АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XIII 1967 Вып. 3

УДК 534.22

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ЗВУКА ДЛЯ НОРМАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Т. И. Антоненко, В. И. Рыков

Нахождению скорости звука в жидкостях посвящено уже большое число работ (см. [1, 2]). Это объясняется тем, что, во-первых, важно знать значение скорости звука как физической величины; во-вторых, изучение зависимости скорости звука от внешних факторов может дать полезную информацию о молекулярном строении жидкости.

Термодинамика дает для скорости звука выражение:

$$c^2 = \frac{(\gamma - 1) C_p}{T \alpha^2 \mu}, \qquad (1)$$

где $\gamma = C_p / C_v$, α — термический коэффициент расширения, μ — молекулярный вес жидкости. Величина γ не может быть найдена с помощью одной термодинамики. Разность молярных теплоемкостей определяется изменением внутренней энергии жидкости при изменении объема и постоянной температуре

$$C_p - C_v = V\alpha \left[\left(\frac{\partial W}{\partial V} \right)_T + p \right]. \qquad (2)$$

Внутреннюю энергию можно вычислить только статистическими методами, используя конкретную модель строения жидкости.

Для нахождения внутренней энергии мы воспользовались формализмом метода корреляционных функций распределения, который подробно освещен в работе [3]. Применение этого метода удобно тем, что для нахождения термодинамических величин приходится задавать только вид потенциала парного взаимодействия молекул $\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$, который, в принципе, может быть рассчитан квантово-механическими методами без привлечения эмпирических соотношений. На возможность применения этого метода к расчету скорости звука указано в монографии [1].

Корреляционные функции, отражающие молекулярное строение жидкости, определяются в общем случае с помощью уравнений Боголюбова. В отсутствие внешнего поля уравнение для s-й функции распределения имеет вид

$$kT \nabla_1 F_s + F_s \nabla_1 \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant s} \Phi(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) + \frac{N}{V} \int \nabla_1 \Phi_{1,\, s+1} F_{s+1} d\mathbf{q}_{s+1} = 0.$$

Наиболее важную роль в изучении объемных свойств однородной изотропной жидкости играет бинарная функция распределения $F_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$, которая определяет вероятность одновременного пребывания молекул в малых объемах вблизи точек $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$

$$dw(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{1}{V^2} F_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}')\, d\mathbf{q} d\mathbf{q}'.$$

Потенциальная энергия моля жидкости довольно просто выражается через бинарную функцию распределения и потенциал парного взаимодействия молекул:

$$U = \frac{N^2}{2V^2} \int_V \int_V \Phi(\mathbf{q}, \mathbf{q}') F_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}'$$

Здесь N — число Авогадро и V — молярный объем жидкости.

Для простейших жидкостей со сферическими молекулами, таких как жидкий аргон, криптон и т. п., потенциал парного взаимодействия $\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ будет сферически симметричной функцией, зависящей только от расстояния между молекулами $r = |\mathbf{q} - \mathbf{q}'|$. То же можно сказать и о бинарной функции распределения, которая для однородной жидкости обращается в радиальную функцию распределения

$$\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \Phi(r); \qquad F_2(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = g(r).$$

Теперь выражение для потенциальной энергии становится значительно проще:

$$U = \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty \Phi(r) g(r) r^2 dr.$$

Радиальная функция распределения довольно сложным образом зависит от объема и температуры жидкости. Она может быть найдена из экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей [4] и нейтронов [5, 6] или рассчитана теоретически из различных приближенных решений уравнения Боголюбова [7—10]. Наиболее удобными для расчетов являются результаты работы [7], где довольно подробно табулированы вспомогательные функции, по которым можно рассчитать $g(r)$ для разных объемов и температур. Решение уравнения для $g(r)$ мы находим в суперпозиционном приближении, согласно которому

$$F_3(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') = g(|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|) g(|\mathbf{q}' - \mathbf{q}''|) g(|\mathbf{q}' - \mathbf{q}''|)$$

В качестве модели молекул была взята система твердых шариков диаметра a, которые на расстояниях $r > a$ взаимодействуют с потенциалом Леннард-Джонса так, что

$$\Phi(r < a) = +\infty; \quad \Phi(r > a) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r} \right)^{6} \right].$$

По таблицам, приведенным в работе [7], нами были рассчитаны значения радиальных функций распределения при нескольких значениях параметров

$$\varepsilon\beta = \frac{\varepsilon}{kT} \text{ и } \lambda = \frac{4\pi a^3 N}{V} u(1),$$

где $u(1)$ — величина радиальной функции распределения для системы невзаимодействующих шариков при $r = a$.

Таблица 1

λ	$\varepsilon\beta$		
	1,00	1,25	1,50
33,0	0,315	0,317	0,320
27,4	0,302	0,304	0,308
20,0	0,293	0,297	0,304

Теперь выражению для потенциальной энергии моля жидкости можно придать вид, удобный для расчетов.

$$U = 8\pi N^2 a^3 \varepsilon\beta k T I / V.$$

Величина $I = \int_0^\infty \left(\frac{1}{x^{12}} - \frac{1}{x^6} \right) x^2 dx$ была рассчитана нами для тех же значений параметров $\varepsilon\beta$ и λ, что и радиальная функция. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Эти значения несколько отличаются от тех, которые мы приводили в работе [11], где расчеты были упрощены предположением о том, что для $r > 3a$, $q \equiv 1$. В настоящей работе мы учли существование затухающих осцилляций $g(r)$ на больших расстояниях и, кроме того, несколько уточнили $g(r)$ при $\lambda = 33$.

Если считать, что кинетическая энергия явно от объема не зависит, то

$$C_p - C_v = \alpha V \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]. \tag{3}$$

При температурах, далеких от критической, вторым слагаемым можно пренебречь. Это следует из того обстоятельства, что $(\partial U / \partial V)_T$ примерно равно молекулярному давлению, которое вдали от критической температуры имеет порядок тысяч атмосфер, в то время как давление p измеряется десятками или, вблизи точки нормального кипения, сотнями миллиметров ртутного столба. Продифференцировав формулу (3) по объему при постоянной температуре, получим

$$C_p - C_v = -U\alpha \left[1 + \frac{\lambda}{I} \left(\frac{\partial I}{\partial \lambda} \right)_{\varepsilon\beta} \right]. \tag{4}$$

Теперь выражение для скорости звука преобразуется следующим образом:

$$c^2 = \frac{-U\left[1 + \frac{\lambda}{I} \left(\frac{\partial I}{\partial \lambda} \right)_{\varepsilon\beta} \right] C_p}{T\alpha\mu \left\{ C_p + U\alpha \left[1 + \frac{\lambda}{I} \left(\frac{\partial I}{\partial \lambda} \right)_{\varepsilon\beta} \right] \right\}}. \tag{5}$$

Производная $(\partial I / \partial \lambda)_{\varepsilon\beta}$ не может быть вычислена достаточно точно, потому что радиальная функция распределения нам известна лишь с двумя достоверными знаками. Поэтому мы для разных λ и $\varepsilon\beta$ берем среднее значение $\frac{\lambda}{I} \left(\frac{\partial I}{\partial \lambda} \right)_{\varepsilon\beta} = 0{,}1$. Справедливость этого приближения оправдывается тем, что значения γ, вычисленные при помощи формул (1) и (4), хорошо согласуются друг с другом при разных температурах. Если считать, что $1 + \frac{\lambda}{I} \left(\frac{\partial I}{\partial \lambda} \right)_{\varepsilon\beta} = A$, то температурный коэффициент скорости звука на линии насыщения будет определяться довольно громоздким выражением:

$$\frac{dc}{dT} = -\frac{c}{T}\left[1 + \frac{2T}{a}\frac{d\alpha}{dt} - \frac{UA\alpha T}{C_p + UA\alpha I} \cdot \frac{1}{C_p}\frac{dC_p}{dt} - \frac{\frac{T}{a}\frac{d\alpha}{dT} - \alpha T - \frac{\varepsilon\beta}{I}\left(\frac{\partial I}{\partial \varepsilon\beta} \right)_\lambda}{1 + \frac{UA\alpha}{C_p}} \right] \tag{6}$$

Рассмотрим теперь некоторые вопросы, касающиеся практической стороны расчетов по формулам (3)—(6). Формула (3) справедлива, строго говоря, лишь для простейших жидкостей с одноатомными молекулами, которые можно считать сферически симметричными. Это сильно ограничивает сферу применения метода корреляционных функций, т. к. зачастую объектами исследований бывают жидкости с многоатомными молекулами, форма которых отлична от сферической. Статистическая теория жидкостей с многоатомными молекулами разработана гораздо слабее, чем для простейших жидкостей.

Выражения для бинарной функции распределения, которая теперь рассматривается как функция, определяющая распределение центров масс молекул, получаются очень громоздкими, затрудняющими практические расчеты [12, 13]. Мы решили не усложнять задачи применением строгих разложений для радиальной функции, а воспользоваться следующим упрощающим обстоятельством. Внутренняя энергия разреженного реального газа, состоящего из сферически симметричных молекул, может быть представлена с помощью вириального разложения

$$W_p = W_{\text{ид}} - RT\left[\frac{T}{V}\frac{dB_0}{dT} + \ldots\right].$$

Если же форма молекул отлична от сферической, то $B = fB_{\text{сф}}$, где $B_{\text{сф}}$ — второй вириальный коэффициент для сферических молекул с таким же объемом, что и у данных несферических. На этом основании при вычислении энергии можно заменить несферические молекулы сферическими эквивалентного диаметра и записать $W_p - W_{\text{ид}} = U = fU_{\text{сф}}$, или

$$U = \frac{8\pi N^2 a^3 f\varepsilon\beta kTI}{V}$$

Таблица 2

Вещество	По второму вириальн. коэфф.		По вязкости	
	$\varepsilon/k°K$	$aA°$	$\varepsilon/k°K$	$aA°$
Аргон	119,8	3,405	124	3,418
Углекислота	189,0	4,486	190	3,996
Метан	148,2	3,817	137	3,882

Множитель f, называемый фактором асферичности, всегда больше единицы и не зависит от температуры. В монографии [14] рассмотрены работы Ишихары, в которых определяются факторы асферичности молекул различных форм. Если форму молекулы можно аппроксимировать эллипсоидом вращения, то фактор асферичности определяется выражением:

$$f = \frac{1}{4} + \frac{3}{16}\left(1 + \frac{\arcsin\varepsilon_0}{\varepsilon_0\sqrt{1-\varepsilon^2_0}}\right)\left(1 + \frac{1-\varepsilon_0^2}{2\varepsilon_0}\ln\frac{1+\varepsilon_0}{1-\varepsilon_0}\right)$$

Геометрические параметры, необходимые для нахождения эксцентриситета образующей ε_0, были взяты нами из работы [15].

Численные значения параметров ε и a, определенные различными методами, иногда значительно отличаются друг от друга. Для примера приведем значения этих параметров, определенных по второму вириальному коэффициенту и по вязкости. Из табл. 2 видно, что в некоторых случаях расхождение численных значений ε и a достигает 10%. Это значительно затрудняет расчеты.

Кроме того, значения ε и a имеются лишь для очень ограниченного числа жидкостей. Поэтому мы не пользовались табличными данными, а параметр ε определяли из соотношения $\varepsilon / k = 0{,}77\ T_{\text{кр}}$, которое хорошо выполняется для простейших жидкостей. Параметр a мы определяли из условия устойчивости при температуре плавления [3] $\frac{\pi a^3}{6} = \frac{V_{\text{пл}}}{2N}$ Нужно отметить, что лучшие результаты получаются, если заменить $V_{\text{пл}}$ на $\frac{1}{3}\ V_{\text{кр}}$.

Далее, т. к. в литературе имеется очень мало данных по температурной зависимости α, а имеющиеся данные сильно отличаются друг от друга, то член $\frac{1}{\alpha}\cdot\frac{d\alpha}{dT}$ мы рассчитывали по температурной зависимости плотности на линии насыщения, считая, что $\frac{1}{\alpha}\frac{d\alpha}{dT} \approx \rho\frac{\Delta T}{\Delta\rho}\cdot\frac{\Delta}{\Delta T}\left(\frac{\Delta\rho}{\rho\Delta T}\right)$.

В табл. 3 приведены значения скорости звука, температурного коэффициента скорости звука и γ, вычисленные по формулам (4) — (6). В этой же

Таблица 3

Вещество	$T°K$	γ		$c \cdot 10^{-3}$ м/сек		$-\frac{dc}{dT}$ м/град сек	
		(4)	(1)	расч.	эксп.	расч.	эксп.
Бензол	293	1,45	1,43	1,32	1,32	4,6	4,9
	323	1,41	1,39	1,20	1,18		
	353	1,35	1,32	1,08	1,03		
Толуол	293	1,41	1,38	1,37	1,33	4,1	4,3
	333	1,34	1,35	1,18	1,16		
	373	1,27	1,28	1,03	1,02		
Четыреххлористый углерод	293	1,44	1,47	0,93	0,94	3,0	3,0
	323	1,42	1,43	0,80	0,79		
Параксилол	293	1,33	1,32	1,34	1,33	4,6	4,8
	383	1,26	1,25	0,99	0,98		
Хлорбензол	293	1,39	1,38	1,29	1,29	4,1	4,3
Циклогексан	293	1,36	1,38	1,24	1,28	4,6	4,0
Гексан	293	1,28	1,29	1,05	1,08	4,2	4,3
Пентан	293	1,36	1,38	1,00	1,14	4,4	4,2

таблице помещены численные значения этих величин, найденные экспериментально (γ определялось из ультразвуковых измерений).

Расхождение расчетных и экспериментальных значений не превышает 10%. Учитывая приближенность применяемого нами метода, следует признать такое согласие вполне удовлетворительным. Для тех жидкостей, для которых мы располагали одновременно температурной зависимостью теплоемкости C_p и скорости звука, мы произвели вычисления для нескольких температур.

Таким образом, для вычисления средних значений энергии можно пользоваться радиальной функцией распределения, полученной в суперпозиционном приближении. Учет отличия формы молекул от сферической можно осуществлять введением фактора асферичности. Применение строгих разложений для радиальной функции сильно усложнит расчеты, не улучшив существенным образом результаты, т. к. это требует более детального значения радиальной функции нулевого приближения, т. е. для систем взаимодействующих шаров. При вычислении таких эффектов, как дисперсия и поглощение звука, возможно, придется осуществлять более детальный учет асферичности молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964, 72—202.
2. L. Bergman. Der Ultraschall und seine Anwendung in Wissenschaft und Technik. Zürich, 1954. (Рус. пер.: Л. Бергман, Ультразвук, М., ИЛ., 1957).
3. И. З. Фишер. Статистическая теория жидкостей, М., Физматгиз, 1961, 53—60.
4. A. Eisenstein, N. S. Gingrich. Phys. Rev., 1942, **62**, 261.
5. G. T. Clayton, L. Heaton. Neutron diffraction study of krypton in the liquid state. Phys. Rev., 1961, **121**, 649—653.
6. D. G. Henschaw. Atomic distribution in liquid argon by neytron diffraction and the cross section of A^{36} and A^{40}. Phys. Rev, 1957, **105**, 976—981.
7. J. Kirkwood, W. Lovonson, B. Alder. Radial distribution functions and the equation of state of fluids composed of moleculas interaction according to the Lennard — Jonnes potential. J. Chem. Phys., 1952, **20**, 929—938.
8. A. A. Khan. Radial distribution functions of fluid argon. Phys. Rev., 1964, **134**, 2A, 367—384.
9. A. A. Khan. Radial distribution functions of fluid krypton. Phys. Rev., 1964, **136**, 5A, 1260—1279.
10. D. D. Carley, F. Lado. Approximate methods for obtaining radial distribution functions of fluids. Phys. Rev., 1965, **137**, 1A, 43—50.

11. В. И. Рыков, Т. И. Антоненко, Т. И. Голомоз. Теоретические исследования в молекулярной акустике по установлению взаимосвязи между некоторыми физическими параметрами жидкой фазы. Уч. зап. Кишиневского университета, 1965, 80, 133—143.
12. А. Е. Глауберман. К теории классических систем взаимодействующих частиц с нецентральным законом взаимодействия. Ж. эксп. и теор. физ., 1956, 31, 218—223.
13. W. A. Steele. Statistical mechanics of nonspherical molecules. J. Chem. Phys., 1963, 39, 3197—3208.
14. J. O. Hirshfelder, Ch. F. Curtiss, R. B. Bierd. Molecular Theory of gases and liquids. London, 1954. (Рус. пер.: Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ., 1961).
15. А. И. Китайгородский. Органическая кристаллохимия. М., Изд-во АН СССР, 1955, 6—27.

Кишиневский государственный
университет

Поступила в редакцию
28 марта 1966 г.