

УДК 534.833.53

## ФЛУКТУАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЕ ЗВУКА В ЖИДКИХ СМЕСЯХ МЕТАН — ПРОПИЛЕН

*Дударь В. Г., Михайленко С. А.*

Исследовано поглощение звука ( $\alpha$ ) в жидких смесях  $\text{CH}_4(1) - \text{C}_3\text{H}_6(2)$  при температурах  $90 \leq T \leq 170\text{K}$  на линии насыщения с концентрациями  $x_2 = 0,21; 0,29; 0,37; 0,53; 0,66$  в диапазоне частот  $36 \leq f \leq 116$  МГц. При  $T \leq 150\text{K}$  обнаружено значительное избыточное поглощение, причем  $(\alpha/f^2)$  имеет дисперсию.

Акустические исследования растворов «простых» жидкостей (ожиданных газов) позволили более однозначно, чем это удается в других случаях, выявить ряд интересных закономерностей, предсказываемых теорией. Так, в системах  $\text{CH}_4 - \text{Ar}$  [1] и  $\text{CH}_4 - \text{CF}_4$  [2] наблюдались изменения характеристик кнезеровской релаксации, хорошо согласующиеся с обобщением на смеси теории, развитой в работах [3–5] для чистых лэннард–джонсовских жидкостей. С другой стороны, в растворах  $\text{CH}_4 - \text{CF}_4$  при низких температурах ( $T$ ) был обнаружен и специфический только для растворов релаксационный процесс, связанный с сильным развитием флуктуаций состава вблизи критической точки смешения. Теоретические оценки работы [6] показывают, что при достаточно больших и долгоживущих флуктуациях концентрации аномалии в поглощении звука могут наблюдаться и в гомофазных областях, удаленных от кривой расслаивания. Выводы работы [6] экспериментально проверялись в работах [7, 8], но для сложных систем, где нельзя полностью исключить возможное влияние процессов комплексообразования.

С целью дополнительной проверки влияния некритических флуктуаций состава на поглощение звука ( $\alpha$ ) мы провели измерение  $\alpha$  в зависимости от  $T$ , концентрации ( $x$ ) и частоты ( $f = \omega/2\lambda$ ) в жидких растворах  $\text{CH}_4(1) - \text{C}_3\text{H}_6(2)$ , где наверняка отсутствуют специфические межмолекулярные взаимодействия. По данным работ [9–12] в этой системе отклонения от идеальности весьма велики, так что можно предполагать наличие значительных флуктуаций концентрации, хотя для составов  $x_2 \leq 0,7$  (в мольных долях) расслаивание не наблюдается вплоть до  $T \geq 90\text{K}$ . С другой стороны, по данным [13, 14], в области  $90 \leq T \leq 140\text{K}$  и в диапазоне  $5 \leq f \leq 135$  МГц вклад кнезеровских процессов в каждом из индивидуальных компонентов несуществен. Это позволило сделать проверку теорий [7] более надежно.

Аппаратура и метод измерений были описаны ранее (см. ссылки в работах [13, 14]). Измерения проводились на линии насыщения в интервале  $90 \leq T \leq 170\text{K}$  и в диапазоне частот  $36 \leq f \leq 116$  МГц. Ошибка измерений величины  $(\alpha/f^2)$  составляла 3–5% с доверительной вероятностью 95% по критерию Стьюдента при выборке из 5–6 отдельных результатов в каждой экспериментальной точке. Температура измерялась с погрешностью 0,02K при стабилизации в пределах 0,03K. Чистота исследуемых образцов составляла 0,99987  $\text{CH}_4$  и 0,9994  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

Результаты измерений приведены в табл. 1, там же приведены данные работ [13, 14] для чистых  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Видно, что при  $T \leq 150\text{K}$  образование раствора приводит к увеличению поглощения звука до величин, существенно больших, чем значения для чистых компонентов, причем имеется максимум функции  $(\alpha/f^2)(x)_{T,f}$  при  $x_2 = 0,4$ ; в этой же области температур становится заметной дисперсия  $(\alpha/f^2)$  (так что отмеченный выше эффект сильнее чувствуется на низких частотах), которая отсутствует в индивидуальных жидкостях; указанные явления исчезают с повышением

$(\alpha/f^2)$  и  $B$  ( $10^{-15}$  с<sup>2</sup>/м)

	Т, К	МГц					В
		38	46	66	96	106	
0,00	95	5,6					
	110	6,5					
	130	9,3					
	150	21,2	19,5	16,2	14,1		
	170	101,0	84,0	60,2			
0,21	90,2	73,0	65,0	57,0	48,0		40,0
	110	21,2 *					12,0
	130,1	14,8 *					11,2
	150,0	18,0 *					10,6
	170,1	44,0 *					16,0
0,29	90,2	129,0	120	106,0	82	78	30,0
	110,0	41	38	35	27	25	10,0
	120,0	27	25	23	20		8,0
	150,1	25		22	19		8,5
	170,1	38 *					15,6
0,37	90,0	180	158	130	92		23,0
	110,2	45	41	38	33		10,0
	130,0	28	26	22	18		12,4
	150,0	22		19	17		7,9
	170,0	24 *					6,8
0,53	90,0	77		64	52		10,0
	110,0	23		21	18		14,8
	130,0	19		16	14,3		14,0
	150,1	11 *					7,2
	179,2	16 *					7,5
0,66	90,0	56,0	50	43	30		9,3
	110,1	17,3		14	11,9		12,6
	130,0	12,8		10,2			15,0
	150,0	9,8 *					8,1
	170,0	12 *					7,4
1,00	92,0	40 *					9,2
	110,0	12 *					11,0
	130,0	6,9 *					
	150,0	8,2 *					
	170,0	9,7 *					

\* В пределах погрешности измерений дисперсия не обнаруживается.

температуры, и при  $T=170\text{К}$  имеет место монотонное снижение  $\alpha/f^2$  с ростом  $x_2$ ; хорошо выраженная в чистом  $\text{СН}_4$  при  $T \geq 150\text{К}$  дисперсия  $\alpha/f^2$  в растворах с  $\text{С}_3\text{Н}_8$  не проявляется.

Для дальнейшего обсуждения важно было оценить вклады в поглощение звука, обусловленные сдвиговой вязкостью ( $\eta_s$ ), теплопроводностью ( $\kappa$ ), высокочастотной объемной вязкостью ( $\eta_v^a$ ), кнезеровскими процессами ( $\alpha/f^2$ ), т. е. определить величину

$$(1) \quad B = \frac{2\pi^2}{\rho c^3} \left[ \frac{4}{3} \eta_s + \frac{\gamma-1}{C_p} + \eta_v^a \right] + \left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_\kappa$$

Здесь плотность ( $\rho$ ) скорость звука ( $c$ ), изобарная ( $C_p$ ) и изохорная ( $C_v$ ) теплоемкости,  $\gamma=C_p/C_v$ , как и все остальные величины, являются функциями состава. Расчеты члена в квадратных скобках выражения (1) мы проводили на основе данных как по свойствам самих смесей [9–12], так и по свойствам индивидуальных компонентов [13, 14] с использованием упрощенного варианта двухжидкостной модели растворов (см. работу [1]).

Сложнее обстояло дело с оценкой

$$(2) \quad \left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_\kappa = \frac{\gamma\pi/cf_p}{1+(f/f_p)^2},$$

поскольку наряду с изменением скорости звука и релаксационной силы

$$(3) \quad r = x \frac{(\gamma - 1) C_k}{C_p - C_k},$$

где  $C_k$  — теплоемкость внутримолекулярных колебательных и либрационных степеней свободы, следовало учитывать и изменение частоты релаксации  $f_p$  в растворе по сравнению с таковой в чистых компонентах. Используя метод, изложенный в работе [1], можно было на основе данных для чистого  $\text{CH}_4$  и теории [4] определить изменение вероятности колебательных переходов и величины  $f_p^{\text{CH}_4}$  (для низшей моды  $130\,100\text{ м}^{-1}$  в молекуле  $\text{CH}_4$ ) при переходе от чистого метана к эквимольной смеси  $\text{CH}_4\text{—C}_3\text{H}_8$  в том же соответствующем состоянии. Оказалось, что благодаря взаимной компенсации изменения молекулярных параметров (энергетического, размерного и массы) величина  $f_p^{\text{CH}_4}$  изменяется незначительно, так что за счет других факторов (в основном за счет уменьшения  $r$ ) величина  $(\alpha/f^2)$  в конечном итоге снижается по сравнению с чистым  $\text{CH}_4$ . В исследуемом диапазоне частот при  $90 \leq T \leq 130\text{ К}$ :  $0,29 \leq x_2 \leq 0,66$  она находится в пределах  $(1 \div 3) \cdot 10^{-15}\text{ с}^2/\text{м}$ . Проведенный расчет подтверждается тем фактом, что уже в растворе  $x_2 = 0,21$  при  $T \geq 150\text{ К}$  в исследуемом диапазоне частот не наблюдается релаксации, характерной для чистого метана.

Аналогичным образом были сделаны оценки изменения  $f_p^{\text{C}_3\text{H}_8}$  и  $(\alpha/f^2)_{\text{C}_3\text{H}_8}$  при переходе от чистого  $\text{C}_3\text{H}_8$  к той же эквимольной смеси (для низшей либрационной моды  $19\,000\text{ м}^{-1}$  в молекуле  $\text{C}_3\text{H}_8$ ). Оказалось, что в данном случае изменение  $f_p$  мало и  $(\alpha/f^2)_{\text{C}_3\text{H}_8}$  должно снижаться по сравнению с чистым пропиленом. Даже если учесть возможность раздельного возбуждения внутримолекулярных мод в молекуле  $\text{C}_3\text{H}_8$ , т. е. наличие низкочастотной ( $10^8 \div 10^9$ ) Гц релаксационной «ступеньки» для суммы мод  $430\,000\text{ м}^{-1}$ ,  $58\,000$ ,  $92\,000\text{ м}^{-1}$ , то и в этом случае величина  $(\alpha/f^2)_{\text{C}_3\text{H}_8}$  в исследуемом диапазоне не должна превышать  $5 \cdot 10^{-15}\text{ с}^2/\text{м}$  при  $T \leq 170\text{ К}$ . В дальнейшем мы будем обсуждать только область  $90\text{—}130\text{ К}$ , где наверняка  $(\alpha/f^2)_{\text{C}_3\text{H}_8} \leq 1 \cdot 10^{-15}\text{ с}^2/\text{м}$ , так что суммарная величина вкладов  $(\alpha/f^2)_{\text{CH}_4}$  (преобладает при  $x_2 \leq 0,37$ ) и  $(\alpha/f^2)_{\text{C}_3\text{H}_8}$  (преобладает при  $x_2 \geq 0,53$ ) не превышает  $(2 \div 3) \cdot 10^{-15}\text{ с}^2/\text{м}$ . Величины  $B$  (с оценкой кнезеровских вкладов для  $36\text{ МГц}$ ) даны в табл. 1 вместе с экспериментальными данными.

Тот вывод, что наблюдаемое избыточное поглощение  $A_s = (\alpha/f^2) - B$  не может быть связано с процессами кнезеровского типа, следует независимо от приведенных выше оценок как из концентрационной, так и в особенности из температурной зависимости этой величины. В связи с этим надлежало проанализировать ее поведение с точки зрения флуктуационно-диффузионной теории. Согласно работе [6], соответствующий вклад в поглощение звука

$$(4) \quad (\alpha) / \left( \frac{\alpha}{f^2} \right)_{\text{фл}} \equiv A_{\tau} = V^2 \frac{\rho c_{\text{KB}} T}{2D\varphi^2} \left( \frac{v}{V} - \frac{\alpha_p h}{C_p} \right)^2 k_m L \left( \frac{\omega}{Dk_m^2} \right),$$

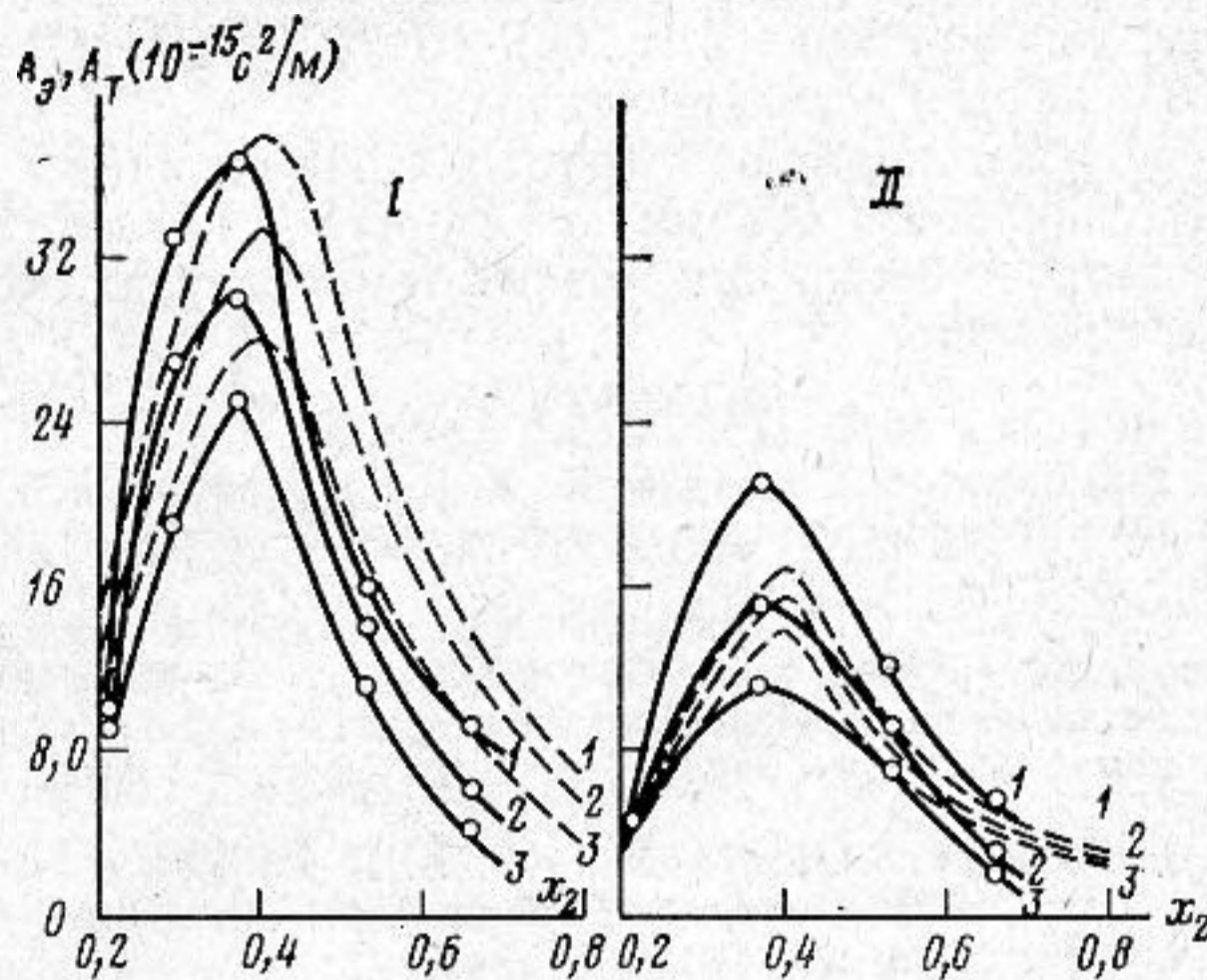
где  $c_{\text{KB}}$  — константа Больцмана,  $D$  — коэффициент диффузии,  $\alpha_p$  — коэффициент теплового расширения,  $v = \partial^2 V / \partial x^2$ ,  $h = \partial^2 H / \partial x^2$ ,  $\varphi = \partial^2 \Phi / \partial x^2$ ,  $V$ ,  $H$ ,  $\Phi$  — соответственно мольный объем, энтальпия и термодинамический потенциал раствора,  $k_m = (xN_A/V)^{1/2}$  — максимальное волновое число разложения флуктуаций в спектр Фурье,  $N_A$  — число Авогадро,  $L(\omega/2Dk_m^2)$  — функция, вычисленная в работе [6], см. пояснения в [16].

Данные, необходимые для расчета величин, входящих в формулу (4), за исключением  $D$ , имеются в работах [9–12]. По данным [10], для избыточных энтальпии  $H^E(x)_T$  и энтропии  $S^E(x)_T$  находились значения  $\Phi^E(x)_T = H^E(x)_T - TS^E(x)_T$  при  $110\text{ К}$ . Графическим дифференцированием (с точностью  $10\text{—}15\%$ ) можно было определить  $\partial^2 \Phi^E / \partial x^2$  и вычислить  $\varphi = \partial^2 \Phi^E / \partial x^2 + RT/x(1-x)$ . В [11] величины  $\Phi^E$  были приведены для  $T = 129,3\text{ К}$  и  $x_2 = 0,425$ . Отсюда значения  $\varphi(x)$  можно было оценить для  $T =$

$x_2$	$\tau \cdot 10^6$ , м <sup>3</sup> /моль	$\Phi \cdot 10^{-3}$ , Дж/моль	$h \cdot 10^{-3}$ , Дж/моль	$D \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	$\frac{v}{V}$	$\frac{\alpha_p h}{C_p}$	$c$ , м/с
8'0	15	3,5	-4,0	2,5	0,26	-0,17	1400
7'0	9	1,5	-2,5	2,7	0,13	-0,08	1645
0,6	6	1,6	-2,1	2,6	0,10	-0,05	1835
0,2	11	3,3	-3,2	2,4	0,15	-0,06	1890

=130К только грубо, предполагая тот же характер зависимости  $\Phi^E(x)_T$ , что и для 110К.

Значения  $v = \partial^2 V^E / \partial x^2$  для 110К также определялись графически дифференцированием зависимости  $V^E(x)_T$  из работы [9]. Там же имеются данные и по тепловому расширению  $\alpha_p(x)_T$ . Используя последнее, а также зависимость  $\alpha_p(T)$  для чистых компонентов, можно было приближенно



Концентрационные зависимости избыточного поглощения  $A = \alpha/f^2$  для частот: 1 – 36, 2 – 66, 3 – 96 МГц; при температурах: I – 110, II – 130 К. Сплошная линия – экспериментальные значения  $A_p$ . Пунктир –  $A_T$  по (4)

оценить как значение  $V^E(x)$  и соответственно  $v$  для 130К, так и значение  $\alpha_p(x)_T$  при 110 и 130К, необходимые для расчета теплового вклада  $(\alpha_p h / C_p)$  в формуле (4). С этой же целью определялись величины  $h = \partial^2 H^E / \partial x^2$  из данных [10] по  $H^E(x)_T$  для 110К; для 130К такие оценки можно было сделать только приближенно. При расчетах  $C_p(x)_T$  использовался тот факт [11], что в этой системе величина  $C_p^E = (\partial H^E / \partial T)_0$  близка к нулю. Таблицы значений скорости звука и плотности имеются в работе [12].

Как было показано в работе [15], формула для коэффициентов взаимодиффузии в бинарном растворе

$$(5) \quad D \equiv D_{12} = k_B T \left( \frac{x_2}{m_1} + \frac{x_1}{m_2} \right) \int_0^{\infty} \frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{\langle |I(0)|^2 \rangle} dt,$$

где  $I(t) = x_2 \sum_i v_{i1}(t) - x_1 \sum_j v_{j2}(t)$ ,  $v_{i1}$ ,  $v_{j2}$  – скорости молекул сортов 1 и 2,

в случае смесей ожиженных газов может быть с точностью до 10% сведена к простому соотношению

$$(6) \quad D_{12} \approx x_2 D_1(x) + x_1 D_2(x).$$

Здесь  $D_i(x)$  – коэффициент самодиффузии каждого из компонентов в растворе, результаты определения которых одним из авторов данной работы будут опубликованы отдельно.

Найденные величины  $v$ ,  $\varphi$ ,  $h$ ,  $D$ , а также  $v/V$ ,  $\alpha_p h/C_p$  и скорости звука  $c$  для 110К приведены в табл. 2. Как видно, величина теплового вклада оказывается довольно существенной — от 25 до 40% всей величины в круглых скобках в формуле (4).

Результаты расчета  $A_T$  по формуле (4) показаны на фигуре в сопоставлении с  $A_s$  для 110 и 130К. Как видно, теория как качественно, так и количественно, воспроизводит все основные опытные факты: наличие дисперсии, довольно быстрое уменьшение флуктуационных эффектов с повышением температуры и наличие максимума вблизи  $x_2=0,4$  на зависимости от состава.

Мы оценили также теоретическую величину «начального» наклона [6]:

$$(7) \quad \frac{d(\alpha/f^2)}{d(f^h)} = -\sqrt{2} \frac{\pi^{3/2} \rho_{СКВ} T V^2}{16 D^{3/2} \varphi^2} \left( \frac{v}{V} - \frac{\alpha_p h}{C_p} \right)^2$$

при  $T=110\text{К}$  для  $x_2=0,4$  и  $x_2=0,6$ . Полученные значения  $1,2 \cdot 10^{-5} (\text{с}^2/\text{м})/(\text{МГц}^{1/2})$  и  $0,6 \cdot 10^{-15} (\text{с}^2/\text{м})/(\text{МГц}^{1/2})$  довольно хорошо согласуются с экспериментальными значениями  $(2,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-15} (\text{с}^2/\text{м})/(\text{МГц}^{1/2})$  и  $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-15} (\text{с}^2/\text{м})/(\text{МГц}^{1/2})$  соответственно.

Таким образом, в растворах ожиженных газов величины флуктуационно-диффузионных вкладов в объемную вязкость и поглощение звука могут быть не малыми, особенно при низких температурах, когда значения  $D$  и  $\varphi$  малы, а  $\rho$  и  $c$  велики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Михайленко С. А., Дударь Б. Г., Деркач В. Н. Вязкоупругие свойства и акустическая релаксация в жидких смесях метан — аргон. — Физика низк. температур, 1978, т. 4, № 4, с. 422—435.
2. Дударь Б. Г., Михайленко С. А. Акустическая релаксация в жидких смесях метан — тетрафторметан. — Акуст. ж., 1980, т. 26, № 6, с. 854—859.
3. Романов В. П., Соловьев В. А. О вероятностях колебательных переходов в кнезеровском поглощении звука в конденсированной фазе. — Акуст. ж., 1975, т. 21, № 2, с. 252—259.
4. Петрунина Е. Б., Романов В. П., Соловьев В. А. К вопросу о вычислении кнезеровских времен в жидкости из модели бинарных столкновений. — Акуст. ж., 1975, т. 21, № 5, с. 782—788.
5. Петрунина Е. Б., Романов В. П., Соловьев В. А. О вычислении времен колебательной релаксации в конденсированных системах из спектра низкочастотных движений молекул. — Акуст. ж., 1977, т. 23, № 1, с. 106—115.
6. Романов В. П., Соловьев В. А. О поглощении звука в растворах. — Акуст. ж., 1965, т. 11, № 1, с. 84—88.
7. Лиснянский Л. И., Манучаров Ю. С. Поглощение звука в водных растворах 3-метилпиридина. — Акуст. ж., 1975, т. 21, № 6, с. 948—951.
8. Манучаров Ю. С., Михайлов И. Г. Акустическая релаксация в спирто-водных растворах. — Акуст. ж., 1977, т. 23, № 6, с. 913—918.
9. Благой Ю. П., Савина А. В. Избыточные объемы смешения растворов ожиженных газов: Системы  $\text{CH}_4-\text{CF}_4$ ,  $\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4-\text{Kr}$ . — В кн.: Физика конденсированного состояния. Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1969, вып. 5, с. 15—22.
10. Благой Ю. П., Орбинский Н. А. Фазовое равновесие жидкость — пар и избыточные термодинамические функции бинарных растворов ожиженных газов. — В кн.: Физика конденсированного состояния. Харьков: ФТИНТ АН УССР, 1968, вып. 1, с. 3—35.
11. Благой Ю. П., Сорокин В. А. Исследование  $P-V-T$ -соотношений растворов ожиженных газов: Система метан — четырехфтористый углерод и метан — пропилен. — Укр. физ. ж., 1971, т. 16, № 4, с. 667—675.
12. Михайленко С. А., Благой Ю. П., Бутко А. Е. Скорость звука в растворах ожиженных газов. — Укр. физ. ж., 1973, т. 18, № 2, с. 181—189.
13. Михайленко С. А., Дударь Б. Г. Акустическая релаксация в жидком метане и тетрафторметане. — Физика низк. температур, 1976, т. 2, № 1, с. 93—104.
14. Дударь Б. Г., Михайленко С. А. Возможное влияние либрационных переходов на поглощение звука в жидком пропилене. — Акуст. ж., 1977, т. 23, № 1, с. 46—49.
15. Jacucci G., McDonald I. R. Structure and diffusion in mixtures of rare — gas liquids. — Physica, 1975, v. 80A, с. 607—625.
16. Романов В. П., Соловьев В. А. Флуктуации концентрации и их влияние на поглощение звука. — В кн.: Структура и роль воды в живом организме. Изд-во ЛГУ, 1966, с. 36—48.

Физико-технический институт  
низких температур  
Академии наук УССР

Поступила в редакцию  
8.X.1980