АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том II 1956 Вып. 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ЖИДКОСТЯХ

Ю. Н. Бормосов, В. Ф. Ноздрев, В. Д. Соболев, А. М. Султанов

В работе описываются экспериментально обнаруженные релаксационные процессы в ацетатах и формиатах. Исследование проводилось импульсными и оптическими методами на частотах 1—30 *мгц*. В интервале температур от —40 до +30° в метилацетате, этилацетате, метилформиате и этилформиате обнаружено по несколько полных областей релаксации. В этилацетате проведено исследование поглощения ультразвуковых волн по линии насыщения, включая критическую область, и установлены и исследованы новые релаксационные явления. Для каждой релаксационной области определено время релаксации и частоты, соответствующие центру релаксации, а также рассчитаны теплоемкости, относящиеся к внутренним и внешним степеням свободы и теплоты активации. Обсуждаются возможные механизмы экспериментально установленных релаксационных процессов.

Наиболее полное представление об особенностях строения жидкостей или о процессах, происходящих в них на основе ультраакустических измерений, удается составить в том случае, когда измерения охватывают релаксационную область, для которой характерны дисперсия и аномальное поглощение ультразвука. По исследованию акустических свойств жидкостей, релаксирующих в экспериментально достижимых интервалах частот, известно несколько работ [1]. Однако только одна из выполненных работ [2] дает исследования одной полной области релаксации объемной вязкости.

В настоящей работе дается изложение исследования поглощения ультразвука в эфирах уксусной и муравьиной кислот в широком частотном и температурном интервалах.

Измерения поглощения проводились импульсным методом [3] и оптическим методом с использованием усилителя постоянного тока, построенного на электрометрических лампах [4]. При измерениях поглощения в этилацетате по линии насыщения в интервале температур 20—270° использована впервые импульсная методика двойного фиксированного расстояния и методика одного фиксированного расстояния [8].

Исследование поглощения в ацетатах и формиатах проводилось в интервале температур от —50 до +40° и интервале частот от 3 до 30 *мгц*. В этилацетате измерения проводились и по линии насыщения. Анализ кривых указывает на необычный ход зависимости поглощения ультразвуковых волн от температуры и частоты в указанных гомологических рядах.

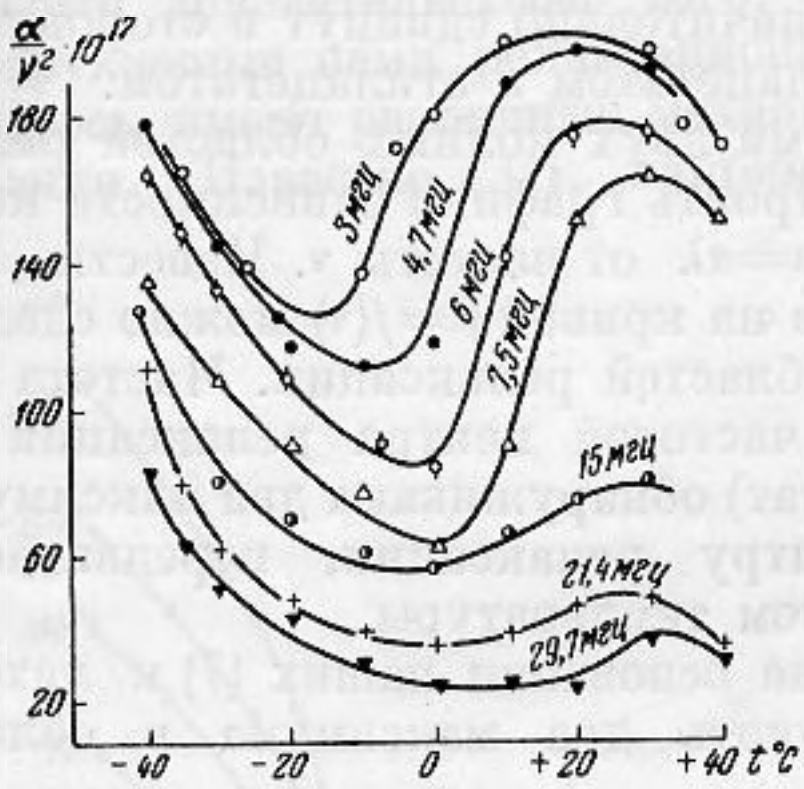
В этилацетате в интервале температур от —40 до +40° коэффициент поглощения α проходит через минимум. Как видно из фиг. 1, минимум сдвигается в сторону более высоких температур с увеличением частоты. С ростом частоты минимум становится все более и более пологим и при частоте 27,9 *мгц* вырождается почти полностью.

В этилформиате (фиг. 2) в интервале изученных температур от —40 до +40° наблюдается также один минимум поглощения. Другие ацетаты и формиаты дают аналогичные результаты, причем с ростом номера го-

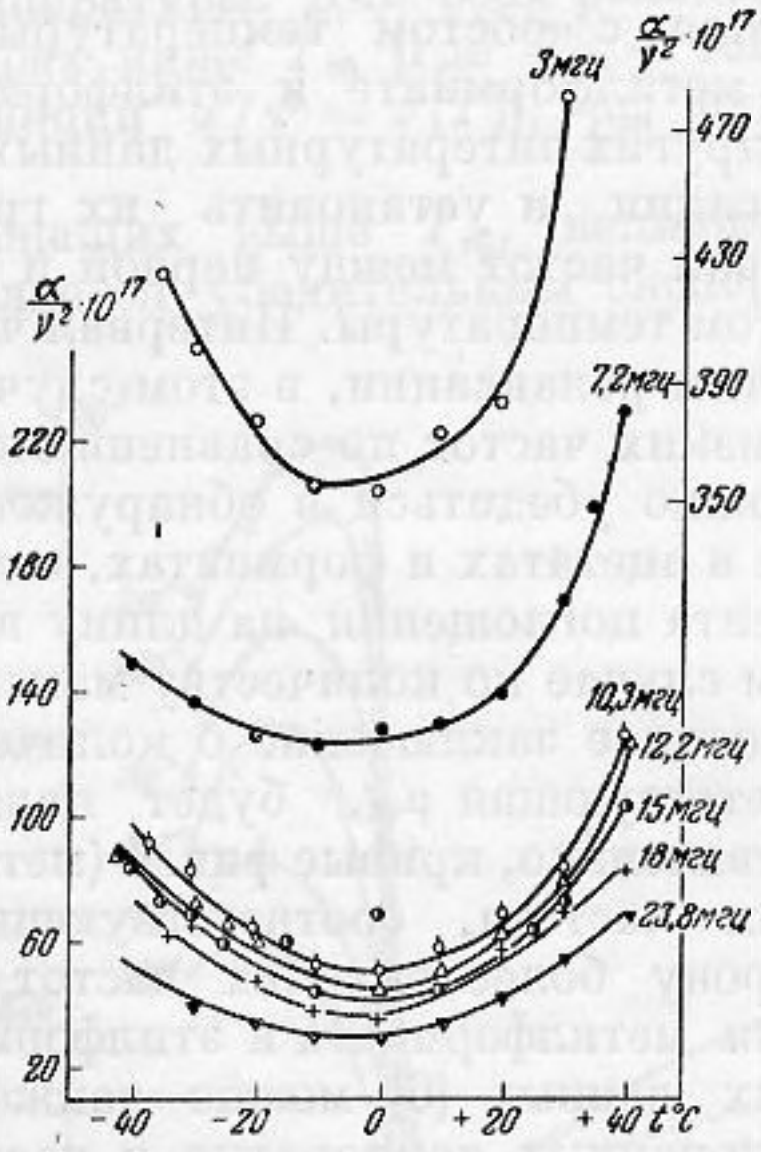
молога минимум функции $\alpha = f\ (T)$ сдвигается в сторону более высоких температур.

Интересно отметить, что если брать величину поглощения α в функции приведенной температуры θ, т. е. $\alpha = f(\theta)$, то для данной частоты для всех веществ одного гомологического ряда минимум будет соответствовать примерно одной и той же приведенной температуре.

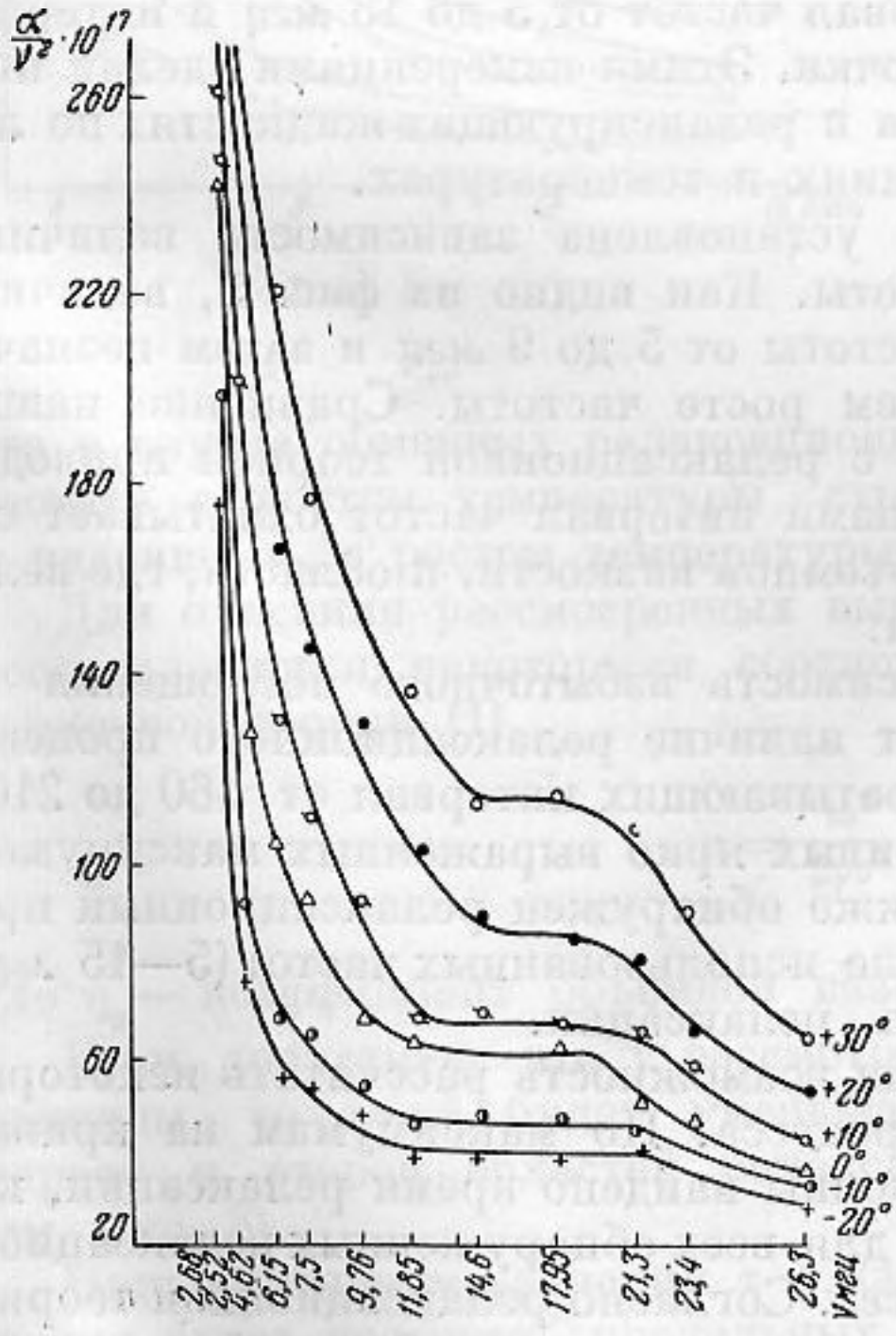
Обработка полученных экспериментальных данных приводит к новым



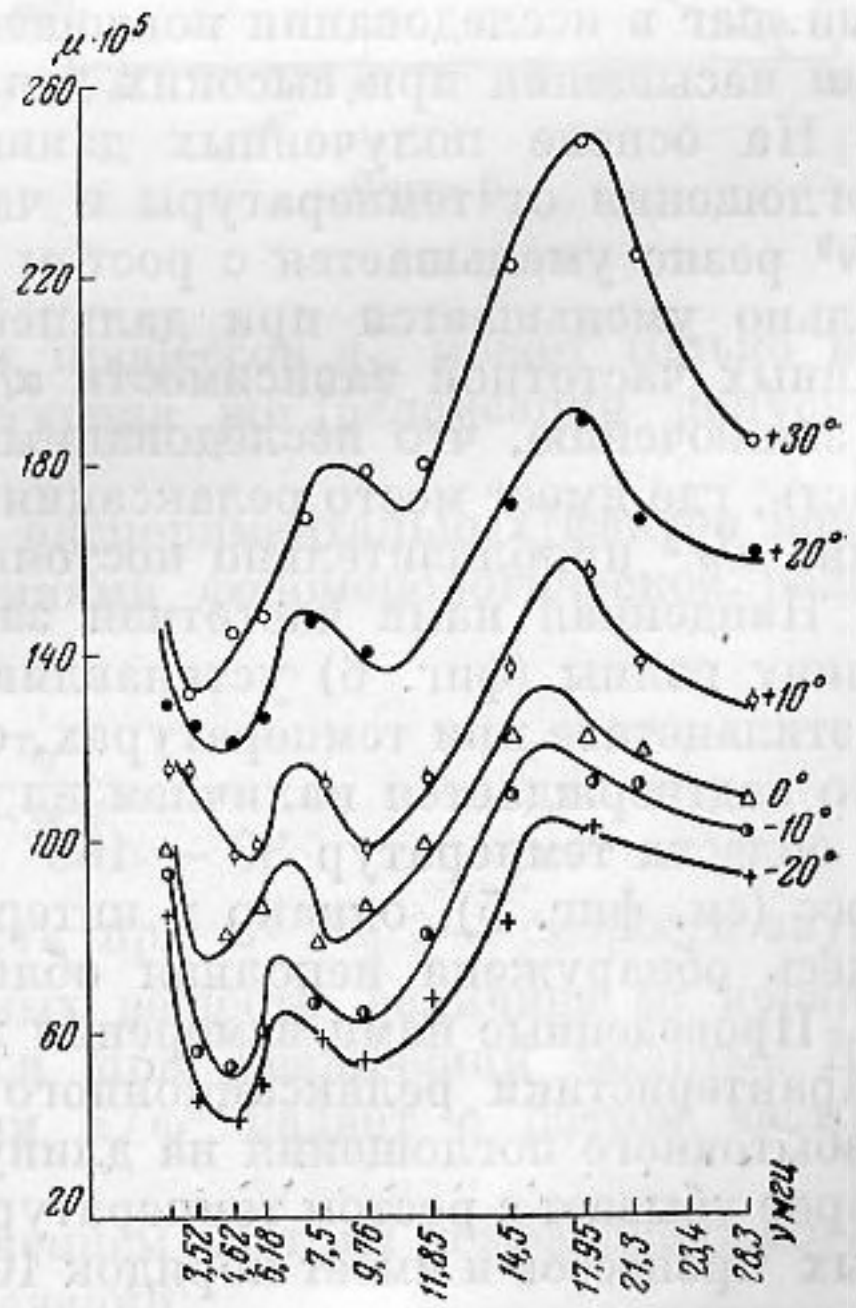
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

результатам. На фиг. 3 даются кривые зависимости величины α/ν^2 от ν в метилацетате, обычно применяемые для выявления границ релаксационной области. Эти кривые показывают, что в метилацетате в изученном

интервале температур и частот имеют место две области релаксации*: одна в интервале частот 2 —10 *мгц*, другая в интервале 15—30 *мгц*. В этилацетате установлены также две области релаксации в интервале частот 1—30 *мгц* и температур от —40 до +40°. Интересно отметить, что интервал частот между первой и второй областями релаксации в этих веществах сужается с ростом температуры.

В метилформиате и этилформиате на основании данных Султанова [7] и других литературных данных [6] можно также получить две области релаксации и установить их границы. Как и в ацетатах, здесь также интервал частот между первой и второй областями релаксации сужается с ростом температуры. Интервал частот, соответствующий первой и второй областям релаксации, в этом случае незначительно сдвинут в сторону более низких частот по сравнению с метилацетатом и этилацетатом.

Можно убедиться в обнаружении нами двух полных областей релаксации в ацетатах и формиатах, если построить графики зависимости коэффициента поглощения на длину волны $\mu=\alpha\lambda$ от частоты ν. Известно, что в этом случае по количеству максимумов на кривой $\mu=f(\nu)$ можно сделать однозначное заключение о количестве областей релаксации. Частота же, соответствующая μ_m, будет являться частотой центра релаксации ν_m. Действительно, кривые фиг. 4 (метилацетат) обнаруживают два максимума, причем частота, соответствующая центру релаксации, передвигается в сторону более высоких частот с ростом температуры.

Для метилформиата и этилформиата на основании наших [7] и литературных данных [6] можно также получить два максимума в области исследованных температур и частот.

Для выяснения механизма релаксационных явлений важно было провести исследования поглощения ультразвуковых волн в широком интервале температур. Измерения поглощения ультразвука по линии насыщения в этилацетате охватывают интервал частот от 5 до 15 *мгц* и интервал температур от 20° до критической точки. Этими измерениями сделан первый шаг в исследовании поглощения в релаксирующих жидкостях по линии насыщения при высоких давлениях и температурах.

На основе полученных данных установлена зависимость величины поглощения от температуры и частоты. Как видно из фиг. 5, величина α/ν^2 резко уменьшается с ростом частоты от 5 до 9 *мгц* и затем незначительно уменьшается при дальнейшем росте частоты. Сравнение наших данных частотной зависимости α/ν^2 с релаксационной теорией приводит к заключению, что исследованный нами интервал частот охватывает область, где имеет место релаксация объемной вязкости, и область, где величина α/ν^2 приблизительно постоянна.

Найденная нами частотная зависимость избыточного поглощения на длину волны (фиг. 6) устанавливает наличие релаксационного процесса в этилацетате при температурах, охватывающих интервал от 160 до 210°, что подтверждается наличием на кривых ярко выраженных максимумов. В области температур 30 — 160° также обнаружен релаксационный процесс (см. фиг. 5), однако в интервале использованных частот (5—15 *мгц*) здесь обнаружена неполная область релаксации.

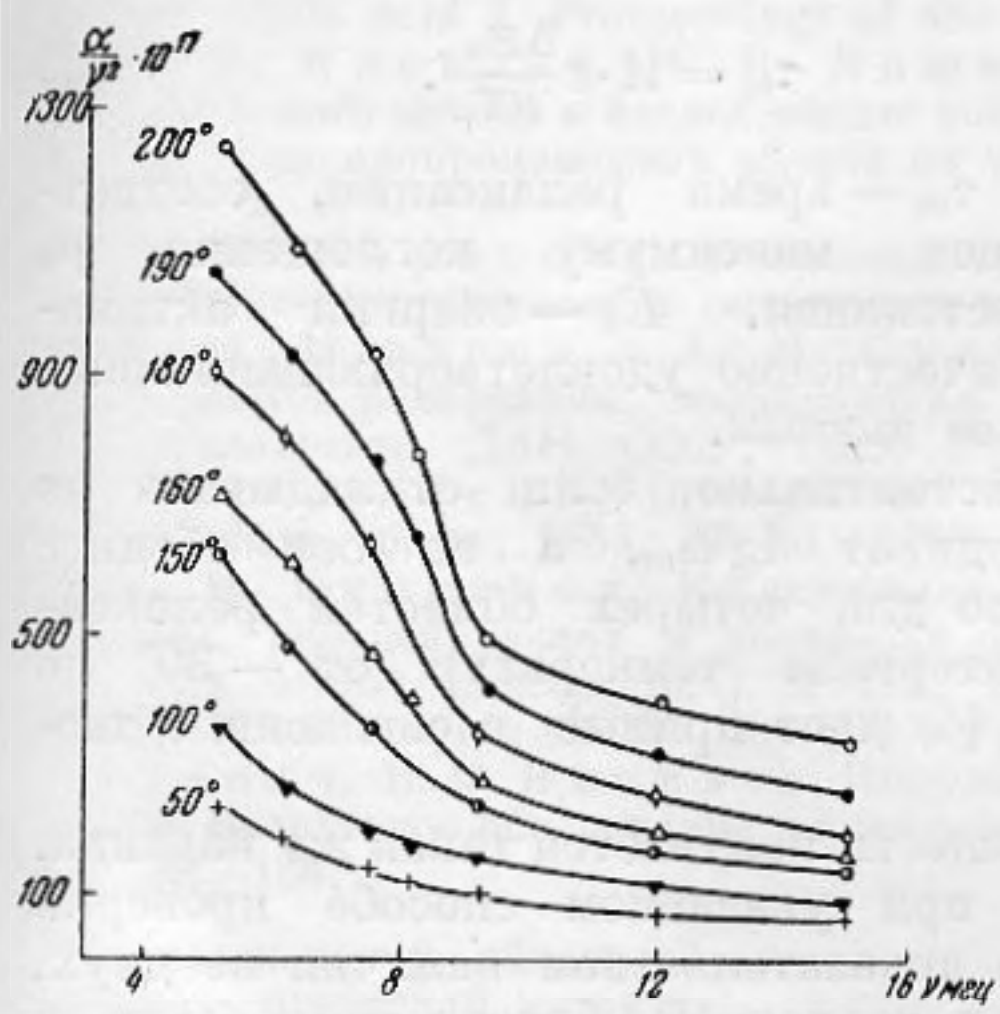
Проведенные нами измерения дали возможность рассчитать некоторые характеристики релаксационного процесса. По максимумам на кривых избыточного поглощения на длину волны найдено время релаксации, которое убывает с ростом температуры для всех обнаруженных релаксационных процессов и имеет порядок 10^{-8} *сек*. Согласно релаксационной теории, аномальное поглощение ультразвука и релаксация объемной вязкости должны сопровождаться дисперсией.

---

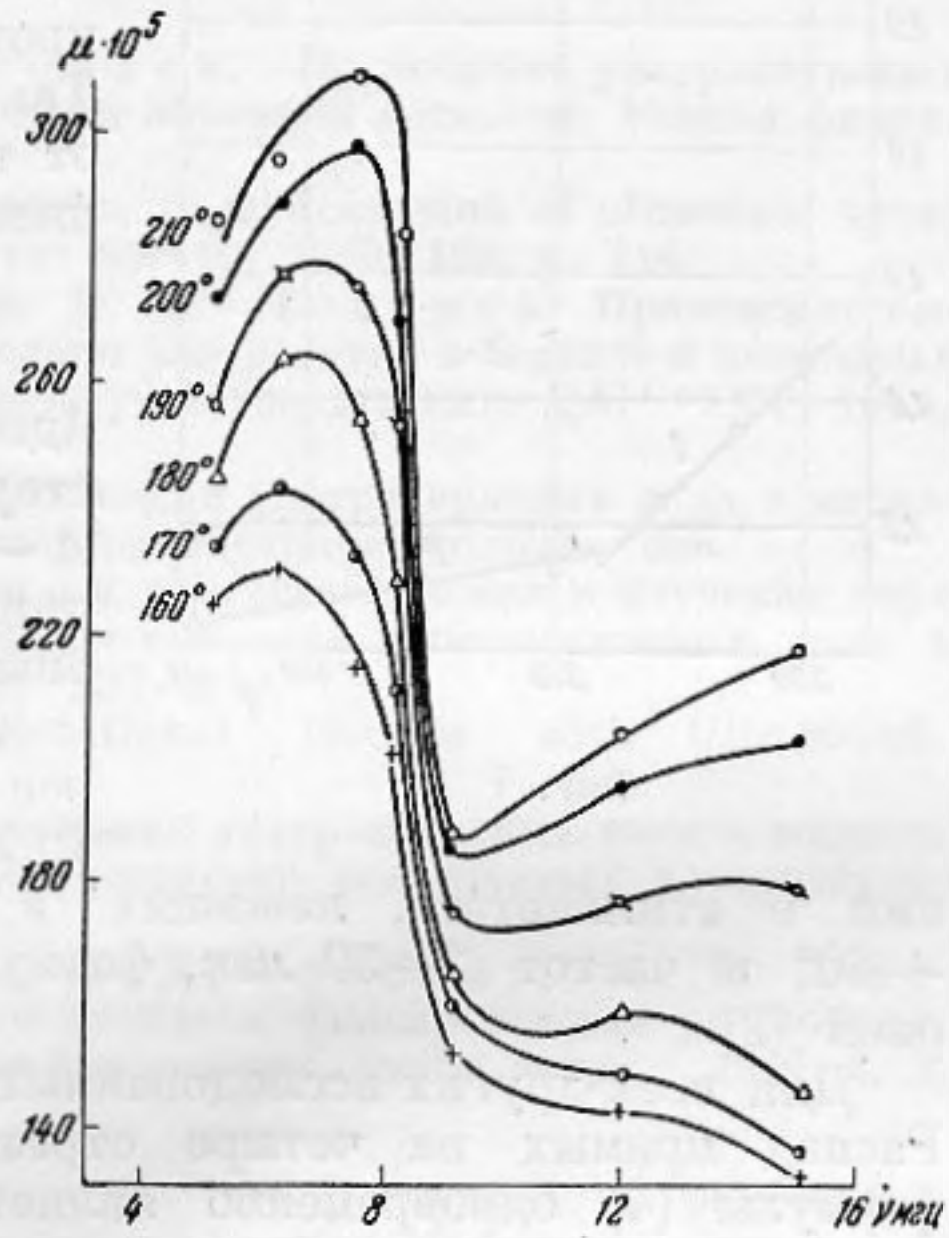
* Более детальный анализ наших экспериментальных данных показывает, что в действительности в указанной области температур и частот имеют место четыре области релаксации с различным механизмом явления. См. об этом ниже.

Последняя, согласно нашим данным, в этилацетате имеет порядок 0,01—0,1% и растет с увеличением температуры. Порядок величин времен релаксации τ и дисперсии для других исследованных нами веществ тот же, что и для этилацетата. Полученный нами обширный экспериментальный материал позволил определить зависимость максимума поглощения на длину волны μ_m от температуры. Для всех релаксационных областей, лежащих при температурах ниже T_m [где T_m — температура, соответствующая минимуму функции $\alpha/\nu^2 = \varphi(T)$], μ_m падает с ростом температуры.

Для релаксационных областей, лежащих выше T_m, величина μ_m растет с ростом температуры. Это является убедительным экспериментальным доказательством того, что обнаруженные нами релаксационные процессы имеют различный механизм явления. Известно [1], например,



Фиг. 5



Фиг. 6

что в случае обменных релаксационных процессов μ_m может только возрастать с ростом температуры, структурная же релаксация допускает и падение μ_m с ростом температуры.

Для описания рассмотренных выше экспериментальных фактов можно воспользоваться некоторыми соотношениями феноменологической релаксационной теории [1]

$$\alpha = \frac{\omega^2}{2\rho c^3} \frac{\eta_0'}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{1}$$

где η_0' — коэффициент объемной вязкости при $\omega \to 0$, c — скорость звука.

Если допустить, что у рассмотренных веществ величина $\omega\tau$ порядка единицы, то α/ω^2 будет уменьшаться при увеличении частоты. Для первой и второй областей релаксации α/ω^2 падает с ростом частоты (см. фиг. 3).

При постоянном значении τ с изменением частоты коэффициент поглощения будет достигать предельных значений:

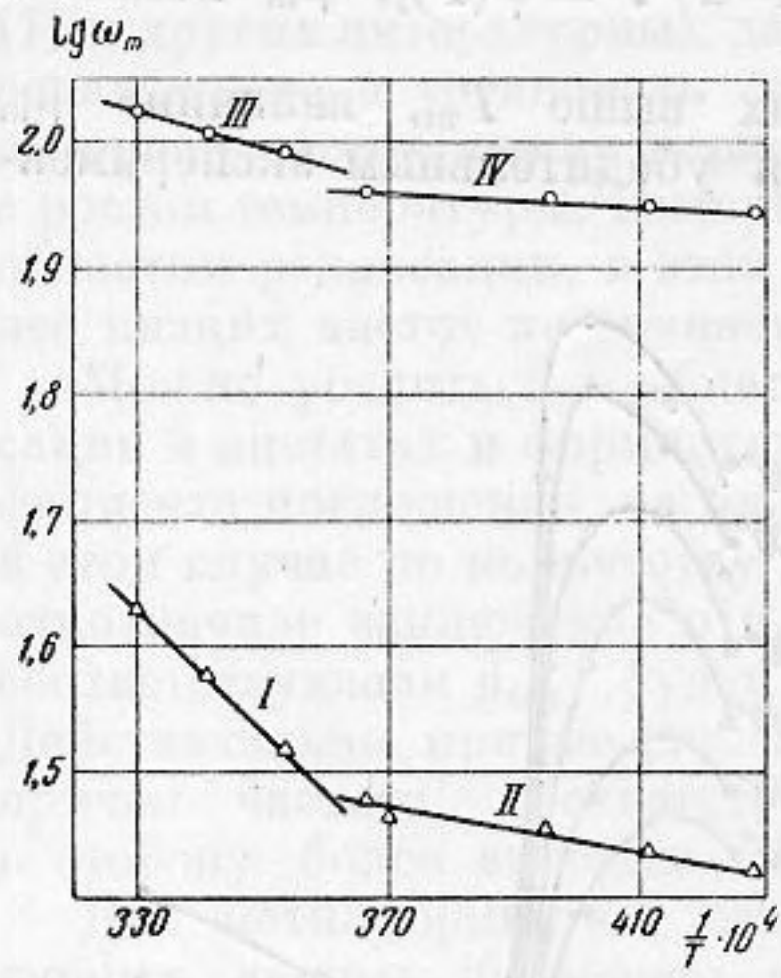
$$\alpha = \frac{\omega^2\eta_0'}{2\rho c^3} \tag{2}$$

при $\omega\tau \ll 1$, и

при $\omega\tau \gg 1$.

$$\alpha_\infty = \frac{\eta_0'}{2\rho c^3 \tau^2} \tag{3}$$

В промежуточной области частота, при которой (α / ω^2) будет иметь половину первоначального значения, определяет время релаксации объемной вязкости $\left(\omega = \frac{1}{\tau}\right)$. Как и следовало ожидать, с ростом температуры τ для всех исследованных областей релаксации уменьшается, что можно получить и из теории. Обнаруженные релаксационные процессы можно описать более детально, если предположить, что они протекают при постоянном объеме ($\Delta v = 0$). Так, в этом случае для зависимости τ_m от температуры можно получить соотношение



Фиг. 7

$$\tau_m = A \cdot e^{\frac{\Delta E_a}{RT}} . \tag{4}$$

Здесь τ_m — время релаксации, соответствующее максимуму поглощения μ, A — постоянная, E_a — энергия активации, качественно удовлетворяющая нашим опытным данным.

Действительно, если откладывать по оси ординат $\lg \omega_m$, а по оси абсцисс $1/T$, то для четырех областей релаксации в этилацетате, лежащих в интервале температур от $-30°$ до $+40°$ и частот 2—30 *мгц*, формула (4) дает прямые в согласии с теорией [2].

Для всех других исследованных веществ получается такая же картина. Распад прямых на четыре отрезка при указанном способе проверки формулы (4) одновременно является доказательством наличия не двух, а четырех релаксационных процессов в изучаемой области температур и частот, обладающих различными теплотами активации (E_a).

Для рассматриваемых на фиг. 7 четырех областей релаксации теплоты активации E_a имеют значения: $E_a^{\mathrm{I}} = 220$ *кал/мол*, $E_a^{\mathrm{II}} = 42$ *кал/мол*, $E_a^{\mathrm{III}} = 60$ *кал/мол*, $E_a^{\mathrm{IV}} = 13$ *кал/мол*. В том же этилацетате для релаксационной области, лежащей в интервале температур 160—210° $E_a^{\mathrm{V}} = 199$ *кал/мол*.

Порядок величин теплот активации для метилацетата, метилформиата и этилформиата тот же, что и для этилацетата.

Теплоемкости, относящиеся к внутренним степеням свободы, рассчитанные в предположении протекания релаксационных процессов при $\Delta v = 0$, имеют значения порядка 0,01—0,1 *кал/мол. град*.

Нетрудно, следуя методу Лямба и Пинкертона [2], показать применимость формулы вида

$$\mu_m = \frac{1}{2}\,\pi\,(\gamma - 1)\,\frac{c_i}{c_{\rho_0}} . \tag{5}$$

Здесь $\gamma = \frac{c_{\rho_0}}{c_{v_0}}$, c_{ρ_0}, c_{v_0} — равновесные значения теплоемкостей, c_i — теплоемкость, относящаяся к внутренним степеням свободы, для всех исследованных нами веществ, когда релаксационный процесс проходит с увеличением μ_m с ростом температуры.

Таким образом, основываясь на наших экспериментальных данных, можно предполагать, что исследованные нами релаксационные процессы в метилацетате, этилацетате, метилформиате и этилформиате возникают в результате возбуждения молекул этих веществ при $v = \mathrm{const}$.

В исследованных веществах, в интервале температур, близком к их температуре отвердевания, релаксационный процесс носит более сложный характер. Для более детальной расшифровки механизма релаксационных явлений в изученных веществах необходимо расширить интервал температур и частот исследования, а также одновременно предпринять спектроскопическое изучение тех же веществ.

Весьма важным в этом плане является исследование релаксационных процессов в жидкой и парообразной фазах указанных веществ в критической области.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов и В. А. Соловьев. Поглощение ультразвуковых волн в жидкостях и молекулярный механизм объемной вязкости. Успехи физич. наук, 1952, 1, 2—50.
2. I. Lamb, I. M. Pinkerton. The absorption and dispersion of ultrasonic vaves in acetic acid J. Procceedings of the Royal Socyty, 1949, 199, p. 114.
3. В. Ф. Яковлев, Н. И. Кошкин, В. Ф. Ноздрев. Применение импульсного метода к исследованию поглощения ультразвука в бензоле и некоторых его галоидопроизводных вблизи их температур затвердевания. ДАН СССР, 1954, 96, 2, 273—276.
4. Ю. Н. Бормосов. Исследование поглощения ультразвуковых волн в метилацетате импульсным и оптическим методом (диссертация) МОПИ, 1956.
5. В. Ф. Ноздрев и А. М. Султанов. Об установлении и изучении двух областей релаксации, возникающих при прохождении ультразвуковых волн в этилацетате. ДАН СССР, 1955, 104, 6, 837—840.
6. I. Karpovich. Investgation of Rotational Isomere with Ultrasound. J. chem. phys., 1954, 22, 10, 1767—73.
7. А. М. Султанов. Исследование поглощения ультразвуковых волн в жидкостях, релаксирующих в диапазоне экспериментально реализуемых ультразвуковых частот (диссертация). МОПИ, 1954.
8. Н. И. Кошкин, В. Ф. Ноздрев, В. Д. Соболев, М. Г. Ширкевич, В. Ф. Яковлев. Импульсная методика фиксированных расстояний, ее физическое обоснование и практическое приложение. Акуст. журн., 1956, 2, 2, 161—166.

Московский областной
педагогический институт

Поступила в редакцию
15 февраля 1956 г.