

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису  
УДК 534.286-3.534.8

РУДЕНКО  
Олександр Пантелеймонович

МОЛЕКУЛЯРНІ МЕХАНІЗМИ  
НЕРІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ  
У РЯДІ ГОМОГЕННИХ  
І ГЕТЕРОГЕННИХ РІДКИХ СИСТЕМ

Спеціальність 01.04.14  
Теплофізика і молекулярна фізика

АВТОРЕФЕРАТ  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
доктора фізико-математичних наук

КИЇВ — 1993

70 27.240

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00814709 (Т)

Робота виконана в Київському університеті ім. Тараса Шевченка та в Полтавському педагогічному інституті ім. В. Г. Короленка.

Науковий консультант — доктор фізико-математичних наук Сперкач В. С.

Офіційні опоненти — доктор фізико-математичних наук, професор **Харьков Е. И.**; доктор фізико-математичних наук, професор **Маломуж М. П.**; доктор хімічних наук, професор **Третиник В. Ю.**

Провідна організація — ФТІНТ, м. Харків.

Захист відбудеться « 18 » травня 1993 р. о 14<sup>30</sup> год. на засіданні спеціалізованої ради Д 068.1822 по захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук при Київському університеті ім. Тараса Шевченка за адресою: 252022, Київ-22, МСП, проспект Глушкова, 6, фізичний факультет Київського університету ім. Тараса Шевченка, ауд. 500.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського університету ім. Тараса Шевченка.

Автореферат розісланий « 15 » квітня 1993 р.

Учений секретар спеціалізованої ради

кандидат фізико-математичних наук *Верлан* **ВЕРЛАН Е. М.**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Основна проблема молекулярної теорії рідини - встановлення зв'язку між властивостями рідких систем та їх будовою, виявлення молекулярних механізмів, нерівноважних процесів, що протікають у результаті теплового руху.

Питання про характер теплового руху молекул у конденсованому середовищі становить собою важливу, до цього часу не розв'язану проблему. Не дивлячись на відомі успіхи, досягнуті в розвитку строгих і в удосконаленні модельних теорій рідини, на сьогодні не завжди можливо теоретичним шляхом виконати численні розрахунки значень рівноважних і особливо нерівноважних властивостей таких складних систем, як рідини, які складаються з багатомольних молекул, а тим більше, гетерогенних систем. Труднощі, з якими зіткнулась молекулярна теорія при розв'язанні цієї проблеми, пов'язані з такими особливостями рідких систем, як багаточастинна неперна взаємодія, неадитивність молекулярної взаємодії, винятково велика складність урахування кореляції як взаємного розміщення, так і швидкостей молекул. Це сприяло тому, що в багатьох випадках аналізована проблема знаходить розв'язання шляхом виділення і розгляду окремих сторін загального процесу теплового руху або шляхом вивчення окремих його форм чи мод теплового руху.

У зв'язку з цим на сьогодні провідна роль у вивченні рівноважних та нерівноважних процесів, які протікають у рідинах, утворених багатомольними молекулами, належить експериментальним методам дослідження. До них відносяться методи акустичної, діелектричної й оптичної спектроскопії, ядерного резонансу, розсіювання теплових нейтронів. Названі методи мають унікальні можливості і значнов міров взаємно доповнюють один одного. Так, у методі акустичної спектроскопії існує можливість широкої зміни параметра  $\omega/\omega_0$  - частота звуку,  $\tau$  - час акустичної релаксації/. Одержану в акустичних досліджень інформацію можна кількісно і якісно проаналізувати

в світлі теоретичних передбачень, справедливих для конкретної величини  $\omega t$ .

У середині нинішнього століття широкий розвиток одержали квазіхімічні моделі. У рамках такого підходу можна описати і проаналізувати молекулярну природу рівноважних і нерівноважних властивостей рідкого стану, розширити можливості термодинамічного дослідження реальних систем, розвинути теоретичні і розрахункові основи методу релаксаційної спектроскопії.

Мета роботи. Комплексне дослідження рівноважних і нерівноважних властивостей ряду рідких гомогенних та гетерогенних систем на їх основі в широкому інтервалі термодинамічних параметрів; виявлення загальних закономірностей цих властивостей з метою застосування їх у методиках розрахунків і прогнозування властивостей гомогенних та гетерогенних систем.

Наукова новизна досліджень. Комплексні дослідження рівноважних і нерівноважних властивостей ряду рідких гомогенних і гетерогенних систем на їх основі проведені вперше, зроблений список одержаних даних за допомогою нерівноважної термодинаміки і хімічної кінетики; одержані і досліджені розв'язки задач про акустичні спектри, пов'язані з конформаційними переходами в молекулах алифатичних сполук, передбачені нові області дисперсії, встановлена ієрархія характерних часів нерівноважних процесів, які відбуваються в досліджуваних об'єктах під час теплового руху; запропоновані молекулярні квазіхімічні моделі релаксаційних процесів, що спостерігалися, встановлена розбіжність між експериментальними даними і висновками теорії акустичної релаксації у водних розчинах поверхнево-активних речовин; запропоновано і реалізовано метод розрахунків розмірів агрегатів у гетерогенних системах.

Науково-практичне значення роботи. Значення одержаних результатів визначається актуальністю і фундаментальністю проблем, розглянутих у дисертаційній роботі. Одержані нові висновки щодо рівноважних і кінетичних властивостей гомогенних та гетерогенних рідких систем у широкому інтервалі

параметрів стану мають велике значення для вирішення практичних питань з молекулярної фізики і теплофізики, фізичної і колоїдної хімії, біофізики та ін. Результати, одержані в дисертації, служать для глибокого розуміння фізичних процесів, які відбуваються при тепловому русі в рідких і гетерогенних середовищах і дають матеріал для подальшого розвитку молекулярної теорії конденсованих середовищ. Розвинені в роботі методи і отримані аналітичні вирази дозволяють здійснити розрахунки термодинамічних і кінетичних параметрів процесів, які протікають у конденсованих середовищах при тепловому русі. Закономірності, виявлені під час опрацювання одержаного експериментального матеріалу при зміні параметрів стану, дозволяють за обмеженою кількістю експериментальних даних проводити впевнену інтерполяцію, а також екстраполяцію за температурою і концентрацією, і дають можливість значно скоротити об'єм досліджень. Одержані в роботі дані про конформаційні переходи молекул та їх структурних перебудов у рідких і гетерогенних системах корисні при проведенні аналогічних досліджень.

Результати дисертаційної роботи включені в спеціальні курси з молекулярної фізики, фізичної і колоїдної хімії, хімічної кінетики, молекулярної акустики тощо.

На захист виносяться такі основні положення:

1. Наявність ієрархії характерних часів неврівноважених процесів, які протікають в гомогенних і гетерогенних рідких системах при тепловому русі.
2. На основі вивчення залежності часу акустичної релаксації від температури проведено поділ вкладів конформаційних переходів і структурних перебудов у загальне поглинання.
3. Запропонована трьохрівнева квазіхімічна модель для опису поворотного-ізомерної релаксації в молекулах з трьохкратним потенціалом внутрішнього обертання.
4. Загальні закономірності структурної релаксації, інтерполяція властивостей температурної залежності часу структурної релаксації в досліджуваних рідких системах.

5. Розроблений метод визначення розмірів агрегатів і гетерогенних системах за даними акустичної спектроскопії.

По темі дисертації опубліковано 35 робіт у вигляді наукових статей, тез і текстів доповідей на наукових конференціях і симпозиумах.

В основу дисертації покладені результати наукових досліджень, виконаних безпосередньо автором у 1972-1992 рр. на кафедрі молекулярної фізики Київського університету і кафедрі загальної фізики Полтавського педагогічного інституту відповідно до планових тем:

1. Дослідження структури рівноважних і кінетичних властивостей молекулярних рідин у широкому інтервалі температур і тисків. Постанова Президії АН УРСР ( № 396 від 20.11.75 р.).

2. Дослідження структури і фізичних властивостей рідин високомолекулярних з'єднань. Постанова Президії АН УРСР ( № 604 від 25.12.80 р.).

3. Дослідження нерівноважних процесів у гомогенних і гетерогенних рідких системах (1972-1992 рр.).

Особистий внесок автора полягає в розробці проблеми, в проведенні досліджень, у безпосередній участі в експерименті, обробці та аналізі одержаних результатів. На різних етапах при виконанні вимірів брали участь Гаркуша Л.М., Залізний В.М., Стрибуляк П.Р., Фененко Л.І.

Основні узагальнені положення дисертації сформульовані автором.

Апробація роботи і публікації. Основні результати досліджень висвітлені у доповідях: на загальноуніверситетському семінарі з фізики та фізичної хімії рідкого стану речовини / 1982-1984 і 1986 рр./ у Московському університеті; I, II Всесоюзних симпозиумах з акустичної спектроскопії / Ташкент, 1976, 1978 рр./; IV Всесоюзному симпозиумі з фізики акустико-динамічних явищ молекулярної акустики / Ашхабад, 1985 р./; I Всесоюзній конференції "Хімія і застосування неводних розчинів" / Іваново, 1986 р./; IV Всесоюзній нараді "Проблеми сольватації і комплекс утворення в розчинах" / Іваново, 1989 р. /; республіканських конференціях з

фізико-хімічної механізації, технології одержання і застосування промивних рідин, дисперсних систем /Полтава, 1981 р.; Одеса, 1983 р./; республіканському семінарі "Спектроскопія молекул та кристалів" /Полтава, 1987 р./; Всесоюзному семінарі "Динаміка часточок у рідкій фазі" /Андіжан, 1988 р./; Всесоюзному семінарі "Молекулярна фізика і біофізика водних систем" /Ленінград, 1983 р./; Всесоюзній конференції "Термодинаміка необоротних процесів" /Чернівці, 1984 р./; на семінарі з нерівноважної термодинаміки в інституті сталі і сплавів /Москва, 1986 р./; семінарі ІКХХВ АН УРСР /Київ, 1989 р./; міжнародній науковій конференції "Дослідження теплофізичних і кінетичних властивостей фторпохідних бензолу і толуолу" /Махачкала, 1992 р./; the fourth symposium on mining chemistry. / Kiev, 1992/; семінарі в СДУ /Самарканд, 1992 р./.

#### Об'єм і структура дисертації.

Дисертація викладена на 307 сторінках машинописного тексту, містить 27 малюнків і 46 таблиць, включаючи 50 таблиць додатка. Бібліографія містить 248 найменувань.

Дисертація складається із вступу, 6 розділів, висновків, списку літератури і додатка, який містить таблиці з первинними експериментальними даними. Матеріал розміщується в міру зростання складності реальної проблеми. Перед кожною частиною наведено короткий бібліографічний огляд з аналізованого питання.

#### Короткий зміст роботи

У вступі обґрунтовано актуальність досліджуваної проблеми, сформульована мета роботи, описано наукове новизна і виснесені на захист положення, практичне значення результатів.

У першому розділі представлений короткий літературний огляд теоретичних і експериментальних робіт з дослідження нерівноважних процесів у гомогенних і гетерогенних системах; простежений зв'язок релаксаційних процесів з акустичними властивостями рідких гомогенних і гетерогенних систем; розглянуте питання поширення звуку в гетерогенних системах, а

також механізми поглинання звуку у водних розчинах ПАР; дана загальна характеристика термодинамічної теорії релаксаційних спектрів, квазілінійних моделей теплового руху молекул, що використовуються при аналізі й інтерпретації одержаних результатів.

У другому розділі коротко описані будова і принцип роботи експериментальних установок для вимірювання коефіцієнта поглинання  $\alpha$  і швидкості поширення  $C$  / поєдовжних акустичних хвиль у діапазоні від 0,5 до 3000 МГц, густини  $\rho$  і коефіцієнта зсувної в'язкості  $\eta_s$  /.

Подано опис розроблених спільно із Сперкачем В.С. двох установок для вимірювання швидкості поширення звуку в діапазоні частот від 0,5 до 3000 МГц і коефіцієнта поглинання в діапазоні частот від 0,5 до 5,0 МГц. В основу роботи першої установки покладено метод автоциркуляції імпульсу, а другої - резонаторний метод. У діапазоні частот від 1 до 3000 МГц для вимірювання коефіцієнта поглинання звуку використані методи нерезонансного / 300-3000 МГц / і резонансного / 1-110 МГц / збудження звуку монокристалом кварцу і ніобату літію. Установка 10-110 МГц дозволяє проводити вимірювання поглинання і швидкості звуку в інтервалі тисків 0,1-50 МПа і температур 293-373 К. Коефіцієнт зсувної в'язкості вимірювали в інтервалі тисків 0,1-50 МПа методом падаючого вантажу, а вздовж кривої рівноваги за допомогою капілярного і ротаційного вискозиметрів. Відзначимо, що ряд акустичних установок було зібрано з участю Сперкача В.С., Елеусінова Б., Червейка В.М. Вірогідність роботи експериментальних установок старанно перевірялась зіставленням літературних і одержаних нами даних для добре вивчених рідин таких як бензол, толуол, вода. Наведено докладний аналіз похибок вимірювання. Сумарні відносні похибки вимірювання величини поглинання, швидкості поширення звуку, коефіцієнта зсувної в'язкості і густини в залежності від умов експерименту

$$\delta\left(\frac{\alpha}{f^2}\right) \approx 2 + 10 \% ; \quad \delta(C) \approx 0,01 + 0,1 \%$$

$$\delta(\eta_s) \approx 0,5 + 3 \% ; \quad \delta(\rho) \approx 0,05 \%$$

Одержані експериментальні дані опрацьовувалися за допомогою ЕОМ.

У першому параграфі третього розділу розглянуто деякі питання застосування акустичної спектроскопії під час вивчення термодинамічних і кінетичних параметрів конформаційних переходів, квазіхімічні моделі, що використовувалися при аналізі акустичних спектрів.

Аналіз даних, виконаний з позиції конкретних критеріїв, віднесених до того чи іншого типу нерівноважного процесу, визначені параметри нерівноважних процесів і проаналізована їх температурна залежність, проведено порівняння з результатами інших авторів.

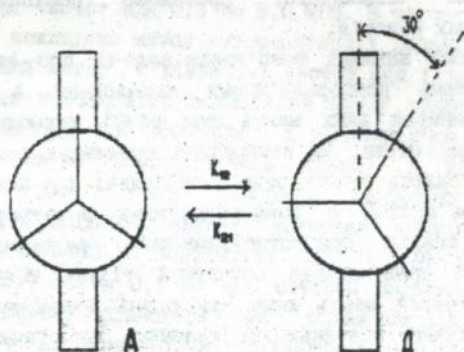
У загальному вигляді розв'язана задача про акустичні спектри, зумовлені конформаційними переходами в рідких середовищах, молекули яких мають три різні термодинамічні поворотно-ізомерні стани. На конкретних прикладах розглянуто випадки, що допускають точний розв'язок задачі про акустичний спектр, який зв'язаний з конформаційними перетвореннями. Показано, що аналіз поворотно-ізомерної релаксації за допомогою моделі двох станів коректний тільки тоді, коли досліджувані молекули мають лише два різні конформери. Для аналізу були вибрані речовини, які належать до різних рядів рідин: ароматичного / толуол і його похідні /, оліфатичного / n-пентан, n-гексан, 3,3-диметилпентан / та інших.

Були вивчені акустичні спектри толуолу та його фторпохідні. Вимірювання поглинання звуку проводили в діапазоні частот від 1 до 5000 МГц і інтервалі температур від точки плавлення до 433 К. Дослідження показало, що в даному діапазоні частот і температур спостерігається акустична релаксація. Залежність величин поглинання  $\alpha_0 \tau^{-2}$  (при  $\omega \tau \ll 1$ ) від температури проходить через мінімум, що характерно для рідин, в яких внесок у загальне поглинання  $1/\alpha_0 \tau^{-2}$  дають прийнятні два процеси з протилежними температурними коефіцієнтами  $d(\alpha_0 \tau^{-2})/dT$ .

При температурах нижче температури /  $T_m$  / мінімуму величини  $\alpha_0 \tau^{-2}$  залежність поглинання звуку від частоти описується рівнянням з двома часами релаксації, а при  $T > T_m$  - рівнянням з одним часом релаксації.

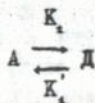
Експериментально встановлено, що в інтервалі температур  $T < T_{m,n}$  низькочастотна область акустичної релаксації зумовлена конформаційними перетвореннями, а високочастотна - структурними перебудовами. При  $T > T_{m,n}$  акустична релаксація зумовлена структурними перебудовами.

Відомо, що для молекул загальної формули  $C_6H_5CX_3$  / де  $CX_3 = CH_3 = CF_3$  / в результаті обертання групи  $CX_3$  навколо зв'язку ароматичне кільце - група  $CX_3$  можливі конформації, показані на мал.1.



Мал.1

Атоми водню або фтору, що входять у групу  $CH_3$ ;  $CF_3$ , утворюють з атомами вуглець ароматичного кільця внутрішньомолекулярні водневі зв'язки типу  $C-H \dots C$ ;  $C-F \dots C$ . У конформації А /див. мал.1/ можуть утворюватися два внутрішньомолекулярні зв'язки, а в конформації Д - три. Конформаційні перетворення молекул  $C_6H_5CX_3$  можна розглядати як елементарну дію звичайних реакцій типу



Тут  $K_1$  і  $K_1'$  - константи швидкостей прямої і зворотної реакції /1/.

Розглядаючи рідкий толуол / р-фтортолуол, октафтортолуол / як ідеальний розчин конформерів, що знаходяться в динамічній рівновазі, і використовувачи експериментальні значення релаксаційної частини теплоємності, визначили різницю в ентальпій конформерів  $\Delta H^\circ$ . Результати розрахунку показали, що для толуолу і р-фтортолуолу  $\Delta H^\circ \sim 1,9$  КДж/моль, а для октафтортолуолу  $\Delta H^\circ \sim 2,1$  КДж/моль.

Таким чином, при температурах, нижче температури мінімуму, значення величини  $\Delta H^\circ > RT$ . Тому в загальне поглинання звуку в інтервалі температур  $T < T_{min}$  вносять вклад конформаційні переходи в молекулах, а при  $T > T_{min}$ ,  $\Delta H^\circ < RT$  і поглинання звуку зумовлене конформаційними перетвореннями, не спостерігається (бензофторид, конколи).

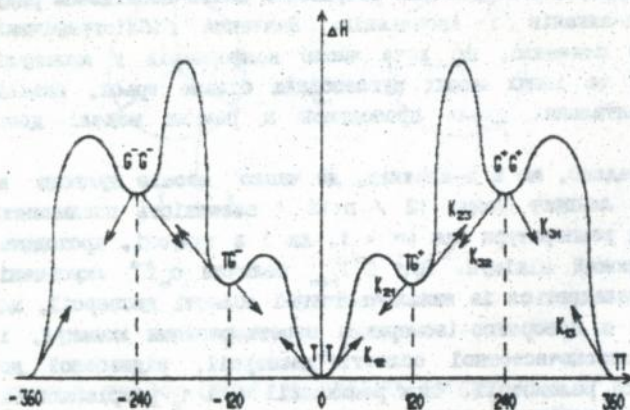
У третьому параграфі дається короткий огляд даних, що є в літературі, і викладаються результати наших досліджень ряду рідких n-алканів і ізоалканів. Вивчення бібліографічних висновків показало, що хоча число конформерів у молекулі n-пентану та інших вищих вуглеводних більше трьох, аналіз експериментальних даних проводиться в рамках моделі двох станів.

Доведено, що в n-алканах, де число атомів вуглецю в основному ланцюзі менше 12 /  $n < 12$  / залежність поглинання звуку від температури при  $\omega t < 1$ , як і в толуолі, проходить через широкий мінімум. При  $T < T_{min}$  величини  $\alpha_\omega \Gamma^2$  акустичні спектри складаються із низькочастотної області дисперсії, що пов'язана з поворотно-ізомерними перетвореннями молекул, і більш високочастотної області дисперсії, віднесеної до структурної релаксації. Часи релаксації  $\tau_1$  і  $\tau_2$  розриваються більш, ніж на порядок, і на кривих частотної залежності  $\alpha_\omega \Gamma^2$ , особливо при низьких температурах, чітко розриваються дві окремі області релаксації. Амплітуда низькочастотної області дисперсії  $\Delta(\alpha_\omega \Gamma^2)$  істотно залежить від температури і від кількості атомів вуглецю в основному ланцюзі молекули.

Аналіз акустичних спектрів конформаційних переходів у молекулах з кількома осями обертання проведено на прикладах

n-пентану /3,3-диметилпентану, 3-метилгексану/. Молекула пентану /3,3-диметилпентану/, яка складається із 5 атомів вуглецю в основному ланцюзі, може мати 9 конформерів, проте найбільш термодинамічно стійкі тільки 3 конформери: транс-транс /ТТ/, транс-гош /2Т G<sup>+</sup> і 2TG<sup>-</sup>/ і гош-гош /G<sup>+</sup> G<sup>+</sup>/. Конформери G<sup>+</sup> G<sup>-</sup> /або G<sup>-</sup> G<sup>+</sup>/ дуже подавлені у результаті стеричних взаємодій.

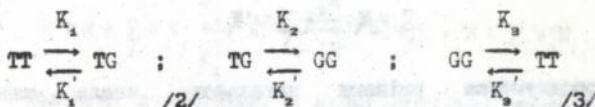
На мал.2 схематично зображена потенціальна енергія внутрішнього обертання молекули n-пентану як функція кута повороту навколо внутрішніх зв'язків C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> і C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>. Найбільш істотними характеристиками для нашої мети є координати п'яти мінімумів: одного транс /θ = 0/, двох транс-гош-конформацій /θ ≈ ±120°/ і двох гош-гош-конформацій /θ = ± 240°/.



Мал. 2

Показано, що перша і друга області поворотно-ізомерної релаксації обумовлені переходами між ТТ, ТG і GG

конформерами. Переходи описані за допомогою нормальних реакцій виду:



Кожна із цих реакцій супроводжується розривом внутрішньомолекулярних зв'язків  $C_1 - H \dots C_1$ , отже, робить внесок у поглинання звуку.

За допомогою методів нерівноважної термодинаміки, хімічної кінетики розраховані термодинамічні і кінетичні параметри конформаційних переходів у досліджених *n*-алканах і ізоалканах.

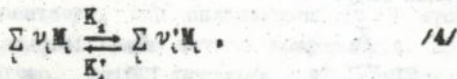
Визначено, що експериментальна різниця, зафіксована в частотах поворотно-ізомерної релаксації в *n*-алканах і ізоалканах, зумовлена різними значеннями трансмісійних коефіцієнтів.

Далі розглянуті питання, пов'язані з міжмолекулярною взаємодією і механізмами структурної релаксації досліджених нами об'єктів /толуол і його похідні, алкани, ізоалкани/.

Інтерпретації механізму структурної релаксації проводили в рамках моделі, допускаючи, що будь-який довільно вибраний макроскопічний об'єм рідини за проміжок часу порядку часу структурної релаксації  $t \sim \tau$  становить собою динамічну трьохмірну колективну систему, окремі фрагменти /молекули, асоціати/ якої з'єднані між собою слабкими міжмолекулярними зв'язками  $C-H \dots C$ ,  $C-F \dots C$ ,  $C-F \dots F$ .

Для часу  $t$  значно більше часу структурної релаксації така система перебуває в стані динамічної рівноваги відносно розриву і утворення вказаних зв'язків. Під час проходження звукової хвилі через рідину, що знаходиться в термодинамічній рівновазі, відбувається порушення цієї рівноваги, в результаті чого виникають дисипативні процеси, що призводять до поглинання звуку. Цей процес можна описати за допомогою нормальної реакції у вигляді суми усіх можливих

міжмолекулярних природних реакцій:



що супроводжується змінами загального числа слабких міжмолекулярних зв'язків. Тут

$$\sum_i \nu_i M_i = M_L; \quad \sum_i \nu'_i M_i = M_P$$

декі макроскопічні зразки ріднини, що відрізняються числом міжмолекулярних зв'язків  $\nu_i$  і  $\nu'_i$  - стехіометричні коефіцієнти,  $K_i$  і  $K'_i$  - константи швидкості розриву і утворення міжмолекулярних зв'язків.

Елементарні дії реакції /4/ протікають таким чином. У деякому макроскопічному об'ємі /квазімолекулі  $M_L$ /, будову якої в даному випадку немає необхідності уточнювати, під час проходження звукової хвилі відбувається розрив одного або кількох міжмолекулярних зв'язків і зміщення з'єднаних цими зв'язками частин квазімолекули відносно одна одної. Зміщення достатньо велике, щоб всі розірвані зв'язки не могли відновитися. У результаті цього квазімолекула  $M_L$  протягом часу структурної релаксації відрізняється від квазімолекули  $M_P$  числом міжмолекулярних зв'язків. Якщо релаксація неколективна, то вираз для часу структурної релаксації має вигляд:

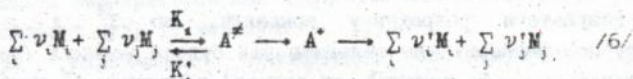
$$\tau_{\text{ст}}^{-1} = K_i \nu_i (\nu_i^{-1} + \nu_i^{-2}) = K_i + K'_i \quad /5/$$

Тут  $\nu_i$  - число міжмолекулярних зв'язків у квазімолекулі  $M_L$ ,  $\nu_i^{-1}$  - число розірваних міжмолекулярних зв'язків.

Оскільки при невеликих відхиленнях від рівноваги  $K_i \nu_i \sim \sim K'_i \nu_i^{-1}$ , а  $\nu_i \gg \nu_i^{-1}$ , то  $K'_i \gg K_i$ . Враховуючи той факт, що лімітуюча стадія послідовного процесу є та, для якої константа швидкості найменша, вираз для часу структурної релаксації запишемо у вигляді  $\tau_{\text{ст}}^{-1} = K_i$ .

Аналіз молекулярних механізмів поворотно-ізомерного і структурного релаксацій проведено за допомогою теорії констант швидкостей реакції, розвинутої для неідеальних систем Шапрановим М.І. Поняття "елементарна реакція" в неідеальних

системах носить умовний характер, тому необхідно враховувати вплив середовища. У зв'язку з цим рівняння реакції в неідеальних системах має вигляд:



Тут  $M_j$  - молекули середовища, в якому протікає реакція /4/ або /6/;  $M_i$  - молекули, що беруть участь у реакції /4/ або /6/;  $A^\ddagger$  - активний комплекс, який виникає у процесі природних реакцій, що призводять до його утворення і збудження. Він перебуває в стані, який у науковій літературі називається предисоціацієв. Колективні рухи в активному комплексі відбувається близько межі дисоціації міжмолекулярних зв'язків.

Унаслідок різниці частот поворотно-ізомерної і структурної релаксації активні комплекси разом зі своїм оточенням можна розглядати як утворення, що мають свій власний порядок і коливні моди. Час життя таких утворень залежить від числа і типу молекул, які входять до його складу. Стан активного комплексу характеризується коливною температурою  $T_k^*$ , яка може не збігатися з термодинамічною температурою  $T$  системи в цілому.

Якщо реакція /4/ або /6/ протікає при заданих  $P$  і  $T$ , то константи швидкості її задаються відношенням

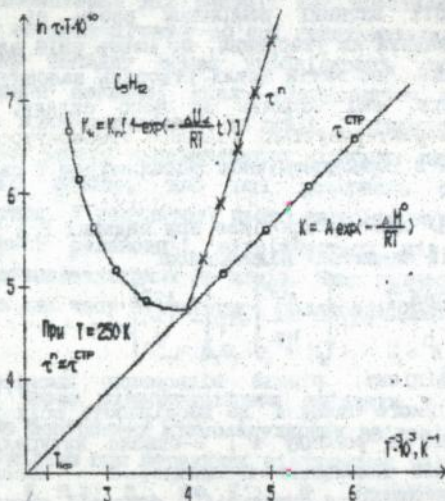
$$\tau^{-1} = \kappa \frac{4\pi e K_0 T}{h} \exp\left[-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta S^\ddagger}{T}\right], \quad /7/$$

$\kappa$  - трансмісійний коефіцієнт, рівний відношенню ймовірності виникнення в  $A^\ddagger$  нестійкого стану  $A^*$  до ймовірності всіх інших варіантів дезактивації і розпаду  $A^\ddagger$ ;  $e$  - основа натурального логарифма,  $K_0$ ,  $h$  - стала Больцмана і Планка,  $T$  - абсолютна температура,  $\Delta H^\ddagger$  і  $\Delta S^\ddagger$  - зміна ентальпії й ентропії активації під час переходу із основного в активований стан.

Ентальпія активації  $\Delta H^\ddagger$  для поворотно-ізомерної і структурної релаксації розраховували за нахилом прямої  $\ln k T^{-1} = -1/T^{-1}$ , Графіки функцій  $\ln k T^{-1} = 1/T^{-1}$  і  $\ln k T^{-1} = 1/T^{-1}$  для реакції розриву й утворення міжмолекулярних зв'язків становлять

собою прями лінії /коєфіцієнт кореляції  $r=0,98/$ , які перетинаються при температурі  $T_k^* = 400 \pm 10$  К.

Результати розрахунку показали, що  $T_k^*$  і  $\alpha$  для структурної релаксації не залежить від будови молекул /толуол, n-пентан і ін./ . Це означає, що активні комплекси  $A^*$  виникають у результаті однієї і тієї ж нормальної реакції. Іншими словами, ядра й оболонки активних комплексів у досліджуваних нами об'єктах у межах похибки експеримента і розрахунку термодинамічно не розрізнені. Це є наслідком того, що енергія міжмолекулярної взаємодії в досліджуваних ароматичних і аліфатичних сполуках практично не розрізняється. На малюнку 3 зображено залежність часу структурної релаксації від



Мал. 3

температури  $1/\ln \tau_{стр} = f(T^{-1})$  / для толуолу і n-пентану. Із малюнка випливає, що між температурами 233–243 К починається помітне відхилення цієї залежності.

При температурі 253 К залежність  $\ln \tau_{стр}$  від  $T^{-1}$  проходить через мінімум, після чого час релаксації  $\tau$

збільшується з ростом температури. Такий характер зміни часу релаксації з температурою пов'язаний із зміною структури рідини і теплового руху її молекул.

При підвищенні температури збільшується роль перерозподілу міжмолекулярних зв'язків між одними і тими ж або різними центрами їх утворень. Кількість таких процесів повинна бути пропорційна енергії теплових флуктуацій, отже, може залежати від температури. Оскільки процес перерозподілу міжмолекулярних зв'язків методами акустичної спектроскопії не спостерігається, а кінетично відбувається зростання часу процесу розриву міжмолекулярних зв'язків, процес ніби сповільнюється і експериментально буде спостерігатися у результаті зростання часу структурної релаксації з ростом температур.

Підвищення температури призводить до зростання локальних об'ємних деформацій у порівнянні з числом зсувних локальних деформацій, а значить, і до збільшення відношення  $\eta/\eta_0$  об'ємної в'язкості  $\eta$  і зсувної  $\eta_0$ , що і підтверджує експеримент.

У четвертому розділі досліджені в'язкопружні властивості і механізми теплового руху в ряді кремнійорганічних сполук і перфторполіефірів. У першому параграфі міститься короткий огляд даних, що є в літературі, і викладаються результати наших досліджень. Акустичному вивченню кремнійорганічних рідин присвячено ряд робіт, в яких експериментально знайдено залежність поглинання звуку від частоти. Внаслідок того, що одночасно проводилися виміри для поздовжніх і зсувних хвиль, вдалося розділити внески в акустичну релаксацію об'ємної і зсувної в'язкості і встановити, що вони релаксують в одному і тому ж діапазоні частот. Автори висловили припущення про існування для обох процесів неперервного спектру часу релаксації. Фізична природа поглинання звуку і розподіл часу релаксації в цих роботах не розглядалися. Акустичні спектри перфторполіефірів і поліметилфенілсилоксанів вивчені нами уперше.

Нами були вивчені акустичні спектри в рідких поліметилсилоксанах ПМС-5, ПМС-20/, октаметилтрисилоксані

$[(\text{CH}_3)_3\text{Si}_2\text{O}_2]$ , гептаметилфенілтрисилоксані  $[(\text{CH}_3)_7\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}_3\text{O}_2]$ , пентаметилтрифенілтрисилоксані  $[(\text{CH}_3)_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_3\text{O}_2]$ , октаметилдифенілтетрасилоксані  $[(\text{CH}_3)_8(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}_4\text{O}_2]$  в інтервалі температур від 203 до 303 К. У перфторполіефірах /ПЕФ-70, ПЕФ-130, ПЕФ-180/ вимірювання проводилися в інтервалі температур від 293 до 363 К. Числа при ПМС відповідають значенню коефіцієнта зсувної в'язкості при  $T=293$  К, а при ПЕФ-температурі закипання фракції /при  $p=1$  мм рт. ст./.

Результати вимірювання коефіцієнта поглинання звуку показали, що акустичні спектри досліджуваних об'єктів, крім ПМС-20, описуються рівнянням з одним часом релаксації.

Згідно з одержаними даними, значення величин  $\alpha\Gamma^{-2}$  збільшується із зниженням температури, а відношення  $\eta_v/\eta_s$  проходить через мінімум. В інтервалі температур, нижче температури мінімуму  $\eta_v/\eta_s$ , поглинання звуку зумовлене поворотно-ізомерною релаксацією. При температурах, що перевищують температуру мінімуму відношення  $\eta_v/\eta_s$ , поглинання звуку зумовлене структурною релаксацією.

Із спектроскопічних даних зроблені висновки, що молекули кремнійорганічних сполук перебувають у різних конформаційних станах. Показано, що конформаційна енергія для октаметилсилоксану, молекула якого має два внутрішньомолекулярні зв'язки  $\text{O} - \text{Si} \text{ i } \text{Si} - \text{O}$ , які можуть бути приписані поліметилсилоксановими молекулами будь-якої довжини.

Аналіз моделей і відстаней між валентно не зв'язаними атомами в октаметилсилоксанах дає підставу стверджувати, що стеричні перекриття відсутні в інтервалі  $\phi$  від 0 до  $2\pi$  у випадку повороту тільки навколо одного зв'язку при збереженні другого в транс-конформації. Одночасно поворот протилежного знака навколо зв'язків  $\text{O} - \text{Si} \text{ i } \text{Si} - \text{O}$  призводить до значних стеричних перешкод. В октаметилтрисилоксані, як і *n*-пентані, термодинамічно стійкі три конформери: транс-транс /ТТ/, транс-гош / 2Т  $G^+$  і 2Т  $G^-$  / і гош-гош / $G^+$   $G^+$ /. Застосовуючи модель з трьома станами, розраховали час релаксації, а також ступінь внеску конформаційних переходів  $\text{TT} \rightarrow \text{TGA}(\alpha\Gamma^{-2})$ , і  $\text{TG} \rightarrow \text{GGA}(\alpha\Gamma^{-2})$  в загальне поглинання,

концентрацій конформерів, термодинамічні і кінетичні параметри.

Аналіз акустичних спектрів поліметилсилоксанів проводили за аналогією до ізоалканів.

Навність фенільних груп у поліметилфенілсилоксанів (МФС) роблять нееквівалентним обертання частин молекул навколо зв'язку  $O - Si$  або  $Si - O$ . На відміну від октаметилтрисилоксану в МФС потенціальна крива внутрішнього обертання несиметрична. Враховуючи аналогію між будовою молекул МФС і октаметилтрисилоксану, можна допустити, що при обертанні навколо зв'язків  $O - Si$  або  $Si - O$  в МФС можливі три конформери: транс-транс, транс-гош і гош-гош. Розрахунки кінетичних і термодинамічних параметрів поворотньо-ізомерної релаксації в МФС проводились так, як і для ізоалканів.

П'ятий розділ присвячений дослідженню механізмів акустичної релаксації у водних розчинах пара - *n*-октилбензолульфанату натрію /ОБС/ і оксипілірованого діонілфенолу /ОДФ/.

У першому параграфі подано короткий огляд експериментальних і теоретичних робіт дослідження міцелутворення у водних розчинах ПАР.

З наукових праць відомо, що структурною одиницею водних розчинів ПАР при концентраціях, більших критичної концентрації міцелутворення (ККМ), є міцела, форми і розміри якої визначають фізико-хімічні властивості таких розчинів. Власне, водні розчини ПАР є трьохфазними: фаза розчинника, поверхнева фаза і внутрішня фаза. У таких системах повинно спостерігатися декілька динамічних рівноваг. Їх інтерпретація в рамках різних моделей залишається нелегким і суперечливим заняттям.

Методи релаксаційної спектроскопії, включачи ультразвукові (стрибок температур, стрибок тиску та ін.), використовувались для дослідження кінетики міцелутворення ПАР. У цих експериментах описані часи релаксації в інтервалі від  $10^{-2}$  до  $10^{-8}$  с. Проте існують великі розходження у визначенні швидкостей міцелутворень різними методами. Швидкості міцелутворень визначені за методом стрибка тиску і

температури одержуються з меншими показниками в порівнянні з швидкостями, котрі одержані за допомогою ультразвукових вимірювань.

Більш швидкі молекулярні механізми в розчинах багатьох амфифільних сполучень акустично спектроскопією поки що не досліджувались. Питання про існування високочастотного релаксаційного процесу, а також з'ясування механізмів інших релаксаційних процесів змусило нас провести систематичні дослідження акустичних спектрів водних розчинів ОБС і ОДНФ в більш широкому діапазоні частот, ніж це описано в літературі. За об'єкти дослідження були вибрані водні розчини ОБС і ОДНФ з різною довжиною оксиетиленового ланцюжка. У другому і третьому параграфі наведені результати вимірювання густини, коефіцієнта зсувної в'язкості, поглинання і швидкості поширення звуку водних розчинів ОДНФ таких концентрацій / виражені у вагових відсотках / .

ОДНФ - 18	$1 \cdot 10^{-3}\%$	2,5%	5%
ОДНФ - 20	$7,8 \cdot 10^{-4}\%$	0,1%	5%
ОДНФ - 23,6	$6,8 \cdot 10^{-4}\%$	$9,8 \cdot 10^{-2}\%$	5%

а також водних розчинів ОБС концентрації:

0,3% ;      1,3% ;      2,6% ;      5,2%

в інтервалі температур від 278 до 353 К.

Установлено, що густина розчинів зменшується з ростом температури і збільшується з ростом концентрації ОДНФ, ОБС.

При малих концентраціях /  $\varphi < 1\%$  / і при  $T = \text{const}$  не залежить від довжини оксиетиленового ланцюжка. Із збільшенням концентрації при  $T$  і  $\varphi = \text{const}$  значення величини  $\eta$  залежить від довжини оксиетиленового ланцюжка.

Вимірювання поглинання звуку  $\alpha f^{-2}$  показали, що у водних розчинах  $1 \cdot 10^{-3}\%$  ОДНФ - 18;  $7,8 \cdot 10^{-4}\%$  ОДНФ - 20;  $6,8 \cdot 10^{-4}\%$  ОДНФ - 23,6; а також у водних розчинах ОБС концентрації 0,3 і 1,3% акустична релаксація не спостерігається. У решті досліджених нами більш концентрованих розчинах зафіксована залежність величини  $\alpha f^{-2}$  від частоти. Акустичні спектри цих розчинів складаються з двох простих областей дисперсії. Експериментально показано, що низькочастотна область дисперсії

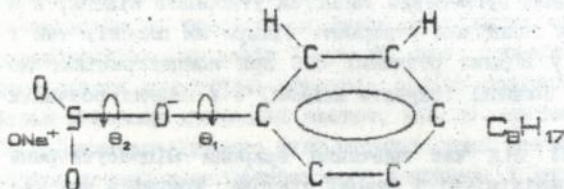
зумовлена конформаційними переходами, високочастотна - структурними перебудовами.

Відомо, що дифільні молекули в результаті взаємодії гідрофобних /аліфатичних/ ланцюгів у водному середовищі утворюють агрегати, які становлять собою або міцели, або везикули у формі бішару дифільних молекул. Як правило, молекули ПАР з одним вуглецевим ланцюгом утворюють міцели, а з двома вуглецевими ланцюгами утворюють бішари як плоскі, так і сферичні. Отже, у водних розчинах ОБС при концентраціях, що перевищують ККМ, повинні існувати міцели, а в водних розчинах ОДНФ - везикули.

На сьогодні під час вивчення природи міцелоутворень застосовуються квазіхімічні і фазові підходи. Кожний з них має свою сферу використання. Так, при розгляді зовнішніх ступенів вільності міцели корисний квазіхімічний підхід. Для аналізу внутрішньої будови міцели доречно застосовувати фазовий підхід. Оскільки час життя міцели /везикули/  $\sim (10^{-2} + 10^{-4})$  с значно більший, ніж спостережений нами час релаксації  $\sim (10^{-7} + 10^{-11})$  с, для інтепритації одержаних результатів ми розглядаємо міцелу /везикулу/ як квазімолекулу. Згідно з сучасними уявленнями гнучкі вуглецеві ланцюги молекул ПАР розміщуються так, щоб мати найменшу поверхню в контакті з водою. При цьому значно обмежене обертання навколо внутрішніх зв'язків аліфатичного ланцюга і число можливих конформерів. На наш погляд, вуглецеві ланцюги в ядрі міцели утворюють міжмолекулярний зв'язок типу C - H ... C, і тому в об'ємі міцели вони знаходяться в орієнтаційно-упорядкованому квазікристалічному стані, як в n-алканах поблизу температури плавлення. Тому під час аналізу структурної релаксації у водних розчинах ОБС і ОДНФ була застосована кінетична модель, якою ми користувалися, спостерігаючи структуру релаксацій в n-алканах. Розраховані термодинамічні і кінетичні параметри структурної релаксації.

Показано, що в досліджуваних водних розчинах ПАР, як і в n-алканах, часи структурної релаксації у межах помилки експерименту збігаються.

Упаковка полярних функціональних груп інша, ніж неполярних. Вони розміщені на поверхні ядра міцели і взаємодіють з водою. Розглянемо конформаційний стан молекул ОБС. Для гідрофільної головки молекули ОБС характерні два дискретні стани  $/90^\circ$  і  $270^\circ$  за  $\theta_1$ /див. мал./



Мал. 4

і немає яскраво виражених дискретних конформаційних станів за  $\theta_2$ .

Показано, що вклад конформаційних перетворень у гідрофобному ланцюгу  $/C_6H_{17}/$  в загальне поглинання малий.

Конформаційні переходи в гідрофільному ланцюгу, як і в толуолі, розглянуті нами на основі моделі двох стейнів. Розраховані термодинамічні і кінетичні параметри поворотної ізомерної релаксації у водних розчинах ОБС.

Оксетиленовий ланцюжок  $/OE/$ , що входить до складу молекули ОДНБ, становить собою порівняно просту структуру, що має повторювану мономерну одиницю  $/\text{сегмент}/$ , котрий складається із трьох зв'язків. Аналіз мікрохвильових спектрів свідчить про наявність визначеного трьохкратного потенціалу внутрішнього обертання для зв'язків цього ланцюга.

Вивчення конформаційних карт, що є в літературі, дає підстави констатувати, що найбільш вигідними, тобто тими, що

мають мінімальну вільну енергію, є такі конформації, в яких половина зв'язків С - С перебуває в гом-стані, а половина - в транс-стані. Вільна енергія плоскої /транс/ конформації практично не відрізняється від вільної енергії спіральної конформації (7/2).

Виходячи з того, що конформація в кристалічному стані відповідає формі з найменшою вільною енергією; можна припустити, що плоска /транс/одна/ конформація і спіралевидна (7/2) мають значно меншу енергію, ніж решта. Із перетворень, аналогічно застосованих при аналізі поворотно-ізомерної релаксації в 3-метилгексані, розраховані концентрації конформерів, величини  $\Delta(\alpha\tau^{-2})$ , активаційні параметри, а також значення трансмісійного коефіцієнта  $/\alpha \approx 10^{-7}/$ . Трансмісійний коефіцієнт по порядку величини із значенням, одержаним для n-алканів.

Розглянуто механізм в'язкої течії в досліджених розчинах. Встановлено, що для них має місце кінетичний компенсаційний ефект.

Визначено істинне значення величини активаційних параметрів, а також трансмісійний коефіцієнт. Результати розрахунків показали, що значення коливних температур  $/T_k^*$  / реакційного центру активного комплексу для процесів, що описують в'язку течії і структурну релаксацію, збігаються.

У шостому розділі після короткого огляду літератури проаналізовано акустичні спектри ряду рідких поліпропіленгліколів /ППГ/ з різною молекулярною масою /ППГ-250, ППГ-425, ППГ-1025/. Густина  $/\rho/$  і коефіцієнт зсувної в'язкості  $/\eta_0/$ , швидкість  $/c/$  і поглинання  $/\alpha\tau^{-2}/$  звуку в ППГ виміряли в інтервалі температур від 283 до 333 К вздовж лінії рівноваги і в інтервалі тиску від 1 до 500 атм. На основі експериментальних даних  $p - \rho - T$  розрахована ізотермічна стисливість. Поглинання звуку вимірювали в діапазоні частот від 1 до 1250 МГц вздовж кривої рівноваги і в інтервалі тиску від 1 до 500 атм. в діапазоні частот від 5 до 110 МГц.

Аналіз експериментальних даних показав, що акустичні спектри досліджених ППГ складаються з двох простих областей дисперсії. Залежність  $C$  і  $\alpha\Gamma^{-2}$  від частоти описується рівнянням з двома часами релаксації. Вивчення одержаних даних показало, що основний вклад в дисперсію швидкості звуку вносить друга область релаксації, бо релаксаційна сила  $\Pi/b_2$  значно більша  $/b_1/$ . Високочастотна границя величин  $\alpha\Gamma^{-2}$  /параметр  $B/$  значно менше значень  $\alpha_{\text{КД}}\Gamma^{-2}$ . Це свідчить про те, що друга область дисперсії зумовлена релаксацією зсувної і об'ємної в'язкості. Експериментально доведено, що частоти низькочастотної області релаксації не залежать від тиску, отже, зумовлені конформаційними перетвореннями. Розраховані нами релаксаційні параметри залежать від температури і тиску. Розглянуто механізм поворотно-ізомерної релаксації. Наявність групи  $\text{CH}_2$  в ланцугу ППГ робить нееквівалентними обертання різного знака, тому діаграма трьохкратного потенціалу несиметрична.

Враховуючи аналогії між будовою ланцюга ППГ і ОЕ, припустимо, що при обертанні навколо кожного зв'язку ланки ланцюга ППГ можливі три конформери. Аналіз ствертовських моделей і літератури, присвяченої дослідженню конформаційних перетворень ППГ, показав, що із 27 конформерів найбільш термодинамічно стійкі шість. За допомогою співвідношень і наближень, використаних нами під час аналізу низькочастотного релаксаційного процесу в  $n$ -алканах, ізоалканах, кремнійорганічних сполук водних розчинів ОДНФ і ОБС, ми розраховували значення часу релаксації, релаксаційних сил, величин  $\Delta(\alpha/\Gamma^{-2})/$  та інших параметрів.

Далі розглянуто акустичні спектри дисперсних систем на основі ППГ і версил А-300. Проведені вимірювання в дисперсних системах таких концентрацій 1%; 5%; і 10% А-300 в ППГ-425, 0,1% і 1%; 1% і 21% в ППГ-1025. Концентрації виражені у вагових процентах.

Коефіцієнт поглинання звуку вимірювали в діапазоні частот від 5 до 1200 МГц.

Акустичні спектри досліджуваних дисперсних систем в основному складаються з двох простих областей релаксації. Розраховані параметри, що характеризують ці області.

Результати розрахунків показали, що обчислені нами значення  $A_1$ ,  $b_1$  і  $\alpha_{\text{кл}} \Gamma^{-2}$  в дисперсних системах перевищують аналогічні значення величин у ППГ. У рамках існуючих теорій поглинання акустичних хвиль проведені розрахунки, котрі констатують, що надлишкове поглинання /відносно ППГ/, зумовлене тертям частинок в рідині, на порядок перевищує втрати за рахунок теплопровідності і розсіювання.

Порівняння теоретично розрахованої й експериментальної частотної залежності надлишкового поглинання показали, що експериментальна крива лежить набагато вище теоретичної, причому їх частотні залежності мають різний характер. Це розходження можна пояснити, якщо допустити, що частинки версію в досліджуваних дисперсних системах мають вигляд агрегатів. Існування агрегатів версію в таких системах встановлено іншими методами.

З урахуванням припущень, котрі покладені в основу запропонованої моделі, розроблений метод розрахунку розмірів агрегатів за даними акустичної спектроскопії, на основі якого визначений їх середній розмір ( $R$ ). Результати розрахунку  $R$  знаходяться в доброму погодженні з такими, які одержані за допомогою оптичного методу. Так, результати вимірювань у дисперсійній системі 5% А-300-ППГ-425 за допомогою методу світлорозсіювання, проведені С.Г.Остапченком, показали, що  $\bar{R}_{\text{опт}} = 1354$  А практично збігається із значенням  $\bar{R}_{\text{ак}} = 1300$  А, одержаним нами.

Далі показано, що друга область акустичної релаксації в дисперсних системах, як і в ППГ, зумовлена структурою релаксації. Розраховані високочастотні /  $G_{\infty}$  / модулі зсуву, високочастотні /  $K_{\infty}$  / і низькочастотні /  $K_{\infty}$  / модулі пружності. Значення їх величин залежить від молекулярної маси і концентрації дисперсної фази.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Зібрано ряд експериментальних установок для вимірювання поглинання і швидкості поширення звуку в діапазоні частот від 0,1 до 110 МГц і інтервалі температур  $173 \pm 433$  К. Створена камера для вимірювання швидкості і поглинання звуку в інтервалі тисків  $0,1 \pm 50$  Па, температур  $293 \pm 373$  К і частот  $5 \pm 110$  МГц.

2. Проведені комплексні дослідження фізичних властивостей, вивчені і проаналізовані акустичні спектри цілого ряду рідких гомогенних і гетерогенних систем.

3. На основі аналізу одержаних акустичних спектрів з використанням даних інших незалежних методів встановлена ієрархія характерних часів нерівноважних процесів, що протікають у досліджуваних системах під час теплового руху молекул. За допомогою квазіімпульсних моделей описані молекулярні механізми релаксацийних процесів, визначені їх кінетичні і термодинамічні параметри.

4. Досліджені і одержані розв'язки задач про акустичні спектри, що пов'язані з конформаційними переходами в молекулах ароматичних, аліфатичних, кремнійорганічних сполук, водних розчинах ОБС і ОДНФ, поліпропіленгліколях. Передбачені нові області дисперсії, досліджені питання ідентифікації й аналізу акустичних спектрів, визначення термодинамічних і кінетичних параметрів поворотно-ізомерних перетворень молекул.

5. Дослідження рідких систем, що належать до різних гемологічних рядів, дозволили встановити загальні закономірності структурної релаксації в них. Показано, що для релаксації розриву слабких міжмолекулярних зв'язків, зумовлених структурною релаксацією, активні комплекси мають одну і ту ж коливну температуру  $T_K^* \approx 400 \pm 20$  К / і трансмісійний коефіцієнт  $\gamma \approx 10^{-4}$ .

6. Встановлено розходження між експериментальними даними і висновками теорії акустичної релаксації у водних розчинах ПАР. Експериментально доведено наявність двох

областей дисперсії в таких розчинах. Доведено, що час низькочастотної області релаксації збільшується із збільшенням концентрації ПАР.

7. Показано, що розходження між теоретично розрахованою і експериментальною залежністю надлишкового / відносно ППГ / поглинання від частоти зумовлене наявністю в дисперсній системі агрегатів. Доведено, що основним механізмом поглинання звуку в діапазоні частот 300–1200 є структурні перебудови. Розроблений метод визначення розмірів агрегату за даними акустичної спектроскопії.

8. Виявлені три типи температурної залежності поглинання звуку при  $\omega\tau \ll 1$  і часу акустичної релаксації  $\tau$ ; з'ясовано, що кожний тип відповідає певному механізмові релаксації в рідинах окремого класу. Запропоновано метод пояснення експериментально одержаних результатів по виду кривих, які описують температурну залежність величин  $\alpha\Gamma^2$  і  $\tau$ .

#### ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В ТАКИХ ПРАЦЯХ

1. Руденко А.П., Заливчий В.Н., Мокляк В.И. Влияние конструкции рефлекторов и поглотителей на точность ультразвуковых измерений // 4-й симпозиум по ультразвуковым методам исследования вещества: Тезисы докл. - М.; 1970. - С.25.
2. Руденко А.П., Мокляк В.И. Концентрационная и температурная зависимость коэффициента поглощения ультразвуковых волн в бинарных системах, уксусная кислота - толуол // Труды VII-й Всесоюзной акустической конференции. - Полтава, 1971. - С.89.
3. Руденко О.П., Голик А.З., Чолпан П.П. Дослідження пружних і в'язких властивостей мінеральних масел // Вісник Київського ун-ту 1975. - № 16. - С.32-36.
4. Руденко А.П., Рощина Г.П., Брилова Д.К., Ищенко Э.Д. Исследование гиперзвуковых свойств некоторых вязких жидкостей // Физика жидкого состояния. - Киев, 1975. - № 3. - С.112-119.
5. Руденко А.П., Рощина Г.П., Брилова Д.К., Ищенко Э.Д. Исследование акустических свойств жидких диэлектрических

систем с эвтектическими // Тезисы докладов. I Украинское республиканское совещание по физико-химическому анализу.- Полтава, 1975.- С.35.

6. Руденко А.П., Рощина Г.П. Акустические свойства некоторых органических жидкостей // Физика жидкого состояния.- Киев, 1976.- № 4.- С.III-II5.

7. Руденко А.П., Чолпан П.Ф. Вязкость и поглощение ультразвуковых волн в полиметилфенилсилоксанах // Физика жидкого состояния.- Киев, 1976.- № 4.- С.I00-I04.

8. Руденко А.П., Голик А.З., Чолпан П.Ф. Исследование вязко-упругих свойств фторпроизводных бензола вдоль линии равновесия жидкость-пар / В кн.: Сб. докладов I Всесоюзного симпозиума по акустической спектроскопии.- Ташкент, 1976.- С.50-51.

9. Рощина Г.П., Руденко А.П., Изучение акустических свойств углерода в ультра- и гиперзвуковом диапазоне / В кн.: Квантовая акустика, акустоэлектроника.- Ташкент, 1978.- С.I00-I02.

10. Голик А.З., Сперкач В.С., Руденко А.П., Чолпан П.Ф. О температурной зависимости модуля упругости и его связи с теплотой парообразования в n-алканах // Сборник докладов I-го Всесоюзного симпозиума по акустической спектроскопии.- Ташкент: ФАН, 1976.- С.192-195.

11. Руденко А.П., Заливчий В.Н., Сперкач В.С., Чолпан П.Ф. Исследование коэффициента поглощения и скорости распространения ультразвука в некоторых полиметилсилоксанах / В кн.: Акустическая спектроскопия, квантовая акустика, акустоэлектроника.- Ташкент: ФАН, 1978.- С.46-47.

12. Руденко А.П., Голик А.З., Чолпан П.Ф. Ультразвуковая релаксация в некоторых перфторполиэфирах / В кн.: Акустическая спектроскопия, квантовая акустика, акустоэлектроника.- Ташкент: ФАН, 1978.- С.47-49.

13. Руденко А.П., Заливчий В.Н., Сперкач В.С. Акустическая релаксация в некоторых короткоцепочечных полимерах.- Киев, 1980.- 8 с.- Рукопись представлена Киевским ун-том. Деп. в ВИНТИ 29 января 1980.- № 369-80.

14. Руденко А.П., Сперкач В.С., Горбачев Г.Ф., Чолпан П.Ф. Акустическая релаксация в некоторых перфторполиэфирах.- Минск, 1981.- 9 с.- Рукопись представлена ред. Инженерно-физ. Деп. в БИНИТИ 2 февраля 1981.- № 798-81.
15. Руденко А.П., Сперкач В.С., Тимошенко А.Н., Ягупольский Л.М. Исследование упругих свойств бензотрифторида вдоль кривой равновесия // Журн. физ. химии.- 1981.- Т.54.- № 4.- С.1054-1055.
16. Руденко А.П., Кондратенко И.В., Сперкач В.С., Ягупольский Л.М. Акустическая релаксация в бензотрифториде // Акуст. ж.- 1982.- Т.28.- № 1.- С.128-129.
17. Руденко А.П., Сперкач В.С., Ягупольский Л.М., Попов В.К. Исследование упругих свойств перфтортолуола вдоль кривой равновесия жидкость-пар // Теплофизика высоких температур.- 1982.- Т.20.- № 1.- С.190-191.
18. Руденко А.П., Сперкач В.С., Заливчий В.Н. О температурной зависимости модуля упругости и его связь с теплотой парообразования в жидких углеводородах / В кн.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. Н.ВЗМИ.- 1982.- № 33.- С.15-19.
19. Сперкач В.С., Руденко А.П., О механизмах теплового движения в жидких углеводородах по данным акустической спектроскопии / В кн.: 4-я Всесоюзный симпозиум по физике и акусто-гидродинамике.- Ашхабад, 1985.- С. 35-37.
20. Руденко А.П., Сперкач В.С. Экспериментальные исследования коллективных процессов в жидкостях / В кн.: Химия и применение неводных растворов.- Иваново, 1986.- Т.1.- С.46-47.
21. Бродовая Т.О., Руденко А.П., Сперкач В.С. Механизмы сверхбыстрых процессов в жидких фторпроизводных толуола / В кн.: Химия и применение неводных растворов. - Иваново, 1986.- Т.1.- С.145.
22. Руденко А.П., Сперкач В.С., Бродовая Т.О. Исследование равновесных свойств некоторых фторпроизводных бензола // Теплофизика высоких температур.- 1988.- № 1.- С.178-180.
23. Гамера А.В., Руденко А.П., Сперкач В.С. Акустическая спектроскопия вода-ПАВ / В кн.: VII Всесоюзная конференция по ПАВ.- Шебекино, 1988.- С.464.

- 24 Sporkach V.S., Rudenko A.P. Acustical Spectroscopy of Disperse System // In book 26 Colloquium Spectroscopium abstracts.- Sofia, 1989.- P.140.
25. Руденко А.П., Сперкач В.С. О структурной релаксации и межмолекулярном взаимодействии в п-алканах // Деп. ВИНТИ 16.02.90.- № 969. В-90.- 32 с.
26. Руденко А.П., Сперкач В.С., Гуше Т.О. Межмолекулярные взаимодействия и конформационные превращения в жидких углеводородах / В кн.: Спектроскопия неметаллических кристаллов.- Киев: Наукова Думка, 1990.- С.148-152.
27. Руденко А.П., Сперкач В.С. Акустические спектры толуола. Структурная релаксация. Коллективные процессы в толуоле // Журн. физ. химия.- 1991.- Т.65.- № 7.- С. 1917-1920.
28. Руденко А.П., Сперкач В.С. Акустические спектры толуола. Поворотнo-изомерная релаксация // Журн. физ. химия.- 1991.- Т.65.- № 7.- С. 1912-1916.
29. Rudenko A.P., Sporkach V.S. Acustical Spectroscopy of Disperse System // In book the fourth symposium on mining chemistry.- Kiev, the Ukraine, 1991.- P.28.
30. Руденко А.П., Фененко Л.И., Теренчук С.А., Сперкач В.С. Исследования теплофизических и кинетических свойств фторпроизводных бензола и толуола: Тезисы Международной научной конференции.- Махачкала, 1992.- С.26.
31. Руденко А.П., Бурмистров А.Н., Фененко Л.И., Сперкач В.С. Исследование механизмов быстрых процессов в толуоле и ряде фторпроизводных // Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах.- Ч.1.- Самарканд, 1992.- С.55.
32. Руденко А.П., Булавин Л.А., Сперкач В.С., Фененко Л.И. Механизмы теплового движения в жидких углеводородах: Методическая разработка для студентов.- Полтава, 1992.- 28 с.
33. Руденко О.П., Сперкач В.С. Експериментальні методи визначення поглинання звуку в рідинах: Методичні рекомендації для студентів фізичних спеціальностей.- Полтава, 1992.- 68 с.
34. Руденко О.П., Дорощ А.К., Сперкач В.С., Анджапарідзе Р.М. Визначення параметрів структури деяких водневих розчинів

електролітів за електроакустичними даними // Укр. фіз. ж.-  
1992.- Т.37.- № 8.- С.1147-1151.

35. Gamera A.V., Sperkach V.S., Rudenko A.P.: Acustical  
Spectroscopy of Disperse Systems // In book the fourth symposium  
on mining chemistry.- Kiev, the Ukraine, 6-9 october  
1992.- P.9-15.





Подписано к печати 15.04.93г. Формат 60x84 1/16. Бумага белая писчая.

Печать офсетная. Объем 1 п. л. Тираж 102. Заказ №492. Бесплатно.

Подразделение оперативной полиграфии управления статистики Полтавской области,  
г. Полтава, ул. Пушкина, 103.



AB 27.240