

Die spezifische Wärme der zweiten Relaxationsstufe der Essigsäure

A. Asenbaum

Institut für Experimentalphysik der Universität Wien

Z. Naturforsch. 34a, 207–210 (1979); eingegangen am 15. Dezember 1978

The Specific Heat of the Second Relaxation-Step of Acetic Acid

The relaxation time τ_v in liquid acetic acid was measured by Brillouin scattering for temperatures in the range between 20°C and 60°C. At 20°C τ_v is equal to 56,2 ps corresponding to a relaxation frequency f_{R2} of 2,51 GHz. f_{R2} is increasing with increasing temperature and therefore shows the same behaviour as the first relaxation frequency f_{R1} measured by Lamb and Pinkerton. From τ_v and the hypersound-velocity and hypersound damping data the relaxing specific heat c_{i2} has been calculated ($c_{i2} = 0,125 \text{ cal/g K}$ at 20°C). In contrast to the specific heat c_{i1} of the first relaxing step of acetic acid c_{i2} seems to be temperature independent within the experimental error.

Einleitung

Die Ultraschalleigenschaften der Essigsäure sind schon lange Gegenstand eingehender Untersuchungen. Spakowski [1] konnte an Essigsäure erstmalig eine Dispersion der Ultraschallgeschwindigkeit in einer Flüssigkeit feststellen. Lamb und Pinkerton [2] führten Ultraschallmessungen an Essigsäure im Frequenzbereich zwischen 0,5 MHz und 67,5 MHz bei Temperaturen zwischen 17° und 60°C aus und entdeckten eine Relaxationsstufe der Schalldämpfung mit einer Relaxationsfrequenz $f_{R1} = 0,556 \text{ MHz}$ bei 20°C. Auf Grund des hohen, bei Ultraschallfrequenzen nicht relaxierenden Restes der Schalldämpfung vermuteten Lamb und Pinkerton jenseits von 67,5 MHz eine weitere Relaxationsstufe. Heasell und Lamb [3] bestimmten die Schalldämpfung der Essigsäure bei 25°C für die Frequenzen 104 und 192 MHz und zogen aus ihren Meßdaten den Schluß, daß diese zweite Relaxationsstufe weit über 100 MHz liegen müßte.

Bader und Plass [4] extrapolierten aus Schalldämpfungsmessungen zwischen 300 MHz und 1,5 GHz für die zweite Relaxationsstufe der Essigsäure eine Relaxationsfrequenz von 698 MHz bei 20°C. Davidovich et al. [5] dehnten den Frequenzbereich ihrer Ultraschalldämpfungsmessungen bis auf 3 GHz aus und postulierten eine Relaxationsfrequenz von $f_{R2} = 2 \text{ GHz}$. Erste Hyperschallgeschwindigkeitsmessungen an Essigsäure mittels Brillouinstreuung führten Chiao und Stoicheff [6], Chiao und Fleury [7], sowie Eastman et al. [8] aus. Letzterer gibt für die Hyperschallrelaxationsfrequenz der Essigsäure 4,1 GHz bei 20°C an.

0340-4811 / 79 / 0200-0207 \$ 01.00/0

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die zweite Relaxationsstufe neuerlich zu vermessen und die dazugehörige Relaxationsfrequenz zu bestimmen. Die Technik der Brillouinstreuung erlaubt die Messung von Schallgeschwindigkeiten, Schalldämpfungen und Relaxationszeiten von Flüssigkeiten im Gigahertzbereich. Damit wird genau jener Frequenzbereich überstrichen, in dem nach den Arbeiten von Bader und Plass [4] und Eastman et al. [8] die zweite Relaxationsstufe der Essigsäure zu erwarten ist.

Während die niederfrequente Relaxationsstufe der Essigsäure schon ($f_{R1} = 0,5 \text{ MHz}$ bei 20°C) durch ein dynamisches Gleichgewicht [9] zwischen Monomer und Dimer der Essigsäure beschrieben wurde, gibt es für die hochfrequente Stufe noch keine Deutung [10, 11]. Obwohl zahlreiche Messungen an Mischungen von Essigsäure in inerten Flüssigkeiten [10, 11, 12, 13] vorliegen und dabei zwei getrennte Relaxationsstufen auch bei kleinen Molenbrüchen der Essigsäure nachgewiesen werden konnten, ist es noch nicht gelungen, die beiden Relaxationsstufen mit den möglichen chemischen Reaktionen [4, 11] in der Essigsäure (Gleichgewichtsketten von Monomer-offenem Dimer-geschlossenem Dimer etc.) zu korrelieren. Eine einfache Modellvorstellung dieser Reaktionen in der

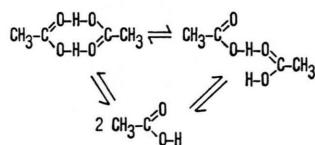


Abb. 1. Eine chemische Reaktion, auf die die beiden Relaxationsstufen der Essigsäure möglicherweise zurückgeführt werden könnten.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Essigsäure, die letztlich diese Relaxationsstufe verursachen, ist in Abb. 1 schematisch skizziert.

Die aus den Meßdaten dieser Arbeit berechenbare relaxierende spezifische Wärme der hochfrequenten Relaxationsstufe der Essigsäure soll als Grundlage für weiterführende, die Art des Relaxationsmechanismus — insbesondere der hochfrequenten Stufe — betreffenden theoretischen Überlegungen dienen.

Apparatur und Auswertung der Brillouin-Spektren

Die Brillouin-Streuapparatur entsprach dem in der Literatur üblichen Standard für einen Streuwinkel von $\Theta = 90^\circ$ und bestand aus einem Argon-Ionen-Laser als Lichtquelle, der bei einer Wellenlänge von 514,5 nm etwa 80 mW Leistung im single-mode Betrieb aufwies. Als Spektrometer für das Streulicht wurde ein computergesteuertes Fabry-Perot-Interferometer [14] verwendet, das eine hohe Finesse (70) und Reproduzierbarkeit besaß und die Ausschaltung von Laserfrequenzschwankungen weitestgehend zuließ. Ein Canberra 8100 Vielkanalanalysator diente gemeinsam mit dem Steuercomputer des Interferometers als Datenaquisitionssystem.

Als Testsubstanz kam reine 100-proz. Essigsäure der Firma Merck zur Verwendung. Der Temperaturfehler der Essigsäure in der Streuzelle bei der jeweiligen Meßtemperatur betrug maximal $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Die Bestimmung des relaxierenden Anteils der Volumviskosität $\eta_{v,\text{rel}}$ und der dazugehörigen Relaxationszeit τ_v aus dem Brillouin-Spectrum erfolgte auf einem PDP 15 Computer durch Anpassung theoretischer Brillouin-Spektren an das experimentelle Spektrum. Ebenso wurden die Hyperschallgeschwindigkeiten v_h und die Halbwertsbreiten der Brillouin-Linien Γ_B den jeweils bestpassenden theoretischen Spektren entnommen.

Folgende Daten waren für die Berechnung der theoretischen Brillouin-Spektren notwendig und wurden der Literatur entnommen oder aus Literaturangaben abgeleitet:

Dichte ρ , niederfrequente Grenze der zweiten Dispersionsstufe der Schallgeschwindigkeit v_0 , spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v , spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p , gesamte Volumviskosität η_v , Wärmeleitfähigkeit λ , Scherviskosität η_s , Brechzahl n .

Resultate und Diskussion

Lamb und Pinkerton [2] konnten in ihrer Arbeit die Frequenzabhängigkeit der Schalldämpfung α/f^2 der Essigsäure für eine konstante Temperatur durch folgende Gleichung darstellen:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A_1}{1 + (f/f_{R1})^2} + B, \quad (1)$$

wobei A_1 die Amplitude des frequenzabhängigen Teils der Schalldämpfung und f_{R1} die Relaxationsfrequenz bedeuten, die bei 20°C den Wert 0,556 MHz annimmt. B bedeutet den bei der höchsten Meßfrequenz von 67,5 MHz nicht mehr relaxierenden Anteil der Schalldämpfung.

Bader und Plass [4] gelang es, im Frequenzbereich zwischen 300 und 1500 MHz eine weitere Frequenzabhängigkeit der Schalldämpfung und damit den Beginn einer zweiten Relaxationsstufe festzustellen. Der Term B muß daher aufgespalten werden:

$$B = \frac{A_2}{1 + (f/f_{R2})^2} + D. \quad (2)$$

A_2 bedeutet die Höhe der zweiten Relaxationsstufe und D den nichtrelaxierenden Anteil der Schalldämpfung. Für die Schalldämpfung α/f^2 der Essigsäure kann daher geschrieben werden:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{A_1}{1 + (f/f_{R1})^2} + \frac{A_2}{1 + (f/f_{R2})^2} + D. \quad (3)$$

Aus ihren Meßdaten bei 20°C leiteten Bader und Plass [4] den Wert $f_{R2} = 698$ MHz ab. Ebenfalls aus Schalldämpfungsmessungen schlossen Davidovich [5] et al. auf 2 GHz, während Eastman [8] et al. aus Dispersionsmessungen im Hyperschallbereich eine Relaxationsfrequenz von 4,1 GHz angibt.

Zur Aufklärung dieser Widersprüche sollte zunächst unter Anwendung der Brillouinstreuung die Relaxationsfrequenz τ_α , die der Relaxationszeit f_{R2} entspricht ($\tau_\alpha = 1/2\pi f_{R2}$), gemessen werden. Die mit Hilfe eines entsprechenden Auswerteprozesses am Computer aus dem Gesamtinhalt der Information eines Brillouin-Spektrums bestimmbarer Relaxationszeit τ_v der relaxierenden Volumviskosität $\eta_{v,\text{rel}}$ ist jedoch nur für kleine relaxierende spezifische Wärmen c_i mit τ_α annähernd vergleichbar. Über die Energierelaxationszeit τ besteht zwischen τ_v und τ_α folgender Zusammenhang:

$$\tau_v = \frac{c_{v1} - c_{i2}}{c_{v1}} \tau, \quad (4)$$

$$\tau_\alpha = \frac{c_{p1} - c_{i2}}{c_{p1}} \tau, \quad (5)$$

wobei c_{i2} die spezifische Wärme der zweiten Relaxationsstufe bedeutet. c_{v1} und c_{p1} können aus den statischen spezifischen Wärmen c_v und c_p berechnet werden:

$$c_{v1} = c_v - c_{i1}, \quad (6)$$

$$c_{p1} = c_p - c_{i1}, \quad (7)$$

wobei c_{i1} , die spezifische Wärme der ersten Relaxationsstufe, aus der Literatur [15] entnommen wurde.

Zum Vergleich der Daten der Schalldämpfungsrelaxationsstufe (charakterisiert durch die vom Halbwertspunkt der Stufe bestimmte Relaxationszeit τ_α) mit den τ_v der Brillouin-Streuungsexperimente werden daher die Größen c_{i2} zur Umrechnung der τ_v und τ_α benötigt.

Die relaxierenden spezifischen Wärmen c_{i2} allein sind bereits für das Verständnis des Relaxationsmechanismus wesentlich und können prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt werden: einmal aus der Dispersion der Schallgeschwindigkeit, zum anderen aus der relaxierenden Volumviskosität $\eta_{v, rel}$. Sowohl die für die Ermittlung der Dispersionssstufe wichtige Hyperschallgeschwindigkeit v_h , als auch die relaxierende Volumviskosität $\eta_{v, rel}$ folgen neben der Relaxationszeit τ_v und der Brillouin-Linienbreite Γ_B , die der Hyperschalldämpfung proportional ist, direkt aus dem Brillouin-Spektrum.

Die formale Darstellung der Dispersion der Schallgeschwindigkeit ist durch die Dispersionsgleichung [15] gegeben, wobei $\alpha^2 v_0^2 / \omega^2 \ll v_h^2 / v_0^2$ vernachlässigt wird:

$$\frac{v_h^2}{v_0^2} = 1 + \frac{(c_{p1} - c_{v1}) c_{i2}}{(c_{v1} - c_{i2}) c_{p1}} \frac{\omega^2 \tau_v^2}{(1 + \omega^2 \tau_v^2)}. \quad (8)$$

Die Bestimmung von c_{i2} kann direkt aus dieser Gleichung geschehen, da die Parameter τ_v , v_h und ω (Brillouin-Frequenz) aus dem experimentellen Spektrum zur Verfügung stehen. v_0 steht für die niederfrequente Grenzschallgeschwindigkeit der hochfrequenten Grenze der niederfrequenten Stufe [10, 12, 16] ($v_0 = v_{20} = v_{1\infty}$).

Die nach Gl. (8) ermittelten spezifischen Wärmen c_{i2} sind als Funktion der Temperatur in Abb. 2

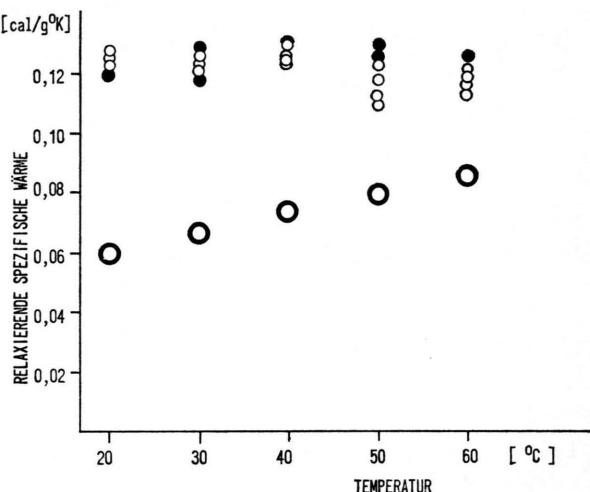


Abb. 2. Die relaxierenden spezifischen Wärmen der Essigsäure als Funktion der Temperatur. Die kleinen Kreise geben die Werte für C_{i2} an. (Die offenen Kreise entsprechen den C_{i2} auf Grund der Dispersionsdaten, die vollen Kreise den mit Hilfe der relaxierenden Volumviskosität $\eta_{v, rel}$ berechneten Werten von C_{i2} .) Zum Vergleich sind die spezifischen Wärmen C_{i1} (große Kreise) nach den Messungen von Lamb und Pinkerton eingezzeichnet.

durch das Symbol \circ dargestellt. c_{i2} erweist sich somit innerhalb des Fehlers als temperaturunabhängig und beträgt bei 20°C $0,125 \text{ cal/g K}$. Führt man in Gl. (8) den Grenzübergang $\omega \rightarrow \infty$ durch, so erhält man folgende Beziehung:

$$\frac{v_\infty^2}{v_0^2} = 1 + \frac{(c_{p1} - c_{v1}) c_{i2}}{c_{p1} (c_{v1} - c_{i2})}. \quad (9)$$

Die spezifische Wärme c_{i2} ist daher nur von der Höhe der Dispersionsstufe abhängig und damit unabhängig von der Relaxationszeit τ_v . Weiters lässt sich aus dieser Gleichung v_∞ berechnen. In Tab. 1 sind die Schallgeschwindigkeiten v_h und v_∞ sowie die Relaxationszeiten τ_v und τ_α angeführt. Die

Tabelle 1

T	v	v_B	v_∞	τ_v	τ_α	$\eta_{v, rel}$
(°)	(m/s)	(GHz)	(m/s)	(ps)	(ps)	(P)
Fehler						
$\pm 0,1 \pm 0,2\%$	$\pm 0,15\%$	$\pm 0,8\%$	$\pm 6\%$	$\pm 8\%$	$\pm 3\%$	
20	1207	4,560	1227	56,2	63,3	0,1005
30	1164	4,389	1186	50,7	56,8	0,0792
40	1123	4,220	1150	42,8	48	0,0637
50	1082	4,057	1110	40	44,3	0,0510
60	1043	3,897	1075	33,4	37,1	0,0401

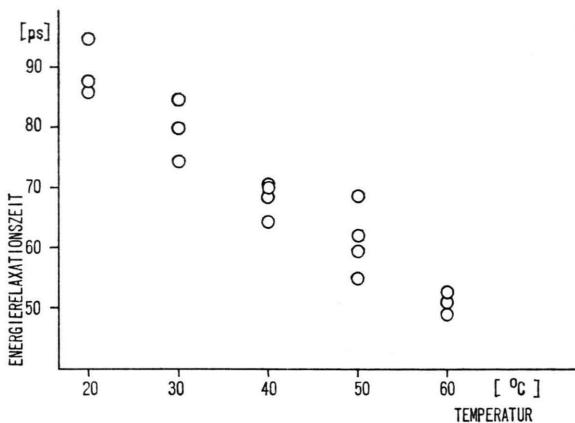


Abb. 3. Die Energierelaxationszeit τ der zweiten Relaxationsstufe der Essigsäure als Funktion der Temperatur.

Energierelaxationszeit τ , die sich aus Gl. (4) ergibt, ist in Abb. 3 als Funktion der Temperatur dargestellt und nimmt mit wachsender Temperatur ab. Ein ähnliches Verhalten ist im Hyperschallbereich auch bei Tetrachlorkohlenstoff [19] beobachtet worden, wobei der Relaxationsmechanismus auf die Energieübertragung zwischen Translations- und Vibrationsfreiheitsgraden zurückgeführt wird.

Der zweite Weg zur Bestimmung der spezifischen Wärme c_{i2} führt über die relaxierende Volumenviskosität $\eta_{v, \text{rel}}$, die mit der Schalldämpfung α/f^2 folgendermaßen zusammenhängt:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\varrho v_0^3} \left(\frac{4}{3} \eta_s + \eta_{v,\infty} + \eta_{v,\text{rel}} \right). \quad (10)$$

- [1] B. Spakowski, C. R. Acad. Sci. URSS **18**, 169 (1938).
- [2] J. Lamb u. J. M. M. Pinkerton, Proc. Roy. Soc. London A **199**, 114 (1949).
- [3] E. L. Heasell u. J. Lamb, Proc. Phys. Soc. London B **69**, 869 (1956).
- [4] F. Bader u. K. G. Plaß, Ber. Bunsenges. **75**, 553 (1971).
- [5] L. A. Davidovich et al., Sov. Phys. Acoust. **18**, 264 (1972).
- [6] R. Y. Chiao u. B. P. Stoicheff, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 1286 (1964).
- [7] R. Y. Chiao u. P. A. Fleury, J. Acoust. Soc. Amer. **39**, 752 (1966).
- [8] D. P. Eastman et al., J. Chem. Phys. **50**, 1567 (1969).
- [9] E. Freedman, J. Chem. Phys. **21**, 1784 (1953).
- [10] G. Becker u. F. Kohler, Mh. Chemie **103**, 556 (1972).
- [11] H. Mang, in Veröffentlichung.
- [12] H. Posch u. F. Kohler, Mh. Chemie **98**, 1451 (1967).
- [13] I. E. Piercy u. J. Lamb, Trans. Faraday Soc. **52**, 930 (1956).
- [14] A. Asenbaum, im Druck.
- [15] K. F. Herzfeld u. T. A. Litovitz, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press, New York 1959.
- [16] V. H. Khan u. S. V. Subrahmanyam, Chem. Phys. Lett. **17**, 231 (1972).
- [17] L. A. Davidovich et al., Sov. Phys. Acoust. **19**, 18 (1973).
- [18] Y. G. Shoroshev et al., Sov. Phys. Dokl. Acad. Nauk. **12**, 220 (1967).
- [19] A. Asenbaum u. M. Sedlacek, Adv. Mol. Relaxation Processes **13**, 225 (1978).

Weiters gilt

$$\frac{\alpha}{f^2} = \frac{2\pi^2}{\varrho v_0^3} \cdot \left(\frac{4}{3} \eta_s + \eta_{v,\infty} + \varrho v_0^2 \frac{(c_{p1} - c_{v1}) c_{i2}}{(c_{p1} - c_{i2}) c_{v1}} \tau_\alpha \right). \quad (11)$$

Daraus folgt unter Berücksichtigung der Beziehung zwischen τ_v und τ_α

$$\eta_{v, \text{rel}} = \varrho v_0^2 \tau_v \frac{(c_{p1} - c_{v1}) c_{i2}}{(c_{v1} - c_{i2}) c_{p1}}. \quad (12)$$

Die aus dieser Gleichung errechneten Größen c_{i2} sind in der Abb. 2 durch das Symbol ● dargestellt. Innerhalb des Fehlers ist gute Übereinstimmung zwischen den aus der Höhe der Dispersionsstufe und den aus der relaxierenden Volumenviskosität $\eta_{v, \text{rel}}$ berechneten Werten zu beobachten.

In Abb. 2 sind noch die relaxierenden spezifischen Wärmen c_{i1} der niederfrequenten Relaxationsstufe der Essigsäure [2, 15] eingezeichnet. Ein Vergleich zeigt, daß die c_{i2} der hochfrequenten Stufe nahezu temperaturunabhängig sind, während die c_{i1} der niederfrequenten Stufe mit der Temperatur zunehmen.

Herrn Prof. Dr. P. Weinzierl, dem Vorstand des Instituts für Experimentalphysik der Universität Wien, danke ich für sein stetes, die Arbeit föderndes Interesse. Herrn Univ. Doz. Dr. Martin Sedlacek bin ich für zahlreiche Anregungen zu Dank verpflichtet. Dem „Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ danke ich für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieses Projekts.