АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XVIII 1972 Вып. 3

УДК 534.8.081.7

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, ВЯЗКОСТИ И ПЛОТНОСТИ н-ПЕНТАНА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ

Б. А. Белинский, Ш. Х. Икрамов

В статье приводятся экспериментальные результаты комплексного исследования скорости распространения и коэффициента поглощения ультразвуковых волн, сдвиговой вязкости, плотности и диэлектрической проницаемости н-пентана при высоких давлениях (1—8000 *кг/см*^{2}) по изотермам 20°, 30°, 40° С.

Используя экспериментальные результаты, были рассчитаны нелинейные параметры Ra и $\Gamma_{ад}$, и энергии активации сдвиговой и объемной вязкостей.

Приводится анализ объемной вязкости н-пентана на основе релаксационной теории Мандельштама-Леонтовича и теории Ландау-Теллера-Шварца-Славского и Герцфельда.

Установлено, что при достаточно низких давлениях вклад структурной релаксации в объемную вязкость нормальной жидкости мал по сравнению с вкладом термической релаксации; при существенно высоких давлениях она вносит основной вклад в объемную вязкость.

В настоящее время ультразвуковая спектроскопия — раздел молекулярной акустики, изучающий свойства конденсированных сред по их акустическим спектральным характеристикам, установила, что у многих нормальных жидкостей при нормальных условиях структурная релаксация не вносит заметного вклада в объемную вязкость по сравнению, например, с релаксацией колебательных степеней свободы молекул [1]. Это обстоятельство потребовало проведения более детального исследования спектрального состава релаксационных процессов нормальных жидкостей в более широком интервале изменения плотности для получения возможности более точной оценки вклада структурной релаксации в объемную вязкость.

С этой целью мы провели комплексным методом [2, 3] исследование скорости распространения — C, коэффициента поглощения — α ультразвуковых волн, сдвиговой вязкости η_s, плотности-ρ и диэлектрической проницаемости — ε в н-пентане ($n_D^{20} = 1{,}3575$, $\rho^{20} = 0{,}6262$ *г/см*^{3}) по изотермам — 20°, 30°, 40° С в интервале давлений (1—8000) *кг/см*^{2} на частоте $\nu = 13$ *мгц*.

Точность измерения параметров следующая: $\delta c = 0{,}5\%$, $\delta \dfrac{\alpha}{\nu^2} = 6 - 9\%$, $\delta\eta_s = 5\%$, $\delta\rho = 1\%$, $\delta\varepsilon = 1{,}5\%$, $\delta P = 0{,}5\%$, $\delta t = 0{,}1°$ С.

В таблице приведены результаты измерений и рассчитанные по ним значения объемной вязкости. Были также рассчитаны нелинейные акустические параметры

$$\mathrm{Ra} = \left[\frac{\partial \ln c}{\partial \ln \rho}\right]_T, \qquad \Gamma_{ад} = \frac{\partial(\rho c^2)}{\partial P}.$$

Нелинейные параметры не являются строго постоянными величинами, однако в пределах ошибки опыта для н-пентана они оказались постоян-

ными для двух интервалов давления:

$$P < 1500\ кг/см^2 \quad (I); \qquad P > 1500\ кг/см^2 \quad (II);$$

$$\mathrm{Ra} = 3{,}5 \qquad \mathrm{Ra} = 3{,}0$$

I , II .

$$\Gamma_{ад} = 10{,}5 \qquad \Gamma_{ад} = 7{,}8$$

Результаты наших измерений по вязкости при атмосферном давлении согласуются с данными работы [4]. Значение параметра $\Gamma_{ад}$ оказалось близким к его значениям, полученным другим методом в работе [5].

C_5H_{12}	ρ, г/см³			c, м/сек			$\frac{\alpha}{\nu_2}\cdot 10^{17}$ см$^{-1}$сек^2			η_s спз			ε		η_v спз		
$P\ \frac{кГ}{см^2}$	20°	30°	40°	20°	30°	40°	20°	30°	40°	20°	30°	40°	20°	40°	20°	30°	40°
1	0,626	0,616	0,606	1030	984	934	54,0	55,1	56,2	0,24	0,21	0,18	1,84	1,80	1,56	1,36	1,17
500	0,666	0,658	0,650	1356	1319	1291	35,7	34,0	33,7	0,36	0,31	0,24	1,94	1,88	2,50	2,10	1,95
1000	0,705	0,699	0,694	1569	1540	1510	27,1	26,4	24,2	0,53	0,45	0,38	1,98	1,95	3,03	2,80	2,40
1500	0,730	0,723	0,717	1730	1716	1685	22,6	22,0	20,0	0,70	0,57	0,46	2,02	2,01	3,30	3,28	2,90
2000	0,748	0,742	0,736	1879	1851	1835	20,3	19,0	17,6	0,89	0,69	0,62	2,05	2,02	3,90	3,60	3,20
2500	0,763	0,757	0,752	1991	1970	1936	19,2	18,6	16,0	1,12	0,90	0,76	2,08	2,03	4,40	4,20	3,36
3000	0,779	0,773	0,768	2105	2086	2050	17,4	16,7	14,8	1,35	1,12	0,92	2,11	2,08	4,70	4,52	3,74
3500	0,791	0,786	0,780	2196	2174	2140	17,2	16,0	14,1	1,55	1,30	1,05	2,13	2,09	5,22	4,82	4,10
4000	0,800	0,796	0,791	2292	2265	2238	17,4	15,9	13,8	1,80	1,63	1,27	2,15	2,10	6,10	5,30	4,50
4500	0,811	0,807	0,800	2380	2346	2300	16,3	14,6	13,7	2,11	1,83	1,48	2,17	2,13	6,47	5,59	4,78
5000	0,820	0,813	0,808	2469	2439	2398	16,5	15,3	13,3	2,52	2,10	1,73	2,18	2,14	6,99	6,03	5,17
5500	0,830	0,822	0,819	2535	2498	2450	16,5	15,0	13,1	2,70	2,45	2,01	2,20	2,16	7,56	6,56	5,46
6000	0,840	0,835	0,830	2608	2575	2540	16,7	15,1	13,0	3,20	2,91	2,32	2,21	2,18	8,35	7,07	5,80
6500	0,847	0,842	0,837	2685	2650	2625	16,5	15,1	13,2	3,62	3,31	2,63	2,23	2,20	8,95	7,62	6,50
7000	0,854	0,849	0,846	2755	2710	2672	17,4	15,7	13,1	4,31	3,72	2,91	2,24	2,21	10,00	8,10	6,80
8000	0,866	0,861	0,856	2879	2835	2789	20,2	16,8	14,0	6,53	4,81	3,62	2,26	2,23	12,20	10,10	8,00

Полученные данные позволяют в определенном приближении выяснить релаксационную природу сдвиговой и объемной вязкостей и дать оценку параметрам релаксации.

Прежде всего, как и в работе [6], была рассчитана энергия активации сдвиговой вязкости по формуле:

$$\eta_s = 2{,}52\cdot 10^{-9}\cdot \mathrm{M}^{1/2}\cdot c\cdot \rho^{2/3} \exp\left[\frac{\Delta U_s}{RT}\right],$$

где M — молекулярный вес; T — абсолютная температура; R — универсальная газовая постоянная.

Она оказалась линейной функцией давления при $T = \mathrm{const}$:

$$\Delta U_s = \Delta E_s + NV_sP,$$

где ΔE_s — часть энергии активации, не зависящая от давления, значения которой при $t = 20, 30, 40°$ С соответственно равны 650, 627, 593 *кал/моль*: v_s — активационный объем сдвиговой вязкости, значение которого для рассматриваемых температур оказалось равным $v_s = 1{,}1\cdot 10^{-23}\ см^3$, что по порядку совпадает с величиной «дырки» в теории Эйринга, Хираи [7].

Далее, считая, что объемная вязкость н-пентана в исследованном интервале давлений аддитивно слагается из объемной вязкости, обусловленной релаксацией колебательных степеней свободы молекул, и объемной вязкости, обусловленной структурной релаксацией, энергия активации которой пропорциональна давлению, можно, согласно релаксационной теории Мандельштама-Леонтовича и теории Ландау-Теллера-Шварца-Славского-

Герцфельда [7] записать:

$$\eta_v = \eta_v^{\text{кн}} + \eta_v^{\text{стр}}, \tag{1}$$

где

$$\eta_v^{\text{кн}} = \rho c_0^2 \left(\frac{c_\infty^2}{c_0^2} - 1 \right)_{\text{кн}} \tau_{\text{кн}}, \tag{2}$$

при $c \approx c_0$, $\tau_{\text{кн}} = z \cdot \tau_0$ — время релаксации колебательных степеней свободы молекул; $\tau_0 = \dfrac{\left(\xi \dfrac{M}{N\rho}\right)^{1/3} - \sigma}{c_{\text{г}}}$ — эффективное время свободного пробега молекул; N — число Авогадро; σ — эффективный диаметр молекул; $c_{\text{г}}$ — средняя тепловая скорость молекул; $\xi = \sqrt{2}$ — фактор упаковки;

$$\eta_v^{\text{стр}} = \rho c_0^2 \left(\frac{c_\infty^2}{c_0^2} - 1 \right)_{\text{стр}} \tau_{\text{стр}}. \tag{3}$$

$\varepsilon_{\text{стр}} = \tau_0 \exp \left[\dfrac{NV_h P + \Delta E_h}{RT} \right]$ — время структурной релаксации; v_h — активационный объем — объем «дырки»; ΔE_h — часть энергии активации, не зависящая от давления.

Согласно теории Ландау-Теллера-Шварца-Славского-Герцфельда параметр Z не зависит от плотности и является сложной функцией температуры и параметров, характеризующих колебательные степени свободы молекул.

Если предположить, что структурная релаксация вносит пренебрежимо малый вклад в объемную вязкость во всем интервале давлений, то, в соответствии с теорией, зависимость $\tau^* = \dfrac{\eta_v}{\rho c^2} = f\left[\left(\xi \dfrac{M}{N\rho}\right)^{1/3}\right]$ по изотермам должна быть линейной при условии

$$\left(\frac{c_\infty^2}{c_0^2} - 1 \right)_{\text{кн}} = \text{const}.$$

Однако, как видно из графика, представленного на фиг., такая зависимость наблюдается только при низких давлениях, что согласуется с результатами работы [1]. С ростом же плотности параметр τ^* уменьшается, проходит через минимум и быстро возрастает к асимптоте $-\sigma = \left(\xi \dfrac{M}{N\rho}\right)^{1/3}$,

где $\xi = \sqrt{2}$, что соответствует наиболее плотной упаковке молекул. Такое поведение параметра τ^* можно объснить, учитывая влияние как колебательной, так и структурной релаксации. В этом случае соотношение (1) полезно представить в следующем виде:

$$\ln \left\{ \frac{\tau^*}{A\left[\left(\xi \dfrac{M}{N\rho}\right)^{1/3} - \sigma\right]} - 1 \right\} = B + \frac{V_h}{kT} P, \tag{4}$$

где

$$A = \frac{(c_\infty^2/c_0^2 - 1)_{\text{кн}} Z}{C_{\text{г}}};$$

$$B = \ln \frac{(c_\infty^2/c_0^2 - 1)_{\text{стр}}}{(c_\infty^2/c_0^2 - 1)_{\text{кн}} Z} + \frac{\Delta E_h}{RT}.$$

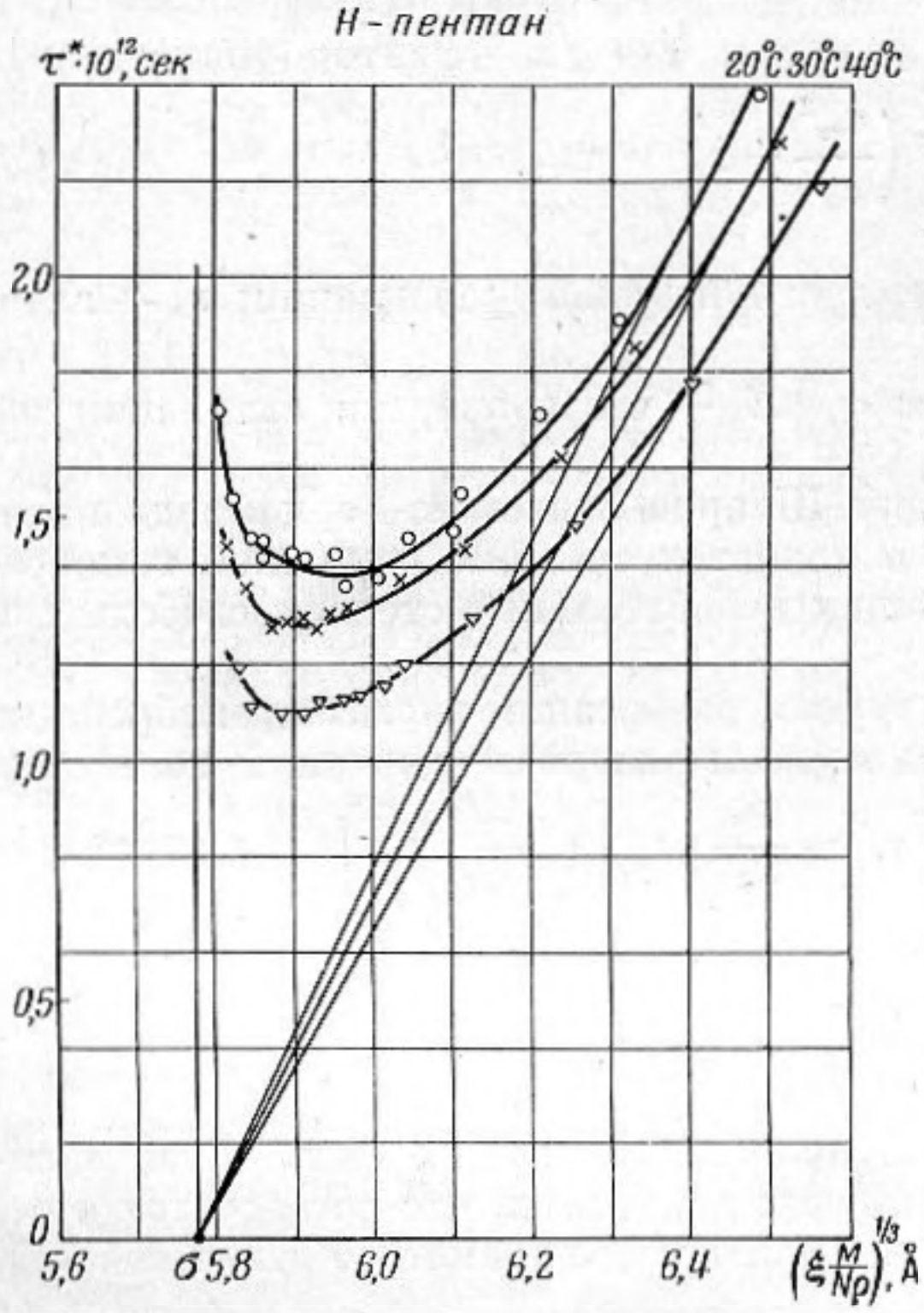
Если параметры v_h, $(c_\infty^2/c_0^2 - 1)_{\text{стр}}$, $(c_\infty^2/c_0^2 - 1)_{\text{кн}}$, ΔE_h, Z при $T = \text{const}$ постоянны, то левая часть (4) должна быть линейной функцией давления по изотермам.

Действительно, как показали расчеты, такая зависимость наблюдается при определенных значениях параметра $A = (2{,}3;\ 2{,}15;\ 2{,}0) \cdot 10^{-4}$ *сек/см* при 20, 30, 40° С соответственно.

Это обстоятельство открывает определенную возможность для дальнейшей оценки параметров релаксации, несмотря на то, что такая оценка, ввиду приближенности теории и неполноты информации, возможна только в грубом приближении.

Возможность такой оценки возникает, если сделать следующие допущения:

1. Учитывая, что при $T = \text{const}$ энергии активации вязкостей η_s и $\eta_v^{стр}$ оказались линейными функциями давления с близкими по значению угловыми коэффициентами ($v_h = 2{,}7 \cdot 10^{-23}$ *см*^{3}; $v_s = 1{,}7 \cdot 10^{-23}$ *см*^{3}, $v_s \approx 0{,}6\ v_h$), можно предположить, что вязкости η_s и $\eta_v^{стр}$ определяются родственными механизмами структурной релаксации, что также согласуется с представлениями теории Эйринга, Хираи.



В таком случае, согласно этим представлениям, можно ввести оценку — $\Delta E_s \approx \Delta E_h$.

2. Согласно многочисленным экспериментальным данным относительная дисперсия скорости звука при колебательной релаксации нормальных жидкостей заключена в пределах 1—4%. Это дает возможность для н-пентана принять следующую оценку $(c_\infty^2 / c_0^2 - 1)_{кн} \approx 10^{-2}$.

Определив из указанных значений A величины $Z = 660—570$ и используя параметры $(c_\infty^2 / c_0^2 - 1)_{кн}$ и ΔE_h, из прямой (4) находим значения $(c_\infty^2 / c_0^2 - 1)_{стр} = 0{,}96—0{,}89$ соответственно для $t = 20—40°$ С. Далее вычисляем из (2) $\eta_v^{кн}$, $\tau_{кн}$ и из (1) и (3) находим $\eta_v^{стр}$ и $\tau_{стр}$. Величина $\eta_v^{стр}$ при 1 *кг/см*^{2} составляет $\approx 30\%\ \eta_v$, а при 8000 *кг/см*^{2} $\approx 90\%\ \eta_v$.

Ожидаемый порядок времен релаксации при $t = 20°$ С определяется значениями: при $P = 1$ *кг/см*^{2} $\tau_{кн} = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$ *сек*, $\tau_{стр} = 0{,}74 \cdot 10^{-12}$ *сек*; при $P = 8000$ *кг/см*^{2}, $\tau_{кн} = 0{,}11 \cdot 10^{-10}$ *сек*, $\tau_{стр} = 1{,}61 \cdot 10^{-12}$ *сек*.

Из изложенного видно, что с ростом давления $\tau_{кн}$ уменьшается по линейному закону в зависимости от параметра $\left(\xi \frac{M}{N\rho}\right)^{1/3}$, а $\tau_{стр}$ растет по экспоненте с увеличением давления, в результате чего вся область изменения параметра τ^* по изотерме в рассматриваемом диапазоне давлений заключена между двумя асимптотами, пересекающимися на оси абсцисс в точке $\sigma = \left(\xi \frac{M}{N\rho}\right)^{1/3}$, представляющими два идеализированных предельных состояния вещества. Одна из асимптот соответствует идеальному газу, другая — плотноупакованному «твердоподобному» состоянию н-пентана. Вполне понятно, что отмеченные состояния, в действительности, не могут

быть реализованы, однако, как предельные состояния, они более рельефно подчеркивают особенности поведения реального вещества.

Таким образом, отвечая на основной вопрос, затронутый в данной статье, можно заключить: при достаточно низких давлениях вклад структурной релаксации в объемную вязкость нормальной жидкости мал по сравнению с вкладом термической релаксации; при существенно высоких давлениях она вносит основной вклад в объемную вязкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Белинский, М. А. Карабаев, А. С. Лагунов. «Исследование коэффициента поглощения когерентного звука в жидкостях импульсным методом в диапазоне частот 6 *мгц* — 3 *ггц*». Известия АН Армянской ССР. Физика, 4, 1969.
2. Б. А. Белинский, Ш. Х. Икрамов. «Ультразвуковая установка высокого давления для комплексного исследования жидкостей (до 10 *кат*)». Применение ультраакустики к исследованию вещества. Вып. 24, МОПИ, 1969.
3. Б. А. Белинский, Ш. Х. Икрамов, В. И. Тимофеев. «Исследование акустической релаксации в н-пептане в широком интервале давлений (до 10 *кат*)». Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума по проблеме релаксационных явлений в жидкостях. Душанбе, 1969.
4. P. W. Bridgmen. «Collected exper. papers». The viscosity of pure liquids. v. 4, p. 65—80, New — York, 1966.
5. Л. К. Заремба, В. А. Красильников. «Введение в нелинейную акустику», М., «Наука», 1966.
6. Б. А. Белинский, С. Ходжаев, У. Нематулаев, Е. В. Ергопуло. «Комплексное исследование акустических и некоторых других параметров органических жидкостей в зависимости от их P. V. T. состояния». VI Всесоюзная Акустическая конференция, Д III-3, М., 1968.
7. «Физическая акустика» (под ред. У. Мезона), т. II, ч. А, М., «Мир», 1968.

Московский областной
педагогический институт
им. Н. К. Крупской

Поступила в редакцию
18 августа 1970 г.