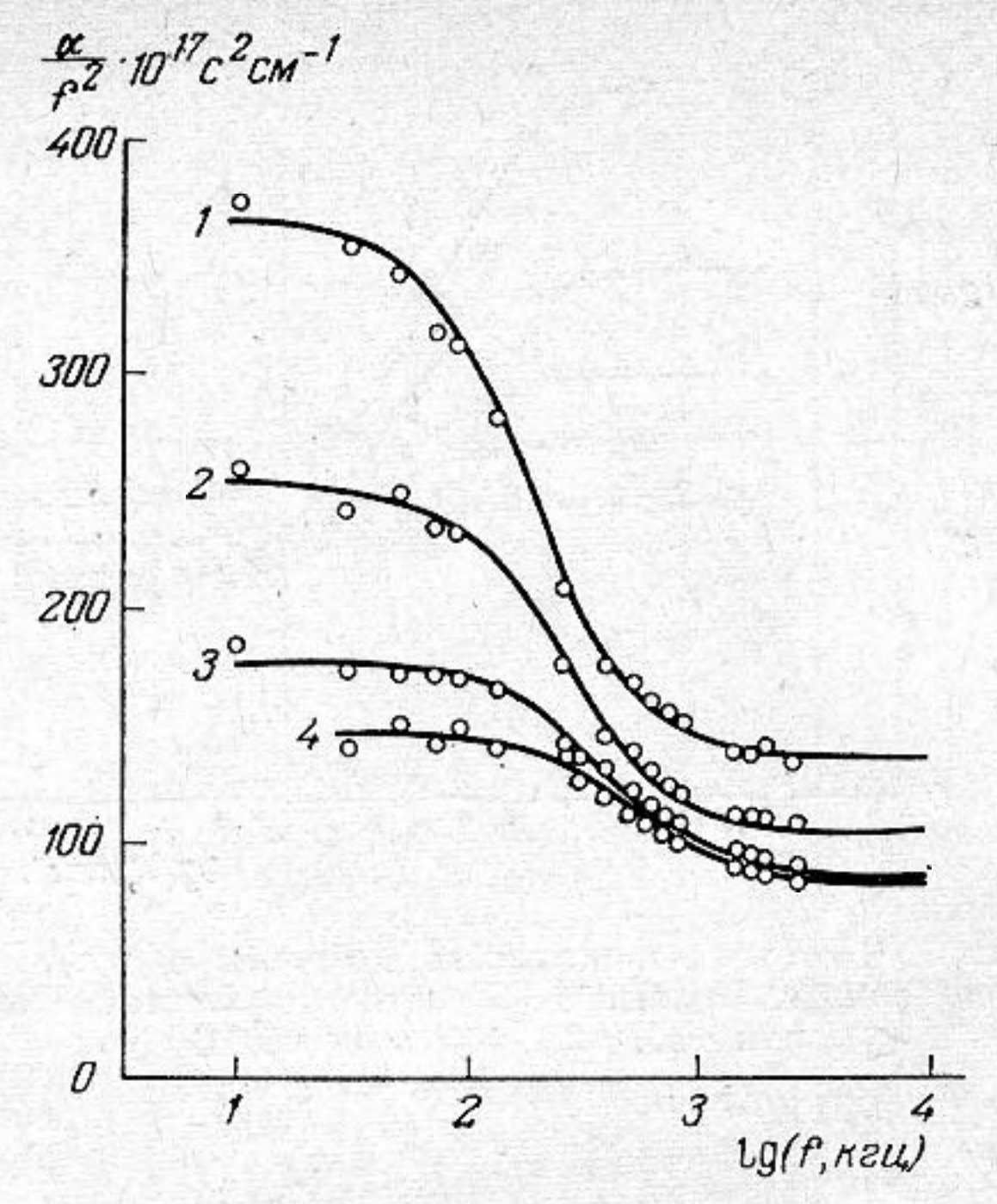
где h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная, $\Delta\Phi_{21}^*$ — свободная энтальпия, а ΔS_{21}^* — свободная энтропия активации обратной реакции; были определены значения величин $\Delta\Phi_{21}^*$ и ΔS_{21}^*. По температурной зависимости величины $\mu_{макс\,1}$ была рассчитана разность энергий ΔH_0 между двумя поворотными изомерами этилформиата для растворов с содержанием 0,7 мольных долей бензола. Из соотношения $\Delta H_{12}^* = \Delta H_0 + \Delta H_{21}^*$ была определена



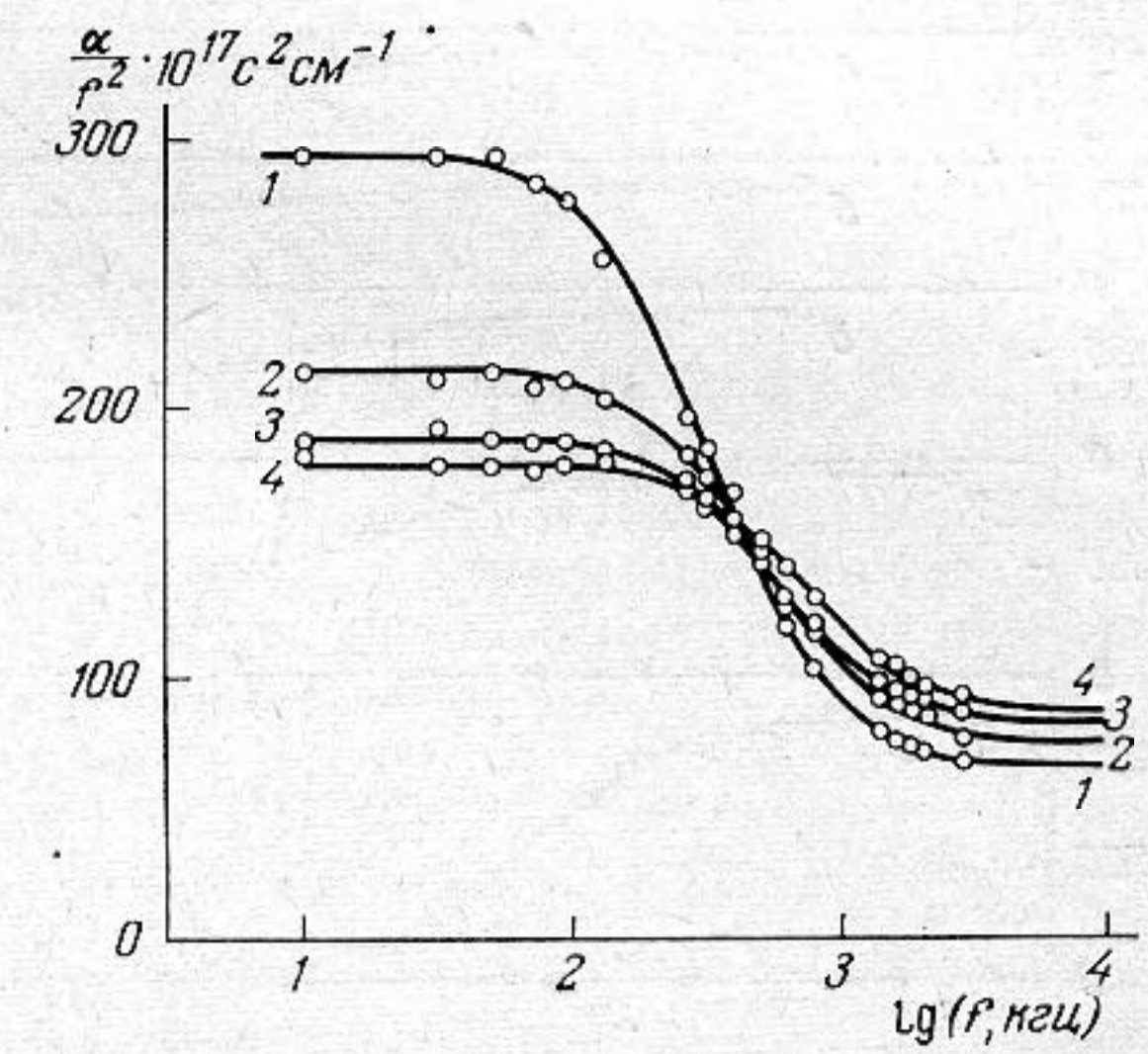
Фиг. 3. Частотная зависимость величины α/f^2 в децилловом спирте. Кривые *1—5* соответствуют температурам +15, +25, +30, +40, +50° С



Фиг. 4. Частотная зависимость величины α/f^2 в растворах хлористый метилен – децилловый спирт при температуре 25° С. Кривые *1–8* соответствуют содержанию хлористого метилена в растворе в количестве 0; 0,1; 0,5; 0,7; 0,9; 0,95; 1,0 мольных долей



Фиг. 5. Частотная зависимость величины α/f^2 в растворе хлористый метилен — дециловый спирт при концентрации хлористого метилена 0,1 мольных долей. Кривые *1—4* соответствую температурам +5, +15, +25, +35° С



Фиг. 6. Частотная зависимость величины α/f^2 в растворе хлористый метилен — дециловый спирт при концентрации хлористого метилена 0,95 мольных долей. Кривые *1—4* соответствуют температурам −5, +15, +25, +35° С

Таблица 3

Содержание бензола в этилформиате в мольных долях	ΔH_2^*	ΔH_0	ΔH_{12}^*	$\Delta\Phi_{21}^*$	ΔS_{21}^*, *кал/моль·г*
	ккал/моль				
0,7	5,9	3,4	9,3	9,1	−11,4

Таблица 4

Содержание хлористого метилена в дециловом спирте в мольных долях	ΔH_{21}^*, *ккал/моль*	$\Delta\Phi_{21}^*$, *ккал/моль*	ΔS_{21}^*, *кал/моль·г*	ΔH_η^*, *ккал/моль*	$\Delta\Phi_\eta^*$, *ккал/моль*	ΔS_η^*, *кал/моль·г*
0,95	2,1	4,4	−7,9	1,8	4,0	−7,6
0,1	5,4	4,8	2,0	6,2	4,9	4,5
0,0	6,7	4,9	2,0	7,2	5,0	7,0

величина потенциального барьера ΔH_{12}^* прямой реакции. Значения вычисленных таким образом термодинамических параметров даны в табл. 3.

Из табл. 2 видно следующее: для децилового спирта отношения η_v/η_s и $\alpha_{экс}/\alpha_{кл}$ почти не зависят от температуры; при понижении температуры величина A возрастает; параметр B при низких температурах у него меньше, чем $\alpha_{кл}/f^2$ и с ростом температуры B стремится к $\alpha_{кл}/f^2$. Неравенство $B<\alpha_{кл}/f^2$ говорит о том, что в дециловом спирте релаксация объемной вязкости η_v сопровождается релаксацией сдвиговой вязкости η_s. Как известно из работ [1, 7], эти явления характерны для структурной релаксации.

Данные табл. 2 также показывают, что в растворе, содержащем 0,1 мольную долю хлористого метилена в дециловом спирте, с ростом температуры параметры A и B уменьшаются, а отношения η_v/η_s и $\alpha_{экс}/\alpha_{кл}$ меняются мало. В растворе, содержащем 0,95 мольных долей хлористого метилена, с ростом температуры параметр A уменьшается, параметр B растет, а отношения η_v/η_s и $\alpha_{экс}/\alpha_{кл}$ несколько падают.

Пользуясь представлениями теории абсолютных скоростей реакции и опытными значениями коэффициента сдвиговой вязкости η_s [8], мы вычислили свободную энтальпию $\Delta\Phi_\eta^*$, энтальпию ΔH_η^*, и энтропию ΔS_η^* активации вязкого течения. Значения этих величин сопоставлены в табл. 4 с соответствующими величинами для процесса акустической релаксации $-\Delta H_{21}^*$, $\Delta\Phi_{21}^*$, ΔS_{21}^*-, определенными по температурной зависимости времени релаксации τ для децилового спирта, а также для растворов с содержанием 0,1 и 0,95 мольных долей хлористого метилена в дециловом спирте.

Изложенные выше экспериментальные факты дают основание полагать, что молекулы децилового спирта и хлористого метилена образуют комплексы за счет Н-связей. По-видимому, наблюдаемая акустическая релаксация в растворах, содержащих 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 мольных долей хлористого метилена в дециловом спирте, в изученной области частот и температур обусловлена тем же механизмом, который имеет место в чистом дециловом спирте, а в растворах, содержащих 0,9, 0,95 мольных долей хлористого метилена в дециловом спирте, она связана с реакциями разрушения и образования комплексов за счет Н-связей между молекулами децилового спирта и хлористого метилена. Колебательная релаксация молекул хлористого метилена в растворах, как показывают наши данные, может наблюдаться на частотах выше 10 *Ггц*.

ЛИТЕРАТУРА

1. *П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин, С. С. Алиев, К. Парпиев, М. И. Шахпаронов.* О колебательной релаксации в жидкостях. Физика и физико-химия жидкостей. Изд. МГУ, 1972, 1, 37–94.
2. *И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников.* Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
3. *И. Л. Фабелинский.* Молекулярное рассеяние света. М., «Наука», 1965.
4. *Б. Избасаров, Л. А. Давидович, А. А. Иванов, М. Г. Халиулин, П. К. Хабибуллаев.* Об акустической релаксации в этилформиате и циклогексаноле. В сб.: Акустические исследования жидких систем и электродных процессов. Ташкентский гос. пед. ин-т, 1971, 90, 3–10.
5. *М. Г. Халиулин, П. К. Хабибуллаев, С. С. Алиев, А. А. Иванов, Ш. Шарипов, Д. Ф. Пулатова, В. М. Сафарова.* Импульсная ультразвуковая установка с частотами 10^4—10^{10} *Гц*, работающая в интервале температур от −100 до +100° С. Прочность – пластичность материалов в ультразвуковом поле, ч. II, Минск, 1973.
6. *Л. А. Давидович, С. Махкамов, Л. Пулатова, П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин.* Исследование акустических свойств некоторых органических жидкостей на частотах 0,3–3 *Ггц*. Акуст. ж., 1972, *18*, 2, 318–320.
7. Физическая акустика под ред. У. Мезона, т. II, ч. А. М., «Мир», 1968.
8. *С. Глеестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг.* Теория абсолютных скоростей реакций. М., Изд-во иностр. лит., 1948.

Ташкентский государственный
педагогический институт
им. Низами

Поступила
4 февраля 1974 г.