

молекулярно-статистическим процессом. Важным результатом этого процесса является как бы самопроизвольное изменение параметров системы (температуры, давления, энергии внешних степеней свободы).

Явления релаксации играют большую роль в процессах периодического сжатия и разрежения газа, которые происходят при распространении звука. При периодическом сжатии и разрежении газа, если период волны значительно больше времени релаксации, за каждый период произойдет полное восстановление равновесного состояния системы. При этом звуковые волны в газе распространяются при температуре равновесного состояния. Если период волны меньше, чем время релаксации, то за время одного периода состояние системы не

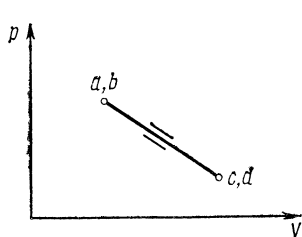


Рис. VIII.4.2

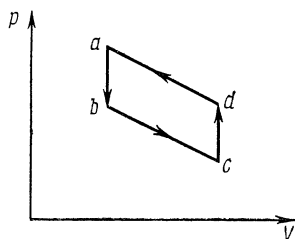


Рис. VIII.4.3

приходит к равновесию, температура газа имеет значение неравновесной температуры, т. е. немного выше, чем температура состояния статистического равновесия. В этом случае звуковые волны распространяются при повышенной температуре. Поскольку скорость звука в идеальном газе пропорциональна ω^2 , то можно ожидать, что при высоких частотах она больше, чем при низких. Кроме того, релаксационный процесс приводит к дополнительному поглощению звука.

На рис. VIII.4.2 показана диаграмма зависимости от акустического давления удельного объема при условии, когда период T волны значительно больше или меньше времени релаксации τ .

В этом случае площади цикла малы. На рис. VIII.4.3 изображена p - v -диаграмма акустического давления и удельного объема при условии, когда период звуковой волны совпадает со временем релаксации. При этом площадь цикла максимальна, что соответствует наибольшему поглощению звуковой энергии.

§ VIII.5. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

Релаксационная теория поглощения звука в общем виде была разработана в 1937—1938 гг. Л. И. Мандельштамом и М. А. Леонтовичем [15]. В последующих параграфах дается сокращенное изложение общей релаксационной теории.

Все релаксационные процессы, наблюдаемые в газах, проявляются и в жидкостях. Однако некоторые из них, например процессы кнезеровского типа, имеют частоту релаксации, лежащую в области гигагерцевого диапазона и поэтому недоступную для эксперименталь-

ного исследования обычными ультразвуковыми методами. В жидкостях проявляются механизмы релаксации, не имеющие места в газах. Например, в растворах может происходить химическая релаксация, в органических жидкостях—релаксация перестройки структуры молекул и т. д. При этом частота релаксации может находиться в области ультразвуковых частот. Особенно большое число релаксационных частот имеется в растворах полимеров. Теория релаксации Кнезера ограничена и непригодна для конденсированных сред. Для жидкости необходимо провести общий подход к решению задачи, который не содержал бы условий, ограничивающих тип возможных релаксационных процессов. Такой подход основывается на положениях термодинамики необратимых процессов, которая разработана применительно к химическим реакциям. В общей релаксационной теории Мандельштама—Леонтовича термодинамика необходимых процессов получила дальнейшее развитие и применена для исследования распространения звука в жидкостях.

В основе термодинамики необратимых процессов лежит представление о том, что термодинамическое состояние вещества (жидкости или газа) определяется набором некоторых дополнительных параметров неравновесности ζ_i , с помощью которых можно количественно охарактеризовать кинетику неравновесных процессов. Например, если в веществе под действием внешних причин возникает перераспределение энергии между внешними и внутренними степенями свободы, то в качестве параметра неравновесности удобно принять концентрацию молекул с возбужденными внутренними степенями свободы. В смеси реагирующих веществ параметром неравновесности может быть принята концентрация одного из компонентов. В общем случае в веществе может существовать одновременно несколько механизмов ζ нарушения статистического равновесия. При этом неравновесные процессы описывают с помощью нескольких параметров неравновесности. Для упрощения ниже приводятся рассуждения в предположении одиночного релаксационного процесса с параметром неравновесности.

Как известно, все равновесные процессы можно описать с помощью термодинамических потенциалов. В зависимости от выбранных независимых переменных в качестве термодинамических потенциалов используют следующие функции: удельные внутреннюю энергию $u(\rho, s)$, свободную энергию $f(\rho, T)$, энтальпию $h(\rho, s)$ и термодинамический потенциал Гиббса $g(\rho, T)$. В термодинамике неравновесных процессов наряду с обычными независимыми переменными термодинамических потенциалов введем параметр неравновесности ζ . Таким образом, неравновесные значения термодинамических потенциалов имеют вид функции обычных независимых переменных и параметра неравновесности:

$$u(\rho, s, \zeta); f(\rho, s, \zeta); h(\rho, s, \zeta); g(\rho, T, \zeta).$$

Если система вновь придет к равновесному состоянию, то параметр ζ примет свое равновесное значение и потенциалы возвратятся к потенциальным функциям равновесной термодинамики. Приращения термодинамических функций в неравновесном процессе выражают форму-

лами равновесной термодинамики с добавлениями к ним слагаемого, соответствующего работе возвращения системы к равновесному состоянию:

$$\begin{aligned} du &= Tds + \frac{1}{\rho^2} p d\rho - \psi d\xi, \\ df &= -SdT + \frac{p}{\rho^2} d\rho - \psi d\xi, \\ dh &= Tds + \frac{1}{\rho} dp - \psi d\xi, \\ dg &= -sdT + \frac{1}{\rho} dp - \psi d\xi. \end{aligned} \tag{VIII.5.1}$$

В выражениях (VIII.5.1) полные дифференциалы термодинамических потенциалов относятся к неравновесным процессам изменения независимых переменных. Они содержат произведения обобщенных сил на приращения обобщенных координат. Добавочный член $-\psi d\xi$ представляет собой произведение обобщенной релаксационной силы ψ на приращение релаксационной обобщенной координаты. Физический смысл ψ состоит в том, что эта сила численно равна работе, которую должна совершить система, чтобы возвратиться в равновесное состояние (параметр ξ имеет нулевую размерность). Отсюда следует, что релаксационная сила равна нулю, если $\xi = \xi^{(l)}$ (система находится в состоянии статистического равновесия).

В зависимости от того, какие переменные приняты независимыми, релаксационная сила ψ выражается производной от соответствующего термодинамического потенциала по параметру ξ :

$$\begin{aligned} \psi(s, \rho, \xi) &= -\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)_{s, \rho}, \\ \psi(T, \rho, \xi) &= -\left(\frac{\partial f}{\partial \xi}\right)_{T, \rho}, \\ \psi(s, p, \xi) &= -\left(\frac{\partial h}{\partial \xi}\right)_{s, p}, \\ \psi(T, p, \xi) &= -\left(\frac{\partial g}{\partial \xi}\right)_{T, p}. \end{aligned} \tag{VIII.5.2}$$

Так как при $\xi = \xi^{(l)}$ релаксационная сила равна нулю, то из (VIII.5.2) следует, что равновесные состояния соответствуют минимуму термодинамических потенциалов.

§ VIII.6. УРАВНЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ

Процессы восстановления статистического равновесия определяются движением отдельных атомов и молекул, а не перемещением больших масс вещества. Поэтому эти процессы безынерционны и, следовательно, релаксационная сила ψ пропорциональна скорости изменения $\dot{\xi}$:

$$\psi = \frac{1}{B} \dot{\xi}. \tag{VIII.6.1}$$