

координаты x плотностью ρ , обобщенной координаты y энтропией s :

$$K_s^* = K_s^{(0)} \frac{1 + jmn}{1 + jm}, \quad (\text{VIII.7.11})$$

где $m = \omega/\omega_{0s}$ — частота звуковой волны, отнесенная к частоте релаксации; $n = K_s^{(\infty)}/K_s^{(0)}$ — отношение мгновенного модуля к модулю равновесного процесса.

Аналогично получаем формулу для комплексного изотермического модуля упругости:

$$K_T^* = K_T^{(0)} \frac{1 + jmn}{1 + jm}.$$

Здесь $m = \omega/\omega_{0T}$ и $n = K_T^{(\infty)}/K_T^{(0)}$.

Преобразуем коэффициент объемной вязкости (VIII.7.7) с помощью выражения (VIII.7.11):

$$\xi^* = \frac{\tau K_s^{(0)} (n-1)}{1 + jm}, \quad (\text{VIII.7.12})$$

где $m = \omega/\omega_0$; $n = K_s^{(\infty)}/K_s^{(0)} = c_{\infty}^2/c_0^2$.

Подобно получаем формулы комплексной теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении:

$$c_v^* = c_v^{(0)} \frac{1 + jmn}{1 + jm} \quad (\text{VIII.7.13})$$

$$(n = c_v^{(\infty)}/c_v^{(0)}, \quad m = \omega/\omega_0');$$

$$c_p^* = \frac{c_p^{(0)} (1 + jmn)}{1 + jm}$$

$$(n = c_p^{(\infty)}/c_p^{(0)}, \quad m = \omega/\omega_0').$$

Точно так же получают комплексные выражения для коэффициента объемного расширения и термического коэффициента давления:

$$\alpha^{(v)*} = -\frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = \alpha_0^{(v)} \left(\frac{n-1}{1+jm} \right)$$

$$\left(n = \alpha_{\infty}^v / \alpha_0^v, \quad m = \frac{\omega}{\omega_0'} \right);$$

$$\alpha^{(p)*} = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p = \alpha_0^{(p)} \left(\frac{n-1}{1+jm} \right)$$

$$(n = \alpha_{\infty}^{(p)} / \alpha_0^{(p)}, \quad m = \omega/\omega_0').$$

§ VIII.8. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ОТ ЧАСТОТЫ

Для выяснения физического смысла действительной и мнимой частей модулей и термических коэффициентов необходимо вспомнить назначение этих величин.

Модуль упругости дает первое приближение для вычисления дополнительного давления в случае, если плотность получает неболь-

шое приращение $\delta\rho$:

$$\delta\rho = K_s \frac{\delta\rho}{\rho_0},$$

где K_s/ρ_0 — квадрат фазовой скорости распространения звука.

Адиабатический модуль является комплексной величиной, следовательно, квадрат фазовой скорости распространения звука — также комплексная величина. Однако физический смысл квадрата скорости распространения имеет только ее действительная часть:

$$c^2 = \operatorname{Re}(c^2)^* = \operatorname{Re} \frac{K^*}{\rho_0} = c_0^2 \frac{1+m^2n}{1+m^2}. \quad (\text{VIII.8.1})$$

Таким образом, при одиночном релаксационном процессе имеется зависимость фазовой скорости от частоты. Мнимая часть квадрата фазовой скорости сама по себе лишена физического смысла. Однако отношение мнимой части к действительной в первом приближении дает коэффициент поглощения на длину волны. В данном случае это тот вклад в общий коэффициент поглощения, который вносит релаксационный процесс:

$$\alpha\lambda = \pi m \frac{n-1}{1+m^2n}.$$

При $n-1 \ll 1$

$$\alpha\lambda = \pi m \frac{n-1}{m^2+1}. \quad (\text{VIII.8.2})$$

Рассмотрим физическое содержание комплексной объемной вязкости.

Предположим, что вклад в поглощение звука релаксационных процессов определяется только реальной частью комплексного выражения коэффициента объемной вязкости (VIII.7.12):

$$\alpha_\xi = \frac{\omega^2}{2\rho_0 c_0^3} \operatorname{Re} \xi = \frac{\omega^2 \rho_0 c_0^2}{2\rho_0 c_0^3} \frac{1}{\omega_0} \frac{n-1}{m^2+1} = \frac{\omega}{2c_0} m \frac{n-1}{m^2+1}.$$

Коэффициент поглощения на длину волны равен

$$\alpha\lambda = \pi m \frac{n-1}{m^2+1},$$

т. е. получаем формулу (VIII.8.2). Мнимая часть комплексного коэффициента поглощения дает добавление к волновому числу:

$$\frac{\omega}{c_0} + \operatorname{Im} \alpha_\xi = \frac{\omega}{c_0} \left[1 - \frac{m^2(n-1)}{2(1-m^2)} \right].$$

Таким образом, фазовая скорость с учетом поправки на влияние объемной вязкости определяется из формулы

$$c^2 = c_0^2 \frac{1}{1-m^2(n-1)/(1+m^2)}.$$

Так как $n-1 \ll 1$, то $1 - \frac{m^2(n-1)}{2(1+m^2)} \approx \sqrt{1 - \frac{m^2(n-1)}{1+m^2}}$. Квадрат скорости звука

$$c^2 = c_0^2 \frac{1}{1-m^2(n-1)/(1+m^2)} \approx c_0^2 \left(1 + \frac{m^2(n-1)}{1+m^2} \right) = c_0^2 \frac{1+m^2n}{1+m^2}. \quad (\text{VIII.8.3})$$

Формула (VIII.8.3) полностью совпадает с (VIII.8.1). Значит, коэффициент объемной вязкости можно рассматривать как макроскопический параметр релаксационных процессов, происходящих в веществе под действием упругих волн.

Если действует несколько процессов релаксации, то вместо одного параметра неравновесности имеется несколько $(\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_n)$. Тогда приращение термодинамического потенциала содержит сумму работ нескольких сил релаксации:

$$dL = -X dx - Y dy - \sum_{i=1}^n \Psi_i d\xi_i,$$

при этом отдельная релаксационная сила $\Psi_i = -(\partial L / \partial \xi_i)_{x, y}$. Разлагая ее в ряд Тейлора вблизи невозмущенного состояния, получаем

$$\Psi'_k = \Psi_k^0 + \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial x}\right)_{y, \xi_1, 2, \dots, n} \delta x + \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial y}\right)_{x, \xi_1, 2, \dots, n} \delta y + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial \xi_i}\right)_{x, y} \delta \xi_i. \quad (\text{VIII.8.3}')$$

Первый член этого разложения равен нулю, так как в невозмущенном состоянии релаксационные силы исчезают.

Релаксационные силы Ψ_k , как и в случае одиночного релаксационного процесса (VIII.8.1), связаны со скоростями изменения параметров релаксации ξ_j линейными уравнениями

$$\xi_j = b_{j1} \Psi_1 + b_{j2} \Psi_2 + \dots + b_{jn} \Psi_n = \sum_{k=1}^n b_{jk} \Psi_k,$$

которые после подстановки выражений Ψ_k из (VIII.8.3') приводятся к виду

$$\xi_j = \sum_{k=1}^n b_{jk} \left[\left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial x}\right)_{y, \xi_l} \delta x + \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial y}\right)_{x, \xi_l} \delta y + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \Psi_k}{\partial \xi_i}\right)_{x, y, \xi_v} \delta \xi_i \right], \quad (\text{VIII.8.4})$$

где $\xi_l = \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$; $\xi_v = \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{l-1}, \xi_{l+1}, \dots, \xi_n$.

Здесь каждое уравнение содержит изменение всех параметров ξ_i . Однако систему дифференциальных уравнений (VIII.8.4) можно упростить введением новых параметров ξ'_i , связанных со старыми линейными соотношениями. Тогда система линейно зависимых уравнений преобразуется к уравнениям линейно независимым:

$$\xi'_i = b_i \left[\left(\frac{\partial \Psi'_i}{\partial x}\right)_{\xi'_k} \delta x + \left(\frac{\partial \Psi'_i}{\partial y}\right)_{\xi'_k} \delta y + \left(\frac{\partial \Psi'_i}{\partial \xi'_i}\right)_{x, y, \xi'_l} \delta \xi'_i \right]. \quad (\text{VIII.8.4}')$$

Для релаксационных сил, записанных в виде функций термодинамических координат и нормальных параметров релаксации ξ'_i , можно применить линейное приближение в виде первых степеней степенного ряда:

$$\Psi'_i = \left(\frac{\partial \Psi'_i}{\partial x}\right)_{y, \xi'_k} \delta x + \left(\frac{\partial \Psi'_i}{\partial y}\right)_{\xi'_k, x} \delta y + \left(\frac{\partial \Psi'_i}{\partial \xi'_i}\right)_{x, y, \xi'_l} \delta \xi'_i.$$

В невозбужденном состоянии релаксационные силы равны нулю, поэтому

$$\left(\frac{\partial \Psi'_i}{\partial x}\right)_{\zeta'_k} \delta x + \left(\frac{\partial \Psi'_i}{\partial y}\right)_{\zeta'_k} \delta y = -\frac{\partial \Psi'_i}{\partial \zeta'_i} \delta \zeta_i^{(l)'}, \quad (\text{VIII.8.5})$$

где $\delta \zeta_i^{(l)'}$ — отклонение равновесного значения параметра от его значения в невозмущенной среде $\zeta_i^{(0)'}$.

С учетом (VIII.8.5) дифференциальные уравнения (VIII.8.4') преобразуем к виду

$$\zeta'_i = -\frac{1}{\tau'_i} (\delta \zeta'_i - \delta \zeta_i^{(l)'}),$$

где

$$\tau_j = -\frac{1}{b'_i (\partial \Psi'_i / \partial \zeta'_i)_{x,y}} = \frac{1}{b'_i (\partial^2 L / \partial \zeta_i^2)_{x,y}}.$$

Для гармонических процессов с частотой ω решения уравнений относительно независимых релаксационных параметров имеют вид

$$\delta \zeta'_i = \frac{\delta \zeta_i^{(l)'}}{1 + j\omega \tau_i} = \frac{\delta \zeta_i^{(l)'}}{1 + jm_i}, \quad (\text{VIII.8.5}')$$

где $m_i = \omega \tau_i = \omega / \omega_{0i}$ ($i = 1, 2, 3, \dots$).

Производная по независимой переменной от обобщенной термодинамической силы теперь имеет вид

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{y, \zeta_i, 2, 3, \dots} + \sum \frac{\partial X}{\partial \zeta_i^{(l)}} \frac{\partial \zeta_i^{(l)}}{\partial x} \frac{1}{1 + jm_i}.$$

Производная при постоянных параметрах релаксации соответствует ее значению при бесконечно больших частотах $(\partial X / \partial x)_y^\infty$. В результате получаем следующее выражение для релаксирующей производной:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y^{(\infty)} + \sum \frac{(\partial X / \partial x)_{y_i}}{1 + jm_i}, \quad (\text{VIII.8.6})$$

где $\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{y_i} = \frac{\partial X}{\partial \zeta_i} \frac{\partial \zeta_i^{(l)}}{\partial x}$.

Пользуясь этим выражением, запишем формулу для комплексных адиабатического и изотермического модулей:

$$K_s^* = K_s^{(\infty)} + \sum \frac{K_{si}}{1 + jm_i}, \quad K_T = K_T^{(\infty)} + \sum \frac{K_{Ti}}{1 + jm_i},$$

где $K_{si} = \rho_0 \left(\frac{\partial \rho}{\partial \zeta_i} \frac{\partial \zeta_i^{(l)}}{\partial \rho}\right)_s$, $K_{Ti} = \rho_0 \left(\frac{\partial \rho}{\partial \zeta_i}\right)_T \frac{\partial \zeta_i^{(l)}}{\partial \rho}$, теплоемкости при постоянном объеме

$$c_v^* = c_v^{(\infty)} + \sum \frac{c_{vi}}{1 + jm_i}, \quad c_{vi} = \left(\frac{\partial u}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i^{(l)}}{\partial T}\right)_v;$$

теплоемкости при постоянном давлении

$$c_p^* = c_p^{(\infty)} + \sum \frac{c_{p_i}}{1 + jm_i}, \quad c_{p_i} = \left(\frac{\partial u}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i^{(l)}}{\partial T} \right)_p;$$

коэффициенты объемного расширения

$$\alpha^{(v)*} = \alpha^{(v)\infty} + \sum \frac{\alpha_i^{(v)}}{1 + jm_i}, \quad \alpha_i^{(v)} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \frac{\partial \xi_i^{(l)}}{\partial T} \right)_p.$$

Как и в случае одиночного релаксационного процесса, относительные частоты m_i равны отношению частоты колебаний к частоте соответствующего релаксационного процесса.

Например, для формул адиабатического и изотермического модулей в качестве частот приведения используют частоты адиабатической ω_{01} и изотермической релаксации ω'_{01} , т. е. относительные частоты m_i соответственно равны ω/ω_{0i} и ω/ω'_{0i} .

В реальных релаксационных процессах с несколькими частотами релаксации отдельные физические релаксационные процессы взаимно независимы, поэтому все отношения, которые были записаны для нормальных параметров релаксации, справедливы для физических релаксационных параметров.

В [15] изложена общая теория релаксационных явлений Мандельштама — Леонтовича, которая позволяет использовать акустические измерения для исследования различных релаксационных процессов в жидкостях и газах.

Формулы релаксационной теории настолько сложны, что непосредственное их применение ограничено небольшим числом простых случаев. Тем не менее можно сделать важные заключения о характере молекулярных процессов на основании следующих соображений.

Согласно косвенным данным, вводят предположение о том, какой именно релаксационный процесс имеет место в данном случае, и выбирают параметр ζ . Исходя из молекулярной модели процесса и пользуясь дополнительными данными, вычисляют параметры, характеризующие релаксационный процесс: релаксационную частоту, адиабатический релаксирующий модуль и др. Затем вычисленные параметры сравнивают с полученными на основании измерений скорости распространения и поглощения звука в широком диапазоне частот. Эти величины дают возможность вычислить τ' , r' и b в уравнении релаксации.

Таким образом, на основании акустических измерений можно определить скорость протекания релаксационного процесса.

Измерения релаксационного модуля упругости можно использовать для проверки молекулярной модели процесса. Определение релаксационных процессов возможно и тогда, когда область частот релаксации недоступна для непосредственного эксперимента. В этом случае удается измерить только $\tau(K_s^\infty - K_s^0)$. Если известна разность $K_s^\infty - K_s^0$, то можно найти время релаксации, а по нему определить тип релаксационного процесса. Многочисленные примеры применения релаксационной теории поглощения звука в жидкостях и газах приведены в [14, 15].