АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 1995, том 41, № 5, с. 842 - 847

УДК 534.

АКУСТИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В СИСТЕМЕ ЦЕПОЧЕЧНЫХ АССОЦИАТОВ

© 1995 г. В. А. Соловьев, С. Ю. Федотова

Научно-исследовательский институт физики С.-Петербургского университета
198904 С.-Петербург, Стар. Петергоф, ул. Ульяновская, 1

Поступила в редакцию 14.08.94 г.

Обсуждены и проверены численным расчетом предпосылки и результаты аналитического решения указанной в заголовке задачи Шахпароновым и Хабибуллаевым (ШХ). Показано, что рассмотренная ими модель относится не к идеальной смеси ассоциатов, а к более реалистичному для конденсированной фазы случаю атермического раствора Флори–Хаггинса. Центральное для работы ШХ предположение о возможности пренебречь реакцией димеризации при высокой средней степени ассоциации оказывается несправедливым. Релаксационный спектр состоит в этом случае из изолированного процесса, рассмотренного ШХ, и более интенсивной широкой полосы на более низких частотах.

В работе [1] (см. также [2]) была разработана аналитическая теория акустической релаксации в ассоциированных жидкостях, основанная на модели жидкости как смеси мономерных молекул A (или A_1) и цепочечных ассоциатов различного состава $A_2, A_3, \ldots, A_n, \ldots$, находящихся в химическом равновесии. При этом принимались следующие предположения.

(а) Смесь ассоциатов может считаться идеальным раствором. Условие квазихимического равновесия ассоциатов имеет вид:

$$c_n/c_{n-1}c_1 = K_{cn} \quad \text{или} \quad N_n/N_{n-1}N_1 = K_{cn}/V, \qquad (1)$$

где V – объем системы, N_n – число молей ассоциата A_n, $c_n = N_n/V$ – его молярная концентрация, K_{cn} – константа равновесия.

(б) Все константы равновесия одинаковы, т.е. $K_{cn} = K_c$ для любых n.

(в) Образование и распад ассоциатов происходят только по схеме $A_{n-1} + A_1 \rightleftharpoons A_n$, причем константы скоростей ассоциации $k_{an} = k_a$ и диссоциации $k_{дn} = k_{an}/K_{cn} = k_д$ одинаковы для всех реакций.

(г) Реакция $2A_1 \rightleftharpoons A_2$ может быть исключена из рассмотрения кинетики, но сохранена в условиях равновесия.

При этих предположениях система кинетических уравнений имеет вид:

$$\dot{N}_2 = k_д N_3 - k_a N_2 c_1, \qquad (2)$$

$$\begin{cases} \dot{N}_n = -k_д N_n + k_д N_{n+1} + k_a N_{n-1} c_1 - k_a N_n c_1, & (3) \\ \dot{N}_1 = k_д \Sigma N_n - k_a \Sigma N_{n-1} c_1, \quad (n = n_1, n_1 + 1, \ldots), & (4) \end{cases}$$

где $n_1 = 3$. Здесь и далее везде, где индекс суммирования не указан, подразумеваются суммирование по n.

Авторам удалось показать, что при достаточно большой средней степени ассоциации $\bar{n} = \Sigma n c_n / \Sigma c_n \, (n \geq 1)$ система (2) - (4) имеет одно акустически активное время релаксации:

$$\tau_1 = 1/\bar{n} k_д. \qquad (5)$$

Работа, собственно, и была выполнена с целью объяснить результаты экспериментальных исследований поглощения ультразвука в одноатомных спиртах, где наблюдалось единственное время релаксации, хотя, исходя из общих соображений, структурные процессы в общем случае должны были бы описываться спектром времен релаксации.

Теория [1] использовалась далее в ряде экспериментальных работ (см. [2]). В работе [3] обнаружены для некоторых спиртов две раздельные релаксационные области (~10^3 МГц и ~10^4 МГц). Предполагалось, что появление второй области связано с нарушением предположения (г): низкочастотная область связывалась с системой реакций (2) - (4), а высокочастотная – с реакцией димеризации.

Проблема структурной релаксации в жидкостях очень важна, но если не говорить о простых жидкостях (типа сжиженных инертных газов), ее удается пока рассматривать только в рамках модельных теорий. Естественно, что модели, применяемые для интерпретации экспериментальных данных, заслуживают внимательного анализа. В литературе, однако, не было детального обсуждения предпосылок и выводов работы [1].

Прежде всего, заметим, что модель ассоциативных равновесий является приближенным, но полезным подходом к описанию жидкостей, молекулы которых допускают образование водородных связей. Она применялась, в частности,

для интерпретации данных по диэлектрической поляризации (см., например, [4] и обзор в гл. 2 книги [5]). Ее широко используют при изучении термодинамических и других свойств растворов [5].

Предположение (а) в формулировке авторов [1] может привести к недоразумениям. Для идеального раствора химические потенциалы имеют вид:

$$\mu_n = \mu_n^0 + RT\ln x_n,$$

где μ_n^0 – химический потенциал чистой жидкости A_n, $x_n = N_n/N$ – мольная доля A_n в смеси, $N = \Sigma N_n$. Это дало бы для условия равновесия реакции ассоциации, в отличие от (1),

$$x_n/x_{n-1}x_1 = K_{xn} \quad \text{или} \quad N_n/N_{n-1}N_1 = K_{xn}/N,$$

где $K_{xn} = \exp(-\Delta\Phi_n/RT)$, $\Delta\Phi_n = \mu_n^0 - \mu_{n-1}^0 - \mu_1^0$ – изменение термодинамического потенциала Гиббса при реакции (в расчете на моль). Модель идеального раствора предполагает одинаковые объемы всех молекул. В нашем случае это заведомо неверно – парциальные молярные объемы ассоциатов в конденсированной фазе в хорошем приближении не зависят от состава. Для такой смеси естественно использовать теорию атермических растворов Флори–Хаггинса (ФХ) [6]. Ее обобщение на многокомпонентные смеси дает для потенциала Гиббса $\Phi = \Sigma N_n\mu_n^0 + RT\Sigma N_n \ln(N_nV_n/V)$. Отсюда

$$\mu_n = (\partial\Phi/\partial N_n)_{p,T,N_{c\neq n}} = \mu_n^0 + RT\times \\ \times [\ln(N_nV_n/V) + 1 - NV_n/V]. \tag{6}$$

Последний член в скобках исчезает при вычислении полного изменения Ф при реакциях (в нашем случае $\Delta\Phi_n^{\text{полн}} = \mu_n - \mu_{n-1} - \mu_1$). Поэтому формально можно принять

$$\mu_n = \varphi_n(p, T) + RT\ln c_n, \tag{7}$$

где $\varphi_n = \mu_n^0 + RT(\ln V_n + 1)$ не зависит от состава. Это и ведет к условию равновесия (1), где $K_{cn} = K_{xn}eV_1(n-1)/V$ (ср. [5]). Подчеркнем, что такое представление не удовлетворяет уравнению Гиббса–Дюгема и допустимо только для описания реакций, но не фазовых равновесий: последнее обстоятельство обычно не отмечается в руководствах по физической химии.

Предположение (б), важное для аналитических расчетов, поскольку оно ведет к легко суммируемому выражению $c_n = c_1Q^{n-1}$, где $Q = K_cc_1$, считалось в [1] естественным следствием равноправия связей в ассоциатах ($\Delta\Phi_n = \Delta\Phi$ для любого n). Мы видим, что условие $K_{cn} = K_c$ означает в действительности $\Delta\Phi_n = \text{const} + RT\ln[(n-1)/n]$. Чтобы сохранить простоту расчетов, мы примем его как возможное, но без попытки обосновать его правдоподобность.

Предположение (в) представляется достаточно искусственным для процесса образования-распада цепочечных ассоциатов. Такая кинетика характерна скорее для роста мицелл в растворах поверхностно-активных веществ, которые, таким образом, могут быть более естественной областью приложения обсуждаемой модели.

Предположение (г) авторы [1] принимают как приближение, обосновывая его малостью c_2 по сравнению с $\sum_{n>2} c_n$ при больших $\bar{n}$. Мы увидим далее, что такое приближение в действительности не оправдывается. В принципе можно представить себе специальную модель, для которой оно справедливо независимо от значений $\bar{n}$: если константы скоростей диссоциации и ассоциации для димеров $k_{д2}$, k_{a2} очень малы по сравнению со скоростями остальных реакций (но $k_{a2}/k_{д2} = k_a/k_д = K_c$), то существует область частот $k_{д2} \ll \omega \ll k_д$, в которой релаксация описывается уравнениями (2) - (4). Вряд ли, однако, можно назвать реальную систему с такими свойствами.

Принимая, таким образом, что предположения (б) и (в) могут выполняться для каких-то реальных систем, следует проанализировать предсказание работы [1] при отказе от предположения (г). В этом случае система описывается уравнениями (3), где следует положить $n_1 = 2$, и

$$\dot{N}_1 = k_д\Sigma N_n + k_дN_2 - k_a\Sigma N_{n-1}c_1 \quad (n \geq 2). \tag{8}$$

В дальнейшем мы будем называть систему (3), (8) при $n_1 = 2$ полной, а (2) - (4) при $n_1 = 3$ – усеченной.

Проверка предсказаний [1] может быть проведена на числовых примерах: при этом бесконечную систему кинетических уравнений следует заменить на конечную, положив $c_n \equiv 0$ для $n > n_2$, где n_2 – достаточно большое число.

Преобразования, аналогичные приведенным в [1], дают для конечной системы:

$$c_1 = c\,(1-Q)^2/\,[1 - Q^{n_2}(n_2 + 1 - n_2Q)],$$

$$\bar{n} = [1 + n_2(Q^{n_2+1} - Q^{n_2})]\,/\,(1-Q),$$

где $c = \Sigma nc_n$ – полная концентрация (в дальнейшем $cV = 1$ моль). Для численных расчетов можно задавать Q и далее вычислять $\bar{n}$, c_1 и K_c.

Как известно [7, 8], система кинетических уравнений для реакций общего вида $\Sigma\nu_{mn}^{л}A_n \rightleftharpoons \Sigma\nu_{mn}^{п}A_n$ ($m = 1, 2, 3, \ldots$; $\nu_{mn}^{л}$, $\nu_{mn}^{п}$ – стехиометрические коэффициенты) сводится к связанным линеаризованным уравнениям релаксации для степеней полноты реакций ξ_m (через которые N_n

выражаются формулами $dN_n = \sum_m \Delta\nu_{mn} d\xi_m$, где $\Delta\nu_{mn} = \nu^{п}_{mn} - \nu^{л}_{mn}$):

$$\dot{\xi}_m = \sum_{k,j} L_{mk} G_{kj} (\delta\xi_j - \delta\xi_j^e) \quad (9)$$
$$(m, k, j = 1, 2, 3, \ldots, n_2 - 1).$$

Здесь ξ_j^e – равновесные при заданных мгновенных p и T значения ξ_j: символ δ здесь и дальше означает отклонение соответствующей переменной от ее значения в невозмущенном состоянии (т.е. при отсутствии звука). Матрица термодинамических коэффициентов G_{kj}, связывающих термодинамические силы $\Psi_k = -\partial\Phi/\partial\xi_k$ с переменными ξ_j, $\Psi_k = -\Sigma G_{kj}\delta\xi_j$, имеет вид:

$$G_{kj} = \partial^2\Phi/\partial\xi_k\partial\xi_j = \partial/\partial\xi_k \Sigma\Delta\nu_{jn}\mu_n = \quad (10)$$
$$= RT(\Sigma\Delta\nu_{jn}\Delta\nu_{kn}/N_n - F_{kj}),$$

где F_{kj} исчезает, когда объемные эффекты реакций $\Delta V_m = 0$. Отличие ΔV_m от нуля может возникать либо при $V_n \neq nV_1$, либо в силу зависимости V_n от состава смеси. Используя (6) и пренебрегая, как и раньше, вторым эффектом, имеем $F_{kj} = \Delta N_j \Delta V_k/V + \Delta N_k \Delta V_j/V - N\Delta V_k \Delta V_j/V^2$, где $\Delta N_j = \Sigma\Delta\nu_{jn}$ – изменение числа молей при реакции, а $\Delta V_k = \Sigma\Delta\nu_{kn}V_n$. Из (7) следует недопустимое (несимметричное) выражение $F_{kj} = \Delta N_j \Delta V_k/V$. Поскольку теория ФХ приближенная и построена в предположении $V_n = nV_1$, удерживать малый член F_{kj} в (10) некорректно, так что окончательно получаем, как и в [1], $G_{kj} = (RT/V)\Sigma\Delta\nu_{kn}\Delta\nu_{jn}/c_n^*$. Матрица кинетических коэффициентов L_{mk}, связывающая скорости процессов с термодинамическими силами, $\dot{\xi}_m = \sum_k L_{mk}\Psi_k$, в случае химической релаксации диагональна, и ее элементы равны:

$$L_{mm} = (V/RT)\, k_{\rightarrow} \prod_n c_n^{\nu^п_{mn}} = (V/RT)\, k_{\leftarrow} \prod_n c_n^{\nu^п_{mn}},$$

где $k_{\rightarrow}$ и $k_{\leftarrow}$ – константы скоростей прямой и обратной реакций.

Для рассматриваемой здесь системы реакций $L_{mm} = (V/RT)k_д c_{m+1} = (V/RT)k_а c_m c_1$ (в полной системе $m = 1, 2, \ldots, n_2 - 1$, в усеченной $m = 2, 3, \ldots, n_2 - 1$), а коэффициенты G_{kj} легко подсчитываются, поскольку $\Delta\nu_{kn} \neq 0$ только для $n = 1$, $n = k$ и $n = k + 1$.

* В идеальном растворе [7, 8] справедливо (10) с $F_{kj} = \Delta N_k \Delta N_j/N$; этой величиной также можно пренебрегать. Нельзя, однако, считать последовательной аргументацию, использованную в [1], где подставлено, как в [8], $\Delta N_k = N\Delta V_k/V$, что верно для идеального газа, а затем положено $\Delta V_k \approx 0$.

Задача о вычислении релаксационного спектра в общем случае решается введением нормальных переменных ξ'_m, одновременно диагонализирующих матрицы L_{kj} и G_{kj}: $\xi_j = \sum_m X_{jm}\xi'_m$ или $\xi = \mathbf{X}\xi'$. Уравнения релаксации (9) приобретают вид

$$\dot{\xi}'_m = -(1/\tau_m)(\delta\xi' - \delta\xi'^e_m),$$

где времена релаксации $\tau_m = 1/L'_{mm}G'_{mm}$, а L'_{mm} и G'_{mm} – элементы преобразованных матриц $\mathbf{L}$ и $\mathbf{G}$: $\mathbf{L}' = \mathbf{X}^{-1}\mathbf{L}(\mathbf{X}^T)^{-1}$, $\mathbf{G}' = \mathbf{X}^T\mathbf{G}\mathbf{X}$ ($X^T_{ik} = X_{ki}$). Вклады релаксационных процессов в термодинамические коэффициенты – молярную теплоемкость C_p, изотермическую сжимаемость β_T и коэффициент расширения a вычисляют по формулам:

$$C_{pm} = T(\partial^2\Phi/\partial\xi'_m\partial T)^2/G'_{mm},$$

$$\beta_{Tm} = (1/V)\,(\partial^2\Phi/\partial\xi'_m\partial p)^2/G'_{mm},$$

$$a_m = -(1/V)(\partial^2\Phi/\partial\xi'_m\partial p)(\partial^2\Phi/\partial\xi'_m\partial T)/G'_{mm}.$$

Здесь

$$\partial^2\Phi/\partial\boldsymbol{\xi}'\partial T = X^T(\partial^2\Phi/\partial\boldsymbol{\xi}\partial T) =$$
$$= -\mathbf{X}^T(\partial H/\partial\boldsymbol{\xi})/T = -\mathbf{X}^T(\boldsymbol{\Delta}\mathbf{H})/T,$$

$$\partial^2\Phi/\partial\boldsymbol{\xi}'\partial p = \mathbf{X}^T(\partial^2\Phi/\partial\boldsymbol{\xi}\partial p) =$$
$$= \mathbf{X}^T(\partial V/\partial\boldsymbol{\xi}) = \mathbf{X}^T(\boldsymbol{\Delta}\mathbf{V}),$$

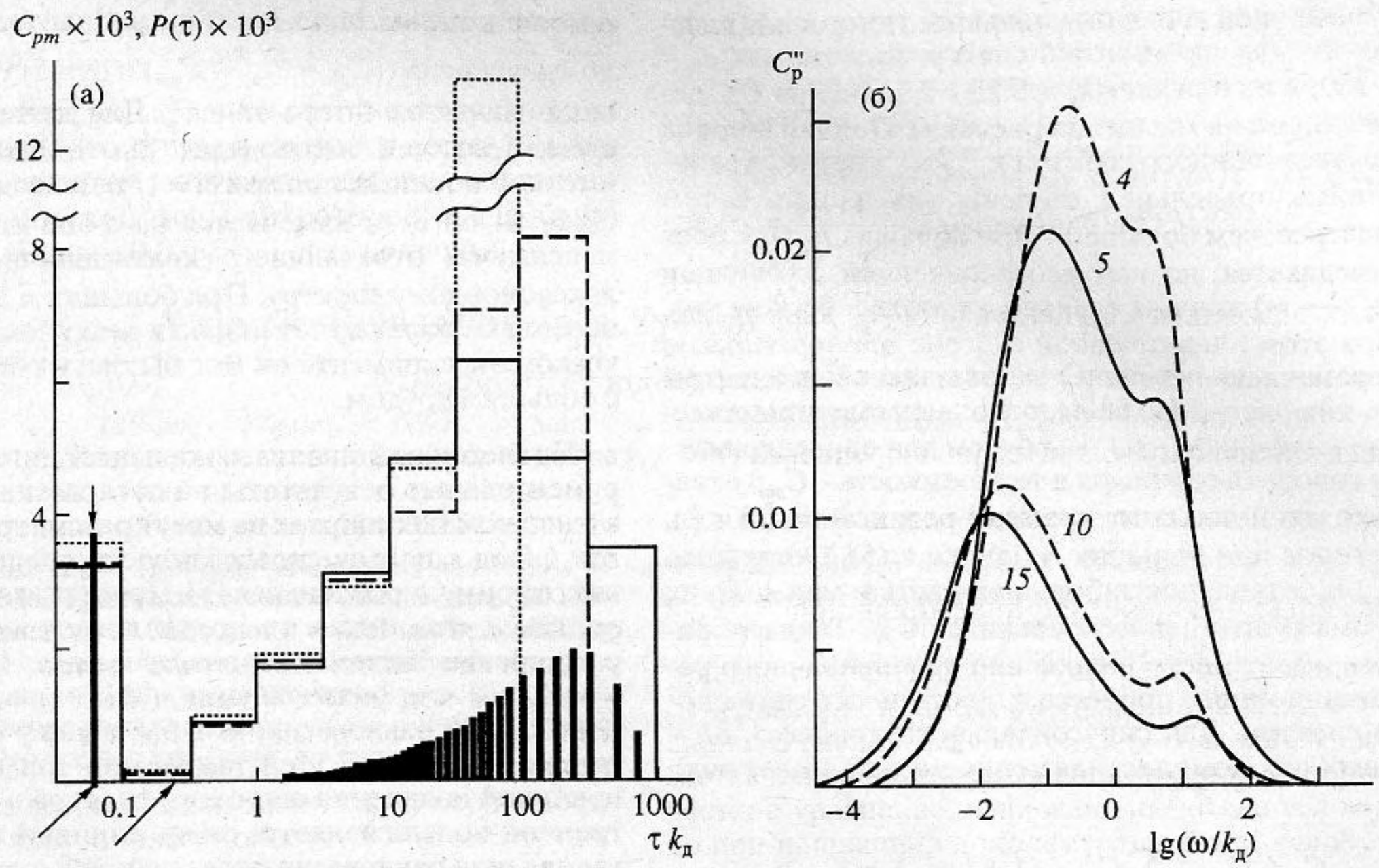
где $\boldsymbol{\Delta}\mathbf{H}$, $\boldsymbol{\Delta}\mathbf{V}$ – векторы-столбцы, составленные из тепловых и объемных эффектов реакций соответственно. Для определенности будем считать теплоту образования связи $\Delta H_n = \Delta H$ и соответствующий объемный эффект $\Delta V_n = \Delta V$ независящими от n (это довольно естественное предположение не противоречит указанному выше искусственному выбору $\Delta\Phi_n$. Тогда комплексная скорость звука $\tilde{v}$ выразится формулой вида:

$$1/\tilde{v}^2 - 1/v_\infty^2 - \sum_m Z_m/(1 + i\omega\tau_m), \quad Z_m = \left(\sum_j X_{mj}\right)^2$$

($v_\infty = \lim_{\omega\to\infty} \tilde{v}$: ω – частота). Время релаксации τ_m является акустически активным, если Z_m (т.е. C_{pm} или β_{Tm}) не равно нулю.

Задача численного расчета сводится, таким образом, к нахождению матриц $\mathbf{X}$, L' и $\mathbf{G}'$.

Ранее [9] сообщались предварительные результаты проверки выводов работы [1] путем решения линеаризованных уравнений (2) - (4) и (6) как задачи с начальными условиями. Начальные значения $\delta c_n(0)$ вычислялись из линеаризованных



Релаксационные спектры (полная система уравнений). Все ординаты – в единицах $R(\Delta H/RT)^2$. а – спектры для $\bar{n} = 15$. Линейчатый спектр ($n_2 = 250$): высота линий – C_{pm}, наклонные стрелки указывают τ_1, τ_2 (минимальные), вертикальная стрелка – значение τ_1 по (5). Представление спектра в виде сплошного $P(\tau)$: —— – $n_2 = 250$, – – – – – $n_2 = 100$, … – $n_2 = 50$. б – мнимая часть комплексной теплоемкости в зависимости от частоты; у кривых указаны значения $\bar{n}$.

уравнений равновесия (1), отвечающих замене K_c на $K_c + \delta K_c$ (т.е. изменению T и (или) p). Далее численным интегрированием находились функции $\delta c_n(t)$ и вычислялись представляющие интерес комбинации, например, вклад реакций в энтальпию $\delta H = \Delta H \Sigma (n-1)\delta c_n$. Применение метода нормальных переменных для этой задачи должно дать $\delta H = \sum_m B_m \exp(-t/\tau_m)$ ($B_m = C_{pm}\delta T$).

В случае усеченной системы уравнений даже при не очень больших $\bar{n}$ (см. таблицу) был получен результат, хорошо согласующийся с [1]: $\delta H = B_1 \exp(-t/\tau_1) + \delta H_\infty$, где τ_1 достаточно близко к (5), $\delta H_\infty = \text{const}$. Здесь $\delta H_\infty \neq 0$ потому, что реакция димеризации исключена только из кинетических уравнений, но сохранена в условиях равновесия. Величина $\delta H(0) = B_1 + \delta H_\infty$ определяет полный вклад реакций в энтальпию, и следует обратить внимание на то, что его релаксирующая часть B_1 составляет только небольшую часть от полного.

В случае полной системы оказалось, что теория [1] также является хорошим приближением для области малых t, но дополнительно наблюдается область существенно более медленной (вопреки упомянутому выше предположению [3]) релаксации, охватывающей 2 - 3 декады и однозначно не разлагаемой в дискретный спектр.

Решение задачи методом преобразования к нормальным переменным проводилось с использованием подпрограмм EIGEN и NROOT из пакета прикладных программ для ФОРТРАНа (см. [10]). Кривые $\delta H(t)$, построенные с помощью обоих методов, естественно, согласуются между собой, но второй метод дает релаксационный спектр в явном виде.

Времена релаксации τ_m как усеченной, так и полной системы образуют набор, неравномерно расположенный на шкале $\lg\tau$. После $\tau_{min} = \tau_1$ имеется просвет, а далее τ_m расположены с постепенно

Таблица 1

$\bar{n}$	$\tau_1 k_д$			$B_1/\delta H(0)$, %	
	усеченная система	полная система	по (5)	усеченная система	полная система
15	0.078	0.060	0.067	13	11
6	0.22	0.14	0.17	25	22
4	0.46	0.18	0.25	37	25
2	0.33	0.29	0.50	66	33

убывающей в сторону больших τ густотой (рисунок а), где линейчатый спектр показан для $n_2 = 250$; в интервале $\tau k_д = 0.25 - 2$ значения C_{pm} неразличимы в масштабе рисунка). Полная ширина релаксационного спектра τ_{max}/τ_{min} растет с увеличением предельной степени ассоциации, и тем быстрее, чем больше $\bar{n}$. При больших n_2 этот рост замедляется, но при неограниченной ассоциации ($n_2 \longrightarrow \infty$) ширина спектра, вероятно, бесконечна. При этом в неусеченной системе все нормальные переменные акустически активны. Наибольший из индивидуальных вкладов в термодинамические коэффициенты (мы будем для определенности говорить о вкладах в теплоемкость – C_{pm}) отвечает минимальному времени релаксации ($m = 1$), которое при больших $\bar{n}$ близко к (5). Остальные C_{pm} по отдельности большей частью малы, но их сумма существенно превышает C_{p1}. Таким образом, имеет место наложение изолированного релаксационного процесса и практически сплошного спектра. Для синусоидального процесса, $\delta T \sim \exp(i\omega t)$, комплексная теплоемкость имеет вид:

$$\tilde{C}_p = C_{p\infty} + \sum_m C_{pm}/(1 + i\omega\tau_m) = C_{p\infty} + $$
$$+ C_{p1}/(1 + i\omega\tau_1) + \int P(\tau)(1 + i\omega\tau)^{-1} d\ln\tau,$$

где $C_{p\infty}$ – теплоемкость без учета реакций, $P(\tau)$ – плотность спектра.

Для наглядности графического изображения и практически без потери точности удобно представить весь спектр, включая τ_1, как сплошной, и аппроксимировать его плотность на участках шириной 1/2 декады отрезками $P(\tau) = \text{const} = 0.87\Sigma C_{pm}$ (сумма по процессам, для которых τ_m принадлежат данному участку). На рисунке а построенные таким образом спектры показаны для различных значений предельной степени ассоциации n_2 при одинаковых Q и, следовательно, практически одинаковых $\bar{n}$. Можно заключить, что в случае неограниченной ассоциации в области квазинепрерывного спектра имеет место широкий максимум $P(\tau)$, и для его хорошего воспроизведения следует выбирать n_2 достаточно большим: $n_2/\bar{n} > 15$. Аналогичные результаты получены и для других значений Q.

Полезно заметить, что условие хорошего воспроизведения релаксационного спектра системы с неограниченной степенью ассоциации требует учета таких больших n, при которых c_n чрезвычайно малы – порядка 10^{-6}.

На рисунке б показана частотная зависимость мнимой части комплексной теплоемкости $\tilde{C}_p = C'_p - iC''_p$. Величина C''_p определяет коэффициент поглощения звука на длину волны $\alpha\lambda$: при малой дисперсии ($|\tilde{C}_p| - C_{p\infty} \ll C_{p\infty}$) и отсутствии других источников потерь $\alpha\lambda \sim C''_p$. Для усеченной системы реакций наблюдался бы только узкий высокочастотный пик при $\omega = 1/\tau_1$, но для полной системы он едва намечается на фоне широкого максимума, отвечающего квазисплошному релаксационному спектру. При больших $\bar{n}$ этот пик несколько более отчетлив, но в реальном акустическом эксперименте он мог бы быть обнаружен с большим трудом.

Проведенный анализ показывает, что экспериментальные результаты по поглощению звука в одноатомных спиртах не могут рассматриваться как довод в пользу справедливости предположений, сформулированных в [1]. Представляется вероятным, что отказ от предположения (в), т.е. расширение системы на реакции вида $A_{m+l} \rightleftharpoons A_m + A_l$ с произвольными m и l (что не затронет условий равновесия) мог бы дать лучшее согласие с опытом. Действительно, физической причиной появления широкого спектра в рассмотренной модели является очень длинный путь установления равновесия через цепочку последовательных реакций, в котором, как было показано, нельзя пренебрегать даже ассоциатами, существующими в ничтожно малых количествах. Без ограничения (в), по-видимому, хорошим первым приближением была бы модель смеси разорванных и неразорванных связей (т.е. в сущности, система мономер–димер), которая, естественно, вела бы к одному времени релаксации. Расчеты, аналогичные проведенным в этой работе, должны показать, насколько отличается поведение расширеной системы от этого простого приближения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шахпаронов М.И., Хабибуллаев П.К.* О механизмах акустической релаксации и вязкого течения в одноатомных спиртах и некоторых полимерах. // Вестн. МГУ. Химия. 1971. № 1. С. 3 - 17.
2. *Шахпаронов М.И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. школа, 1980. 381 с.
3. *Расулмухамедова Д.А.* Акустическая спектроскопия ряда одноатомных спиртов и их растворов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ташкент, 1983. 172 с.
4. *Dannhauser W., Bahe L.W.* Dielectric constants of hydrogen-bended liquids. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 3058 - 3065.
5. *Никифоров М.Ю., Альпер Г.А., Дуров В.А. и др.* Растворы неэлектролитов в жидкостях. М.: Наука, 1989. 263 с.
6. *Flory P.J.* Principles of polymer chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1971. 556 p.

7. *Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П.* Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 516 с.

8. *Бауэр Г.* Феноменологическая теория релаксационных явлений в газах. Физическая акустика. / Под ред. Мэзона У.П. Т. 2а. М.: Мир, 1968. С. 61 - 154.

9. *Соловьев В.А., Федотова С.Ю.* К модели ассоциативных равновесий в теории структурной релаксации. // XI Всес. акустич. конф. Доклады. М., 1991. Секция Г. С. 21 - 22.

10. Программирование, отладка и решение задач на ЭВМ единой серии. Язык ФОРТРАН. / Под ред. Кудряшова И.А. Л.: Энергоиздат, 1988. 203 с.

Acoustic Relaxation in a System of Chain Associates

V. A. Solov'ev and S. Yu. Fedotova

Institute of Physics, St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 1, Staryi Petergof, St. Petersburg, 198904 Russia

Abstract – The basic assumptions and results of the analytical solution proposed by Shakhparonov and Khabibullaev (ShKh) for the problem stated in the title are discussed and examined by numerical calculation. The ShKh model is shown to apply to the Flory–Huggins athermic solution, which is a more realistic model for the condensed phase, rather than to the ideal mixture of associates. The assumption central to the ShKh theory, namely, that the contribution of dimerization reaction is negligible, proves to be incorrect. In this case, the relaxation spectrum consists of the isolated process considered by Shakhparonov and Khabibullaev and a more intense broad low-frequency band.