

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ТАРАСОВ

СКОРОСТЬ ЗВУКА И НУЛЕВАЯ ЭНЕРГИЯ  
КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СЕТКИ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 18 XII 1953)

§ 1. Попытки связать температурное изменение скорости звука в жидкостях с отрывом молекул от своих межмолекулярных связей и с переходом их в «свободное» состояние внутри жидкой фазы всегда приводят к неудачам. Даже при допущении, что энергия межмолекулярных связей составляет всего 2 ккал/моль, изменение числа оторвавшихся молекул в пределах от  $T_1 = 300^\circ \text{K}$  до  $T_2 = 350^\circ \text{K}$ , составит лишь 2%. Действительно:

$$\left(\frac{\Delta n}{n}\right)_{300^\circ}^{350^\circ} = \exp\left[-\frac{2000}{2 \cdot 350}\right] - \exp\left[-\frac{2000}{2 \cdot 300}\right] = \\ = 0,057441 - 0,035686 = 0,021755 \cong 2\%.$$

Если принять для энергии связи значение 3 ккал/моль, то при тех же условиях величина  $(\Delta n/n)_{300^\circ}^{350^\circ}$  составит всего 0,7%. В случае же ассоциированных жидкостей (вода, глицерин, гликоли), ассоциативная сетка которых образована за счет водородных связей с энергией порядка 6 ккал/моль, величина  $(\Delta n/n)_{300^\circ}^{350^\circ}$  приняла бы значение 0,0144%. Вместе с тем для жидкости с самой прочной ассоциативной структурой — глицерина — изменение скорости ультразвука от 5 до  $50^\circ \text{C}$  составляет 1930 м/сек — 1840 м/сек = 90 м/сек, т. е. 4,7%.

С нашей точки зрения, существенным является не «отрыв молекул», а уменьшение квазиупругих коэффициентов вибраторов молекулярной сетки жидкости при повышении температуры. Влияние температуры на скорость звука определяется уменьшением характеристической температуры или нулевой энергии  $E_0$  колебаний квазикристаллической сетки жидкости при ее тепловом расширении.

Для трехмерной сетки, исходя из дебаевского закона распределения числа собственных частот  $dS = 9Nv_{\text{макс}}^{-3}v^2dv$ , для нулевой энергии получается выражение:

$$E_0 = \int_0^{v_{\text{макс}}} \frac{h\nu}{2} 9Nv_{\text{макс}}^{-3}v^2dv = \frac{9}{8}kN\theta, \quad (1)$$

где  $\theta = h\nu/k$  — характеристическая температура.

Если среднее расстояние между соседними молекулами сетки обозначить через  $r$ , то скорость распространения звука будет

$$\omega = 2rv_{\text{макс}}. \quad (2)$$

Вводя молекулярный объем  $V = Nr^3$ , получим:

$$\omega = 2\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \frac{k}{h} \theta = \frac{16}{9} \frac{V^{1/3}}{N^{1/3}h} E_0. \quad (3)$$

Обозначив

$$2 \frac{k}{h} N^{-1/2} = C, \quad (4)$$

формулу (3) напишем в простом виде:

$$\omega = C\theta V^{1/2}. \quad (5)$$

§ 2. Тепловое расширение уменьшает величину квазиупругих коэффициентов  $\sigma$  междумолекулярных связей и приводит к понижению  $\theta$  согласно формуле:

$$\theta = \frac{h}{2\pi k} \sqrt{\frac{\sigma}{m}}. \quad (6)$$

Уменьшение скорости распространения звука является непосредственным следствием этого:

$$\frac{d\omega}{dT} = \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)_V \frac{d\theta}{dT} + \left(\frac{d\omega}{dV}\right)_\theta \frac{dV}{dT}. \quad (7)$$

Используя (5) и (7), находим

$$\frac{d\omega}{dT} = AV^{1/2} \frac{d\theta}{dT} + \frac{1}{3} A\theta V^{-1/2} \frac{dV}{dT} \quad (8)$$

на основании (5) и (8)

$$\frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dT} = \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dT} + \frac{1}{3} \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}. \quad (9)$$

Уравнение (9) показывает, что температурный коэффициент скорости звука равен алгебраической сумме температурного коэффициента характеристической частоты и коэффициента «линейного» расширения

$$\alpha = \frac{1}{3} \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}. \quad (10)$$

Мы говорим об алгебраической сумме, учитывая, что во всех нормальных случаях

$$\frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dT} < 0; \quad \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dT} < 0; \quad \frac{1}{3} \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} > 0. \quad (11)$$

Переписав уравнение (9) в другом виде:

$$\frac{\frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dT}}{\frac{1}{V} \frac{dV}{dT}} = \left\{ \frac{\frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dT}}{\frac{1}{V} \frac{dV}{dT}} + \frac{1}{3} \right\} < 0, \quad (12)$$

приходим к выводу, что отношение температурного коэффициента скорости звука к коэффициенту объемного расширения, фигурирующее в известном эмпирическом правиле Рао (1), по абсолютному значению на  $1/3$  меньше отношения температурного коэффициента характеристической частоты к коэффициенту объемного расширения.

Уравнение (12) можно представить в другом виде, подчеркивающим непосредственную зависимость  $\omega$  и  $\theta$  от объема:

$$\frac{\frac{1}{\omega} \frac{d\omega}{dT}}{\frac{1}{V} \frac{dV}{dT}} = \frac{d \ln \omega}{d \ln V} = \frac{d \ln \theta}{d \ln V} + \frac{1}{3}. \quad (13)$$

Е. Грюнайзен пользовался при выводе уравнения состояния твердого тела (2) зависимостью  $\theta$  от  $V$  в виде  $d \ln \theta / d \ln V = \text{const}$ .

§ 3. При исследовании природы жидкого состояния часто пользуются простым выражением для интермолекулярной энергии взаимодействия

$$G = -ar^{-m} + br^{-n}, \quad n > m. \quad (14)$$

Найдем частоту молекулярных колебаний  $\theta$  по уравнению (14). Величина квазиупругой силы, при малых по сравнению с  $r$  смещениях  $x$ , как известно (см., например, (3)), будет:

$$f = -2 (\partial^2 G / \partial r^2) x. \quad (15)$$

Находя из уравнения (14) коэффициент квазиупругой силы

$$\sigma = 2 (\partial^2 G / \partial r^2), \quad (16)$$

после простых преобразований получим

$$\sigma = \frac{2m(n-m)a}{r_0^{m+2}}. \quad (17)$$

Подставляя найденное значение в (6), получим:

$$\theta = \frac{h}{2\pi k} \sqrt{\frac{2m(n-m)a}{\mu} r^{-(m/2+1)}}. \quad (18)$$

До сих пор мы следовали обычным путем элементарной теории твердого тела. В дальнейшем необходимо учесть некоторые различия в температурном расширении кристалла и жидкости. Кристаллическая решетка твердого тела, расширяясь, остается геометрически себе подобной. Поэтому величина  $a$ , входящая в первый член (14), постоянна.

В случае жидкости происходит непрерывное разупорядочение между  $T_{пл}$  и  $T_{крит}$ . Вследствие этого величина  $a$  является убывающей функцией  $T$ . Напротив, величина  $b$  зависит только от координационного числа. Координационное число остается у ряда жидкостей, в особенности у ассоциированных, постоянным на значительном интервале температуры. Другими словами, в случае жидкостей,  $b = \text{const}$ ,  $a = f(T)$ . В силу этого, определяя равновесное расстояние между молекулами жидкой сетки из условия

$$\frac{dG}{dr} = \frac{ma}{r_0^{m+1}} - \frac{nb}{r_0^{n+1}} = 0, \quad (19)$$

следует применительно к жидкому состоянию исключить  $a = f(T)$  через  $b$  (а не наоборот, как часто поступают в теории твердого тела):

$$a_{f(T)} = \frac{n}{m} \frac{b}{r_0^{n-m}}. \quad (20)$$

Следует сказать, что  $r_0$  является расстоянием, удовлетворяющим не абсолютному минимуму, а минимуму при данной  $T$ .

Исключая  $a$  из (18) при помощи (20), получаем:

$$\theta = \frac{h}{2\pi k} \sqrt{\frac{2n(n-m)}{\mu} b \frac{1}{r_0^{(n+2)/2}}}; \quad (21)$$

вводя молярный объем  $V = r^3 N$ , получим:

$$\theta = \frac{h}{2\pi k} \sqrt{\frac{2n(n-m)}{\mu} b \left(\frac{N}{V}\right)^{(n+2)/6}}, \quad (22)$$

или

$$\ln \theta = \ln \frac{h}{2\pi k} + \frac{1}{2} \ln 2n(n-m) \frac{b}{\mu} + \frac{n+2}{6} \ln N - \frac{n+2}{6} \ln V. \quad (23)$$

Первые три члена справа — постоянные. Поэтому, находя производную  $d \ln \theta / d \ln V$ , получаем:

$$d \ln \theta / d \ln V = -\frac{n+2}{6}. \quad (24)$$

На основании уравнений (13) и (24) приходим к выводу:

$$\frac{d \ln w}{d \ln V} = \frac{d \ln \theta}{d \ln V} + \frac{1}{3} = -\frac{n}{6}. \quad (25)$$

§ 4. Известно, что, согласно эмпирическому правилу Рао,

$$\frac{d \ln w}{d \ln V} = -3, \quad (26)$$

или, в интегральной форме

$$wV^3 = \text{const}. \quad (27)$$

При сопоставлении правила Рао (26) с нашим уравнением (25) приходим к выводу, что при  $d \ln w / d \ln V = -3$ ,  $n = 18$ . Для некоторых жидкостей измерения приводят к более низкому абсолютному значению  $d \ln w / d \ln V$ .

Нам удалось установить, что в случае жидкого азота и жидкого кислорода правило Рао принимает вид:

$$wV^2 = \text{const}. \quad (28)$$

Таблица 1

T °K	w, $\frac{м}{сек}$	$\rho, \frac{г}{см^3}$	$\frac{w}{\rho^2}$	$\frac{w}{\rho^3}$	T °K	w, $\frac{м}{сек}$	$\rho, \frac{г}{см^3}$	$\frac{w}{\rho^2}$	$\frac{w}{\rho^3}$
Жидкий O <sub>2</sub>					Жидкий N <sub>2</sub>				
60,5	1148	1,282	700	547	65	1007	0,868	1310	1506
65	1111	1,263	708	561	68	972	0,854	1333	1561
70	1070	1,239	700	565	71	937	0,839	1331	1586
75	1029	1,215	700	576	74	902	0,825	1326	1607
80	988	1,191	698	586	77	867	0,811	1320	1628
85	948	1,167	700	613					
90	908	1,142	705	618					

Основываясь на данных работы (4), мы приводим в табл. 1 результаты обработки данных для жидких N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> по формулам:

$$w / \rho^3 = \text{const}', \quad w / \rho^2 = \text{const}',$$

где  $\rho = \mu / v$  — плотность. Этот случай, как и ряд других, обнаруженных нами, показывает, что эмпирическое правило Рао ни в коем случае не может всегда применяться с показателем  $-3$ .

В заключение нам хотелось бы отметить одно очень существенное обстоятельство. Использованное в § 3 простое выражение для интермолекулярной энергии (14) приводит к выводу:

$$d \ln w / d \ln V = -n / 6. \quad (29)$$

Однако как этот результат, так и его сопоставление с правилом Рао не являются центральным местом данной работы. Гораздо важнее связь производных скорости звука по объему и характеристической температуры по объему сама по себе. Эта связь, выражаемая согласно (25) и (3)

$$\frac{d \ln w}{d \ln V} = \frac{d \ln \theta}{d \ln V} + \frac{1}{3} = \frac{d \ln E_0}{d \ln V} + \frac{1}{3}, \quad (30)$$

открывает новые возможности взаимодействия между акустическими ( $w$ ), термодинамическими и спектроскопическими ( $\theta$ ) методами исследования природы жидкого и стеклообразного вещества.

Химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступило  
12 XII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Rama-Rao, Ind. J. Phys., 14, 109 (1940). <sup>2</sup> E. Grüneisen, Hndb. d. Phys. (Geiger-Scheel), 10, Berlin, 1926. <sup>3</sup> G. Schay, Acta Chim. Acad. Sc. Hungaricae, 2, 175 (1952). <sup>4</sup> A. Itterbeek, A. v. de Bock, L. Verhaegen, Physica (Leid.), 15, 624 (1949).