АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XIII 1967 Вып. 2

УДК 534.22:669.017

К ВОПРОСУ О СКОРОСТИ ЗВУКА В ЖИДКОСТЯХ

Л. Я. Меднис

Определены изменения температурного коэффициента скорости звука в жидких металлах в результате процесса разупорядочения, который состоит в разрушении ближнего порядка в жидкости.

В противоположность газам и твердым телам, жидкости не допускают вычисления в общем виде термодинамических величин или хотя бы их температурной зависимости. Причина заключается в существовании сильного взаимодействия между молекулами жидкости и их значительных тепловых колебаний около временных положений равновесия. В статистической теории жидкостей для вычисления термодинамических величин используется метод суперпозиционной аппроксимации. Однако при больших плотностях жидкости этот метод не вполне оправдывает себя. Поэтому, наряду со строгими теоретическими расчетами Боголюбова, Дж. Кирквуда, Борна [1—3] применяются т.н. «модельные теории», в которых структура жидкости заранее постулируется; при этом физическая обоснованность модели [3] гораздо важнее, чем количественное совпадение с опытом.

В настоящей статье для определения температурной зависимости скорости звука при постоянной плотности используется структурно-диффузионная модель жидкости [4, 5]. Можно считать, что температурная зависимость скорости звука в жидкости есть результат влияния и взаимодействия следующих факторов: 1) увеличения средних межмолекулярных расстояний с ростом температуры; 2) нарушения локальной структуры (ближнего порядка) в жидкости; 3) роста средней кинетической энергии молекул и теплового давления с температурой. Наши расчеты позволяют объяснить степень влияния второго фактора на скорость звука в жидкости. Устанавлено, что процессы разупорядочения, связанные с нарушением ближнего порядка в жидкости, приводят к увеличению сжимаемости жидкости вследствие ее рыхлости.

Развитая в работе [6] теория ближнего порядка в простых жидкостях, обладающих квазикристаллической структурой, позволяет теоретически построить радиальную функцию распределения

$$G(r) = \sum_k \frac{n_k}{\sqrt{\pi(\alpha + 4Dr_k)}} e^{-(r-r_k)^2/(\alpha+4Dr_k)}, \tag{1}$$

где n_k — число атомов, находящихся на расстоянии r_k от атома, выбранного за центральный в соответственной кристаллической решетке. Известно, что с повышением температуры или с уменьшением плотности жидкости максимумы функции распределения (1) становятся менее четкими, что соответствует уменьшению степени ближней упорядоченности. Если пренебречь трансляционным движением частиц жидкости и рассматривать только их нерегулярное колебательное движение, то размытость максимумов функции распределения в жидкости происходит по двум причинам: во-первых, вследствие колебаний атомов ($\alpha = 2kT/f$, где f — фактор квазиупругой связи); во-вторых, вследствие разброса самих центров колебаний [2]. Статистический разброс в положениях рав-

новесия атомов жидкости, возникающий после ликвидации дальнего порядка, учитывается коэффициентом структурной диффузии D.

Для расплавленных металлов

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{R(T-T_0)}}, \tag{2}$$

где D_0 имеет смысл некоторого максимального коэффициента структурной диффузии при высокой температуре, Q — энергия «разупорядочения» решетки жидкости, T_0 — температура кристаллизации жидкости. Зависимость (2) выявлена экспериментально в работах [6—8].

Воспользовавшись известными термодинамическими соотношениями $c^2 = \gamma(\partial p / \partial \rho)_T$, $U = F - T(\partial F / \partial T)_V$, мы получаем дифференциальное уравнение для квадрата скорости звука [9]:

$$\frac{\gamma}{\mu} V^2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T = c^2 - T\left(\frac{\partial c^2}{\partial T}\right)_V, \tag{3}$$

где U — внутренняя энергия жидкости, V — молекулярный объем, μ — молекулярный вес.

Для решения уравнения (3) необходимо знать зависимость внутренней энергии U от объема. Можно считать, что кинетическая энергия жидкости зависит только от температуры и поэтому $(\partial E / \partial V)_T = 0$. Зависимость потенциальной энергии от объема и температуры найдены в работе [6] по формуле $\Phi = {}^1/_2 N \int\limits_0^\infty \varphi(r) G(r)\, dr$, исходя из следующего выражения для межмолекулярного потенциала:

$$\varphi = A\left(e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}\right),$$

где r_0 — положение минимума $\varphi(r)$, A — глубина этого минимума, a — постоянная, определяющая кривизну кривой $\varphi(r)$ в области минимума.

Если ограничиться взаимодействием ближайших молекул, то выражение для энергии примет следующий вид:

$$\Phi = \frac{1}{2} N A n_1 e^{-a(r-r_0)} \left\{ e^{a^2(\alpha+4Dr)} \cdot e^{-a(r-r_0)} - 2e^{\frac{a^2(\alpha+4Dr)}{4}} \right\},$$

где n_1 — координационное число. Подставляя значение второй производной от потенциальной энергии жидкости по объему в уравнение (3), заменяя молекулярный объем его значением $V = Nr^3$, мы получаем уравнение:

$$\frac{4}{9}\frac{\gamma}{\mu}\left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} a^2 A_0 e^{-a(r-r_0)} \left[(2Da-1)^2 e^{a^2(\alpha+4Dr)} \cdot e^{-a(r-r_0)} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2}(Da-1)^2 e^{\frac{a^2(\alpha+4Dr)}{4}} \right] - \frac{4}{9}\frac{\gamma}{\mu}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} a A_0 e^{-a(r-r_0)} \times$$

$$\times \left[(2Da-1) e^{a^2(\alpha+4Dr)} \cdot e^{-a(r-r_0)} - (Da-1) e^{\frac{a^2(\alpha+4Dr)}{4}} \right] = c^2 - T\left(\frac{\partial c^2}{\partial T}\right)_V, \tag{4}$$

где $A_0 = {}^1/_2 N A n_1$. Обозначим левую часть этого уравнения через $\Phi_0(T, V)$. Тогда

$$\frac{dc^2}{dT} - \frac{c^2}{T} = -\frac{\Phi_0(T, V)}{T}.$$

Решение уравнения (4) имеет следующий вид:

$$c^2 = f(T)T + g(V)T,$$

где

$$f(T) = -\int \frac{\Phi_0(T, V)}{T^2} dT. \tag{5}$$

Постоянную интегрирования $g(V)$ можно найти, принимая во внимание непрерывный переход от порядка кристаллической упорядоченности атомов в твердом состоянии к локальной жидкостной упорядоченности:

$$\frac{\gamma}{\mu} V^2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{T_0} = f(T_0) T_0 + g(V) T_0.$$

Интегрирование выражения (5) представляет собой довольно громоздкую задачу. Упрощение выражения возможно в двух случаях: 1. Если пренебречь влиянием тепловых колебаний атомов при не слишком высоких температурах, то после вычисления соответственных интегралов и пренебрежения членами второго порядка малости, мы находим следующее значение скорости:

$$c^2 = c_0^2 - \beta \left[e^{-\frac{Q}{R(T-T_0)}} (T - T_0) + \frac{QT}{RT_0} e^{\frac{Q}{RT_0}} Ei\left(-\frac{QT}{RT_0(T - T_0)} \right) \right],$$

где

$$c_0^2 = \frac{4}{9} \frac{\gamma}{\mu} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} a A_0 e^{-2a(r-r_0)} \left[a \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} + 1 \right] -$$

$$- \frac{2}{9} \frac{\gamma}{\mu} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} a A_0 e^{-a(r-r_0)} \cdot \left[a \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} + 2 \right],$$

$$\beta = \frac{2}{9} \frac{\gamma}{\mu} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} a^2 A_0 \frac{D_0}{T_0} \times$$

$$\times e^{-a(r-r_0)} \left[\left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} a^2 (8e^{-a(r-r_0)} - 1) - 2(2e^{-a(r-r_0)} - 1) \right]. \qquad (6)$$

Причем Ei — символ интегральной показательной функции. 2. В узком интервале температур D линейно зависит от температуры $D = b(T - T_0)$. Тогда с учетом тепловых колебаний атомов получаем другое значение скорости:

$$c^2 = Pe^{4\beta T} - de^{\beta T} - \beta T \{4P[Ei(4\beta T) - Ei(4\beta T_0)] - d[Ei(\beta T) - Ei(\beta T_0)]\},$$

где

$$P = \frac{4}{9} \frac{\gamma}{\mu} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} a A_0 e^{-2a(r-r_0)} e^{-4rbT_0 a^2} \left(a \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} + 1 \right),$$

$$d = \frac{2}{9} \frac{\gamma}{\mu} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} a A_0 e^{-a(r-r_0)} e^{-rbT_0 a^2} \left(a \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} + 2 \right),$$

$$\beta = a^2 \left(\frac{k}{2f} + rb \right). \qquad (7)$$

При температуре кристаллизации коэффициент структурной диффузии D равен нулю и формулы (6) и (7) переходят в следующую:

$$c^2 = \frac{2}{9} \frac{\gamma}{\mu} \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3} a^2 A_0 e^{-a(r-r_0)} (2e^{-a(r-r_0)} - 1) +$$

$$+ \frac{4\gamma}{9\mu} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} a A_0 e^{-a(r-r_0)} (e^{-a(r-r_0)} - 1),$$

которая при равновесном состоянии $r = r_0$ совпадает с результатом Кудрявцева [9] для соответственного значения межмолекулярного потенциала.

Полученные формулы объясняют увеличение сжимаемости жидкости с ростом температуры как следствие разрыхляющего действия теплового движения. С излагаемой точки зрения эта рыхлость означает пористость, т. е. наличие большого числа флюктуирующих микрополостей, которые

образуются вследствие отрыва отдельных атомов от групп ближнего порядка и изменения взаимного расположения атомов.

В акустических исследованиях жидкости величину температурного коэффициента скорости звука $(\partial c / \partial T)_V$ можно отнести к числу очень важных и весьма чувствительных характеристик вещества. Поэтому для сравнения теории с экспериментом целесообразно перейти к формулам для температурного коэффициента скорости звука. Согласно формуле (6),

$$2c\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_V = -\beta\left[e^{-\frac{Q}{R(T-T_0)}} + \frac{Q}{RT_0}e^{\frac{Q}{RT_0}}Ei\left(-\frac{QT}{RT_0(T-T_0)}\right)\right]. \quad (8)$$

Согласно формуле (7),

$$2c\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_V = 4\beta P\left[Ei(4\beta T_0) - Ei(4\beta T)\right] - \beta d\left[Ei(\beta T_0) - Ei(\beta T)\right]. \quad (9)$$

Последние формулы показывают, что при температуре кристаллизации температурный коэффициент скорости звука $(\partial c / \partial T)_V$ равен нулю. Отсюда следует, что плавление кристаллических тел происходит без изменения ближнего порядка в расположении атомов и без увеличения энергии тепловых колебаний.

В качестве примера приведены результаты вычислений для расплавленных металлов по формуле (8).

Вещество	T_0, °C	n_1	Q, *кал*	A, 10^{-12} *эрг*	D_0, 10^{-8} *см*	r_0, 10^{-8} *см*	T, °C	$-(\partial c/\partial T)_V$, *м/сек·град*
Олово	232	10	36	1,25	0,014	4,3	300 560	0,059 0,075
Висмут	271	8	12,6	5,72	0,01	4,7	300 580	0,064 0,081

Эти оценочные расчеты показывают, что в жидкости имеет место чисто температурное изменение скорости звука вследствие процессов разупорядочения, проявляющихся в нарушении ближнего порядка в жидкости. Процессы разупорядочения имеются всегда, но степень проявления их зависит от природы вещества, температуры и внешних условий. Поэтому наряду с линейной зависимостью скорости звука от температуры для некоторых жидкостей, например расплавленных металлов, следует ожидать и более сложной температурной зависимости [10].

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.— Л., ГТТИ, 1946.
2. И. З. Фишер. Статистическая теория жидкостей. М., Физматгиз, 1961.
3. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.
4. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1945.
5. G. A. Prins, H. Petersen. Teoretical diffractions patterns corresponding to some simple types of molecular arrangement in liquids. Phisyca, 1936, 3, 147—153.
6. А. Е. Глауберман. К теории ближнего порядка в жидкостях. Ж. эксп. и теор. физ., 1952, 22, 2, 249—250.
7. А. Е. Глауберман. К вопросу о структуре простых жидкостей. Докл. АН СССР, 1956, 106, 4, 623—625.
8. В. П. Цветков. К температурной зависимости ближнего порядка в простых жидкостях (канд. диссертация). Львовский государственный университет, 1956.
9. Б. Б. Кудрявцев. Скорость звука в жидкостях, жидких смесях и растворах. Акуст. ж., 1956, 2, 2, 167—172.
10. М. Б. Гитис, И. Г. Михайлов. Скорость звука и сжимаемость некоторых жидких металлов. Акуст. ж., 1965, 11, 4, 434—437.

Курский педагогический институт

Поступила в редакцию 23 октября 1965 г.