

# 自由体积理论下液体声速、声速系数 及非线性声参量 $B/A$ 的研究\*

王军 全杰 尚志远 王志刚 王公正

(陕西师范大学应用声学研究所, 西安·710062)

用液体自由体积理论研究了有机液体的声速、声速系数及非线性声参量与分子结构和分子势能的关系。结果表明分子间的作用力是影响声速、声速系数及非线性声参量的主要原因。同时非线性声参量  $B/A$  也体现了液体分子结构方面的信息。本文有助于对自由体积理论下液体状态方程的进一步研究。为揭示声速及其相关特性与微观机制的关系并为其定量计算作了有益的探索。

关键词: 声速, 声速系数, 非线性声参量, 有机液体, 分子势能, 状态方程

## Study of the ultrasound velocity coefficient of sound velocity and nonlinear parameter $B/A$ in organic liquid based on free volume theory

WANG Jun TONG Jie SHANG Zhiyuan WANG Zhigang WANG Gongzheng

(Applied Acoustics Institute, Shanxi Teachers University, Xian · 710062)

In this article, based on the free volume theory, we discuss the relation between ultrasound velocity, coefficient of sound velocity, nonlinear parameter  $B/A$  and molecular structures, potential energy in organic liquid. The results show that the intermolecular potential energy is the dominant factor which determines the value and character of ultrasound velocity in organic liquid, and  $B/A$  value can be used to predict liquid molecular structures. This article will help to study equation of state for liquid and reveal what information the  $B/A$  predicts at the molecular level.

**key words:** ultrasound velocity, nonlinear parameter, organic liquid, molecular potential energy, equation of state

### 1 理论基础

联系宏观的声学参量与液体微观特性的桥梁是状态方程。因此研究自由体积理论下的状态方程就很有必要, 根据自由体积理论, 结合 Prigogine 提出的广义外自由度的概念, 可得系统的配分函数为:

$$Z = Z_{com} (2\pi m K T / h^2)^{3rNL} \exp(-E/KT) (V_f)^N \quad (1)$$

其中  $r$  是一个分子的节 (Segment) 数,  $V_f$  是每节的自由体积,  $E$  为系统的势能,  $3L$  为每节的外自由度,  $m$ 、 $K$ 、 $h$ 、 $N$  分别为一个分子质量, Boltzmann 常数、Planck 常数、Avogadro 常数,  $Z_{com}$  是组合因子。由热力学理论, 液体的压强为:  $P = KT (\partial nZ / \partial V)_T$ , 其中  $V = nrV$ ,  $v$  是分子的一节所占的实际体积, 可推出:

$$P = LRT (V_f / V) - \pi \quad (2)$$

其中  $L = rc_1$ ,  $V_f = nrV_f$ ,  $V_f = (\partial V_f / \partial V)_T$ ,  $\pi = (\partial E / \partial V)_T$ , (2) 式为自由体积下的普遍化的状态方程。  $\pi$  称为内压。由  $V_f$ 、 $E$  不同的分子模型理论, 可得不同的液体状态方程。对简单分子,  $L = 1$ 。若  $L = 1$ ,  $V_f^{1/3} = b(V^{1/3} - V_*^{1/3})$ ,  $b$  为形状因子,  $V_*$  为一摩尔液体的硬心体积,  $E$  取 Lennard-Jonesz (6~12) 势函数, 则得 Prigogine 的平滑位能模型状态方程<sup>[1]</sup>。若  $V_f^{1/3} = b(V^{1/3} - V_*^{1/3})$ ,  $E = -Nr\epsilon / 2V$ , 则可得 Flory 溶液理论的对比物态方程。本文取  $V_f^{1/3} = b(V^{1/3} - V_*^{1/3})$ ,  $E = -a/V^n$ , 其中  $a$  为常数,  $n$  为可调参数, 则:

$$\pi = na/V^{n+1} \quad (3)$$

$$P = LRT [1/V(1-X)] - \pi \quad (4)$$

其中  $X = (V_* / V)^{1/3}$ , 后面将用 (4) 式表述声速, 声速

\* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-10-21; 修回日期: 1996-12-23

系数及非线性声参量, (4) 式在等容条件下对  $T$  求偏导, 可求出:

$$\pi_c = P\beta T - P \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_T = -\frac{LRT}{3V^2(1-X)^2} - \frac{2LRT}{3V^2(1-X)} + \frac{n+1}{V}\pi \quad (6)$$

其中压强系数  $\beta = (\partial P / \partial T)_V / P$

结合(3)、(4)式可推导出:

$$\frac{\partial \pi}{\partial V} = -\frac{(P + \pi)^2}{3LRT} - \frac{2(P + \pi)}{3V} + \frac{1}{VK_T} \quad (7)$$

其中  $K_T = (\partial V / \partial P)_T / V$  即等温压缩系数。将临界点  $P_0, V_0, T_0$  值代入(4)、(6)式得:

$$\pi_c = LRT_c [1/V_c(1-X_c)] - P_c \quad (8)$$

$$\frac{n+1}{V}\pi_c = \frac{LRT_c}{3V_c^2(1-X_c)^2} + \frac{2LRT_c}{3V_c^2(1-X_c)} \quad (9)$$

推导中注意到临界点的条件:  $(\partial P / \partial V)_T = P_c, V_c, T_c = 0$ , 由(8)、(9)式求出:

$$n+1 = \frac{1 + 2(1-X_c)^2}{3(1-X_c) - 3P_c V_c(1-X_c)^2 / (LRT_c)} \quad (10)$$

其中  $X_c = (V_c / V^*)^{1/3}$ 。可见, 在  $C, P, V, T, P_c, V_c, T_c, C_p, \alpha$  已知的条件下, 由(3)、(4)、(5)、(7)、(10)可求出状态方程(4)式中的常量  $a, L, V^*, n_0$ 。从而得到完整的状态方程。在求积过程中要用到  $\beta, K_T$  热力学量, 而通常较易得到的是热膨胀系数  $\alpha$ , 因此本文用声速  $c$  作为已知参量, 利用声速表达式:

$$c^2 = -\gamma(V^2/M) (\partial P / \partial V)_T \quad (11)$$

及热力学关系可求得:

$$K_T = (V/Mc^2) + (VT\alpha^2/C_p),$$

$$\beta = \alpha / PK_T \quad (12)$$

此处  $\alpha$  为热膨胀系数。

## 2 液体声速及温度系数压力系数和 $B/A$ 表达式

在一般情况下, 研究<sup>[2]</sup>表明  $\pi_c$  约为  $10^3 \sim 10^4$  atm 量级, 所以  $P + \pi_c \approx \pi_c$ , 由声速表达式(11)结合(3)、(4)式可得:

$$c^2 = \frac{\gamma RLT [1 - (3n+1)(1-X)]}{3M(1-X)^2} \quad (13)$$

假设  $\gamma$  为一常量, 由(13)式可得:

$$dc^2 = (c^2/T) dT - (c^2X/3V) J(X) dV \quad (14)$$

其中  $J(X) = \frac{2}{1-X} + \frac{3n+1}{[1 - (3n+1)(1-X)]}$

由此可得声速的温度系数和压力系数为:

$$\frac{1}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{T} - \frac{X}{3} J(X) \alpha \right] \quad (15)$$

$$\frac{1}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial P}\right)_T = \frac{X}{6} J(X) K_T \quad (16)$$

同理可得非线性声参量  $B/A$  表达式为:

$$B/A = (\gamma - 1) / T\alpha + (X/3) J(X) \quad (17)$$

## 3 结果讨论

为检验此表达式的可靠程度, 作者计算了几种已知参数有机液的声速系数及  $B/A$  值。有机液体参数见表 1, 计算结果见表 2。由表 2 看出, 理论值与实验值符合较好。考虑到理论模型与实际情况的差异, 这个结果比较令人满意。

表 1 几种有机液体的参数, ( $T = 293.15 \text{ K}, P = 1 \text{ atm}$ )

名称	$\alpha (10^{-3} \text{ K}^{-1})$	$V (10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol})$	$C_p (\text{J/mol})$	$c (\text{m/s})$	$P_c (\text{atm})$	$V_c (10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol})$	$T_c (\text{K})$
苯	1.197	89.00	132.7	1326	48.6	260	562.6
四氯化碳	1.028	96.40	129.4	943	45.0	276.0	556.4
环己烷	1.20	108.0	178.2	1284	40.7	308	553.4
甲醇	1.201	40.25	80.46	1123	78.5	118	513.2
乙醇	1.060	58.00	110.07	1180	63.0	167	516.3
丙醇	1.004	74.61	144.17	1223	50.2	220	537.3

注:  $\alpha$  取自文献[4]、[5],  $C_p$  取自[5]、[7],  $c$  取自文献[6],  $P_c, V_c, T_c$  取自文献[10]。

表 2 几种有机液体声速系数及  $B/A$  计算值与文献值比较 ( $T = 293.15^\circ \text{K}$ )

名称	$(\partial c / \partial T)_P$ 计算值	$(\partial c / \partial T)_T$ 计算值	$(\partial c / \partial T)_P$ 文献值	$(\partial c / \partial T)_T$ 文献值	$B/A$ 计算值	$B/A$ 文献值	$n$ 值
苯	-4.07	4.92	-4.66 (30)	5.23 (30)	9.2	9.03 (30)	0.59
四氯化碳	-2.93	3.84	-3.91	3.95	9.2	10.8, 9.2*	0.60
环己烷	-3.98	5.32	-4.91 (30)	6.45 (30)	9.0	10.07 (30)	0.60
甲醇	-3.45	5.40	-3.43	5.99	8.6	8.7	0.59
乙醇	-3.48	5.58	-3.45	6.31	9.4	9.8	0.62
丙醇	-3.51	5.48	-3.50	5.95	9.8	10.66	0.61

注:  $(\partial c / \partial T)_P$  的单位是  $10^3 \text{ m/s K}^{-1}$ ,  $(\partial c / \partial P)_T$  的单位是  $\text{m/s bar}^{-1}$ 。  $(\partial c / \partial T)_P, (\partial c / \partial P)_T, B/A$  文献值取自文献[8]、[9], \* 取自文献[11]。

在上述声速系数和非线性声参量  $B/A$  表达式中,  $X = (V^* / V)^{1/3}$  是分子的硬心体积与分子的表现体积线度的比值, 因而  $X$  是表示分子结构的参量, 在通常情况下, (17) 式中第 1 项  $(\gamma - 1) / (T\alpha)$  经过量级分析, 其值在  $0 \sim 1.5$  之间, 而  $B/A$  量值通常在 8 左右,  $B/A$  主要是由表达分子结构的参量  $X$  决定的。所以可以认为  $B/A$  是分子结构信息的载体。

此外从状态方程可以看出, (4) 式不仅表示了液体宏观参量  $P, V, T$  之间的关系, 而且也表达了分子

结构参量  $X$  与  $\pi$  的关系, 而  $\pi$  是  $E$  对体积的等温偏导, 因而(4)式实际上表示了分子结构参量  $X$  与分子势的关系。由此可以利用(4)式得:

$$XJ(X) = [P + \pi_i - PLT] \left[ \frac{2}{RLT} + \frac{3n+1}{V(P + \pi_i) - (3n+1)RLT} \right]$$

将上式代入(15)、(16)、(17)式, 得到声速、声速系数和非线性声参量  $B/A$  与  $P + \pi_i$  的关系, 一般情况下, 以  $\pi_i$  代替  $P + \pi_i$ , 则各表达式中不显含  $P$ , 故可认为  $P$  对声速、声速系数及非线性声参量的影响主要是通过改变体积  $V$  来实现的, 而  $E$  对其起着重要作用。这与 Bruce Hartmann 关于分子间势能是决定声速及其相关特性的主要因素的假设相一致<sup>21</sup>。

#### 4 结论

自由体积理论得到的关于声速、声速系数及非线性声参量的表式在一定范围内是有效的。它能从一个侧面揭示声速及其相关特性与液体分子结构和分子作用力间的关系, 进而表明液体中声速、声速系数及  $B/A$  参量表达了分子级的信息,  $B/A$  是液体分子结构和分子作用力信息的载体, 本文用不同方法得到了与 Bruce Hartmann 关于分子势能是决定声

速及其相关特性的主要因素的假设相一致的结论。

#### 参考文献

- 1 胡英. 流体的分子热力学. 高等教育出版社, 1982
- 2 C. V. Suryanarayana. Ultrasonics, 1993; 31(4): 281 ~ 287
- 3 B. Hartmann. J. A. S. A., 1979; 65: 1362
- 4 C. V. Chaturvedi and Surendra Pratap. Acustica, 1979; 42: 260 ~ 263
- 5 Bertil Jacobson. Acta Chemical Scandinavica, 1952; 6: 1485 ~ 1493
- 6 L. 别尔格曼. 超声. 国防工业出版社, 1964
- 7 Handbook of Chemistry and Physics, 58th. Ed., The Chemical Rubber Company, Cleveland Ohio, U.S.A., 1977 ~ 1978, F ~ 16
- 8 A. B. Coppons, Robert T. Beyer, M. B. Seidin, James Donohue, Frans Guepin, Richard H. Hodson, and Charles Townsend, J. Acoust. Soc. Am., 1995; 38
- 9 全杰. 95 中国青年学术会议论文集, 1995; 277 ~ 280
- 10 [美]J. M. 普劳斯尼茨等著. 流体相平衡的分子热力学, 第二版. 化学工业出版社
- 11 全杰, 董彦武. 声学技术, 1989; 8(3): 39 ~ 43

(上接第 185 页)

出在  $V_c$  小时, 随面板厚度增加, 放大系数增加尤为明显, 而在  $V_c$  大时, 面板作用不明显。s. a. f 与 p. a. f 在  $V_c$  小时稍有差别。

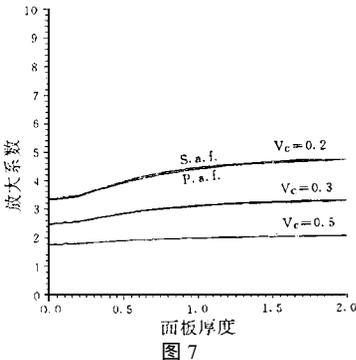


图 7

#### 4 结 语

在 2-2 复合材料中聚合物和面板在陶瓷体积比较小时, 发挥非常有利的应力传递和放大作用, 聚合物是选择软性的材料较好, 面板是选择硬性材料和适当的厚度较好, 以期达到较好的综合效果, 为了保证应力良好传递, 各界面必须有良好的耦合。

本文进行了部分的实验验证, 冯嗣丁高工参与了实验用 2-2 复合材料的研制。

#### 参考文献

- 1 Q. M. Zheng, W. Cao, J. Zhao, and L. E. Cross. Piezoelectric performance of piezoceramic-polymer composites with 2-2 connectivity-A combined Theoretical and Experimental study. IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Freq. Cont., 1994; 41: 556 ~ 563
- 2 W. Cao, Q. M. Zheng, J. Zhao, and L. E. Cross. Effects of face plates on surface displacement profile in 2-2 piezoelectric composites: IEEE Trans. Ultrason., Ferroelec. Freq. Cont., 1995; 42: 37 ~ 41