

УДК 532

В.Ю. Бардік<sup>1)</sup>, О.Л. Слинчак<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Київський національний університет імені  
Тараса Шевченка,

<sup>2)</sup> Одеський національний університет ім.  
І.І.Мечникова

### Особливості розповсюдження звуку у розбавлених водних розчинах спиртів в околі їх особливих точок

Аналізуються особливості розповсюдження звуку у водному розчині  $\gamma$ -піколіну в околі його особливої точки. Враховується, що специфіка температурної залежності звуку обумовлена процесами кластеризації у розчині. Показано, що високочастотна швидкість звуку, яка формує піки Мандельштама-Бріллоена у молекулярному розсіюванні світла, має мінімуми при певних температурах та концентраціях розчинів. Має місце повна узгодженість теоретичних розрахунків та експериментальних даних.

Розбавлені водні розчини неелектролітів є предметом численних досліджень різноманітними методами, що пояснюється наявністю багатьох особливостей їхніх фізичних властивостей. Не є виключенням і водні розчини спиртів та метилпіридинів.

Суттєву інформацію про динаміку процесів, що протікають поблизу особливих точок, дають дослідження розповсюдження ультра- та гіперзвуку. Дані про швидкість затухання гіперзвуку зазвичай отримують із спектрів розсіювання Мандельштама-Бріллоена. Ці спектри виникають внаслідок розсіювання світла на теплових флуктуаціях тиску. Розраховується швидкість звуку (або температурний коефіцієнт затухання), як правило, за напівшириною спектральних ліній Мандельштама-Бріллоена.

В [1] за спектрами Мандельштама-Бріллоена проводилось вивчення температурних залежностей швидкості гіперзвуку та ультразвуку, а також коефіцієнта поглинання гіперзвуку у розчині  $\beta$ -піколін-вода при концентрації  $x \sim 0.07$ .

Швидкість гіперзвуку визначалась із зміщення компонент Мандельштама-

V.Yu. Bardik<sup>1)</sup>, O.L. Slynchak<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Taras Shevchenko Kyiv National University.

<sup>2)</sup> I.I.Mechnikov Odessa National University

### Specificity of the sound spreading in diluted aqueous solutions of alcohols near their peculiar points

Specificity of the sound spreading in aqueous solution of  $\gamma$ -picolin near its peculiar point is analyzed. It is taken into account that temperature dependence of the sound velocity is caused the clusterization effects in solutions. It is shown, that the high frequency sound velocity, which forms the Mandelshtam-Brillouin peaks in molecular light scattering, has minimum at definitive temperature and concentration. The full agreement between theoretical calculations and experimental data takes place.

Бріллоена з точністю  $\pm 1\%$ . Коефіцієнт поглинання гіперзвуку визначався із ширини компонент Мандельштама-Бріллоена (точність складала  $\pm 5\%$ )

Експериментально була досліджена швидкість розповсюдження гіперзвуку в інтервалі температур від 40 до 78 °С. При температурах від 40 до 55 °С відбувається монотонне зменшення швидкості ультразвуку та швидкості гіперзвуку з температурою, причому величина  $\frac{\partial c}{\partial T} = -0.8$ . В інтервалі температур від 62 до 72 °С швидкості ультразвуку і гіперзвуку практично не залежать від температури ( $\frac{\partial c}{\partial T} \approx 0$ ).

В цьому ж інтервалі температур спостерігається максимум поглинання гіперзвуку і максимум інтенсивності центральної компоненти. Максимум поглинання гіперзвуку знаходиться при тих же температурах (50 ÷ 70 °С), що й максимум інтенсивності центральної компоненти.

В інтервалі температур від 72 до 78 °С температурна похідна швидкості звуку

$\frac{\partial c}{\partial T} = -3.6$ , що в декілька разів перевищує значення похідної швидкості гіперзвуку в інтервалі від 40 до 60 °С. Цей результат свідчить про деяку перебудову структури розчину при переході через область "особливої точки". Додамо, що у водному розчині  $\beta$ -піколіну при температурах від 40 до 60 °С згідно з [2], спостерігається додатна дисперсія звуку  $\sim 2.2\%$ , а при наступному збільшенні температури дисперсія швидкості звуку відсутня.

В інтервалі температур від 32 до 42 °С швидкість розповсюдження ультразвуку в розчині більша ніж швидкість розповсюдження ультразвуку в будь-якій з чистих компонент. Згідно з [3], це означає, що стисливість розчину менша ніж стисливість води.

Крім того, проведено дослідження вказує на те, що хоча критична точка розшарування і не виникає, та все-таки поведінка інтенсивності розсіювання світла, швидкості звуку вказують на наближеність розчину до недосяжної критичної точки розшарування.

Дослідження ультраакустичних параметрів водних розчинів метилпіридинів показали, що ізотерми адіабатичної стисливості цих розчинів перетинаються в області концентрацій  $x \sim 0.04$ . Подібна температурна незалежність стисливості розчинів при певних концентраціях пояснюється збільшенням "жорсткості" структури розчину при потраплянні молекул метилпіридину у сітку водневих зв'язків, утворювану молекулами води.

Вивчення гіперакустичних параметрів водного розчину  $\beta$ -піколіну [4], виявило зменшення швидкості гіперзвуку при концентрації  $x \sim 0.06$ . Така поведінка швидкості звуку може бути пояснена утворенням кластерів у розчині вода- $\beta$ -піколін.

Бартоном [5] були виконані дослідження швидкості і поглинання ультразвуку у водних розчинах третичного бутилового спирту. З'ясувалось, що для вимірюваних величин має місце максимум поглинання ультразвуку при концентрації  $x \sim 0.045$ . В околі зазначеної концентрації спостерігається дисперсія швидкості звуку близько 7%.

Температурний коефіцієнт швидкості звуку складає  $\frac{\partial c}{\partial T} = +3.8$  [6]. Максимуми поглинання ультразвуку, як і у випадку піколіну, відповідають тим самим концентраціям, що й максимуми розсіювання світла.

Стисливість, що є термодинамічною величиною, проявляє аномальні властивості в

околі "особливої точки". Адіабатичну стисливість можна розрахувати за даними по швидкості звуку. Згідно з [7] адіабатична стисливість, обчислена для водних розчинів етанолу, ізопропанолу, н.-пропанолу та трет-бутанолу, має мінімуми, розташовані в околі відповідних концентрацій  $x \sim 0.095; 0.075; 0.05; 0.045$ , які знаходяться практично на тих же концентраціях, що й максимуми теплоємності та максимуми інтенсивності молекулярного розсіювання світла в цих розчинах.

Згідно з [8], стисливість водних розчинів неелектролітів визначається, в першу чергу, ближньою гідратацією молекул розчиненої речовини, тобто взаємодією молекул розчиненої речовини з найближчими до нього молекул розчинника. Насправді, сили цієї взаємодії є короткодійними, і тому неможливо очікувати помітного впливу молекул неелектроліту на структуру води на відстанях, що перевищують декілька радіусів молекул води.

В роботі [4] було показано, що адіабатична стисливість у водних розчинах  $\gamma$ -піколіну має мінімум в околі концентрацій  $x \sim (0.04 - 0.06)$ , причому положення мінімуму зміщується в сторону менших концентрацій при підвищенні температури розчину. Зокрема, було виявлено зменшення швидкості гіперзвуку при концентрації  $x \sim 0.06$ , що свідчить про можливість утворення кластерів у розчині.

З термодинамічної теорії відомо, що швидкість звуку може бути обчислена за формулою:

$$c^2 = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T. \quad (1)$$

Оскільки аналізується поведінка швидкості звуку у водно-спиртовому розчині, то тиск є сумою тиску води та осмотичного тиску, обумовленого молекулами розчиненої речовини:

$$p = p_w + \Delta p_{osm}. \quad (2)$$

Таким чином, осмотична складова швидкості звуку дорівнює:

$$\Delta c_{osm}^2 = \left( \frac{\partial p_{osm}}{\partial \rho} \right)_T = \left( \frac{\partial p_{osm}}{\partial v} \right)_T \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial \rho} \right)_T. \quad (3)$$

де  $\left( \frac{\partial v}{\partial \rho} \right)_T = -\frac{v^2}{m_w}$ . Тут  $v$  – є об'єм, який приходить на одну молекулу води.

Осмотичний тиск  $\Delta p_{osm}$  моделюємо рівнянням Ван-дер-Ваальса [9]:

$$\Delta p_{osm} = \frac{Txn}{1 - \frac{xn}{n_0}} - ax^2 n^2 = \frac{Tx\rho}{m_w(1 - \frac{x\rho}{\rho_0})} - \frac{ax^2}{m_w^2} \rho^2 =$$

$$= \frac{Tx\rho}{m_w(1 - \frac{x\rho}{\rho_0})} - \frac{ax^2}{m_w^2} \rho^2 \quad (4)$$

де  $T$  – температура розчину,  $x$  – концентрація розчину,  $\rho$  та  $\rho_0$  – густина розчину та кластерів у розчині відповідно,  $m_w$  – маса молекули води,  $a$  – константа рівняння Ван-дер-Ваальса.

Згідно [9], величина  $\left(\frac{\partial p_{osm}}{\partial v}\right)_T$  має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p_{osm}}{\partial v}\right)_T = -k_B T \frac{n_w x^2}{z_p} \cdot A, \quad (5)$$

де  $k_B$  – стала Больцмана,  $z_p$  – кількість молекул  $\gamma$ -піколіну у кластері,  $n_w$  – густина молекул води,

$$A = \left(\frac{\partial \tilde{p}}{\partial x}\right)_T = \frac{\tau_s(x)}{(1 - \tilde{b}x)^2}, \quad (6)$$

де  $\tau_s(x) = \frac{T - T_s(x)}{T_s(x)}$ ,  $T_s(x)$  – концентраційна

залежність положення псевдоспінодалі. Положення псевдоспінодалі у розчині вода- $\gamma$ -піколін розраховано в роботі [10]. Константи  $\tilde{a}$  та  $\tilde{b}$  з наближенням до перколяційного порогу ( $x_p \sim (0.05 - 0.07)$ ) зростають, що говорить про збільшення перколяційного кластеру та взаємодії між кластерами.

В околі псевдоспінодалі величина  $\left(\frac{\partial p_{osm}}{\partial v}\right)_T$  прямує до нуля, тому при наближенні до псевдоспінодалі та особливої точки очікується мінімум швидкості звуку. Це припущення повністю узгоджується з експериментальними результатами та кластерними уявленнями про будову розчину.

Об'єднавши вирази (3) – (6), отримаємо співвідношення для осмотичної складової швидкості звуку у розчині вода- $\gamma$ -піколін:

$$\Delta c_{osm}^2 = \frac{k_B T}{m_w} \cdot \frac{x^2}{z_p} \cdot \frac{\tau_s(x)}{(1 - \tilde{b}x)^2}. \quad (7)$$

На Рис. наведена температурна залежність швидкості звуку у розчині вода- $\gamma$ -піколін, обчислена за формулою:  $c = c_w + \frac{1}{2} \frac{\Delta c_{osm}^2}{c_w}$ , де  $c_w$  поз-

начає високочастотну складову швидкості звуку у воді, яка відповідає положенню компонент Мандельштама-Бріллюена.

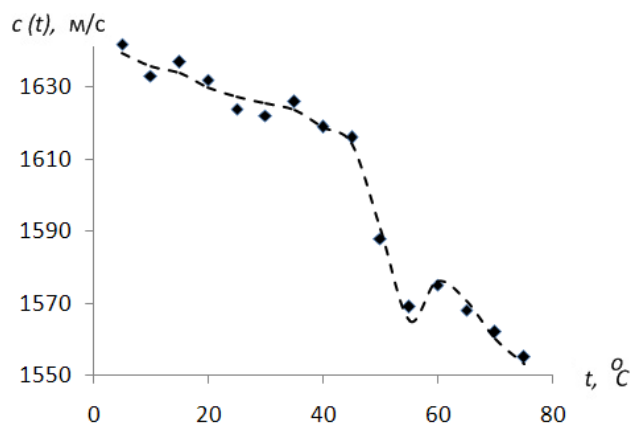


Рис. Температурна залежність швидкості звуку у розчині вода- $\gamma$ -піколін:

◆ – експериментальні значення, пунктирна лінія – швидкість звуку, розрахована за формулою (7)

Як і очікувалось швидкість звуку має мінімум при температурі  $t \sim 55$  °C, що свідчить на користь нашого припущення про кластеризацію розчину, і, відповідно, про наближення розчину до псевдоспінодалі. В околі псевдоспінодалі температурний коефіцієнт швидкості звуку складає  $\frac{\partial c}{\partial T} \sim -4.2$ , що можна пояснити перебудовою структури розчину.

Як бачимо з рисунку, обчислена швидкість звуку у розчині вода- $\gamma$ -піколін цілком узгоджуються з експериментальними результатами.

## Література

1. Кривохижа С.В., Сабиров Л.М. // Письма в ЖЭТФ. 1980. – Т.31, вып. 12. – С. 746-749.
2. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света, М.:Наука, 1965. – 512 с.
3. Кривохижа С.В., Сабиров Л., Туракулов Я. // ЖЭТФ. 1980. – Т. 78. – С. 1579.
4. Сабиров Л.М., Семенов Д.И., Хайдаров Х.С. // Оптика и спектроскопия. 2007. – Т. 102, № 6. – С. 955-960.
5. Ch.T.Burton // J. Acoust. Soc. Amer., 20, 1948. – P. 186.
6. Арефьев И.М., Старунов В.С., Фабелинский И.Л. // Письма в ЖЭТФ . 1980. – Т.29, вып. 11. – С. 677-681.
7. Вукс М.Ф. Молекулярное рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – 320 с.
8. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной

акустики. –М.: Наука, 1964, 516 с.

9. Маломуж Н.П., Слинчак Е.Л. // ЖФХ. 2007.  
– Т. 81. № 11. С. 1-6.
10. Маломуж М.П., Слинчак О.Л. // УФЖ. –  
2008. Т. 53. № 10. С. 967-971.