АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XVIII 1972 Вып. 1

УДК 534.22—14

СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА В НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЯХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

И. Г. Михайлов, В. М. Полунин

Приведены результаты измерения скорости ультразвука в зависимости от различных физических условий: (p = const, t = const, ρ = const) в трех жидкостях: глицерине, в полиметилсилоксанах ПМС-400 и ПМС-5. Приводятся также результаты измерения сдвиговой вязкости и плотности этих жидкостей в зависимости от температуры и давления. По полученным данным на основе дырочной модельной теории рассчитана скорость звука в этих жидкостях и ее зависимость от температуры и давления. Экспериментальные данные и результаты расчета находятся в удовлетворительном качественном согласии.

В силу специфических особенностей жидкого состояния строгая теория жидкостей заметно отстает в своем развитии от теорий газов и твердых тел. Во многих случаях единственным разумным подходом остается пока применение так называемых «модельных» теорий, в которых структура жидкости заранее постулируется. Сопоставляя, например, значения скорости звука и характер ее зависимости от физических условий, полученные экспериментально и рассчетным путем, можно проверить справедливость физической гипотезы, положенной в основу той или иной модельной теории.

В данной работе приведены результаты измерений скорости звука в некоторых жидкостях в зависимости от различных физических условий: p = const, t = const, ρ = const. Измерения скорости звука в жидкостях при давлениях до 1000 *ат* в интервале температур от 10 до 80° производились при помощи импульсной схемы с обратной связью [1], на установке высокого давления, подробно описанной в работе [2]. Погрешность этих измерений составляла приблизительно 0,2%.

Помимо измерений скорости звука было предусмотрено измерение сдвиговой вязкости и плотности исследуемых жидкостей в зависимости от температуры и давления. Относительные измерения вязкости жидкости производились следующим способом. Стальной шарик перемещался внутри наклонной стеклянной трубки, заполненной исследуемой жидкостью и помещенной в автоклав. Время перемещения шарика определялось при помощи двух катушек индуктивности, намотанных на трубку на некотором удалении от ее концов. Как и в известном методе Хепплера предполагалось, что время качения шарика по трубке прямо пропорционально величине вязкости исследуемой жидкости (в этом, не трудно убедиться, проведя несколько контрольных экспериментов с жидкостями различной вязкости). При помощи специального штока можно было наклонять трубку и проводить многократные измерения при различных давлениях и температурах. По нашим оценкам погрешность метода не превышала 1%. Абсолютное значение вязкости при атмосферном давлении находилось при помощи вискозиметра Оствальда. Плотность жидкости в зависимости от температуры (10—70°) при давлении $p = 1$ *ат* измерялась пикнометром. Изменение плотности жидкости при наложении гидростатического давления

оценивалось с точностью $\sim 1\%$ по перемещению стального поршня, сжимающего исследуемую жидкость.

В качестве исследуемых жидкостей были выбраны глицерин ГОСТ 682454 (содержит 0,02% воды, температура плавления $t_{пл} = -25°$) и полиметилсилоксановые жидкости ПМС-400 (средний молекулярный вес 9500, $t_{пл} = -60°$) и ПМС-5 (средний молекулярный вес 640, $t_{пл} = -60°$).

Результаты измерений представлены в табл. 1 и на фигуре 1. В табл. 1

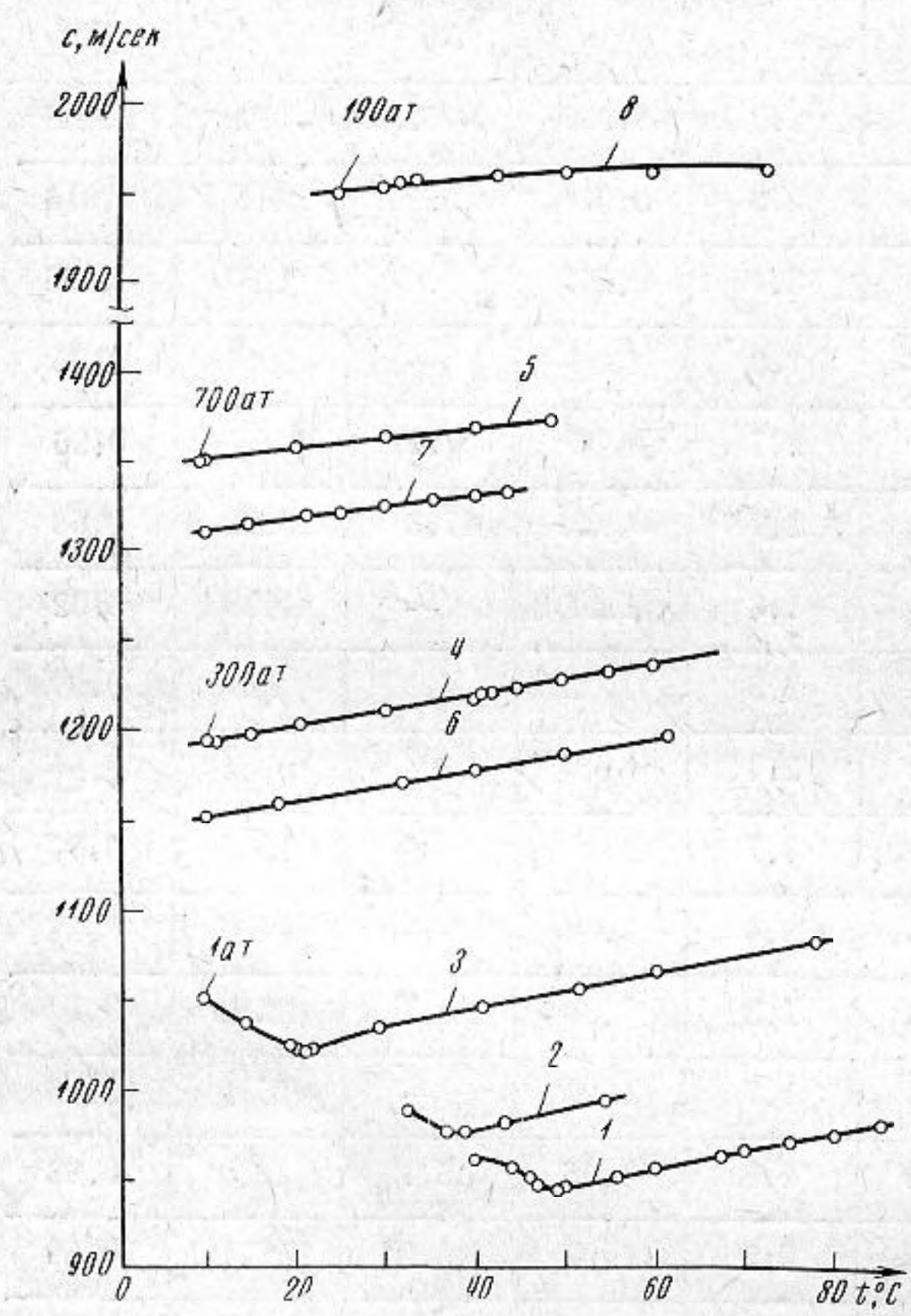
Таблица 1

Глицерин	ПМС-400	ПМС-5	p, *ат*	c, *м/сек*	$-dc/dt$, *м/сек·град*	ρ, *г/см³*	$-d\rho/dt \cdot 10^{-4}$, *г/см³*	η, *спз*	$\frac{d \lg \eta}{d \frac{1}{T}} \cdot 10^3$, *град*
→			1	1923	2,0	1,257	~6,0	912	2,866
	→			1019	3,0	0,974	8,1	415	0,816
		→		967	3,1	0,917	9,0	4,90	0,666
→			200	1965	1,9	1,26	—	1040	2,95
	→			1125	2,7	1,00	7,1	585	0,86
		→		1081	2,7	0,942	7,3	6,92	0,68
→			400	2003	1,8	1,27	—	1190	3,02
	→			1213	2,5	1,02	6,3	828	0,90
		→		1172	2,4	0,967	6,4	9,44	0,68
→			600	2040	1,7	1,27	—	1380	3,09
	→			1290	2,4	1,04	5,3	1160	0,94
		→		1253	2,3	0,99	5,7	12,65	0,70
→			800	2073	1,7	1,28	—	1585	3,16
	→			1362	2,3	1,06	5,1	1630	0,98
		→		1324	2,2	1,01	5,2	16,1	0,69
→			1000	2107	1,6	1,29	—	1820	3,24
	→			1427	2,0	1,08	4,8	2300	1,0
		→		1386	2,1	1,02	5,0	20,0	0,70

представлены скорость звука c, плотность ρ и сдвиговая вязкость η исследуемых жидкостей при 20° в зависимости от давления. Поскольку во всем диапазоне давлений (1—1000 *ат*) и температур (10—70°) c и ρ являются линейной функцией температуры t, а величина $\lg \eta$ — линейной функцией от $1/T$ (T — абсолютная температура жидкости), то оказалось возможным представить в той же таблице соответственные температурные коэффициенты. Исключение составляет лишь зависимость плотности от температуры в глицерине, которая в том же интервале температур оказывается существенно нелинейной. Представленная в табл. 1 зависимость плотности глицерина от давления получена по данным Бриджмена [3] путем линейной интерполяции.

На фигуре показана зависимость скорости звука в исследованных жидкостях от температуры при постоянной плотности. Здесь кривые *1—5* выражают зависимость скорости звука от температуры в ПМС-400 при плотности соответственно равной 0,950; 0,963; 0,972; 1,02; 1,06, *г/см*³; кривые *6* и *7* — то же в ПМС 5 при $\rho = 0{,}96$ и $\rho = 1{,}01$ *г/см*³, кривая *8* — то же в глицерине при $\rho = 1{,}26$ *г/см*³.

Проведенные нами измерения показывают, что всякий раз, когда начальное давление превышает ~ 10 *ат*, зависимость $c(t)$ имеет приблизительно линейный характер, причем $dc/dt > 0$. Наличие отрицательного температурного коэффициента скорости при начальных давлениях, близких к атмосферному, по-видимому, обусловлено отчасти неполным заполнением автоклава, отчасти — присутствием в исследуемой жидкости растворенного воздуха. Понятно, что при плохой смачиваемости поверхности автоклава и акустической ячейки исследуемой жидкостью даже при наложении давления, превышающего атмосферное, невозможно осуществить идеального заполнения.



Перейдем к выяснению факторов, обуславливающих абсолютную величину скорости звука и ее зависимость от давления и температуры. Как упоминалось выше, при рассмотрении исследуемых жидкостей единственно разумным подходом является применение модельной теории.

На физическую необоснованность различных газовых и кристаллических моделей жидкости достаточно полно указано в работе [4]. Здесь следует отметить только, что попытка чисто механического применения расчетных формул для скорости звука, полученных на основе газовых моделей, дает сильно заниженные результаты, так как скорость звука в этих формулах оказывается пропорциональной величине $1/M$, где M — молекулярный вес жидкости. По-видимому, наиболее физически обоснованной модельной теорией жидкости является дырочная [4—6], которая предполагает, что повышенная сжимаемость жидкости по сравнению с таковой для твердого тела обусловлена присутствием в ней некоторого количества дырок — более или менее расширенных промежутков между молекулами, способных возникать, расширяться, сжиматься и вновь исчезать, а также перемещаться путем закрытия в одном месте и возникновения в другом. Пропорция дырок по отношению к числу молекул вычисляется по формуле

$$n/N = \exp\left(-\frac{U_0 + p\cdot\Delta v}{kT}\right), \qquad (1)$$

где n — число дырок, N — число молекул (N — число Авогадро), U_0 — приращение энергии, Δv — приращение объема при образовании дырки, p — давление, k — постоянная Больцмана. При этом предполагается, что дырки имеют одинаковые размеры, и, следовательно, можно считать работу образования одинаковой для всех дырок. Из формулы (1) вытекает, что объем жидкости равен

$$V = V_0 + n \cdot \Delta v = V_0 + \Delta V \cdot \exp\left(-\frac{U_0 + p\Delta v}{kT}\right)$$

где V_0 — объем вещества при отсутствии дырок, ΔV — объем дырок. Предполагая, что при отсутствии дырок сжимаемость мала и что величина U_0 и Δv не зависят от давления, можно получить выражение для скорости звука:

$$c = [\gamma \cdot (RT / M) \cdot V^2 / (V - V_0) \cdot \Delta V]^{1/2}. \qquad (2)$$

Отношение удельных теплоемкостей γ, как правило, не вычисляется, а берется в готовом виде на основании экспериментальных данных. За величину суммарного объема дырок $(V - V_0)$ как показано в работе [4, 6], разумнее принять изменение объема при плавлении и дальнейшем повышении температуры, а не весь свободный объем жидкости, т. е. изменение объма от 0° К до рассматриваемой температуры.

В проводившихся до сих пор расчетах объем дырки принимался приближенно равным объему молекулы [6] или некоторой части этого объема, т. е. выбирался более или менее произвольно. При этом было невозможно изучить влияние этого параметра на зависимость скорости звука от температуры и давления.

Величину объема ΔV мы находили из зависимости сдвиговой вязкости η от давления. Если считать, что активационный объем для перескока молекулы в дырку ΔV_1 мал, то объем моля дырок будет [4]

$$\Delta V = RT \cdot \frac{\partial \ln \eta}{\partial p}. \qquad (3)$$

Подставляя выражение (3) в формулу (2) и пользуясь вместо объема V плотностью ρ, получим окончательное выражение для скорости звука:

$$c = \left(\gamma \cdot \rho_0 \Big/ \rho(\rho_0 - \rho) \cdot \frac{\partial \ln \eta}{\partial n}\right)^{1/2}. \qquad (4)$$

Здесь ρ_0 — плотность плотноупакованной структуры, ρ — плотность жидкости при данных физических условиях.

Заметим, что формула (4) выражает зависимость между скоростью звука и вязкостью жидкости в рамках дырочной теории. Дырочная теория таким образом дает относительно простую функциональную связь между кинетическим параметром — вязкостью и равновесными параметрами ρ и c, что, по-видимому, обусловлено грубостью рассматриваемой модели. При расчетах скорости звука в жидкостях ПМС-400 и ПМС-5 была введена поправка на дополнительное изменение плотности при плавлении, которое, согласно работе [7], составляет приблизительно 5% от ρ_0. На основании полученной нами зависимости плотности и скорости звука от давления и температуры в полимерных жидкостях (табл. 1) можно произвести оценку величины γ и ее зависимости от давления и температуры с погрешностью около 10%. В исследованных силиконах отношение удельных теплоемкостей не зависит от температуры и увеличивается при наложении давления в 1000 *ат* на 30—40%. Значение γ для глицерина очень близко к единице ($\sim$1,1) и, как показывают оценки, проведенные с использованием данных Бриджмена [3], незначительно изменяется с давлением (около 10%).

Результаты расчета скорости звука и некоторых коэффициентов, а также соответствующие им значения, полученные экспериментально,

Таблица 2

Жидкость	C, м/сек		dc/dp, м/сек·ат		$-dc/dt$, м/сек·град		dc/dt, (ρ = const), м/сек·град	
	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.
Глицерин	1923	2400	0,21	0,8	2,0	7,0	(ρ = 1,26) ~0,4	15
ПМС-400	1019	830	0,50	0,6	3,0	1,7	(ρ = 1,02) 0,85	1,1
ПМС-5	967	810	0,57	0,7	3,1	2,3	(ρ = 0,96) 0,8	2,2

приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, разница между экспериментальными и расчетными значениями скорости звука не превосходит 15—25% от их значения. Точного количественного совпадения при модельной теории ожидать, конечно, не следует. Более важным критерием правильности такой теории является вид зависимости физических величин от внешних условий, в частности от давления и температуры.

Зависимость скорости звука от давления, как видно из формулы (4), обусловлена одновременным действием трех факторов: увеличением плотности ρ, уменьшением разности $\rho_0 - \rho$ и некоторым увеличением γ при наложении гидростатического давления. Величина $\partial \ln \eta / \partial p$, как показали измерения (табл. 1), мало изменяется с давлением при постоянной температуре, что находится в согласии с предположением, сделанным выше, о независимости дырочного объема ΔV от давления. Барический коэффициент dc/dp, рассчитанный для полиметилсилоксанов, имеет правильный знак и величину, тогда как для глицерина он имеет в четыре раза большую величину. Наиболее существенное разногласие между дырочной теорией и экспериментом обнаруживается при нахождении величины d^2c/dp^2, для которой дырочная теория дает положительный знак. Формально это является следствием преобладающего изменения разности $\rho_0 - \rho$ с давлением, физически — следствием ошибочного предположения о том, что сжимаемость обусловлена только дырками, а остальная часть жидкости несжимаема.

Температурный коэффициент скорости звука при постоянном давлении определяется преимущественно величиной разности $\rho_0 - \rho$, при этом величина $\partial \ln \eta / \partial p$ несколько убывает с температурой (что свойственно подавляющему большинству жидкостей [3]), однако дырочный объем, рассчитанный из формулы (3), возрастает в соответствии с физической концепцией дырок. Принимая во внимание значительную полидисперсность исследованных полимерных жидкостей следует предположить, что объем дырок является в данном случае усредненным параметром. Дырочная теория, как видно из табл. 2, дает правильный знак для температурного коэффициента скорости звука.

Одной из наиболее строгих проверок теории служит сравнение с данными измерений температурной зависимости скорости звука при постоянной плотности. В работе [4] показано, что почти все модельные теории не выдерживают такого сравнения. Потому желательно проверить таким путем и дырочную теорию. Расчет, проведенный нами, показал, что положительный температурный коэффициент скорости при ρ = const обусловлен одновременным действием двух факторов: увеличением γ (вследствие повышения давления) и уменьшением величины $\partial \ln \eta / \partial p$ в знаменателе формулы (3) (в основном вследствие повышения температуры). Расчет показывает также, что температурный коэффициент объема дырок и при таких физических условиях имеет положительный знак. Следует отметить, что температурный коэффициент скорости звука при постоянной

плотности в глицерине, рассчитанный из дырочной теории, при правильном знаке имеет сильно завышенную величину. Как видно из приведенных данных поведение глицерина хуже описывается дырочной теорией, чем поведение исследованных силиконовых жидкостей.

Таким образом, дырочная теория дает качественно правильное аналитическое выражение для скорости звука, пригодное для описания таких «не простых» жидкостей как ПМС-400, ПМС-5 и глицерин. При этом поведение глицерина описывается хуже, чем поведение двух других жидкостей, что обусловлено спецификой строения сильно полярных плотноупакованных жидкостей, которая не учитывается дырочной теорией.

В заключение отметим, что проведенные расчеты, по-видимому, свидетельствуют о пригодности больцмановского распределения для оценки числа дырок в этих жидкостях.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Greenspan, C. E. Tschiegg. Sing-around velocimeter for liquids. Rev. Sci. Instr., 1957, 28, 11, 897—901.
2. И. Г. Михайлов, В. М. Полунин, С. Эшанов. Измерения скорости распространения ультразвука в жидкостях при высоких давлениях. Тр. Самаркандского гос. ун-та, 1969, Новая сер., 171, 152—165.
3. П. В. Бриджмен. Физика высоких давлений. М., ОНТИ, 1935.
4. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
5. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М., Изд-во АН СССР, 1945.
6. И. Г. Михайлов, Ю. П. Сырников. Скорость звука и структура жидкостей. Вестн. ЛГУ, физ.-хим. сер., 1953, 81—98.
7. К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 21 сентября 1970 г.