АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXXIV 1988 Вып. 2

УДК 534.2

ВЫЧИСЛЕНИЕ «ТЕПЛОВОЙ» И «ХОЛОДНОЙ» КОМПОНЕНТ ВНУТРЕННЕГО И АКУСТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В ЖИДКОСТИ

Крячко В. М.

Получены соотношения для расчета тепловой компоненты внутреннего давления в жидкости и тепловой компоненты полного акустического давления. Выполнен расчет этих величин для воды и некоторых других жидкостей.

Обычно в качестве одного из уравнений полной системы, описывающей акустические процессы в жидкости, используют уравнение состояния либо в форме разложения приращения давления по степеням приращения плотности, либо в форме Тэта. Первое из них есть выражение того факта, что возмущения параметров среды в акустической волне невелики по сравнению с их равновесными значениями. Второе является эмпирическим уравнением, и хотя константу давления, входящую в него, часто называют внутримолекулярным давлением, теоретическое обоснование этого утверждения отсутствует. При решении некоторых физических задач информации о состоянии среды, даваемой этими уравнениями, оказывается недостаточно. Желательно иметь уравнение состояния в форме, содержащей физически обоснованные константы среды.

Один из подходов к построению такого уравнения заключается в следующем [1]. Давление в среде P и ее внутреннюю энергию E представляют в виде суммы двух слагаемых:

$$P=P_{\text{т}}+P_x,\qquad \text{E}=\text{E}_{\text{т}}+\text{E}_x, \tag{1}$$

одно из которых $P_{\text{т}}$ или $\text{E}_{\text{т}}$ отражает тепловое движение атомов и молекул среды и поэтому называется тепловым, второе P_x или E_x отражает их упругое взаимодействие и называется обычно холодным. Из соотношений (1) видно, что в состоянии покоя $P_{\text{т}}$ и P_x отличаются друг от друга на величину атмосферного или гидростатического давления P. Компонентам $P_{\text{т}}$ и P_x необходимо приписать определенный знак. Если тепловая компонента стремится увеличить объем среды и поэтому является положительной, то противодействующая ей холодная компонента направлена внутрь объема и является отрицательной.

Тепловую компоненту давления удается выразить через термодинамические параметры среды [1, с. 543]:

$$P_{\text{т}}=\frac{\alpha}{\beta}T, \tag{2}$$

где α — коэффициент теплового объемного расширения, β — изотермическая сжимаемость среды, T — абсолютная температура. Формула (2) неприменима для сред, у которых отношение α/β заметно изменяется с температурой. Она неприменима и для жидкостей, так как не содержит информацию о фазовом переходе из твердого состояния в жидкое. Кроме того, в случае сред с аномальным поведением коэффициента α (например, для воды в области 0—4° С, где $\alpha<0$) формула (2) дает физически неприемлемое значение $P_{\text{т}}<0$.

Известны методы расчета $P_{\text{т}}$ и P_x с позиций молекулярной акустики. Например, в [2] приводится выражение для P, содержащее два члена, один из которых является фактически $P_{\text{т}}$, а второй — P_x. Расчет достаточно

сложен и, как отмечается в [2], неточен. Фактически и здесь не отражен фазовый переход от твердого тела к жидкости. Расчет, например, холодной компоненты требует знания потенциала взаимодействия молекул и функции их распределения вокруг центральной молекулы. Получение такой информации само по себе является сложной задачей. В этом смысле формула (2) хороша тем, что выражает $P_т$ через обычно известные макроскопические характеристики среды. Постараемся получить соотношение, аналогичное (2), но лишенное отмеченных недостатков. Ниже излагается один из подходов к достижению этой цели, при котором формула (2) используется в качестве первого приближения.

В общем случае тепловая компонента $P_т$ является функцией как T, так и V: $P_т=P_т(T, V)$, т. е.

$$dP_т=\left(\frac{\partial P_т}{\partial T}\right)_V dT\left[1+\frac{dV}{dT}\left(\frac{\partial P_т}{\partial V}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial P_т}{\partial T}\right)_V\right].$$

Приближенно из (2) можно получить $(\partial P_т/\partial T)_V\approx\alpha/\beta$. Тогда

$$dP_т=\frac{\alpha}{\beta}dT\left[1+\frac{dV}{dT}\left(\frac{\partial P_т}{\partial V}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial P_т}{\partial T}\right)_V\right]. \qquad (3)$$

Сделаем предположение, которое физически, по-видимому, оправдано. Запишем $P_т$ в следующем виде:

$$P_т\approx F(T, V)T/V,$$

где $F(T, V)$ — некоторая функция, слабо зависящая от своих аргументов, так что производные от нее малы. Для идеального газа F вообще не зависит от T и V. Для конденсированных сред, если проанализировать рассуждения в [1], это предположение также верно. Тогда в формуле (3) производные будут приближенно равны:

$$\left(\frac{\partial P_т}{\partial T}\right)_V\approx F\frac{1}{V};\quad \left(\frac{\partial P_т}{\partial V}\right)_T\approx -F\frac{T}{V^2}.$$

Поэтому выражение для $dP_т$ примет вид

$$dP_т=\frac{\alpha}{\beta}dT\left[1-\frac{T}{V}\frac{dV}{dT}\right].$$

Считая, что процесс нагревания среды от 0 до Т К в естественных условиях протекает при P=const, между dV и dT можно получить связь

$$\frac{dV}{dT}=V\beta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

поэтому

$$dP_т=\frac{\alpha}{\beta}dT\left[1-T\beta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]. \qquad (4)$$

Согласно [3], $(\partial P/\partial T)_V=\alpha/\beta$, так что для $dP_т$ окончательно получается

$$dP_т=\frac{\alpha}{\beta}dT\,[1-\alpha T]. \qquad (5)$$

Интегрируя (5) от 0 до Т К, получим

$$\rho_т=\int_0^{T_n}\frac{\alpha}{\beta}(1-\alpha T)\,dT+\int_{T_n}^{T}\frac{\alpha}{\beta}(1-\alpha T)\,dT+\Delta P_т. \qquad (6)$$

В выражении (6) добавлен член $\Delta P_т$, отвечающий за добавку к тепловому давлению при фазовом переходе. Его явный вид легко получить, учитывая, что при фазовом переходе тепловая компонента внутренней энергии $E_т$ получает добавку $\Delta E_т=T_n\Delta S$, где T_n — температура плавления,

ΔS – скачок энтропии. Тогда

$$P_{\text{T}}=\int_0^{T_n}\frac{\alpha}{\beta}(1-\alpha T)\,dT+\int_{T_n}^{T}\frac{\alpha}{\beta}(1-\alpha T)\,dT-T_n\Delta\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\text{T}}.$$

Далее используем известное термодинамическое тождество [3]: $(\partial S/\partial V)_{\text{T}}=\alpha/\beta$ и получаем $\Delta P_{\text{T}}=-T_n\Delta(\alpha/\beta)$. В результате вместо (6) окончательно имеем

$$P_{\text{T}}=\int_0^{T_n}\frac{\alpha}{\beta}(1-\alpha T)\,dT+\int_{T_n}^{T}\frac{\alpha}{\beta}(1-\alpha T)\,dT-T_n\Delta\left(\frac{\alpha}{\beta}\right). \qquad (7)$$

Соотношение (7) отличается от (2) тем, что в нем учтена зависимость α/β от температуры и содержится член, отражающий фазовый переход. Если считать α/β постоянным, то вне фазового перехода соотношения (2) и (7) будут отличаться только на величину, определяемую вторым членом в подынтегральных выражениях. Можно показать, что эта добавка обусловлена учетом изменения объема среды при нагревании от 0 до T К. Оценки, выполненные для воды, показывают, что вклад этой добавки в общее значение интегралов менее 10%. Иными словами, зависимость P_{T} от V гораздо слабее, чем от T, что физически объяснимо.

Добавку к P_{T} при фазовом переходе можно определить и из других соображений. По мере плавления объем среды изменяется от V_1 до V_2, а сжимаемость – от β_1 до β_2. Задачу можно поставить так: определить давление, необходимое для изотермического сжатия среды с переменной сжимаемостью от V_1 до V_2. При этом следует учесть, что текущий объем V и сжимаемость β являются функциями объемной концентрации фаз – твердой и жидкой. Обозначим объемную концентрацию жидкой фазы через γ_0. Величина γ_0 изменяется от 0, когда вся среда твердая, до 1, когда вся среда жидкая. Тогда текущие сжимаемость и плотность $\rho=1/V$ можно выразить так:

$$\begin{aligned}\beta&=\beta_1(1-\gamma_0)+\beta_2\gamma_0,\\ \rho&=\rho_1(1-\gamma_0)+\rho_2\gamma_0.\end{aligned} \qquad (8)$$

С учетом того что, как правило $\rho_1\approx\rho_2$, можно записать $dV=V(1-V_1/V_2)d\gamma_0$. В свою очередь между dV и dP существует связь $dP=(-1/V\beta)\,dV$, которая теперь принимает вид

$$dP=\left(\frac{V_1}{V_2}-1\right)\frac{d\gamma_0}{\beta_1(1-\gamma_0)+\beta_2\gamma_0}.$$

Если проинтегрировать это выражение по γ_0 в пределах ее изменения от 0 до 1, то получится полное искомое давление, эквивалентное слагаемому в тепловой компоненте P_{T} при фазовом переходе:

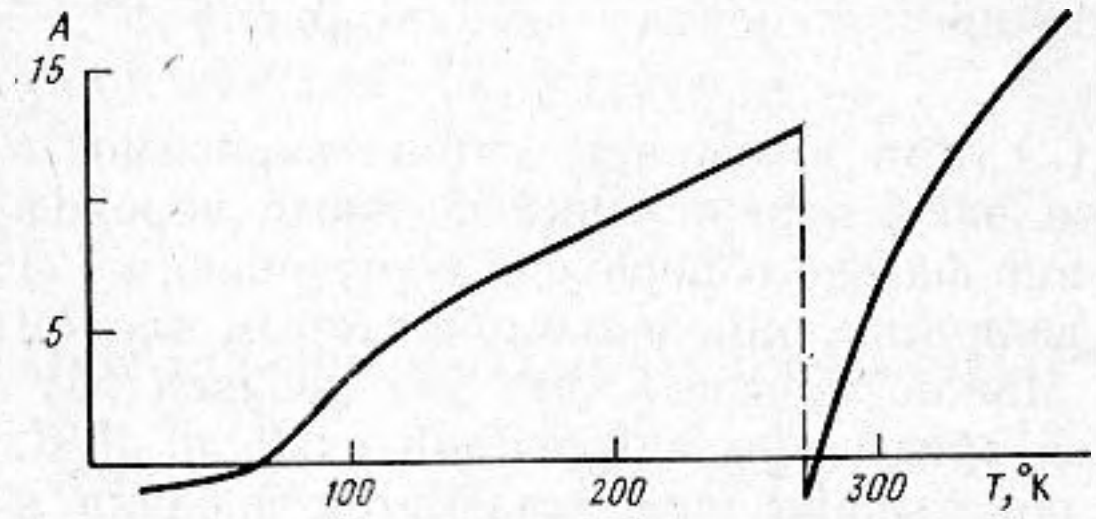
$$\Delta P=\left(\frac{V_1}{V_2}-1\right)\int_0^1\frac{d\gamma_0}{\beta_1(1-\gamma_0)+\beta_2\gamma_0}. \qquad (9)$$

Если среда – вода, то отношение $\beta_2/\beta_1=3{,}86$ [4], и тогда из соотношения (9) следует

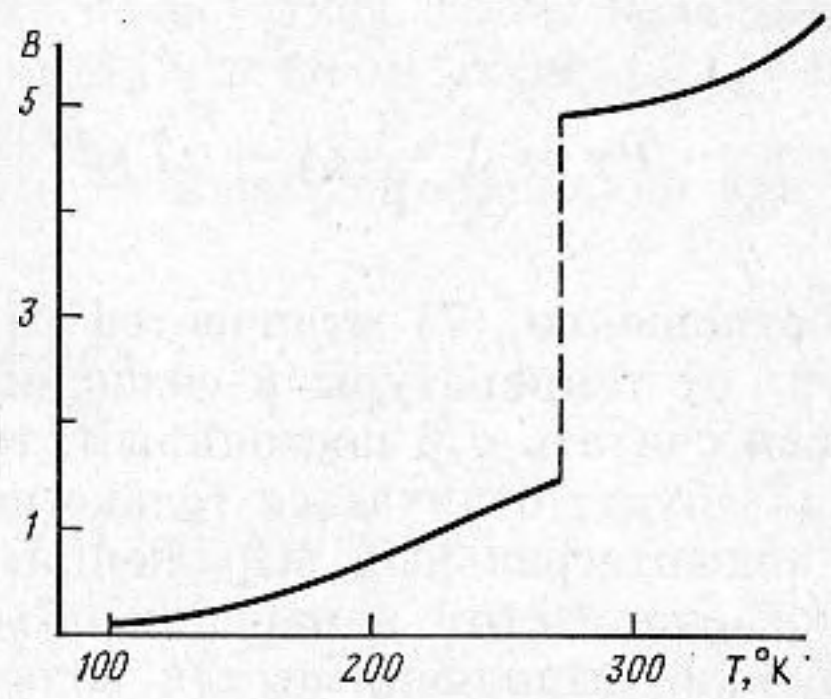
$$\Delta P=-0{,}472\frac{\Delta V}{V_1\beta_1}. \qquad (10)$$

Далее формулы (7), (9) и (10) и следствия из них проиллюстрируем расчетами для воды. Вода выбрана по двум причинам. Во-первых, это самая распространенная и одна из самых сложных по своему строению и свойствам жидкость. Во-вторых, для воды имеются обширные сведения о ее термодинамических свойствах в большом диапазоне давлений и температур. Все исходные данные о свойствах воды взяты из работ [4–6]. Зависимость α/β от температуры T носит сложный характер и представлена на фиг. 1. Имеются два участка, где α/β отрицательно. Результаты

расчета P_T по формуле (7) с использованием полученной зависимости α/β от T представлены на фиг. 2. Оказывается, для комнатных температур величина P_T несколько больше $5\cdot10^8$ Па и по порядку величины совпадает со значением константы давления в уравнении Тэта, равной примерно $3\cdot10^8$ Па. При фазовом переходе P_T получает добавку $\Delta P=3{,}47\cdot10^8$ Па. Расчет этой же величины по формуле (10) дает значение $\Delta P=3{,}19\cdot10^8$ Па, которое с учетом погрешности расчета и знания исходных величин при



Фиг. 1. Зависимость $\alpha/\beta=A\cdot10^5$ Па·град$^{-1}$ от температуры для воды



Фиг. 2. Зависимость тепловой компоненты внутреннего давления $P_T=B\cdot10^8$ Па от температуры для воды

фазовом переходе можно считать хорошо совпадающим с предыдущим значением.

Все приведенные рассуждения не касались собственно акустических процессов и были направлены на нахождение равновесного значения P_T. Учитывая, что найденное значение P_T в обычных условиях на несколько порядков превышает величину P в соотношении (1), можно сказать, что P_T и P_x почти совпадают по величине и противоположны по знаку. При распространении акустической волны давление в среде P изменится на dP, а P_T и P_x — на dP_T и dP_x. Но в отличие от равновесных величин dP_T и dP_x могут существенно различаться. Установим связь между dP_T и dP в акустической волне.

Между dP и dT в акустической волне известна зависимость [7]:

$$dT=\frac{\alpha VT}{C_P}dP. \tag{11}$$

С другой стороны, как и при получении формулы (7), запишем

$$dP_T=\left(\frac{\partial P_T}{\partial T}\right)_V\left[1+\left(\frac{\partial P_T}{\partial V}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial P_T}{\partial T}\right)_V\frac{dV}{dT}\right]dT,$$

но связь между dV и dT установим теперь из условия адиабатичности. Оказывается, $(dV/dT)_S=-C_V\beta/T\alpha$. Если проделать все операции, то для dP_T при адиабатическом процессе будет справедлива формула

$$dP_T=\frac{\alpha}{\beta}\left[1+\frac{C_V}{V}\frac{\beta}{\alpha}\right]dT. \tag{12}$$

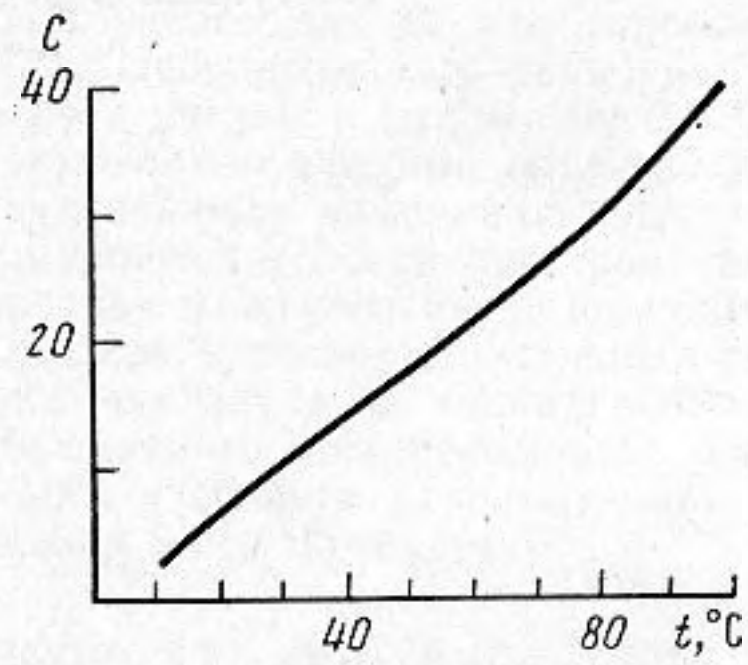
А так как между dP и dT существует связь (11), то окончательно получим:

$$dP_T=\frac{\alpha^2VT}{C_P\beta}\left[1+\frac{C_V}{V}\frac{\beta}{\alpha}\right]dP. \tag{13}$$

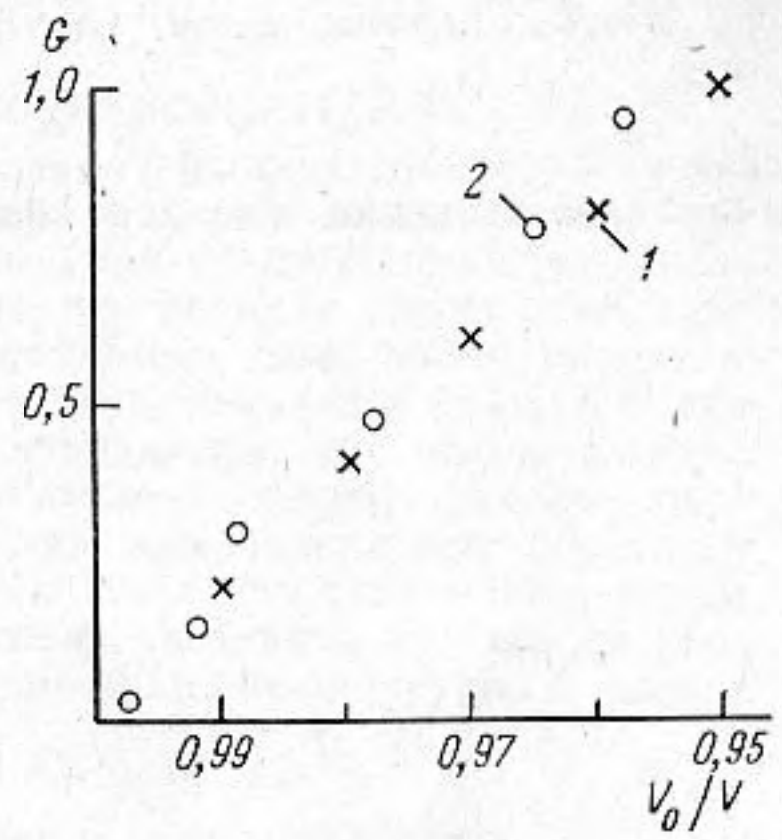
Результаты расчета зависимости dP_T/dP от температуры для воды по формуле (13) представлены на фиг. 3. Видно, что при комнатных температурах приращение тепловой компоненты dP_T внутреннего давления гораздо меньше полного приращения dP давления в акустической волне (меньше 10%). Но с ростом температуры часть dP_T в dP растет почти прямолинейно и при $t=100°$ С составляет уже 40%.

Результаты расчета для других жидкостей при $T=293$ К приведены в таблице. Видно, что еще для двух жидкостей (глицерина и ртути) при этой температуре $dP_T<dP$. Таким образом, для упомянутых трех жидкостей приращение давления в акустической волне обусловлено в основном приращением холодной компоненты, т. е. упругим взаимодействием частиц. Для других жидкостей dP_T и dP_x примерно одинаковы, а для диэтилового эфира даже $dP_T>dP_x$.

Сделанный для воды вывод о том, что в акустической волне $dP_x>dP_T$ подтверждается результатами следующих расчетов. Значения P_T при



Фиг. 3



Фиг. 4

Фиг. 3. Зависимость отношения приращения теплового давления к полному $dP_T/dP=C$ (в процентах) в акустической волне от температуры для воды

Фиг. 4. Зависимость $(\Delta P)=G\cdot 10^8$ Па от V_0/V для воды, вычисленная из уравнения Тэта (*1*) и из $P_x(V)$ (*2*)

нормальных условиях отличаются от P_x согласно выражению (1) на пренебрежимо малую по сравнению с P_T величину P. Так что формула (7) дает фактически и значение $P_x(T)$. Но холодная компонента P_x зависит от T лишь косвенно через зависимость $V(T)$. Эмпирические формулы связи V от T (или таблицы) известны. Исключив из зависимостей $P_x(T)$

Жидкость	dP_T/dP, %	Жидкость	dP_T/dP, %
Вода	6,9	Этанол	35
Ртуть	17,5	Глицерин	17
Н-гептан	60	Толуол	52
Н-октан	61	Ксилол	49
Н-декан	42	Хлороформ	58
Метанол	54	Диэтиловый эфир	82

и $V(T)$ температуру, можно получить связь $P_x(V)$. Далее, уравнение Тэта отражает акустический процесс и поэтому согласно сделанному выше выводу зависимость $\Delta P(\Delta V)$, полученная из него, должна почти совпадать с зависимостью $\Delta P_x(\Delta V)$.

Результаты таких расчетов для воды приведены на фиг. 4. В уравнении Тэта использованы следующие значения констант: $P_0=3{,}2\cdot 10^8$ Па и параметр нелинейности 7,1. Связь между V и температурой t взята из работы [5]. Видно, что зависимость ΔP от V_0/V линейна до больших значений ΔP и различие между результатами обоих подходов действительно невелико (не превышает 10% при больших значениях ΔP). Полученные соотношения могут быть использованы для построения акустического уравнения состояний жидкостей.

Автор признателен Любимовой Н. В. за помощь при проведении расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
2. *Ноздрев В. Ф., Федорищенко Н. В.* Молекулярная акустика. М.: Высшая школа, 1974. С. 108.
3. *Маделунг Э.* Математический аппарат физики. М.: Наука, 1968. С. 541.
4. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975.
5. Краткий физико-технический справочник. Т. 1./Под ред. Яковлева К. П. М.: Физматгиз, 1960.
6. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963.
7. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая механика. М.: Гостехиздат, 1940. С. 51.

Ленинградский государственный университет
Научно-исследовательский институт физики

Поступила в редакцию
22.V.1987