

EUGENIUSZ SOCZKIEWICZ

Instytut Fizyki Politechniki Śląskiej
w GliwicachZALEŻNOŚĆ PRĘDKOŚCI ULTRADŹWIĘKÓW W CIECZACH
OD CIŚNIENIA A POTENCJAŁ ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWEGO

Streszczenie. Wyprowadzono wzór łączący ciśnieniowy współczynnik prędkości ultradźwięków w cieczach $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$ z wykładnikami potęgowymi potencjału oddziaływania międzycząsteczkowego. Wzór daje dobrą zgodność wyliczonych współczynników $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$ z danymi eksperymentalnymi, jeśli używać indywidualnych dla każdej cieczy wykładników odpychania n , wyznaczonych metodą akustyczną ze wzoru Kuczery.

Na związek ciśnieniowego współczynnika prędkości ultradźwięków w cieczach $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$ z potencjałem oddziaływania międzycząsteczkowego zwrócił uwagę Altenburg [1], który opisując oddziaływania międzycząsteczkowe przy pomocy potencjału 6-12 Lennarda-Jonesa, doszedł do następującego wzoru:

$$\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T = 3,17 \beta_T \frac{1 - \frac{1}{3} \cdot \frac{7}{24} \ln(1 - \Theta)}{1 + \frac{19}{2} \cdot \frac{9}{72} \ln(1 - \Theta)}, \quad (1)$$

gdzie w - oznacza prędkość propagacji fali ultradźwiękowej, p - ciśnienie, β_T - izotermiczny współczynnik ściśliwości cieczy, zaś Θ - temperaturę zredukowaną wprowadzoną przez Surdina i wyrażającą się wzorem

$$\Theta = \frac{T - T_0}{T_k - T_k}, \quad (2)$$

w którym T_0 - oznacza temperaturę topnienia, zaś T_k - temperaturę krytyczną w skali bezwzględnej.

Przy obliczaniu Θ korzystał Altenburg ze związku

$$T_0 = 0,475 T_k. \quad (3)$$

Okazało się jednak, że współczynniki $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$ obliczone ze wzoru (1) są zbyt małe w porównaniu z wyliczonymi z danych eksperymentalnych i w celu uzyskania lepszej zgodności z doświadczeniem, zmuszony był Altenburg wprowadzić do wzoru (1) poprawkę, zastępując współczynnik 3,17 przez 3,8, nie dając na to żadnego uzasadnienia teoretycznego. Rozbieżności między wynikami uzyskanymi ze wzoru (1) i danymi eksperymentalnymi są szczególnie duże, jeśli temperaturę zredukowaną Θ wyliczać bezpośrednio z danych eksperymentalnych, nie korzystając ze związku (3), który zresztą jak stwierdziłem, jest bardzo przybliżony i traktować związek ten trzeba raczej jako pewnego rodzaju uśrednienie dla rozważanych przez Altenburga cieczy.

Można przypuszczać, że rozbieżności między wynikami uzyskanymi ze wzoru (1) i danymi eksperymentalnymi spowodowane są stosowaniem przez Altenburga potencjału 6-12 Lennarda-Jonesa do opisu oddziaływań międzycząsteczkowych we wszystkich rozpatrywanych przez niego cieczach, co jest zbyt wielkim uproszczeniem [2, 3].

Zastosowanie w rozważaniach Altenburga uogólnionego potencjału Lennarda-Jonesa:

$$\varphi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n}, \quad (4)$$

w którym wykładnik potęgowy n jest wielkością indywidualną dla każdej cieczy, prowadzi w wyniku końcowym do skomplikowanego wzoru [4]:

$$\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{3} \left[\frac{(n+1)(n+2) - 56}{2(n-6)} - 1 \right] \Phi(\Theta, n) \cdot \beta_T, \quad (5)$$

gdzie

$$\Phi(\Theta, n) = \frac{1 - \frac{1}{3} \frac{(n+1)(n+2)-56}{6(n-6)^2} \ln(1-\Theta)}{1 - \frac{1}{3} \left\{ \frac{[(n+1)(n+2)-56]^2}{12(6-n)^3} + \frac{(n+1)(n+2)-56}{6(n-6)} \right\} \ln(1-\Theta)}, \quad (6)$$

który daje zgodność z doświadczeniem w przypadku stosowania wykładników odpychania n wyliczonych z pomiarów akustycznych przy pomocy wzoru Kuczery:

$$\frac{\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_p}{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} = - \frac{n}{6} \quad (7)$$

jedynie dla małych wartości temperatury zredukowanej Θ , co czyni wzór (5) mało przydatnym.

Pokażemy, że wartość wyrażenia $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$ można wyznaczyć inaczej, unikając trudnych do skontrolowania przybliżeń Altenburga. Wystarczy w tym celu wyjść ze wzorów Kuczery [5] dla temperaturowych współczynników prędkości ultradźwięków przy stałym ciśnieniu $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_p$ i przy stałej objętości $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_v$:

$$\frac{\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_p}{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} = - \frac{n}{6} \quad (8)$$

$$\frac{\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial T} \right)_v}{\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p} = \frac{m+1}{6},$$

przy czym m - oznacza wykładnik przyciągania we wzorze na potencjał oddziaływania międzycząsteczkowego. Wykładnik ten zgodnie z rachunkami Londona [6] posiada wartość równą 6 dla wszystkich cieczy.

Stosując rozważania termodynamiczne, możemy napisać następujący wzór na temperaturowy współczynnik prędkości ultradźwięków przy stałym ciśnieniu:

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial(w,p)}{\partial(T,p)} = \frac{\partial(w,p)}{\partial(T,v)} \frac{\partial(T,v)}{\partial(T,p)}, \quad (9)$$

gdzie $\frac{\partial(w,p)}{\partial(T,p)}$, $\frac{\partial(w,p)}{\partial(T,v)}$ i $\frac{\partial(T,v)}{\partial(T,p)}$ są odpowiednimi jacobianami. Rozpisując związek (9), otrzymujemy

$$\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad (10)$$

przy czym $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ można wyrazić przez współczynnik rozszerzalności objętościowej i izotermiczny współczynnik ściśliwości cieczy, jako że

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\partial(p,v)}{\partial(p,T)} \frac{\partial(p,T)}{\partial(T,v)} = \frac{\alpha}{\beta_T}. \quad (11)$$

Ze wzorów (8), (10) i (11) otrzymujemy ostatecznie

$$\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T = \frac{n + m + 1}{6} \beta_T. \quad (12)$$

Tabela I

Porównanie wartości współczynników $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T$ wyliczonych ze wzoru (12) z eksperymentalnymi wartościami tych współczynników

Ciecz	$\beta_T \left[\frac{1}{\text{at}} \right]$	n.	$\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T \left[\frac{1}{\text{at}} \right]$ eksp.	$\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_T \left[\frac{1}{\text{at}} \right]$ (12)
chloroform	100,0 10^6	16,13	37,7 10^{-5}	38,9 10^{-5}
bromoetan	101,5	16,13	43,5	39,1
aceton	124,4	15,11	42,4	41,2
n-pentan	210,8	19,2	91,9	92
anilina	45,4	19,77	21,4	20,3
benzen	84,0	17,50	32,7	34,3
toluen	80,0	17,46	34,1	33,8

Z powyższej tabeli widzimy, że zgodność wartości $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$ wyliczonych z wywiedzionego w niniejszej pracy wzoru (12), z wartościami eksperymentalnymi tych współczynników jest dobra. Odstępstwa wartości eksperymentalnych $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$ od wartości teoretycznych $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$ wynoszą w przypadku wzoru (12), średnio 3,9%, w przypadku zaś wzoru Altenburga (1), aż 26,9%.

LITERATURA

1. Altenburg K.: Kolloid-Zeitsch., 122, 35 (1951).
2. Kuczera F., Opilski A., Szyma S.: Proc. 3 rd Int. Cong. on Acoustics, Stuttgart 1959, Elsevier, Amsterdam 1961, 485.
3. Soczkiewicz E.: Archiwum Akustyki, 7, z. 3-4, 311 (1972).
4. Soczkiewicz E.: Prace XIX Otwartego Seminarium z Akustyki Gdańsk-Sopot 1972, 317.
5. Kuczera F.: Prim. ultraak. k. issled. weszcz., 13, 277 (1961).
6. London F.: Trans. Faraday Soc., 33, 8 (1937).

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ЖИДКОСТЯХ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ПОТЕНЦИАЛ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Р е з ю м е

В работе выведена формула связывающая давленый коэффициент скорости ультразвука в жидкостях $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$ с показателями степени потенциала межмолекулярного взаимодействия. Формула даёт хорошую согласованность вычисленных коэффициентов $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$ с экспериментальными данными в случае применения в ней индивидуальных для каждой жидкости показателей степени n , определённых акустическим методом по формуле Кучеры.

THE DEPENDENCE ON PRESSURE OF ULTRASONIC VELOCITY
IN LIQUIDS AND POTENTIAL OF MOLECULAR INTERACTION

S u m m a r y

The formula bounding the pressure coefficient of ultrasonic velocity in liquids with the exponent powers of the Lennard-Jones potential of molecular interactions has been derived. The derived formula gives a good agreement between experimental and calculated values of $\frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p} \right)_T$, when individual repulsion exponent powers n , calculated for each liquids by means of acoustical Kuczera's method are used.