АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXIII 1977 Вып. 4

УДК 534.28

# О ВЕРОЯТНОСТЯХ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СМЕСЯХ КНЕЗЕРОВСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

*П. В. Бекетов, Н. Б. Лежнев*

Экспериментально установлено, что релаксационное поведение поглощения звука в бинарной смеси бензола и четыреххлористого углерода при 20° С хорошо описывается моделью обмена колебательной энергией в форме двух параллельных реакций. Предложен метод обработки низкочастотных акустических данных на ЭВМ для жидких смесей с термической природой релаксации компонент. По литературным данным выполнены обобщающие расчеты соотношений вероятностей обменных взаимодействий в бинарных, содержащих бензол, смесях при комнатной температуре.

При исследовании некоторых веществ было установлено, что малые следы определенных примесей не только в газах, но и в жидкостях иногда могут существенно повлиять на поглощение звука. Этот эффект особенно отчетливо проявляется, когда в вещество с большим временем колебательной релаксации $\tau$ добавляется фракция с малым $\tau$. В работах [1—3] был дан теоретический анализ этого явления в жидкостях. Еще ранее в работе [4] были высказаны аналогичные идеи. В соответствии с наиболее общим выражением, данным в [3], концентрационная зависимость избыточного релаксационного поглощения звука на низких частотах ($\omega\tau \ll 1$) имеет вид

$$\left(\frac{\alpha_0}{f^2}\right)_x = \left(\frac{\alpha_1}{f^2}\right)_в \left[x_в + x_а\left(\frac{C_p - C_v}{V_0 C_p C_v}\right)_а \left(\frac{V_0 C_p C_v}{C_p - C_v}\right)_в\right] \left[\frac{x_а h_в / k_а}{x_а + x_в g_{ав}/k_а}\frac{C_0'}{C_в'} + \frac{x_в}{x_в + x_а l_{ва}/h_в}\right] \tag{1}$$

Здесь $\alpha$ — амплитудный коэффициент поглощения звука, $V$ — скорость звука, $f=\omega/2\pi$ — частота звука, $\omega$ — круговая частота, индексы а и в относятся к чистым компонентам соответственно с бóльшим и меньшим поглощением звука, $x$ — мольная концентрация компонент ($x_а + x_в = 1$), $C_а'$ и $C_в'$ — эйнштейновские колебательные теплоемкости, $C_p$ и $C_v$ — удельные теплоемкости жидкостей при постоянном давлении и объеме, $g_{ав}$ и $l_{ва}$ — вероятности колебательных переходов, характеризующие обменные взаимодействия при неупругих столкновениях разнородных молекул, $k_а$ и $h_в$ — вероятности переходов чистых компонент. Для вероятностей $h_в$, $k_а$, $g_{ав}$, $l_{ва}$ имеют место приближенные соотношения:

$$\frac{h_в}{k_а} = z \approx \frac{\tau_а}{\tau_в}; \quad \frac{g_{ав}}{k_а} = t \approx \frac{\tau_а}{\tau_{ав}}; \quad \frac{l_{ва}}{h_в} = u \approx \frac{\tau_в}{\tau_{ва}}, \tag{2}$$

т. к. отношения вероятностей приближенно равны отношениям соответствующих времен акустической релаксации $\tau$ [5]. (Следует заметить, что в период создания теорий [1—3] времена колебательной релаксации исходных компонент $\tau_а$ и $\tau_в$ оценивались теоретически по соотношениям работы [6].)

По мнению самих авторов работ [1, 2], а также других исследователей [5, 7] теории для бинарных смесей неассоциированных жидкостей имели «формальный» характер, т. е. позволяли описать концентрационную зависимость поглощения звука на нулевых частотах без объяснения причин, почему столкновения молекул различного сорта дают наибольший вклад в общий баланс обмена колебательной энергией. Однако соотношение (1) при определенном выборе коэффициентов $u$ и $t$ достаточно хорошо соответствовало экспериментальным данным для смесей жидкостей, разнородные молекулы которых не вступали в существенное взаимодействие.

Таблица 1

| $x_a$ | $(\alpha/f^2+B_x)\cdot 10^{-17}$ см$^{-1}$ сек$^2$ | | | | $V_0$, м/сек | $B_x^*\cdot 10^{-17}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 900 | 496 | 186 | 49,3 | 1324 | 14,6 |
| 0,9505 | 829 | 509 | 222 | 60,4 | 1288 | 15,2 |
| 0,8023 | 648 | 476 | 245 | 78,7 | 1208 | 17,0 |
| 0,6012 | 517 | 411 | 267 | 102,5 | 1118 | 19,4 |
| 0,5011 | 476 | 401 | 278 | 112,4 | 1080 | 20,6 |
| 0,4065 | 451 | 406 | 286 | 128,0 | 1048 | 21,7 |
| 0,2001 | 473 | 418 | 320 | 147,0 | 987 | 24,2 |
| 0,0 | 548 | 493 | 359 | 146,0 | 936 | 26,6 |
| $f$, Мгц | 59 | 538 | 1200 | 2920 | 59 | $\omega\tau\gg 1$ |

* $B_x$ — остаточное поглощение звука в области частот $\omega\tau\gg 1$.

Сейчас имеются предпосылки для исследования процессов обмена колебательной энергией между молекулами бинарных смесей кнезеровских жидкостей в области проявления акустической релаксации, так как техника измерений на сверхвысоких частотах достаточно хорошо развита. Действительно, если коэффициенты $u$ и $t$ имеют физический смысл, т. е. присущи вполне определенной смеси жидкостей, то они должны сохранять свое значение в любой области частот, обусловливая тем самым однозначность концентрационных зависимостей поглощения звука. Это положение мы проверили на примере смеси бензола и четыреххлористого углерода. Учитывая, что такая система исследовалась ранее [3, 8, 9], мы расширили область измерений, обратив особое внимание на точность их выполнения, чистоту исходных компонент смеси и стабильность концентраций в процессе измерений. В табл. 1 приведены результаты проведенных измерений поглощения и скорости звука на четырех частотах в диапазоне 59—2920 *Мгц* при 20±0,1° С. Точность измерений была в пределах ~3—6% для $\alpha$ и 0,1% для $V$.

Анализ результатов мы провели в рамках сопоставления двух концепций, полагая избыточные термодинамические функции равными нулю, т. е. раствор идеальным.

В соответствии с первой концепцией поглощение звука в бинарной смеси жидкостей определяется обменным механизмом термической природы в форме двух ($S=2$) параллельных реакций [5, 10]:

$$\left(\frac{\alpha_\omega}{f^2}\right)_x=\frac{2\pi^2}{V_\omega}\left(\frac{V_0}{V_\omega}\right)^2\frac{C_p^\bullet-C_v^\bullet}{C_p^\bullet(C_v^\bullet-C_\bullet')}\sum_{s=1}^{2}\frac{C_s''\tau_s''}{1+(\omega\tau_s'')^2} \tag{3}$$

$$\left(\frac{V_\omega}{V_0}\right)_x^2=1+\frac{C_p^\bullet-C_v^\bullet}{C_p^\bullet(C_v^\bullet-C_\bullet')}\sum_{s=1}^{2}C_s''\frac{(\omega\tau_s'')^2}{1+(\omega\tau_s'')^2}$$

Величины $C_p^\bullet$, $C_v^\bullet$, $C_\bullet'$, $C_s''$, $\tau_s''$ в соответствии с [10], связаны с мольными концентрациями, параметрами $C_p$, $C_v$, $C'$ чистых компонент бинар-

ной системы, а также временами релаксации $\tau_1$ и $\tau_2$, определяемыми соотношениями:

$$(4)\qquad \frac{1}{\tau_1}=\frac{x_а}{\tau_а}+\frac{x_в}{\tau_{ав}}=\frac{1}{\tau_а}(x_а+tx_в),$$

$$\frac{1}{\tau_2}=\frac{x_в}{\tau_в}+\frac{x_а}{\tau_{ва}}=\frac{1}{\tau_в}(x_в+ux_а).$$

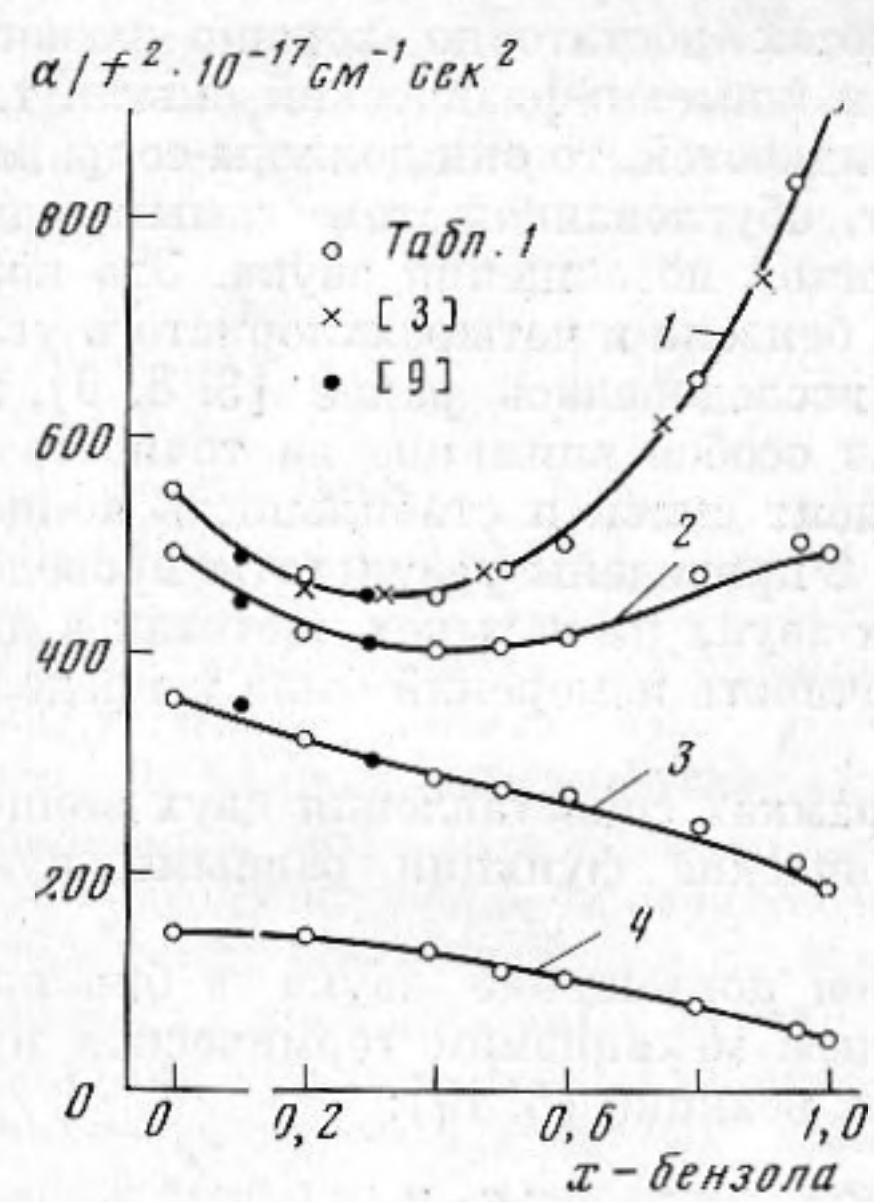
По второй концепции смесь неассоциированных молекул жидкостей — система с весьма быстрой обменной реакцией, акустическая релаксация в которой имеет также термическую природу и характеризуется единственным эффективным временем релаксации $\tau_{eff}$. Частотный ход поглощения звука при фиксированных концентрациях в этом случае должен [5] иметь вид:

$$\left(\frac{\alpha_\omega}{f^2}\right)_x=\frac{2\pi^2}{V_0}\left(\frac{V_\omega}{V_0}\right)^2_x\frac{(C_p^{\cdot}-C_v^{\cdot})C_{\cdot}'}{C_v^{\cdot}(C_p^{\cdot}-C_{\cdot}')}\frac{\tau_{eff}'}{1+(\omega\tau_{eff}')^2}$$

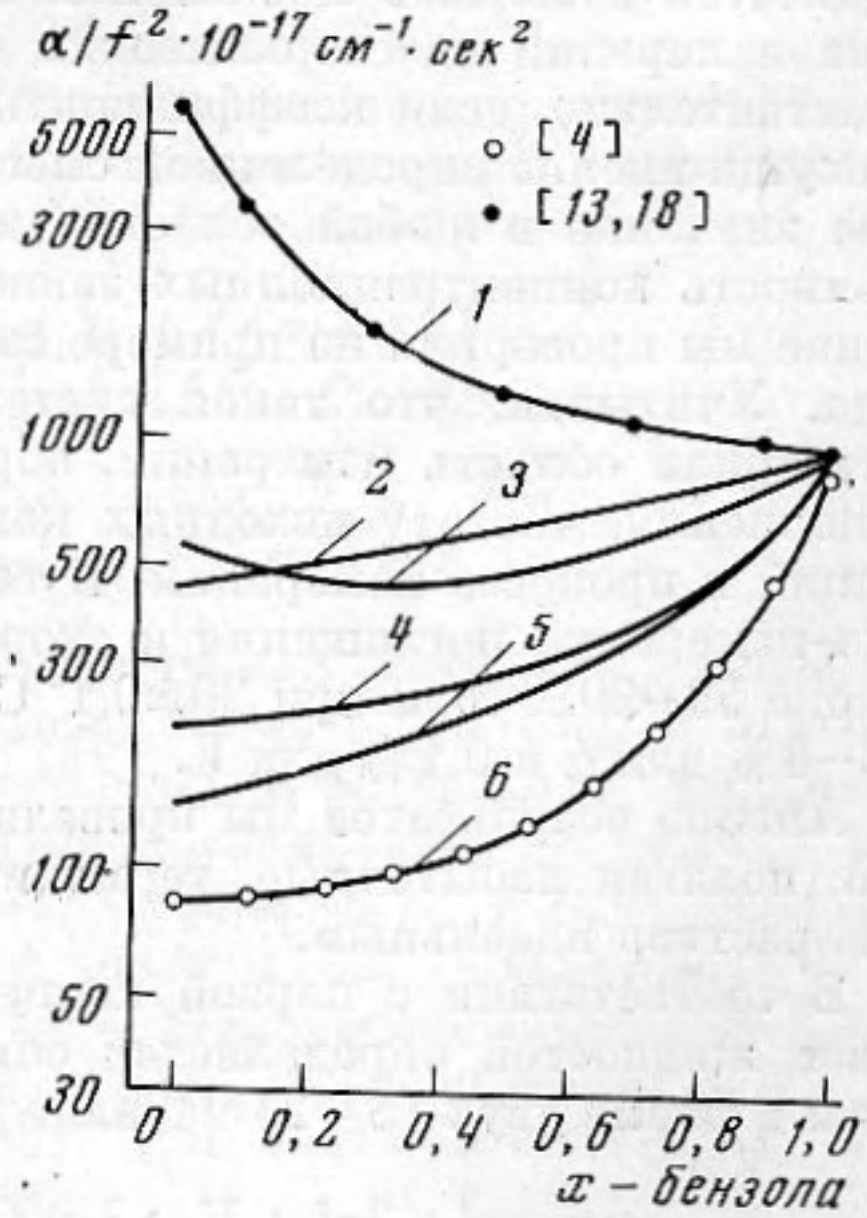
$$\left(\frac{V_0}{V_\omega}\right)^2_\omega=1-\frac{(C_p^{\cdot}-C_v^{\cdot})C_{\cdot}'}{C_v^{\cdot}(C_p^{\cdot}-C_{\cdot}')}\frac{(\omega\tau_{iff})^2}{1+(\omega\tau_{eff}')^2}$$

$$\tau_{eff}'=\frac{V_0}{2\pi^2}\left(\frac{\alpha_0}{f^2}\right)_x\frac{(C_p^{\cdot}-C_{\cdot}')C_v^{\cdot}}{(C_p^{\cdot}-C_v^{\cdot})C_{\cdot}'}$$

Обе концепции адекватны для чистых фракций ($x_а=1$ или $x_в=1$) и для смесей в области частот, где выполняются условия: $1\gg\omega\tau_0>\omega\tau_в\gg1$. Однако при промежуточных концентрациях и частотах различие может




Фиг. 1




Фиг. 2

Фиг. 1. Зависимость величины $\alpha/f^2$ от мольной концентрации бензола в четыреххлористом углероде при 20° С. Расчет – кривые *1–4* соответствуют частотам 59, 538, 1200 и 2920 *Мгц*; точки – экспериментальные значения по литературным данным и по данным настоящей работы

Фиг. 2. Рассчитанные на ЭВМ концентрационные зависимости поглощения звука в смесях $C_6H_6$ с $CS_2$ (*1*), $C_5H_5N$ (*2*), $CCl_4$ (*3*), $C_6H_{12}$ (*4*), $C_6H_5Br$ (*5*), $C_6H_5CH_3$ (*6*) при комнатных температурах. Точки – экспериментальные значения по литературным данным

быть существенным. Для исследований смеси на частоте 1,2 *Ггц* это различие было зарегистрировано в эксперименте; в частности значение нормированной дисперсии

$$\sigma^2=\frac{1}{n-1}\sum_{i-1}\left(\frac{y-y_i}{y}\right)^2 \tag{5}$$

составляло величину соответственно $\sigma_1=0{,}028$ по первой концепции и $\sigma_2=0{,}097$ — по второй. Сплошные линии на фиг. 1 соответствуют выражению (3). Положение экспериментальных точек на этой фигуре свидетельствует о том, что и характер концентрационной зависимости поглощения звука и абсолютные значения поглощения при различных частотах находятся в хорошем согласии с первой концепцией. Этот факт является аргументом в пользу того, что коэффициенты $u$ и $t$ в принятой теорией [3] модели имеют физический смысл и действительно характеризуют времена релаксаций обменных взаимодействий.

В этой связи мы сочли полезным представить результаты обработки известных нам акустических данных для бинарных смесей с бензолом. В отличие от других работ, например [3, 11], где параметры $u$ и $t$ находились методом последовательных приближений, мы предлагаем более объективный способ определения этих величин с использованием вычислительной техники. Для облегчения ввода численной информации в ЭВМ уравнение (1) с учетом (2) было преобразовано к виду

$$y=(1-dx)\left[\frac{kx}{x+t(1-x)}+\frac{1-x}{1+x(u-1)}\right]. \tag{6}$$

Здесь введены обозначения:

$$y_i=\left(\frac{\alpha_0}{f^2}\right)_{x_i}\Big/\left(\frac{\alpha_0}{f^2}\right); \quad x_i=x_{\text{а}};$$

$$d=1-\left(\frac{C_p-C_v}{V_0C_pC_v}\right)_{\text{а}}\Big/\left(\frac{C_p-C_v}{V_0C_pC_v}\right)_{\text{в}};$$

$$k=\frac{\tau_{\text{а}}}{\tau_{\text{в}}}\frac{C_{\text{а}}'}{C_{\text{в}}'}=\frac{1}{1-d}\left(\frac{\alpha_0}{f^2}\right)_{\text{а}}\Big/\left(\frac{\alpha_0}{f^2}\right)_{\text{в}}.$$

Применяя метод наименьших квадратов [12] для нормированных ошибок с нормальным распределением, получаем систему уравнений:

$$\Phi_1(u,t)=\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{y_i^2}\frac{\partial y}{\partial t}(y-y_i)=0 \tag{7}$$

$$\Phi_2(u,t)=\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{y_i^2}\frac{\partial y}{\partial u}(y-y_i)=0.$$

Подставляя уравнение (6) в (7) и производя дифференцирование, получим систему двух нелинейных уравнений:

$$\Phi_1(u,t)=\sum_{i=1}\frac{x_i(1-x_i)(1-dx_i)}{y_i[x_i+t(1-x_i)]^2}-\sum_{i=1}\frac{kx_i^2(1-x_i)(1-dx_i)^2}{y_i^2[x_i+t(1-x_i)]^3}- \tag{8}$$

$$-\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i(1-x_i)^2(1-dx_i)^2}{y_i^2[x_i+t(1-x_i)]^2[1+x_i(u-1)]}=0$$

$$\Phi_2(u,t)=\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i(1-x_i)(1-dx_i)}{y_i[1+x_i(u-1)]^2}-\sum_{i=1}^{n}\frac{x_i(1-x_i)^2(1-dx_i)^2}{y_i^2[1+x_i(u-1)]^3}-$$

$$-\sum_{i=1}^{n}\frac{kx_i^2(1-x_i)(1-dx_i)^2}{y_i^2[x_i+t(1-x_i)][1+x_i(u-1)]^2}=0$$

Искомые значения параметров $u$ и $t$, реализующие оптимальное соответствие уравнения (6) низкочастотным экспериментальным данным ($x_i$, $y_i$,

Таблица 2

| a | b | $d$ | $k$ | $u$ | $t$ | $\sigma$ | Данные |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CS_2$ | $C_6H_6$ | −1,521 | 2,51 | 1,32 | 6,29 | 0,011 | [13] |
| $C_6H_6$ | $CCl_4$ | +0,367 | 2,68 | 1,78 | 2,75 | 0,013 | * |
| $C_6H_6$ | $CHCl_3$ | +0,428 | 3,84 | 0,51 | 1,93 | 0,026 | [14] |
| $C_6H_6$ | $C_5H_5N$ | −0,293 | 1,65 | 1,10 | 1,25 | 0,010 | [13] |
| $C_6H_6$ | $C_6H_5Cl$ | −0,258 | 5,24 | 0,49 | 4,62 | 0,016 | [8] |
| $C_6H_6$ | $C_6H_5Br$ | −0,299 | 5,60 | 0,24 | 6,59 | 0,034 | [8] |
| $C_6H_6$ | $C_6H_5CH_3$ | −0,350 | 8,80 | 1,15 | 10,03 | 0,020 | [4] |
| $C_6H_6$ | $C_6H_5NO_2$ | −0,613 | 9,24 | 0,51 | 10,29 | 0,034 | [15] |
| $C_6H_6$ | $C_6H_{12}$ | −0,198 | 4,27 | 0,23 | 6,63 | 0,018 | [8] |
| $C_6H_6$ | $C_6H_{14}$ | −0,701 | 11,08 | 0,30 | 14,88 | 0,047 | [16] |
| $C_6H_6$ | $м$-$C_8H_{10}$ | −0,955 | 5,91 | 0,14 | 10,35 | 0,052 | [17] |
| $C_6H_6$ | $n$-$C_8H_{10}$ | −0,951 | 8,42 | 0,08 | 10,26 | 0,065 | [17] |
| $C_6H_6$ | $C_8H_{18}$ | −2,565 | 5,93 | 1,08 | 18,64 | 0,037 | [16] |
| $C_6H_6$ | $C_9H_{20}$ | −2,531 | 5,84 | 1,44 | 19,06 | 0,055 | [16] |

* Данные настоящей работы.

$i=1, 2, 3, \ldots, n$), являются решениями системы (8), которое получалось путем минимизации функционала

$$\Phi(u,t)=[\Phi_1(u,t)]^2+[\Phi_2(u,t)]^2.$$

на ЭВМ типа М-222. Функционал $\Phi$ был выбран квадратичным для того, чтобы ограничить область его определения отрезком от 0 до $\infty$. Минимизация функционала проводилась до значений $\Phi\leqslant 10^{-8}$ с помощью стандартной программы СП-0720 из библиотеки стандартных программ интерпретирующей системы ИС-2 с автоматическим выбором метода минимизации.

В табл. 2 представлены значения параметров $d$, $k$, $u$, $t$ и $\sigma$ (последний рассчитывался с помощью (5)) для бинарных смесей с бензолом, а на фиг. 2 изображены некоторые рассчитанные концентрационные зависимости низкочастотного поглощения звука, которые наглядно демонстрируют оптимальность и гибкость предложенного метода обработки акустических данных. Оптимизацию следует считать хорошей, так как величина $\sigma$ была всегда меньше, чем точность цитируемых экспериментальных работ. Точность вычислений параметров $u$ и $t$ задавалась шагом минимизации функционала $\Phi$ и равнялась $10^{-3}$, однако дисперсия этих величин лежит в пределах 3—7%, так как она зависит от экспериментальной точности определения исходных величин, в частности термодинамических.

К настоящему времени некоторые бинарные смеси кнезеровских жидкостей исследованы в области проявления акустической релаксации [9, 13, 18, 19]. К сожалению, при интерпретации этих результатов еще используются допущения [1, 2], которые неприемлемы для большинства исследованных объектов. Надо полагать, что имеется противоречие и между попыткой интерпретации результатов на основе представления о наличии одного релаксационного явления с одновременным привлечением для

анализа теорий, в которых заведомо фигурируют времена релаксации $\tau_1$ и $\tau_2$, связанные соотношением (4) с $\tau_a$, $\tau_в$, $\tau_{ав}$, $\tau_{ва}$.

Характерно, что релаксационное поведение акустических параметров в бинарных смесях обычно проявляется в несколько более широком интервале частот, чем интервал, связанный с единичным релаксационным эффектом, и это совпадает с изложенной здесь точкой зрения. При исследовании, например, смесей бензола с сероуглеродом и пиридином [13] обнаружено явное отклонение диаграмм Коула — Коула от условий единичной релаксации, которое интерпретируется наличием спектра времен релаксации. Привлечение в этом случае некоторого распределения характерных времен не обязательно. Достаточно принять инвариантность вероятностей обменных взаимодействий и использовать модель обмена колебательной энергией в форме двух параллельных реакций. На такой, по-видимому, правильной позиции при анализе акустических явлений в бинарных растворах кнезеровских жидкостей находились авторы работы [10], однако во время выполнения этой работы еще не было достаточных экспериментальных данных для установления факта инвариантности обменных взаимодействий.

ЛИТЕРАТУРА


1. *J. M. M. Pinkerton.* The Absorption of Ultrasonic Waves in Liquids and its Relation to Molecular Constitution. Proc. Phys. Soc., 1949, *B62*, 2, 129–141.
2. *E. Bauer.* A Theory of Ultrasonic Absorption in Unassociated Liquids. Proc. Phys. Soc., 1949, *A62*, 3, 141–154.
3. *D. Sette.* On the Ultrasonic Absorption in Binary Mixtures of Unassociated Liquids. J. Chem. Phys., 1950, *18*, 12, 1592–1594.
4. *П. А. Бажулин.* Поглощение ультраакустических волн в жидкостях. Тр. физич. ин-та АН СССР, 1950, *5*, 261–338.
5. *K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz.* Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves. New York – London, Acad. Press, 1959.
6. *K. F. Herzfeld.* The Origin of the Absorption of Ultrasonic Waves in Liquids. J. Acoust. Soc. America, 1941, *13*, 1, 33–35.
7. *И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников.* Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
8. *А. Тамашаускас, К. Паулаускас, В. Илгунас.* Исследование некоторых свойств нормальных бинарных жидких смесей. Научн. тр. вузов ЛитССР. Сер. Ультразвук, 1969, *2*, 33–55.
9. *А. А. Бердыев, Б. Хемраев.* Поглощение и скорость ультра- и гиперзвука в некоторых органических бинарных смесях. Изв. АН ТуркССР. Серия ФТХ и ГН, 1972, *2*, 8–13.
10. *Г. Г. Сухотина, М. И. Шахпаронов.* Исследование гиперакустических свойств растворов бензол – толуол, бензол – *n*-ксилол и пиридин – *n*-ксилол. Ж. физ. химии, 1965, *39*, 9, 2237–2244.
11. *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.
12. *Г. Корн, Т. Корн.* Справочник по математике. М., «Наука», 1968.
13. *P. K. Habibullayev, M. G. Haliulin, S. S. Aliyev.* Acoustic Dispersion and its Mechanism in Solutions of Carbon Disulphide – Benzene and Pyridine – Benzene in the Frequency Range 10–1000 Mc/sec. Proc. 6th Intern. Congress on Acoustics, Tokyo, 1968, J, P-0-38, 49—52.
14. *А. А. Бердыев, М. Г. Шубина.* Поглощение ультразвуковых волн в смесях бензол – хлороформ и хлороформ – ацетон. Изв. АН ТуркССР. Серия ФТХ и ГН, 1967, *4*, 23–27.
15. *D. Sette.* Measurements of Ultrasonic Absorption in Various Mixtures of Nitrobenzene. J. Acoust. Soc. America, 1951, *23*, 3, 359–363.
16. *А. Тамашаускас, К. Паулаускас, В. Илгунас.* Поглощение ультразвука в смесях нормальных углеводородов с бензолом. Научн. тр. вузов ЛитССР. Сер. Ультразвук, 1971, *3*, 95–100.
17. *А. А. Бердыев, Н. Ширджанов, М. Г. Васильева.* Результаты исследования поглощения ультраакустических волн в некоторых жидкостях и смесях. Тр. Ин-та физики и геофизики АН ТуркССР, 1958, *5*, 137–145.
18. *П. К. Хабибуллаев, М. Г. Халиулин.* Акустическая релаксация и ее механизм в растворах бензол – сероуглерод. Акуст. ж., 1969, *15*, 1, 140–142.
19. *А. А. Бердыев, Б. Хемраев.* Ультра- и гиперакустические свойства некоторых бинарных жидких систем. Изв. АН ТуркССР. Серия ФТХ и ГН, 1974, *4*, 18–26.



Физико-технический институт
Академии наук ТуркССР



Поступила
16 апреля 1976 г.