

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГИПЕРЗВУКА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 4-МЕТИЛПИРИДИНА

Ф.Р. Исмаилов, Л.М. Сабилов, Д.И. Семенов\*, Т.М. Утарова, Х.С. Хайдаров

Самаркандский государственный университет, Университетский бульвар, 15  
140104 Самарканд, Узбекистан, \*denis.samarkand@gmail.com  
(Получена 07.04.2011)

Мақолада 4-метилпиридиннинг сувдаги эритмасида гипертоник тарқалиш тезлигини эритма температураси ва неэлектролитларнинг концентрациясига боғлиқлиги натижалари қараб чиқилди. Олинган натижалар эритма идеал бўлмайдиган балки четлиниши мавжудлиги нуқтаи назардан муҳокама қилинди, чунки 4-метилпиридиннинг сувдаги эритмаларида микрокатламлашишнинг юқори ва пастки етиб бўлмас нуқталари мавжуддир.

В работе приведены результаты измерения скорости распространения гиперзвука в водных растворах 4-метилпиридина в зависимости от температуры раствора и концентрации неэлектролита. Полученные результаты обсуждаются с точки зрения отклонения раствора от идеальности, обусловленного существованием в водных растворах 4-метилпиридина недостижимых верхней и нижней точек микроассоциативания.

In the paper we present results of measurements of hypersonic velocity in aqueous solution of 4-methylpyridine depending on the solution temperature and nonelectrolyte concentration. The obtained results are discussed in terms of non-ideality of solutions, which is due to existence of unattainable upper and lower points of stratification in aqueous solutions of 4-methylpyridine.

### I. ВВЕДЕНИЕ

Разбавленные водные растворы неэлектролитов интенсивно исследуются разными методами из-за специфических физико-химических характеристик этих растворов. Однако единого взгляда на природу наблюдаемых в них явлений до сих пор нет. Ценную информацию о структуре водных растворов и особенностях межмолекулярных взаимодействий можно получить из спектров рассеянного света.

Наиболее изученными в настоящее время являются разбавленные водные растворы спиртов и метилпиридинов [1-4]. Концентрационная зависимость интегральной интенсивности молекулярного рассеяния света (МРС) спиртоводных растворов содержит два максимума, один из которых всегда располагается в интервале концентраций  $x < 0.1$  мольной доли (м.д.) неэлектролита. Концентрация второго максимума очень часто в три раза превышает концентрацию первого [5].

Природа первого максимума интегральной интенсивности МРС связывается чаще всего с рассеянием на клатратоподобных структурах, а второго – с рассеянием на флуктуациях концентраций. В водных растворах метилпиридинов, в отличие от спиртоводных, на концентрационной зависимости интегральной интенсивности МРС наблюдается всего лишь один максимум при концентрации  $x = 0.06 - 0.08$  м.д. метилпиридина. Природа этого максимума связывается с существованием в растворе особой точки с температурой  $t_0 = 70 - 80^\circ\text{C}$ .

Как это и следует из природы особой точки, при добавлении соли в водный раствор метилпиридина [4] особая точка трансформируется в двойную критическую точку, а дальнейшее повышение концентрации соли приводит к появлению в растворе замкнутой области расслаивания.

Авторами [6] при исследовании скорости и затухания гиперзвука вблизи замкнутых областей расслаивания раствора гваякол-глицерин было показано, что в растворе с особой точкой температурный коэффициент скорости гиперзвука остается постоянным по обе стороны от температуры особой точки. В то же время наши исследования скорости распространения гиперзвука в широком частотном и температурном интервале [7] показали, что изменение температурного коэффициента скорости в водном растворе 3-метилпиридина происходит вдали от температуры особой точки раствора в стороне более низких температур. Такая же картина наблюдалась в водном растворе третичного бутилового спирта [8].

Таким образом, из наших исследований можно сделать вывод, что структурный фазовый переход наблюдается в водных растворах неэлектролитов независимо от количества наблюдаемых максимумов на концентрационной кривой интегральной интенсивности МРС, а также от наличия (или отсутствия) особой точки в растворе.

Наиболее интересными для изучения являются водные растворы пиридина и его метилпроизводных (пиколинов). Они не расслаиваются при изменении концентрации и температуры (при нормальном давлении) и удобны для исследования. В наших прежних работах [9-12] были экспериментально изучены концентрационные и температурные зависимости частотного смещения компонентов Мандельштама-Бриллюэна (КМБ)  $\Delta\nu$  в тонкой структуре линии Рэлея молекулярного рассеяния света в водных растворах 4-метилпиридина (4МП). Был обнаружен структурный фазовый переход в водном растворе при низкой концентрации 4МП, а также измерена зависимость температурного коэффициента смещения  $d(\Delta\nu)/dT$  от концентрации  $x$  4МП в растворе. Изучение изотерм зависимости  $\Delta\nu$  от  $x$  показало их пересечение при  $x \approx 0.024$  м.д. 4МП, указывающее на то, что при этой концентрации 4МП в растворе смещение КМБ от температуры не зависит.

В [10] по экспериментальным данным о смещении КМБ рассчитана адиабатическая сжимаемость  $\beta_S$  растворов разных концентраций 4МП при температуре 20°C. При этом были обнаружены особенности концентрационного изменения  $\beta_S$ .

В [11] исследована адиабатическая сжимаемость в водных растворах 4МП как функция температуры, концентрации и частоты звука. Была получена диаграмма состояния водных растворов 4МП, описывающая концентрационно-температурную границу разрушения непрерывной сетки водородных связей в растворе.

Как известно [13], величина смещения КМБ  $\Delta\nu$  пропорциональна углу рассеяния света  $\theta$ :

$$\Delta\nu/\nu_0 = (2nV/c)\sin(\theta/2). \quad (1)$$

Здесь  $c$  – скорость света в вакууме,  $\nu_0$  – частота возбуждающего света,  $V$  – скорость гиперзвука,  $n$  – показатель преломления.

В [10] предложен путь, по которому, не вычисляя величины скоростей гиперзвука  $V$ , можно определить наличие дисперсии скорости высокочастотного звука по относительному изменению смещения КМБ при изменении углов

рассеяния света. Получено отношение смещений КМБ при фиксированных углах рассеяния  $\theta_1$  и  $\theta_2$ :

$$\Delta v_{\theta_1}/\Delta v_{\theta_2} = C(V_{\theta_1}/V_{\theta_2}).$$

Из этого соотношения видно, что в отсутствие дисперсии (т.е. при  $V_{\theta_1}=V_{\theta_2}$ ) отношение  $\Delta v_{\theta_1}/\Delta v_{\theta_2}$  будет равно  $C$  (для данных углов рассеяния). Дисперсия любого знака, как положительная, так и отрицательная, приведет к нарушению этого равенства. Такое нарушение равенства было обнаружено нами в [12] в водном растворе с концентрацией 0.06 м.д. 4МП. Измерение коэффициентов преломления в широком интервале температур и концентраций в водных растворах 4МП позволило определить скорости распространения гиперзвука по ранее полученным из спектров тонкой структуры линии Рэля значениям смещения КМБ.

В настоящей работе мы приводим результаты измерения скорости гиперзвука при изменении температуры и концентрации 4МП в водном растворе и обсуждаем полученные результаты с точки зрения отклонения раствора от идеальности.

## II. ЭКСПЕРИМЕНТ

Экспериментальная установка и ее характеристики описаны в [14]. Спектры поляризованного рассеяния света изучались с помощью двухпроходного интерферометра Фабри-Перо. Угол рассеяния света составлял  $90^\circ$ . Ошибка в установке угла рассеяния не превышала  $0.2^\circ$ . Область дисперсии интерферометра была  $0.625 \text{ см}^{-1}$ . Контраст интерференционной картины достигал  $4 \times 10^5$ , а острота была равна 35. Источником света служил He-Ne лазер с длиной волны 632.8 нм и мощностью 15 мВт. Смещение компонентов Манделъштама-Бриллюэна  $\Delta V$  измеряли с ошибкой, не превышающей 0.5%. Величину скорости  $V$  вычисляли по формуле (1).

Для оценки степени отклонения водных растворов 4МП от идеальности были рассчитаны значения скорости гиперзвука, соответствующие аддитивному сложению по следующей схеме:

$$V_{add} = x \times V_1 + (1-x) \times V_0, \quad (2)$$

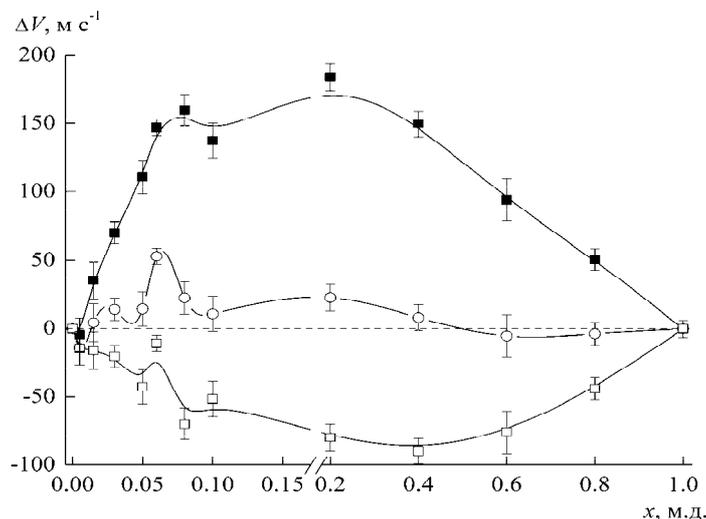
где  $V_1$  и  $V_0$  – скорости гиперзвука соответственно в 4МП и воде,  $x$  – концентрация (м.д.) 4МП в растворе,  $V_{add}$  – скорость гиперзвука в растворе с заданной концентрацией в случае идеального раствора.

## III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены значения  $\Delta V = V_{exp} - V_{add}$  в зависимости от концентрации 4-метилпиридина для температур 10, 45 и  $80^\circ\text{C}$ . Как видно из рисунка, для температуры  $10^\circ\text{C}$   $\Delta V$  является положительной величиной. Для температуры  $45^\circ\text{C}$  значения  $\Delta V$  при концентрациях от 1 до 0.5 м.д. 4МП располагаются ниже линии  $\Delta V = 0$ , а в интервале концентраций от 0.5 до 0 м.д. – выше линии  $\Delta V = 0$ . Для температуры  $80^\circ\text{C}$  все значения  $\Delta V$  располагаются ниже линии  $\Delta V = 0$ . Все три кривые проявляют особенность в области концентрации 0.06 м.д. 4МП.

Таким образом, оценка величины  $\Delta V$  показала, что водные растворы 4-метилпиридина проявляют как положительное, так и отрицательное отклонение от идеальности в разных температурных интервалах. А именно, при относительно низких температурах отклонение от идеальности положительное, а при

относительно высоких температурах отклонение от идеальности отрицательное. В области средних температур, как это будет показано ниже, кривые зависимости  $\Delta V$  от  $x$  пересекают линию  $\Delta V = 0$  в определенной точке (температуре).



**Рис. 1.** Значения  $\Delta V = V_{exp} - V_{add}$  в зависимости от концентрации 4МП в растворе для температур 10 (■), 45 (○) и 80 (□) °C.

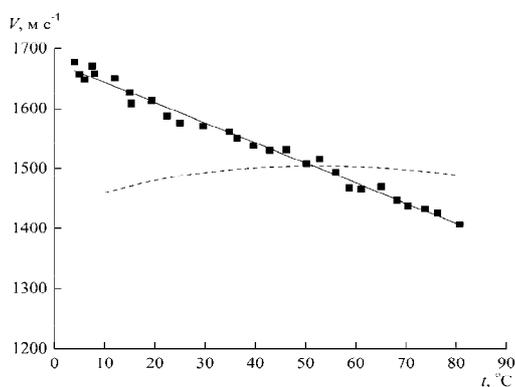
Отклонение реального раствора от идеального связано, в основном, с природой и величиной сил взаимодействия между молекулами раствора. Положительные отклонения от идеальности характерны для смесей, где избыточная энтропия мала, а энергетические параметры смешанного взаимодействия подчиняются правилу среднего геометрического.

Для интерпретации результатов нашего исследования важно то, что положительное отклонение от идеальности указывает на факт более сильного взаимодействия между одинаковыми молекулами. Отрицательное отклонение от идеальности указывает на факт более сильного взаимодействия между разнородными молекулами.

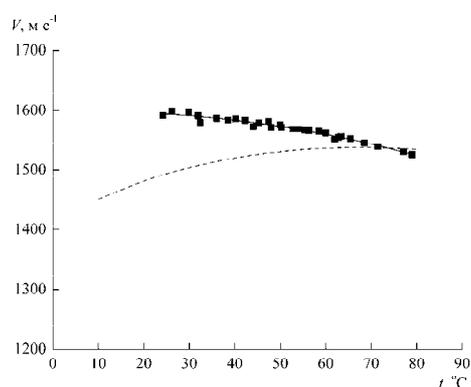
На рис. 2 и 3 приведены температурные зависимости скорости гиперзвука для растворов с концентрациями 0.2 и 0.06 м.д. 4МП. Пунктирной линией на этих рисунках показана скорость гиперзвука, рассчитанная по формуле (2), т.е. скорость гиперзвука в идеальном растворе.

При детальном рассмотрении рис. 2 можно видеть следующее. Скорость гиперзвука  $V_{exp}$  в реальном растворе линейно зависит от температуры. Такой вид зависимости  $V_{exp}(t)$  типичен для обычных жидкостей. Однако кривая температурной зависимости скорости для идеального раствора  $V_{add}(t)$  пересекает  $V_{exp}(t)$  при температуре  $\sim 50^\circ\text{C}$ . Из рис. 2 видно, что вплоть до  $50^\circ\text{C}$  отклонение от идеальности положительное. При  $10^\circ\text{C}$  отклонение от идеальности  $\Delta V \approx 180$  м/с. В точке  $t \approx 50^\circ\text{C}$   $\Delta V = 0$ , и при  $t > 50^\circ\text{C}$  положительное отклонение от идеальности изменяется на отрицательное. При  $t = 80^\circ\text{C}$  отклонение  $\Delta V \approx -75$  м/с.

Из рис. 3 видно, что положительное отклонение от идеальности в растворе с концентрацией 0.06 м.д. 4МП сохраняется вплоть до  $80^\circ\text{C}$ , где кривые  $V_{add}(t)$  и



**Рис. 2.** Температурная зависимость скорости гиперзвука в растворе с концентрацией 0.2 м.д. 4МП. Сплошная линия – сглаживание экспериментальных данных. Пунктирная линия – расчет по аддитивной схеме.



**Рис. 3.** Температурная зависимость скорости гиперзвука в растворе с концентрацией 0.06 м.д. 4МП. Сплошная линия – сглаживание экспериментальных данных. Пунктирная линия – расчет по аддитивной схеме.

$V_{exp}(t)$  пересекаются. Пересечение температурной зависимости скорости гиперзвука реального раствора с соответствующей зависимостью идеального происходит для всех растворов исследованных концентраций. Исключение составляет только раствор с концентрацией 0.005 м.д. 4МП.

Из рассмотренных выше результатов следует, что температура смены знака отклонения от идеальности указывает на температуру смены приоритета типа межмолекулярного взаимодействия. При положительных значениях  $\Delta V$  взаимодействие между однородными молекулами сильнее, чем между разнородными, а при отрицательных значениях  $\Delta V$ , наоборот, разнородные молекулы взаимодействуют сильнее.

Чтобы определить, имеется ли какая-либо связь между температурой структурного фазового перехода в водных растворах неэлектролитов и температурой смены приоритета типа межмолекулярного взаимодействия, обратимся к водным растворам третичного бутилового спирта (ТБС). Как было показано авторами [15] в водных растворах ТБС в концентрационном интервале 0.07–0.26 м.д. ТБС в каждом из изученных растворов обнаружен рост длины корреляции флуктуаций концентрации как при повышении, так и при понижении температуры. В наших исследованиях [14] для концентрации 0.19 м.д. ТБС, а также для 0.04 м.д. ТБС температурная область минимума длины корреляции совпала с соответствующей областью изменения температурного коэффициента скорости гиперзвука  $dV/dt$ . Это позволило нам говорить о структурном фазовом переходе. Построение зависимости скорости  $V_{add}$  для растворов с указанными выше концентрациями ТБС показало следующее.

Кривая скорости  $V_{add}$  пересекает температурную зависимость скорости гиперзвука  $V_{exp}$  для  $x = 0.19$  м.д. ТБС при температуре  $\sim 30^\circ\text{C}$ , а для  $x = 0.04$  м.д. ТБС при температуре  $\sim 70^\circ\text{C}$ . Для  $x = 0.19$  м.д. ТБС структурный фазовый переход в растворе происходит при  $t \approx 10^\circ$ , а для  $x = 0.04$  м.д. ТБС при  $t = 43\text{--}44^\circ\text{C}$ . Таким образом,

можно видеть, что структурные фазовые переходы происходят в области температур, где отклонение от идеальности положительное. Температура смены знака отклонения от идеальности реального раствора находится достаточно далеко от температуры структурного фазового перехода в области более высоких температур. В водных растворах 4-метилпиридина температурный интервал между структурным фазовым переходом и сменой знака отклонения раствора от идеальности может также оказаться достаточно большим.

Следует обратить внимание еще на один факт. При больших концентрациях 4МП в растворе угол между касательными, проведенными к кривым  $V_{add}(t)$  и  $V_{exp}(t)$  в точке их пересечения, достаточно мал. При уменьшении концентрации 4МП в растворе этот угол увеличивается. Это, по-видимому, свидетельствует об увеличении уровня межмолекулярного взаимодействия с уменьшением концентрации 4МП.

Поскольку межмолекулярные взаимодействия в водных растворах неэлектролитов связаны с формированием молекулярных клатратов, ассоциатов и агрегатов [8], то следует ожидать увеличения интегральной интенсивности центральной компоненты рэлеевской линии молекулярного рассеяния света. В связи с этим мы измерили величину соотношения Ландау-Плачека [13] в водных растворах 4МП для различных температур и концентраций.

Соотношение Ландау-Плачека  $R_{LP}$  является важной характеристикой МРС. Оно задается выражением [13]

$$R_{LP} = I_C / 2I_{MB},$$

где  $I_C$  – интегральная интенсивность центрального компонента МРС,  $I_{MB}$  – интегральная интенсивность компонента Мандельштама-Бриллюэна.

В обычной жидкости  $I_C$  – результат рассеяния света на изобарических флуктуациях энтропии,  $I_{MB}$  – результат рассеяния света на адиабатических флуктуациях давления. В растворах величина  $I_C$  является суммой вкладов от температурных флуктуаций энтропии  $I_S$  и флуктуации концентрации, которые в водных растворах связаны с формированием кластеров,  $I_{cl}$ . Таким образом,

$$I_C = I_S + I_{cl}$$

Поэтому для растворов

$$R_{LP} = R_{LP}^0 + \frac{I_{cl}}{2I_{MB}},$$

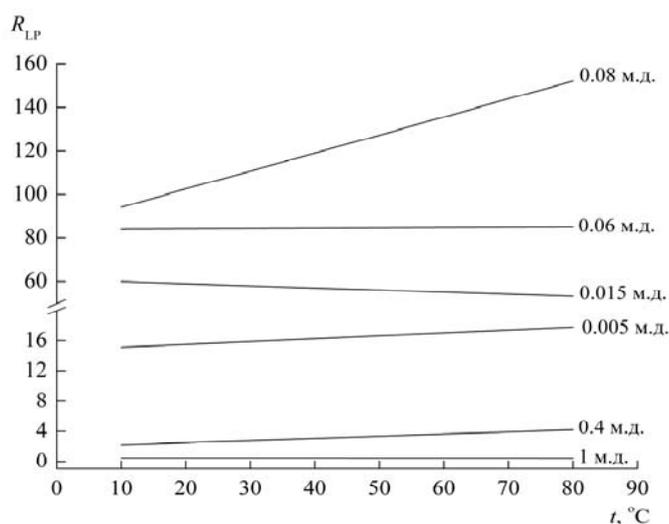
где  $R_{LP}^0 = (C_p / C_V) - 1$ ,  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении,  $C_V$  – теплоемкость при постоянном объеме.

Измерение соотношения  $R_{LP}$  проводилось нами одновременно с исследованием смещения компонентов Мандельштам-Бриллюэна. При измерениях  $R_{LP}$  мы не преследовали цель сделать какие-либо количественные оценки. Увеличение  $R_{LP}$  в растворе мы соотносили с ростом флуктуации концентрации при формировании кластеров. Очевидно, что это может дать возможность лишь проследить за динамикой флуктуаций концентрации, оставляя вопрос о количественных соотношениях открытым.

На рис. 4 приведены значения  $R_{LP}$  в зависимости от температуры для растворов разных концентраций. Из рисунка видно, что при больших концентрациях 4МП в растворе (0.8, 0.6 и 0.4 м.д.) величина  $R_{LP}$  хотя и существенно отличается от  $R_{LP}$  в чистом 4МП, но уровень флуктуации концентрации кластеров относительно

невелик. Это качественно согласуется с тем фактом, что и отклонение от идеальности в этих растворах также невелико.

Температурное поведение соотношения Ландау-Плачека при изменении концентрации 4МП в растворе можно объяснить, если сделать предположение о том, что, как и в водных растворах ТБС, в водных растворах 4МП существуют недостижимые верхние и нижние температуры расслаивания. Как видно из рисунков 1-3, положительное отклонение от идеальности происходит при понижении, а отрицательное – при повышении температуры. Другими словами, в области низких температур тип молекулярного взаимодействия приводит к образованию клатратов и ассоциатов, т.е. к образованию областей, обогащенных водой, с одной стороны, и обогащенных молекулами 4МП, с другой. Это и является фактически микрорасслаиванием. В области высоких температур тип молекулярного взаимодействия приводит к образованию надмолекулярных структур или агрегатов. При повышении температуры агрегаты дробятся на более мелкие образования, и при этом высвобождается часть молекул воды. Это опять можно трактовать как микрорасслаивание.



**Рис. 4.** Температурная зависимость соотношения Ландау-Плачека  $R_{LP}$  в растворах с различной концентрацией 4МП.

Величина  $R_{LP}$  на два порядка увеличивается при переходе к растворам с малыми концентрациями 4МП. Так, например, при  $x = 0.015$  м.д. 4МП величина  $R_{LP}$  при  $80^\circ\text{C}$  равна примерно 50, а при  $10^\circ\text{C}$  возрастает до 60. Пересечение зависимостей  $V_{add}(t)$  и  $V_{exp}(t)$  в этом случае происходит при  $t = 50^\circ\text{C}$ . Если здесь, как и в водных растворах ТБС, температура структурного перехода расположена ниже, т.е. при  $t < 50^\circ\text{C}$ , то повышение уровня флуктуаций концентрации при понижении температуры говорит о том, что верхняя недостижимая критическая точка расслаивания расположена не слишком далеко от  $t = 50^\circ\text{C}$ .

При  $x = 0.06$  м.д. 4МП величина  $R_{LP}$  равна приблизительно 84 и во всем интервале температур остается постоянной. Точка пересечения зависимостей  $V_{add}(t)$  и  $V_{exp}(t)$  соответствует температуре  $t = 80^\circ\text{C}$ , т.е. во всем температурном интервале

исследований отклонение от идеальности положительно. Постоянство  $R_{LP}$  можно объяснить, предположив, что температура структурного фазового перехода удалена от недостижимых верхней и нижней точек расслаивания почти на одинаковое расстояние. В этом случае одна динамика флуктуаций концентраций компенсируется другой динамикой.

В случае  $x = 0.08$  м.д. 4МП значение  $R_{LP}$  увеличивается более чем в полтора раза при изменении температуры от 10 до 80°C. Точка пересечения зависимостей  $V_{add}(t)$  и  $V_{exp}(t)$  расположена при  $t = 56^\circ\text{C}$ . Такое увеличение уровня флуктуаций концентрации, начиная с 10°C, может свидетельствовать о том, что нижняя недостижимая точка расслаивания уже при 10°C оказывает существенное влияние на рост флуктуации концентраций при увеличении температуры раствора. В этом случае, по-видимому, температура структурного фазового перехода лежит гораздо ниже 10°C, т.е. за пределами нашего температурного интервала исследования.

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование скорости распространения гиперзвука в водных растворах метилпиридинов и третичного бутилового спирта, предпринятое нами в [7-8], а также в настоящей работе, позволяют сделать следующее предположение.

Структурный фазовый переход в водных растворах неэлектролитов происходит в области положительного отклонения раствора от идеальности и не связан с наличием или отсутствием в растворе особой точки. Температура перехода с увеличением концентрации неэлектролита смещается в сторону низких температур. Температурное положение недостижимых верхней и нижней точек микрораслаивания зависит от концентрации раствора и от соотношения между энергией межмолекулярной связи и величиной  $kT$  ( $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура).

Микрораслаивание отличается от полного расслаивания тем, что в результате приоритетного при определенной температуре типа межмолекулярного взаимодействия в растворе появляются области, обогащенные одним из компонентов раствора. В случае разбавленного водного раствора речь идет об областях, обогащенных молекулами воды. Температурную дистанцию между процессами микрораслаивания, а именно, между недостижимыми верхней и нижней точками расслаивания, можно считать областью смешиваемости раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М.Ф. Вукс. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах (Ленинград, Изд-во Ленингр. ун-та, 1977).
2. М.Н. Родникова, Л.В. Ланшина, в Сб.: Молекулярная физика и биофизика водных систем **8**, 42 (1991) (Изд-во Ленингр. ун-та).
3. N.P. Malomuzh, K.N. Pankratov, E.L. Slinchak, Ukr. J. Phys. **53**(11), 1080 (2008).
4. A.F. Kostko, M.A. Anisimov, J.V. Sengers, Phys. Rev. E **70**, 026118 (2004).
5. И.А. Чабан, М.Н. Родникова, В.В. Жакова, Биофизика **41**(2), 293 (1996).
6. К.В. Коваленко С.В. Кривохижа, И.А. Чабан, Л.Л. Чайков, ЖЭТФ **133**(2), 330 (2008).
7. Л.М. Кашаева, Л.М. Сабилов, Ш. Сидиков, Т.М. Утарова, Я.Т. Туракулов, Акустический журнал **44**(3), 369 (1998).
8. Л.М. Кашаева, Н.Ш. Омонова, Л.М. Сабилов, Р.Л. Сабилов, Я.Т. Туракулов, Т.М. Утарова, Акустический журнал **42**(5), 639 (1996).

9. L.M. Sabirov, D.I. Semenov, Kh.S. Khaidarov, *Optics and Spectroscopy* **103**(3), 490 (2007).
10. L.M. Sabirov, D.I. Semenov, Kh.S. Khaidarov, *Optics and Spectroscopy* **105**(3), 369 (2008).
11. D.I. Semenov, *Physics of Wave Phenomena* **18**(3), 155 (2010).
12. L.M. Sabirov, D.I. Semenov, Kh.S. Khaidarov, *Physics of Wave Phenomena* **18**(3), 159 (2010).
13. И.Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяния света (Москва, Наука, 1965).
14. Л.М. Сабиров, Я.Т. Туракулов, Т.М. Утарова, *ЖЭТФ* **79**(6), 2263 (1980).
15. Q.W. Euliss, C.M. Sorensen, *J. Chem. Phys.* **80**(10), 4767 (1984).