АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XI 1965 Вып. 1

УДК 534.22

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ЗВУКА ПО ИЗОДИНАМИЧЕСКИМ КОЭФФИЦИЕНТАМ И ДЕТЕРМИНАНТУ УСТОЙЧИВОСТИ ВЕЩЕСТВА

В. Б. Баскакова, А. В. Головин, М. М. Мартынюк, В. К. Семенченко

Выведено уравнение, связывающее детерминант устойчивости изотропной системы со скоростью звука, что позволяет вычислять скорость звука в любом температурном интервале только по изодинамическим производным. Проведен расчет скорости звука для закритических переходов в воде и в полиэтилене высокого давления в области плавления. Вычисленные значения скорости звука для простой и тяжелой воды отличаются от экспериментальных данных в пределах 1%.

Термодинамическая устойчивость определенной фазы характеризуется значением ее коэффициентов и детерминанта устойчивости [1]. По характеру температурной зависимости этих величин можно судить о характере превращения данной фазы в другую; поэтому условия термодинамической устойчивости совместно с условиями термодинамического равновесия являются критерием для исследования фазовых переходов. Одним из изокоординатных коэффициентов устойчивости является адиабатическая упругость вещества $(-\partial p / \partial v)_s$, значение которой, чаще всего, определяется по измерению скорости звука [2]. Таким образом, скорость звука в данной фазе может дать представление о ее термодинамической устойчивости. Наоборот, по значениям детерминанта и изодинамических коэффициентов устойчивости, которые, как правило определяются посредством статических измерений, можно рассчитать скорость звука в веществе.

Необходимость такого расчета диктуется следующими соображениями. При исследовании дисперсии скорости звука в веществе необходимо знать скорость звука при бесконечно большой частоте c_∞ и скорость звука при нулевой частоте c_0. Обыкновенно считают, что значение c_0 совпадает со скоростью звука для достаточно малых частот. Однако в мезофазном состоянии вещества (промежуточное состояние жидкость — пар, кристаллические полимеры в области плавления, сегнетоэлектрики и ферромагнетики в области точки Кюри и так далее) равновесное состояние устанавливается крайне медленно [1], поэтому значение c_0 в этом случае не может быть измерено акустическим методом даже при самых низких частотах и должно рассчитываться по статическим измерениям. Расчету этой величины и посвящена настоящая работа.

Известно, что в состоянии устойчивого термодинамического равновесия определенная фаза обладает наименьшим значением внутренней энергии в сравнении с другими возможными фазами, поэтому вторая вариация внутренней энергии этой фазы должна быть положительной. Это условие для простой изотропной системы, определяемой термодинамическими коор-

динатами s, v и силами T, p, можно написать в виде

$$\delta^2 u = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial s^2}\right)_v \delta s^2 + 2\left(\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v}\right)\delta s \delta v + \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2}\right)_s \delta v^2 > 0. \qquad (1)$$

Из этого условия следует положительность изокоординатных коэффициентов устойчивости и детерминанта устойчивости

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s > 0, \qquad D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v & \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \\ \left(-\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v & \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \end{vmatrix} > 0. \qquad (2)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{T}{c_v} > 0,$$

Экспериментально чаще определяются изодинамические коэффициенты устойчивости $(-\partial p / \partial v)_T$ и $(\partial T / \partial s)_p$; поэтому установим соотношение между коэффициентами обеих видов. Так как термодинамические силы T, p являются функциями координат s, v, то можно написать систему уравнений:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s dv, \qquad dp = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v ds + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s dv.$$

Детерминант этой системы D' противоположен по знаку детерминанту устойчивости D

$$D' = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v & \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \\ \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v & \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \end{vmatrix} = -D.$$

Решив систему относительно ds и dv, находим

$$ds = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s dT - \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s dp}{D'}, \qquad dv = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v dp - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v dT}{D'},$$

откуда следуют соотношения между изодинамическими и изокоординатными производными

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \frac{D}{(\partial T/\partial s)_p}; \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v = \frac{D}{-(\partial p/\partial v)_T} \qquad (3)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \frac{D}{(\partial p/\partial s)_T}; \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \frac{D}{(\partial T/\partial v)_p}. \qquad (4)$$

При помощи этих соотношений можно выразить детерминант устойчивости D через изодинамические производные. Действительно,

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_v & \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s \\ \left(-\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v & \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{D}{-(\partial p/\partial v)_T} & \frac{D}{(\partial p/\partial s)_T} \\ \frac{D}{(\partial T/\partial v)_p} & \frac{D}{(\partial T/\partial s)_p} \end{vmatrix} =$$

$$= D^2 \begin{vmatrix} \left(-\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T & \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \end{vmatrix}$$

т. е.

$$\frac{1}{D} = \begin{vmatrix} \left(-\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T & \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \end{vmatrix}. \tag{5}$$

Скорость звука в изотропной среде определяется формулой

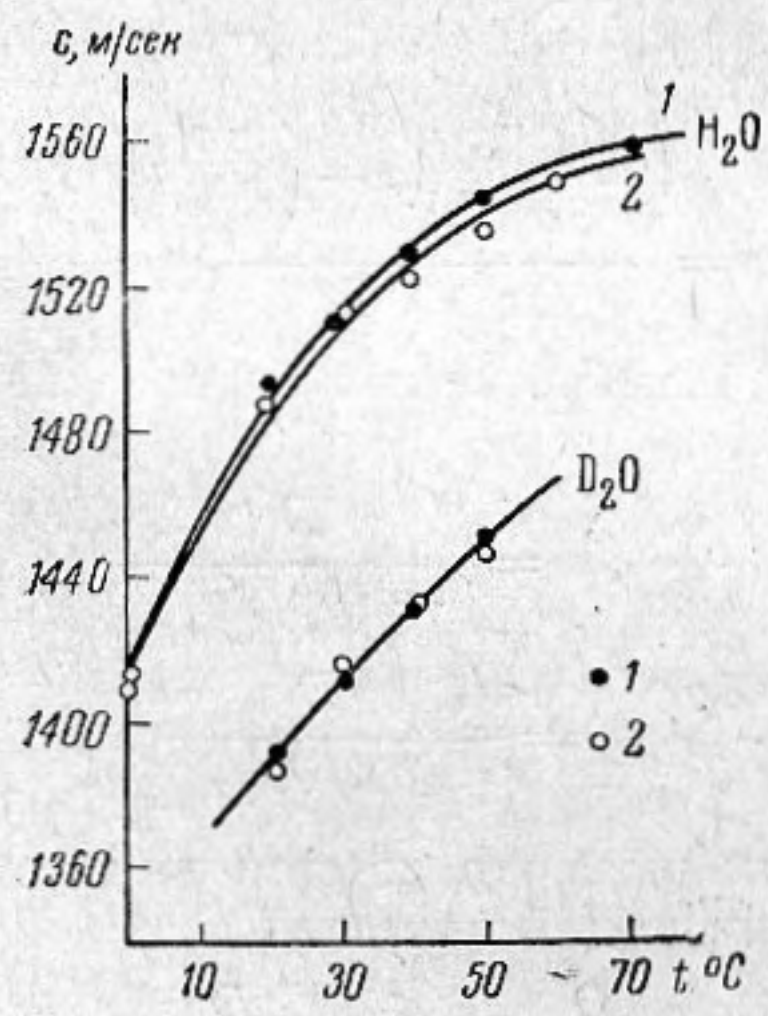
$$c^2 = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) v_0^2, \tag{6}$$

где v_0 — удельный объем. Используя соотношения (3) и (6), скорость звука можно выразить через изодинамические производные

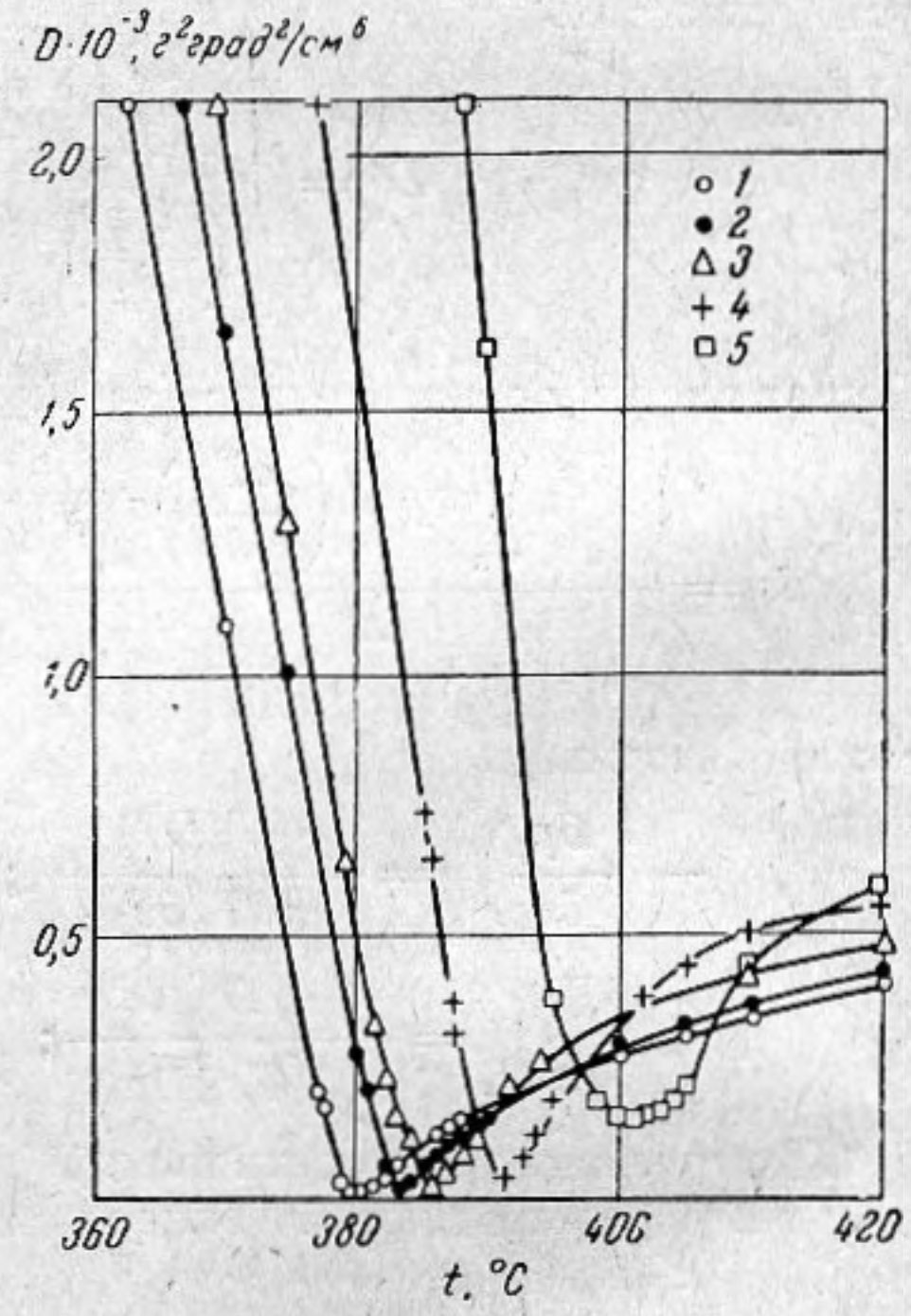
$$c^2 = D\frac{c_p}{T} v_0^2. \tag{7}$$

Для расчета температурной зависимости скорости звука необходимо сначала рассчитать температурную зависимость изодинамических производных $(-\partial v / \partial p)_T$, $(\partial v / \partial T)_p$, и $(\partial s / \partial T)_p$, по которым легко определить температурную зависимость детерминанта устойчивости (5). Уравнение (7) позволяет вычислить скорость звука только по изодинамическим данным. В этом состоит его преимущество перед формулой Реша и другими.

На фиг. 1 представлены экспери-



Фиг. 1

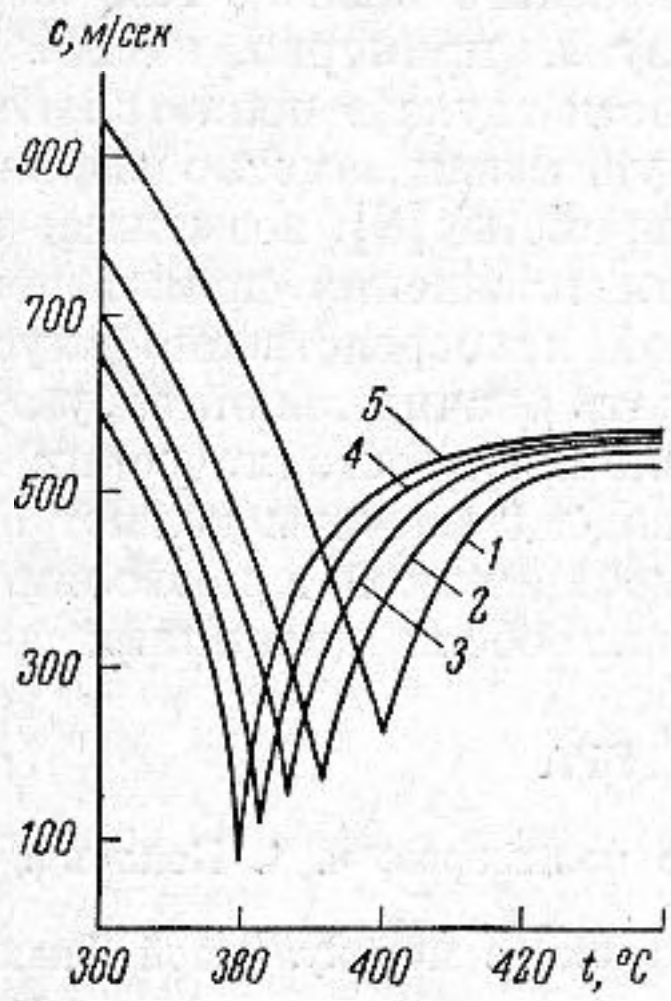


Фиг. 2

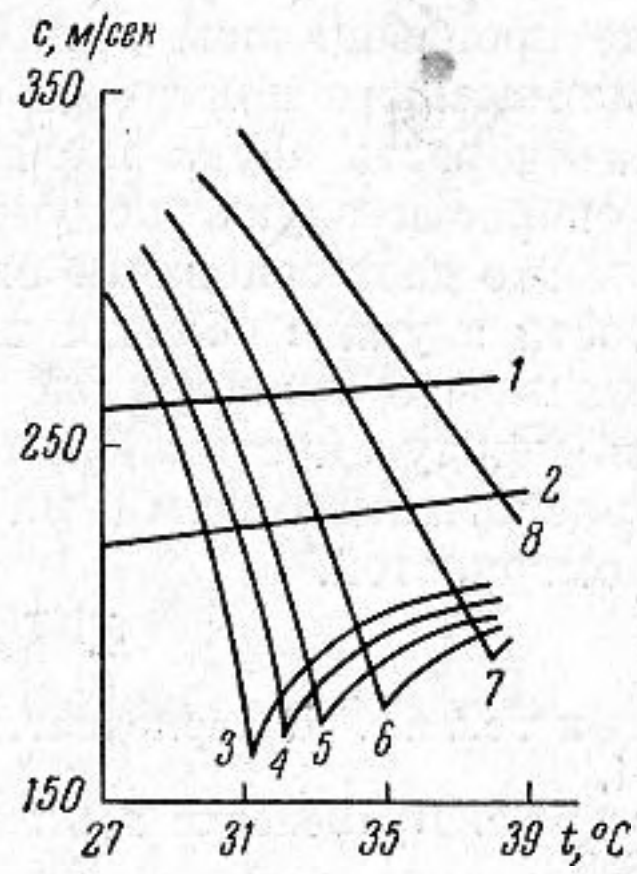
ментальные *1* и теоретически рассчитанные по выражению (7) *2* скорости звука в простой и тяжелой воде в интервале температур от 0 до 80° при нормальном давлении по данным [3—5]. Прекрасное совпадение теоретических и экспериментальных данных по скорости звука в тяжелой воде, по-видимому, объясняется тщательными измерениями ее изодинамических производных.

Мы рассчитали по экспериментальным данным работы [4] температурную зависимость детерминанта устойчивости воды для давлений выше критического (фиг. 2, где обозначения *1*, *2*, *3*, *4* и *5* соответственно отвечают значениям давления 240, 250, 260, 275 и 300 *атм*). Левые ветви этих кривых соответствуют жидкому, правые — газообразному состоянию воды;

область минимума D — это область мезофазного состояния воды (область пониженной устойчивости) [6]. Далее, по формуле (7) была рассчитана скорость звука для закритических переходов в воде. Полученные кривые (фиг. 3, где кривые под номерами *1*, *2*, *3*, *4* и *5* соответственно отвечают давлениям в 300, 275, 260, 250 и 240 *атм*) показывают, что в закритиче-

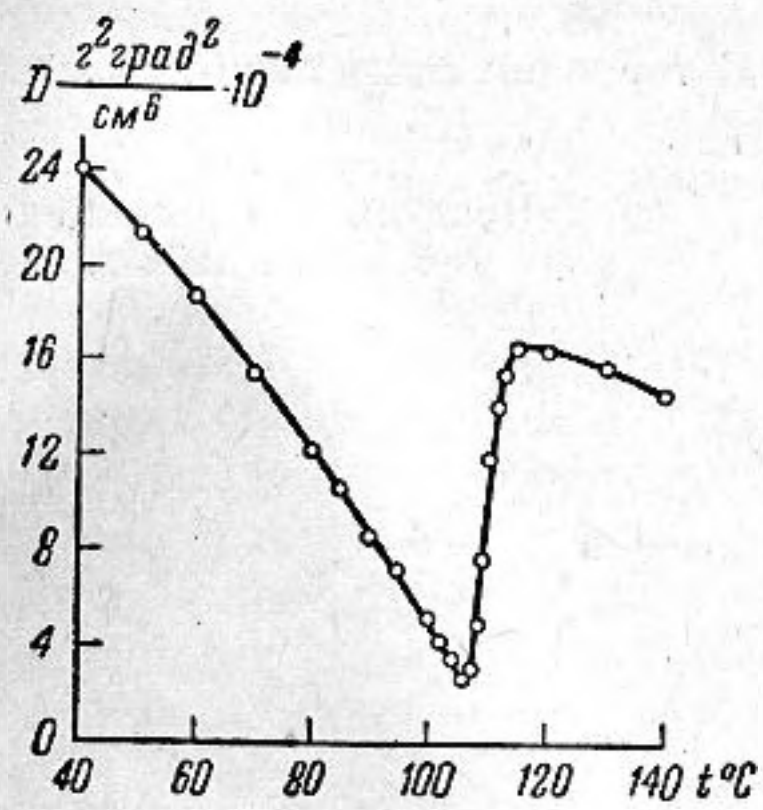


Фиг. 3

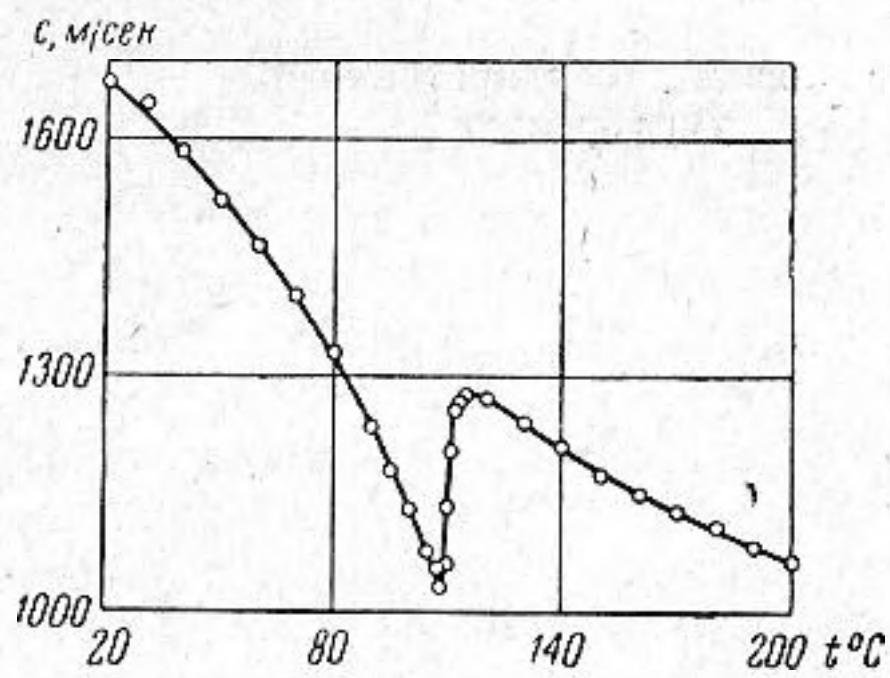


Фиг. 4

ской жидкости скорость звука понижается с повышением температуры, в области мезофазного состояния проходит через резкий минимум, а затем возрастает при переходе в газообразное состояние. Согласно этим расчетам, минимальная скорость звука в воде при давлении 240 *атм* наблюдается при температуре 379° и составляет около 70 *м/сек*. Большой интерес



Фиг. 5



Фиг. 6

представляло бы сравнение этих кривых с непосредственными экспериментальными данными, однако, насколько нам известно, измерений скорости звука в воде в закритической области не производилось. Рассчитанные нами кривые тождественны по форме с экспериментальными кривыми скорости звука для углекислоты в закритической области, полученными Хергет (фиг. 4, где кривые под номерами *1—8* соответственно отвечают значениям давления 11, 50, 73, 75, 77, 80, 85 и 90 *атм*).

Аналогичные расчеты были произведены для полиэтилена высокого давления в области его плавления. Плавление кристаллических полимеров, к которым относится полиэтилен, является мезофазным переходом. Это подтверждается тем, что в области плавления этих веществ детерминант устойчивости проходит через резкий минимум (фиг. 5).

Применение формулы (7) для расчета скорости звука в полиэтилене оправдано тем, что полиэтилен при медленном сжатии, даже в твердом состоянии, вследствие присущей ему хладотекучести, можно считать изотропной средой [8]. Расчет показывает, что в области плавления полиэтилена скорость звука проходит через резкий минимум (фиг. 6).

При переходе полиэтилена из мезофазного в вязко-текучее состояние наблюдается возрастание скорости звука, примерно, на 250 *м/сек*. Насколько нам известно, измерений скорости звука в полиэтилене в области плавления не производилось. Однако, учитывая заметно выраженную зависимость сжимаемости полимеров от времени [8], возможно, что рассчитанная нами скорость звука в области плавления полиэтилена должна быть ниже скорости звука, полученной непосредственно акустическими измерениями. Это дает основание ожидать значительной структурной дисперсии скорости звука в области плавления кристаллических полимеров.

Мы полагаем, что приведенные выводы и расчеты делают более ясной тесную связь между акустикой и термодинамикой и позволяют шире использовать экспериментальный материал обеих дисциплин для поисков новых закономерностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко. К термодинамике полимеров, ч. 1. Коллоид. ж., 1962, **24**, 3, 323—331.
2. В. Ф. Ноздрев. Применение ультраакустики в молекулярной физике. М., Физматгиз, 1958.
3. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Госэнергоиздат, 1963.
4. Д. Д. Тимрот, С. Л. Ривкин, А. М. Сирота, Н. Б. Варгафтик. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара. М., Госэнергоиздат, 1957.
5. Л. Бергман. Ультразвук и его применение в науке и технике. Пер. с нем. под ред. В. С. Григорьева и Л. Д. Розенберга, М., ИЛ, 1957.
6. В. К. Семенченко, М. М. Мартынюк. К термодинамике полимеров, ч. II. Коллоид. ж., 1962, **24**, 5, 611—616.
7. C. M. Herget. Ultrasonic velocity in carbon dioxid and ethylene in the critical region. J. Chem. Phys., 1940, 8, 537.
8. М. М. Мартынюк, В. К. Семенченко. К термодинамике полимеров, ч. III. Коллоид. ж., 1963, **25**, 2, 190—196.

Московский государственный университет

Поступила в редакцию 6 марта 1964 г.