

Eugeniusz SOCZKIEWICZ

Instytut Fizyki - Politechnika Śląska

MOŻLIWOŚĆ WYZNACZANIA OBJĘTOŚCI DZIUR POSTULOWANYCH  
PRZEZ TZW. DZIUROWĄ TEORIĘ CIECZY Z POMIARÓW PRĘDKOŚCI  
PROPAGACJI FAL ULTRADŹWIĘKOWYCH

**Streszczenie.** Wyprowadzono wzór łączący napięcie powierzchniowe i ciśnienie wewnętrzne cieczy z objętością dziur. Pozwala on wyznaczyć objętość dziur z pomiarów prędkości fali ultradźwiękowej w cieczy. Przy pomocy wywiedzionego wzoru wyznaczono dla szeregu cieczy objętości dziur i porównano otrzymane wyniki z uzyskiwanymi z zależności lepkości cieczy od ciśnienia oraz z zależności prędkości propagacji i tłumienia fal ultradźwiękowych od ciśnienia. Stwierdzono, że dla szeregu homologicznego węglowodorów nasyconych, objętości dziur oraz ciśnienie wewnętrzne cieczy wzrastają ze wzrostem numeru homologu, zaś w przypadku cieczy występujących w różnych odśladach izomerycznych, wielkości te zależą od rodzaju izomeru.

## 1. WSTĘP.

Według tzw. dziurowej teorii cieczy Frenkela [1], objętość swobodna cieczy nie jest rozdzielona równomiernie na wszystkie cząsteczki, lecz występuje znaczna liczba niezapełnionych węzłów "sieci", tzw. dziur. Liczba ta zależy od wielkości energii  $\epsilon_h$  potrzebnej do utworzenia dziury, ciśnienia  $p$ , objętości dziury  $v_h$ , temperatury  $T$  w skali bezwzględnej i wyraża się wzorem [2, 3]:

$$N_h = \frac{N}{e \frac{\epsilon_h + p v_h}{kT} - 1}, \quad (1)$$

gdzie  $N$  oznacza liczbę Avogadra,  $N_h$  - liczbę dziur w molu cieczy, zaś  $k$  - stałą Boltzmanna.

Znanych jest kilka metod wyznaczania objętości dziury  $v_h$ :

- z zależności lepkości cieczy od ciśnienia [3, 4, 5],
- z zależności od ciśnienia prędkości propagacji fal ultradźwiękowych w cieczach [6],
- z zależności tłumienia fal ultradźwiękowych w cieczy od ciśnienia [6].

Dodać należy, że zarówno w metodzie b) jak i c) wyznaczenia objętości dziur w cieczy przyjmowano, iż stosunek ciepła właściwego cieczy przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości nie zależy od ciśnienia.

## 2. ZWIĄZEK MIĘDZY OBJĘTOŚCIĄ DZIUR A CIŚNIENIEM WEWNĘTRZNYM CIECZY

Szereg autorów, jak np. R. Fürth [7], E. Moelwyn-Hughes [8] a także J. Frenkel [1], przyjmowało kulisty kształt dziur w cieczy, wyznaczając ich energię kreacji z wartości napięcia powierzchniowego cieczy. Frenkel, rozpatrując temperaturową zależność współczynnika lepkości cieczy, doszedł do wniosku, że w danej cieczy mogą stabilnie istnieć dziury jedynie o ściśle określonym rozmiarze.

Inspirowani rozważaniami Frenkela podjęliśmy próbę obliczenia objętości dziur mogących stabilnie istnieć w cieczy. W przypadku kulistej dziury o promieniu  $r$  napięcie powierzchniowe  $\sigma$  wytwarza ciśnienie dążące do likwidacji dziury, wyrażające się wzorem:

$$p = \frac{2\sigma}{r}. \quad (2)$$

Stabilnie mogą więc istnieć jedynie takie dziury, dla których powyższe ciśnienie jest zrównoważone przez tzw. ciśnienie wewnętrzne cieczy  $p_1$ . Jak wiadomo [9, 10, 11], ciśnienie wewnętrzne cieczy wyraża się wzorem:

$$p_1 = \frac{T\alpha}{\beta_T} - p_z. \quad (3)$$

gdzie:  $\beta_T$  oznacza izotermiczny współczynnik ściśliwości cieczy,  $\alpha$  - współczynnik rozszerzalności objętościowej,  $p_z$  - ciśnienie zewnętrzne, a pozostałe oznaczenia jak poprzednio. W normalnych warunkach, ciśnienie zewnętrzne  $p_z$  można pominąć, jako że jest ono znacznie mniejsze od ciśnienia wewnętrznego cieczy, które wynosi kilka tysięcy atmosfer. Korzystając ze wzoru na prędkość propagacji fali ultradźwiękowej:

$$w = \left( \frac{\alpha}{\rho\beta_T} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

gdzie:  $\alpha$  oznacza stosunek ciepła właściwego cieczy przy stałym ciśnieniu i ciepła właściwego przy stałej objętości,  $\rho$  - gęstość cieczy, zaś  $w$  - prędkość propagacji fali ultradźwiękowej, otrzymujemy następujące wyrażenie na ciśnienie wewnętrzne cieczy:

$$p_1 = \frac{T\alpha w^2}{\alpha}. \quad (5)$$

Porównując je z ciśnieniem wytworzonym przez napięcie powierzchniowe cieczy, które jest dane wzorem (2), otrzymujemy wzór na promień dziury:

$$r = \frac{2\sigma\alpha}{T\rho\alpha w^2} \quad (6)$$

przy czym stosunek ciepła właściwego, przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości, można wyznaczać również metodą akustyczną [12], korzystając ze wzoru:

$$\alpha = 1 + \frac{T\alpha w^2}{c_p} \quad (7)$$

gdzie  $c_p$  oznacza ciepło właściwe cieczy przy stałym ciśnieniu, liczone na jednostkę masy, a pozostałe oznaczenia jak poprzednio. Ze wzoru (6) otrzymuje się następujące wyrażenie na objętość dziury w cieczy:

$$v_h = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{2\sigma\alpha}{T\rho\alpha w^2} \right)^3 \quad (8)$$

### 3. OBLICZENIA OBJĘTOŚCI "DZIUR" W CIECZY

Używając wzoru (8), wyliczyliśmy dla szeregu cieczy objętości  $v_h$ . Dane odnośnie prędkości propagacji ultradźwięków, gęstości cieczy, napięcia powierzchniowego, współczynnika rozszerzalności objętościowej cieczy i jej ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu, zaczerpnęliśmy z pracy [13]. Wyniki obliczeń objętości  $v_h$  przedstawiliśmy w tabeli 1. W tabeli 2 przedstawiono porównanie otrzymanych w niniejszej pracy wartości objętości dziur z wartościami uzyskanymi przez H. Weymanna [3] oraz A.V. Narasimhama i B. Manikama [6]. Z tabeli 2 widać, że objętości dziur  $v_h$ , obliczone ze wzoru (8), są bliskie wartościom otrzymanym przez Weymanna z zależności lepkości cieczy od ciśnienia, natomiast wartości uzyskane przez Narasimhama i Manikama z zależności prędkości i tłumienia fal ultradźwiękowych od ciśnienia są większe. Można sądzić, iż spowodowane jest to uczynionym przez tych autorów założeniem, że liczba dziur w cieczy jest bardzo mała w porównaniu z liczbą cząsteczek. S. Glasstone w książce [14] ocenił stosunek liczby dziur do liczby cząsteczek na 0.54 przy temperaturze topnienia więc założenie  $N_h \ll N$  jest grubym przybliżeniem.

Wartości ciśnienia wewnętrznego cieczy i objętości dziur w cieczy (dla  $T = 293 \text{ K}$ )

Substancja	$\sigma [\text{N m}^{-1}]$	$\alpha$	$\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$	$\rho [\text{kg.m}^{-3}]$	$w [\text{ms}^{-1}]$	$p_1 [\text{Nm}^{-2}]$ ze wzoru (5)	$r [\text{m}]$ ze wzoru (6)	$v_h [\text{m}^3]$ ze wzoru (8)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
n-pentan	$16.63 \cdot 10^{-3}$	1.40	$1.61 \cdot 10^{-3}$	$0.626 \cdot 10^3$	1030	$2237.8 \cdot 10^5$	$1.48 \cdot 10^{-10}$	$13.6 \cdot 10^{-30}$
izopentan	15.00	1.33	1.58	0.620	1016	2227.7	1.34	10.1
n-heksan	18.40	1.29	1.35	0.659	1083	2370.0	1.55	15.6
cykloheksan	25.50	1.32	1.20	0.778	1277	3379.4	1.51	16.8
n-heptan	20.30	1.29	1.24	0.684	1150	2555.9	1.59	16.8
n-oktan	21.80	1.25	1.14	0.702	1197	2687.8	1.62	17.8
izooktan	18.77	1.24	1.18	0.691	1111	2378.1	1.58	16.5
n-nonan	22.91	1.23	1.02	0.718	1248	2717.2	1.68	19.9
n-dekan	23.90	1.23	1.02	0.731	1255	2812.6	1.70	20.6
n-dodekan	25.48	1.21	0.96	0.750	1300	2959.9	1.72	21.3
n-tetradekan	26.69	1.19	0.89	0.763	1331	2980.4	1.79	24.0
n-heksadekan	27.64	1.21	0.89	0.774	1358	3076.2	1.80	24.4
o-ksylen	30.10	1.30	0.97	0.880	1360	3779.3	1.68	19.9
m-ksylen	28.90	1.30	0.99	0.864	1343	3477.2	1.66	19.2
p-ksylen	28.37	1.32	1.02	0.861	1334	3469.0	1.63	18.1
bromform	31.68	1.38	0.91	2.890	931	4839.8	1.30	9.2
czterochl. węgla	26.80	1.45	1.23	1.594	938	3485.8	1.54	15.3

cd. tabeli 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
chloroform	27.10	1.50	1.27	1.487	1001	3696.7	1.46	13.0
jodoetan	29.40	1.40	1.20	1.936	876	3727.9	1.58	16.5
bromoetan	24.15	1.20	1.41	1.461	900	4071.3	1.18	6.9
octan etylu	23.90	1.40	1.38	0.901	1177	3604.9	1.32	9.6
n-broaobutan	26.33	1.34	1.12	1.274	1019	3245.4	1.62	17.8
dwusiarzec węgla	32.33	1.57	1.20	1.264	1157	3776.7	1.71	20.9
eter etylowy	17.01	1.16	1.62	0.714	1006	2956.8	1.15	6.4
eceton	23.70	1.39	1.43	0.794	1189	3383.6	1.40	11.5
gliceryna	63.40	1.11	0.49	1.228	1895	5692.1	2.23	46.4
toluen	28.50	1.38	1.11	0.866	1328	3599.4	1.58	16.5
benzen	28.87	1.46	1.23	0.878	1324	3799.2	1.52	14.7
nitrobenzen	43.90	1.22	0.83	1.206	1475	5230.2	1.68	19.9
metanol	22.61	1.21	1.19	0.792	1120	2855.6	1.58	16.5
etanol	23.61	1.20	1.09	0.790	1159	2821.7	1.67	19.5
n-propenol	23.78	1.17	1.02	0.804	1222	3063.7	1.55	15.6
izopropanol	21.70	1.17	1.06	0.786	1170	2856.2	1.52	14.7
n-butanol	24.60	1.15	0.88	0.810	1263	2896.9	1.70	20.6
izobutanol	22.80	1.16	0.94	0.802	1212	2797.2	1.63	18.1

Możliwość wyznaczenia objętości dziur....

Tabela 2

Wartości objętości dziur w cieczy  $v_h$  wyznaczone różnymi metodami przy temperaturze 293 K

Substancja	$v_h \times 10^{30} [m^3]$ ze wzoru (8)	$v_h \times 10^{30} [m^3]$ a)	$v_h \times 10^{30} [m^3]$ b)	$v_h \times 10^{30} [m^3]$ c)
n-pentan	13.6	12.0	-	-
izopentan	10.1	12.8	-	-
n-heksan	15.6	14.8	-	-
bromoetan	6.9	8.8	-	-
jodoetan	16.5	10.9	-	-
aceton	11.5	9.5	-	-
n-bromobutan	17.8	15.1	-	-
octan etylu	9.6	14.3	-	-
benzen	14.7	-	20.9	12.7
toluen	16.5	19.8	30.7	26.1
metanol	16.5	6.2	32.7	25.1
etanol	19.5	9.1	35.5	26.4
n-propanol	15.6	12.7	32.0	14.0
izopropanol	14.7	16.6	-	-
n-butanol	20.6	14.8	29.0	14.7
izobutanol	18.1	20.4	-	-

a) z zależności lepkości cieczy od ciśnienia [3],

b) z zależności prędkości ultradźwięków od ciśnienia [6],

c) z zależności tłumienia ultradźwięków od ciśnienia [6].

#### 4. WNIOSKI

Z powyższej pracy oraz z tabel 1 i 2 nasuwają się następujące wnioski:

- A. Objętość dziury w cieczy określona jest przez napięcie powierzchniowe i ciśnienie wewnętrzne cieczy.
- B. W szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych objętości dziur rosną ze wzrostem numeru homologu, a więc ze wzrostem długości łańcucha tworzącego cząsteczkę danego związku chemicznego.
- C. Izomeria cząsteczek ma wpływ na objętości dziur.
- D. Objętość dziur dla związków cyklicznych jest mniejsza aniżeli dla łańcuchowych.
- E. Ciśnienie wewnętrzne w cieczach tworzących szereg homologiczny węglowodorów nasyconych rośnie ze wzrostem numeru homologu.
- F. Izomeria cząsteczek ma wpływ na wielkość ciśnienia wewnętrznego cieczy.

## LITERATURA

- [1] Frenkel J.I.: Kinetičeskaja teorija židkoŝtej, Izdat. Nauka, Lenin-grad 1975, s. 205.
- [2] Frankel J.I.: *ibid.* s. 136.
- [3] Weymann H.: Kolloid-Zeitschrift 181, 131, 1962.
- [4] Hirai N., Eyring H.: H. Appl. Phys. 29, 810, 1958.
- [5] Mezon U.: Fizičeskaja akustika, t. II A, Izdat. Mir, Moskwa 1968, s. 332.
- [6] Narasimham A.V., Manikiam B.: J. Chem. Phys. 63, 2350, 1975.
- [7] Fürth R.: Proc. Phys. Soc. 52, 768, 1940.
- [8] Moelwyn-Hughes E.A.: Physical Chemistry, Pergamon Press, London 1961, s. 937.
- [9] Baglay E.B., Nelson T.P., Scigliano J.M.: J. Phys. Chem. 77, 2794, 1973.
- [10] Collins F.C., Brandt W.W., Navidi M.H.: J. Chem. Phys. 25, 581, 1956.
- [11] Gopala Rao R.V., Swamy K.N.: Z. Phys. Chem. 255, 237, 1974.
- [12] Bergman L.: Ultrazvuk i jego primenenije w naukie i tehnikie. Izdat. Inostr. Literatury, Moskwa 1957, s. 214.
- [13] Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- [14] Glasstone S., Laidler K., Eyring H.: The theory of rate processes. McGraw-Hill, New York 1941, s. 487.

ВОЗМОЖНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА ДЫРОК В ЖИДКОСТИ  
ПО ДАННЫМ ИЗМЕРЕНИЙ СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН

## Резюме

В статье выведена формула выявляющая соотношение поверхностного натяжения и внутреннего давления жидкости с объемом дырок, позволяющая определить объем дырки по данным измерений скорости ультразвуковых волн в жидкости. При помощи выведенной формулы определены для ряда жидкостей объемы дырок и полученные результаты сравнены с результатами полученными при изучении зависимости вязкости жидкости от давления и в зависимости от скорости и поглощения ультразвуковых волн от давления. Установлено, что в гомологическом ряде насыщенных углеводородов, объемы дырок и внутреннее давление жидкости растут с номером гомолога. Установлено также, что объем дырок и внутреннее давление зависят от орта изомера в случае химических соединений, выступающих в различных изомерических формах.

THE POSSIBILITY OF DETERMINING THE VOLUMES OF HOLES IN LIQUIDS  
FROM MEASUREMENTS OF THE VELOCITY OF ULTRASONIC WAVES

S u m m a r y

The formula connecting the surface tension and internal pressure of liquids with volumes of holes, has been derived. It permits to determine the volume of holes in liquids from measurements of the velocity of ultrasonic waves. By means of the derived formula, volumes of holes for a series of liquids have been determined and the results compared with these obtained from the liquid viscosity dependence on pressure, and from the dependence on pressure the velocity and attenuation of ultrasonic waves. The increase of hole volumes and liquid internal pressure in homologous row of saturated hydrocarbons with the increase of homolog number, was stated. In liquids which can occur in different isomeric form, the volume of holes and internal pressure of liquids depend on the kind of isomer.