

Z. Kleszczewski
Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej

PROCESY RELAKSACJI STRUKTURALNEJ I IZOMERYCZNEJ
W NIEKTÓRYCH CIECZACH ORGANICZNYCH

Streszczenie. Zmierzono prędkość propagacji i współczynnik pochłaniania fal ultra- i hiperdźwiękowych w niektórych cieczach organicznych. W oparciu o uzyskane wyniki przedyskutowano możliwe procesy relaksacyjne w badanych cieczach.

1. Wstęp

Propagacja fali akustycznej w ośrodku powoduje naruszenie stanu równowagi termodynamicznej tego ośrodka. Bardzo często czas przywracania pierwotnego stanu równowagi, charakteryzowany czasem relaksacji τ jest długi i nie nadąża za zmianami ciśnienia i temperatury, które są wywołane przejściem fali akustycznej. Będziemy mieli do czynienia z procesem zbliżania się do stanu równowagi. Ponieważ procesy przywracania równowagi są nieodwracalne, towarzyszy im wzrost entropii, a zatem dyssypacja energii. Tak więc procesy relaksacyjne powodują dodatkowe pochłanianie fali akustycznej.

Z rozważań teoretycznych, np. [1], wynika, że współczynnik pochłaniania fali akustycznej, przy założeniu istnienia tylko jednego procesu relaksacyjnego, dany jest wzorem

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2g v_0} \left(\frac{4}{3} \eta + \frac{\eta'_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \right), \quad (1)$$

gdzie

- ω - częstość fali akustycznej,
- v_0 - prędkość fali akustycznej dla bardzo małej częstości,
- g - gęstość ośrodka,
- η - współczynnik lepkości stycznej,
- η'_0 - statyczny współczynnik lepkości objętościowej.

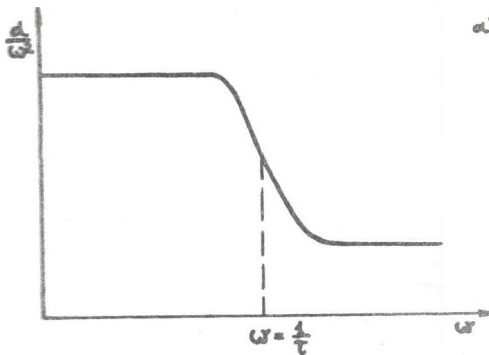
Wobec tego, dla $\omega\tau \ll 1$

$$\alpha = \frac{2}{2\nu_0^3} \left(\frac{4}{3} \nu + \nu'_0 \right), \quad (2)$$

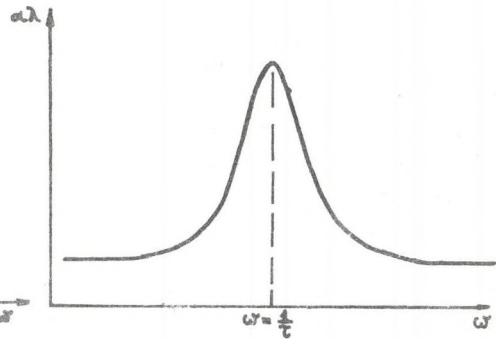
natomiast dla $\omega\tau \gg 1$

$$\alpha = \frac{2\omega^2}{3\nu_0^3}. \quad (3)$$

Warto też zwrócić uwagę, że współczynnik pochłaniania odniesiony do długości fali $\alpha\lambda$ osiąga maksimum dla $\omega\tau = 1$, co łatwo otrzymać ze wzoru (1). Analiza zależności $\alpha\lambda$ od częstotliwości jak się dalej okaże, jest bardzo pomocna przy rozważaniu procesów relaksacyjnych w cieczech. Na rys. 1 i 2 przedstawiono teoretyczny przebieg zależności $\frac{\alpha}{f^2}$ od ω i $\alpha\lambda$ od ω .



Rys. 1. Zależność $\frac{\alpha}{f^2}$ od f



Rys. 2. Zależność $\alpha\lambda$ od f

Jest zupełnie zrozumiałe, że przejście fali akustycznej może naruszać różne parametry charakteryzujące wewnętrzny stan cieczy, a zatem będziemy mieli do czynienia z różnymi procesami relaksacyjnymi. A więc może być np.: relaksacja termiczna, strukturalna, izomeryczna itd.

W niniejszym artykule będą rozpatrzone, na przykładzie kwasu octowego, mrówkowego i ich estrów oraz trójetyloaminy, niektóre problemy związane z procesami relaksacji strukturalnej i izomerycznej w cieczech.

Informację o procesach relaksacyjnych można uzyskać dokonując pomiaru prędkości propagacji i współczynnika pochłaniania fal akustycznych w szerokim przedziale częstotliwości.

Tabela I

Substancja	t, °C	n	ρ gcm ⁻³	$f \cdot 10^{-9}$ sek ⁻¹	V_{hiper} msek ⁻¹	V_{ultra} msek ⁻¹	$\rho' \cdot 10^3$ puaz	ρ'_0 puaz	$\tau \cdot 10^{10}$ sek	$\alpha \cdot 10^{-3}$ cm ⁻¹	$\frac{\alpha}{f^2} \cdot 10^{17}$ sek ² cm ⁻¹
Kwas octowy	24	1,3716	1,049	4,78	1209	1140	11	70	414	4,2	18
Kwas mrówkowy	24	1,3705	1,220	5,52	1384	1287	16	11	36,7	5,0	17
Octan metylu	22	1,3615	0,935	4,76	1214	1160	3,8	0,34	2,76	3,1	14
	41			4,47	1142	1093	3,1	0,29	2,64	2,9	18
Octan etalu	20	1,3725	0,835	4,80	1216	1176	4,5	0,36	4,0	2,6	11
	60			4,26	1081	1024	2,8	0,28	3,1	2,7	15
Mrówczan metylu	12	1,3441	0,975	4,80	1242	1200	3,6	0,21	2,1	2,6	11
	24			4,65	1203	1167	3,4	0,23	2,5	2,6	12
Mrówczan etylu	21	1,3590	0,919	4,80	1225	1162	4,5	0,29	2,24	3,9	17
Trójetyloamina	20	1,4020	0,728	4,70	1164	1140	3,7	0,3	6,4	2,3	11

n - współczynnik załamania światła; $f = \frac{\omega}{2\pi}$

V_{hiper} - prędkość fali hiperdźwiękowej;

V_{ultra} - prędkość fali ultradźwiękowej;

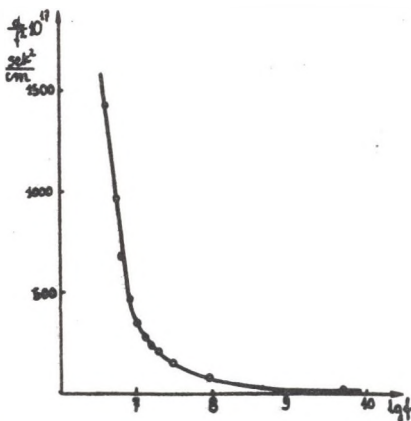
α - współczynnik pochłaniania w obszarze hiperdźwiękowym.

W obszarze ultradźwiękowym (1-30 MHz) dokonano pomiaru prędkości i współczynnika pochłaniania interferometrem ultradźwiękowym, a w obszarze hiperdźwiękowym - wykorzystując metodę rozpraszania Brillouina [2]. Wyniki tych pomiarów dla obszaru hiperdźwiękowego zebrane są w tabeli I.

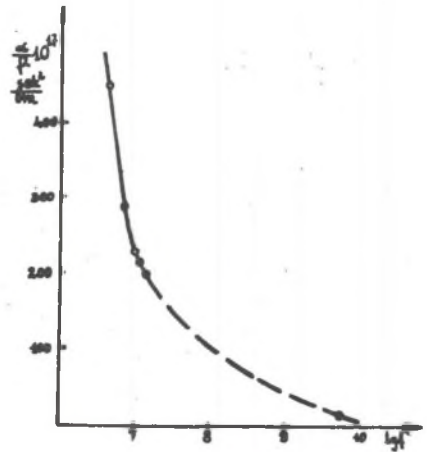
2. Relaksacja strukturalna

Przejęcie fali akustycznej przez ciecz powoduje zmiany we wzajemnym położeniu i orientacji molekuł, tj. zmiany struktury cieczy. Mogą tu występować takie procesy jak zmiana stopnia dysocjacji molekuł, zmiana koncentracji dziur, czy też zmiana typu sieci w quasykryształicznej strukturze cieczy.

Procesy relaksacji strukturalnej występują między innymi w kwasie mrówkowym i octowym.



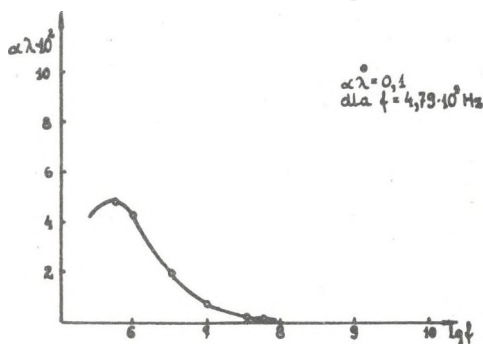
Rys. 3. Zależność $\frac{\alpha}{f^2}$ od $\lg f$ dla kwasu octowego
Dane eksperymentalne: ● - autor
○ - [3]



Rys. 4. Zależność $\frac{\alpha}{f^2}$ od $\lg f$ dla kwasu mrówkowego
Dane eksperymentalne: ● - autor,
○ - [4]

Rysunki 3 i 4 przedstawiają zależność $\frac{\alpha}{f^2}$ od $\lg f$ dla kwasu octowego i mrówkowego, a rys. 5 zależność $\alpha\lambda$ od $\lg f$ dla kwasu octowego. Wyrażenie $\alpha\lambda$ osiąga maksimum dla częstotliwości $0,5 \cdot 10^6$ Hz. Odpowiada to czasowi relaksacji $2 \cdot 10^{-6}$ sek. Z przeprowadzonych przez autora pomiarów współczynnika pochłaniania w obszarze hiperdźwiękowym wynika, że w obszarze tym również istotną rolę odgrywają procesy relaksacyjne. Wartość wyrażenia $\alpha\lambda$ w obszarze hiperdźwiękowym wynosi 0,10 dla kwasu octowego i 0,12 dla kwasu mrówkowego, co znacznie przewyższa wartości $\alpha\lambda$ w obszarze ul-

tradźwiękowym. Wzrost wielkości $\alpha\lambda$ świadczy o występowaniu w tym obszarze procesów relaksacyjnych, gdyż maksimum $\alpha\lambda$ jest osiągane dla częstotliwości $f = \frac{1}{2\pi\tau}$. Wyliczone z pomiarów hiperdźwiękowych czasy relaksacji są bardzo długie: 4,14 .



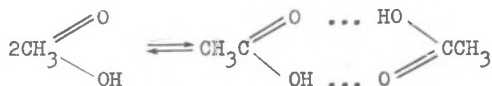
Rys. 5. Zależność $\alpha\lambda$ od $\lg f$ dla kwasu octowego

$\cdot 10^{-8}$ sek dla kwasu octowego i 3,6 . 10^{-9} s dla kwasu mrówkowego.

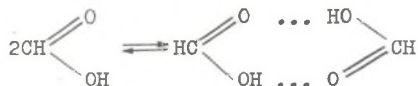
Jaki jest możliwy mechanizm procesów relaksacyjnych w tych cieczach. Jeśli chodzi o obszar ultradźwiękowy, to procesy relaksacyjne przypisuje się zwykle przemianom o charakterze strukturalnym. Otóż w kwasie octowym i mrówkowym mogą występować monomery i dimery. Fala akustyczna zakłóca równowagę między tymi dwiema formami. Nowy

stan równowagi jest osiągany z opóźnieniem, co powoduje absorpcję fali akustycznej.

Reakcja dimeryzacji ma postać



dla kwasu octowego oraz



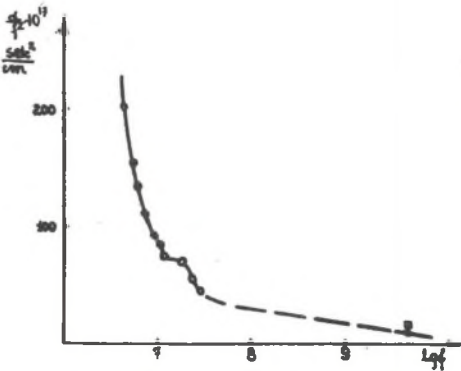
dla kwasu mrówkowego.

Dokładnie proces dimeryzacji w kwasie octowym badał Freedman [5]. Dla ciepła molowego tej reakcji otrzymał on wartość 6,2 kcal/mol, co dokładnie zgadza się z wartościami energii wiązań wodorowych. Może to być potwierdzeniem występowania takich właśnie procesów relaksacyjnych. Jeśli natomiast chodzi o drugi obszar relaksacyjny scharakteryzowany czasami 4,14 . 10^{-8} sek dla kwasu octowego i 3,67 . 10^{-9} sek dla kwasu mrówkowego, to jego występowanie można przypisać powstawaniu dimeru łańcuchowego z dimeru pierścieniowego. Możliwy jest też rozpad dimeru pierścieniowego na dwa monomery.

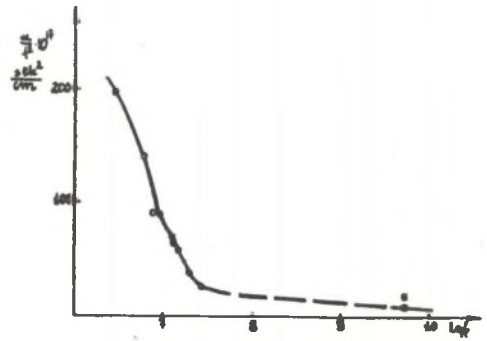
3. Relaksacja izomeryczna

Proces relaksacji izomerycznej jest możliwy w tych cieczach, których molekuly mogą znajdować się w dwóch stanach izomerycznych, które różnią się energią. Ogólną przesłanką świadcząca o tym, że w cieczy może występować relaksacja izomeryczna jest długi czas relaksacji, tzn., że procesy relaksacyjne odgrywają istotną rolę już przy bardzo niskich częstotliwościach.

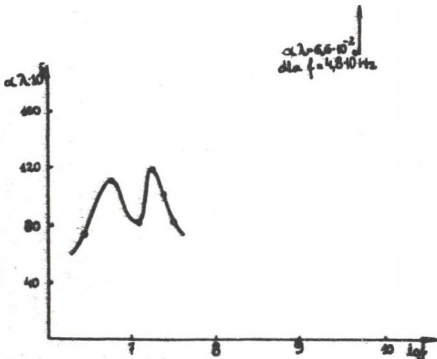
Przykładami cieczy w których występuje relaksacja izomeryczna są estry kwasów węglowodorkowych. Spośród nich przebadano: octan metalu, octan etylu oraz mrówczan metylu i mrówczan etylu oraz trójetyloaminę.



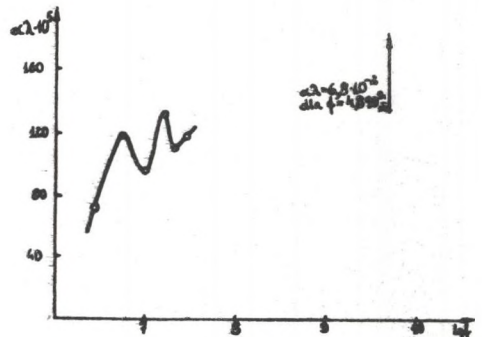
Rys. 6. Zależność $\frac{\alpha^2}{f^2}$ od $lg f$ dla octanu metylu
Dane eksperymentalne: ●, ■ - autor, ○ - [3]



Rys. 7. Zależność $\frac{\alpha^2}{f^2}$ od $lg f$ dla octanu etylu
Dane eksperymentalne: ●, ■ - autor, ○ - [3]

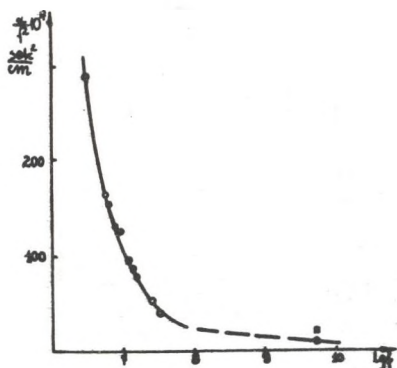


Rys. 8. Zależność $\alpha \tau$ od $lg f$ dla octanu metylu



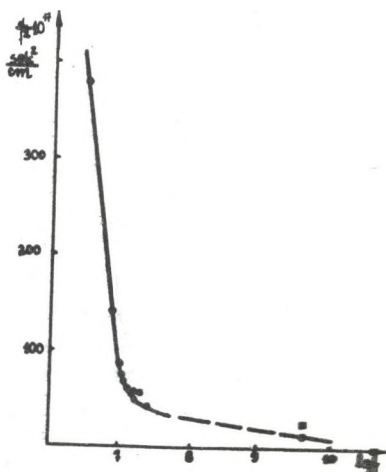
Rys. 9. Zależność $\alpha \tau$ od $lg f$ dla octanu etylu

Na rys. 6 i 7 przedstawiono zależność $\frac{\alpha}{f^2}$ od $\lg f$ dla octanu metylu i octanu etylu. Przebieg tych krzywych wskazuje na występowanie przy częstotliwościach rzędu 10^6 Hz procesów relaksacyjnych. Widać to wyraźnie na rys. 8 i 9, gdzie przedstawiona jest zależność $\alpha\lambda$ od $\lg f$. Dla octanu metylu wyrażenie $\alpha\lambda$ osiąga maksimum dla częstotliwości około 5 MHz. Wg Nozdriewa [3] występuje również drugi obszar relaksacyjny dla częstotliwości około 20 MHz. W octanie metylu częstotliwości relaksacyjne są też



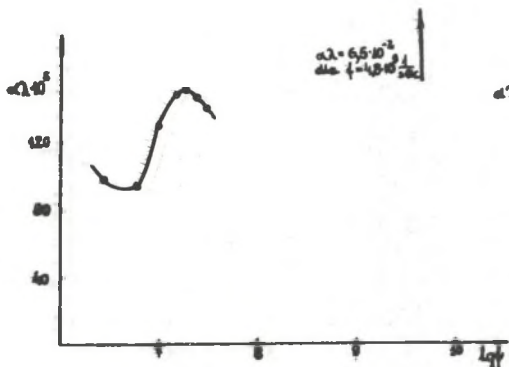
Rys. 10. Zależność $\frac{\alpha}{f^2}$ od $\lg f$ dla mrówczanu metylu

Dane eksperymentalne: ●, ■ - autor, ○ - [3]

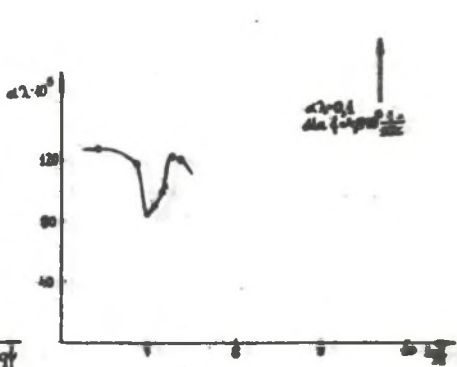


Rys. 11. Zależność $\frac{\alpha}{f^2}$ od $\lg f$ dla mrówczanu etylu

Dane eksperymentalne: ●, ■ - autor, ○ - [3]



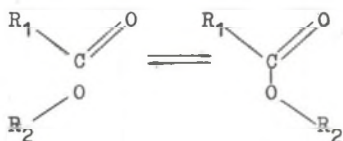
Rys. 12. Zależność $\alpha\lambda$ od $\lg f$ dla mrówczanu metylu



Rys. 13. Zależność $\alpha\lambda$ od $\lg f$ dla mrówczanu etylu

bardzo niskie. Podobna sytuacja jest dla mrówczanu metylu i mrówczanu etylu. Rysunki 10 i 11 przedstawiają $\frac{\alpha}{f^2}$ od lgf, a rys. 12 i 13 zależność $\alpha\lambda$ od lgf dla tych substancji. I w tym przypadku procesy relaksacyjne występują przy bardzo niskich częstotliwościach, niższych niż dla octanów. I tak np. dla mrówczanu metylu $\alpha\lambda$ osiąga maksimum dla $f = 0,14$ MHz, przy czym maksimum to przesunęło się w stronę wyższych częstotliwości ze wzrostem masy atomowej mrówczanu.

Jak już uprzednio wspomniano, w tych właśnie cieczach absorpcję przypisuje się relaksacji izomerycznej. Wiadomo, że molekuły tych cieczy mogą występować w dwóch konfiguracjach izomerycznych.

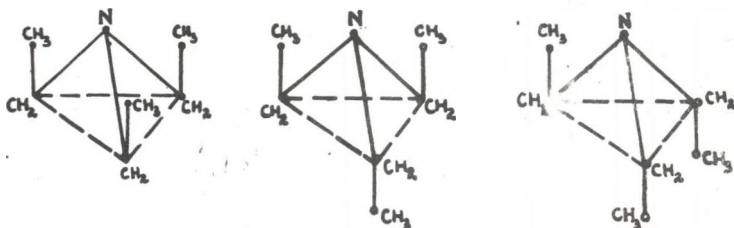


gdzie

R_1 - grupa CH_3 w octanach; atom H w mrówczanach,

R_2 - rodnik CH_3 dla octanu metylu i mrówczanu metylu;
rodnik C_2H_5 dla octanu etylu i mrówczanu etylu.

W danych warunkach termodynamicznych występuje ściśle określona koncentracja każdego z izomerów.



Rys. 14. Trzy możliwe konfiguracje molekuly trójetyloaminy

Przejście fali akustycznej powoduje naruszenie tej równowagi. Powrót do pierwotnego stanu wymaga pewnego czasu. Gdy czas relaksacji jest zbliżony do okresu fali ultradźwiękowej, występuje maksimum absorpcji.

Ważnym potwierdzeniem takiego mechanizmu relaksacji jest badanie rozтворów tych cieczy. Otóż okazuje się, że czas relaksacji nieznacznie tylko zależy od stężenia. Tak słaba zależność wskazuje na to, że na relaksację nie ma istotnego wpływu charakter międzycząsteczkowego oddziaływania. Reakcje, które zachodzą, mają charakter monocząsteczkowy.

Innym przykładem cieczy, w której występuje absorpcja spowodowana naruszeniem równowagi między izomerami jest trójetyloamina. Badanie modelu

cząsteczkowego trójetyloaminy wykazało istnienie w tym przypadku trzech konfiguracji (rys. 14). Przeprowadzone pomiary [6] w obszarze ultradźwiękowym wskazują na istnienie przy częstotliwości około 90 MHz procesu relaksacyjnego. Uzyskane przez autora wyniki dla obszaru hiperdźwiękowego pozwalają stwierdzić, że dla częstotliwości $10^9 - 10^{10}$ Hz występują również procesy relaksacyjne. Wyliczony czas relaksacji wynosi $6,4 \cdot 10^{-10}$ sek

Heasell i Lamb [7] wiążą proces relaksacji w obszarze ultradźwiękowym naruszeniem równowagi między różnymi konfiguracjami molekuly trójetylaminy. Potwierdzeniem tego mogą być pomiary absorpcji przy wysokich ciśnieniach. Otóż okazuje się, że w przypadku trójetyloaminy (również i w przypadku kwasu octowego) częstotliwość przy której występuje maksimum $\alpha\lambda$, jest niezależna od ciśnienia zewnętrznego, a więc relaksacja na pewno nie ma charakteru termicznego.

LITERATURA

1. I.G. Michajłow, *Osnowy molekularnoj akustiki*, Izd. Nauka, Moskwa 1964.
2. I.L. Fabeliński, *Molekularnoje rassiejanie swieta*, Izd. Nauka, Moskwa 1966.
3. W.F. Nozdriew, *Primienienije ultraakustiki w molekularnoj fizike*, Moskwa 1958.
4. P. Bažulin, *ZETF*, **8**, 457, 1938.
5. E. Freedman, *J. Chem. Phys.* **21**, 1784, 1953.
6. K.M. Burunbukow, W.F. Jakowlew, *Ak. Żurnał* **15**, 2, 295, 1970.
7. E.L. Heasell, J. Lamb, *Proc. Roy. Soc.*, **A237**, 233, 1956.

ИЗОМЕРНАЯ И СТРУКТУРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НЕКОТОРЫХ ОГРАНИЧЕННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Р е з ю м е

Измерены скорости и коэффициент поглощения ультра- и сверхзвуковых волн в некоторых органических жидкостях. Опираясь на полученные результаты про- дискутированы возможные релаксационные процессы в исследуемых жидкостях.

ISOMERIC AND STRUCTURAL RELAXATION
IN SOME ORGANIC LIQUIDS

S u m m a r y

The velocity and absorption coefficients of ultra and hipersonic waves in some organic liquids were measured. On the basis of the results of measurement the possible relaxation process in the liquids has been discussed.