

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ КЛАСТЕРИЗАЦИИ В ГАЗАХ НА СКОРОСТЬ ЗВУКА И ЕГО ПОГЛОЩЕНИЕ

А.М. Павлов

*Восточно-казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова
(Усть-Каменогорск) Казахстан*

Поступила в редакцию 25.12.2009

В статье доказывается, что процессы кластеризации газа влияют на показатель адиабаты и скорость звука в нем. Формула, полученная для отношения теплоемкостей, содержит энергию связей димеров и тримеров, концентрацию мономеров и множитель, связанный с частотой звуковой волны. Отсюда видно, что и показатель адиабаты и скорость звука, а также его поглощение должны зависеть как от частоты колебания, так и от степени кластеризации.

Ключевые слова: скорость звука, кластер, адиабатический процесс, уравнение состояния, давление, константа равновесия, скорость реакции, внутренняя энергия, энергия диссоциации кластера.

У статті доводиться, що процеси кластеризації газу впливають на показник адиабати і швидкість звуку в ньому. Формула, отримана для відношення теплоемкостей, містить енергію зв'язків димерів і тримерів, концентрацію мономерів і множник, пов'язаний із частотою звукової хвилі. Звідси видно, що й показник адиабати й швидкість звуку, а також його поглинання повинні залежати як від частоти коливання, так і від ступеня кластеризації.

Ключові слова: швидкість звуку, кластер, адиабатичний процес, рівняння стану, тиск, константа рівноваги, швидкість реакції, внутрішня енергія, енергія дисоціації кластера.

It is proved that the processes of clustering effect on the gas adiabatic index and the speed of sound in it. The formula obtained for the ratio of specific heats contains the energy of the dimer and trimer, monomer concentration and the factor associated with the frequency of the sound wave. This shows that the adiabatic index and the speed of sound, as well as its absorption should depend on the frequency of oscillations, and the degree of clustering.

Keywords: speed of a sound, cluster, adiabatic process, state equation, pressure, equilibrium constant, reaction speed, internal energy, clusters dissociation energy.

Как известно, скорость звука в газах определяется формулой [1]:

$$u = \sqrt{\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_s} = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{dP}{d\rho}\right)_T}. \quad (1)$$

Отсюда видно, что скорость распространения звука в газах зависит от уравнения состояния и уравнения процесса, который происходит в газе, когда по нему идет звук.

Так же хорошо известно, что сжатие и разрежение газа в звуковой волне – это адиабатические процессы. Обычно уравнение адиабаты выводится без учета процессов комплексообразования. Во-первых, вблизи области насыщения в газе образуются комплексы молекул: димеры, тримеры и пр. В настоящее время доказано, что фазовый переход пар-жидкость происходит комплексами. Следовательно, концентрация их в области насыщения будет большой и учет их необходим. Во-вто-

рых, поскольку концентрация комплексов сильно зависит от температуры, то в процессах адиабатического сжатия и разрежения газа она будет меняться. Оба эти фактора будут сказываться на адиабатической постоянной и, следовательно, на скорости звука.

В данной работе поставлена задача исследовать это влияние.

Сначала выведем формулу для показателя адиабаты и скорости звука без учета изменения концентрации комплексов. Для простоты выкладок воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$PV = N(kT), \quad (1a)$$

где $N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + \dots$ – есть число структурных единиц в данном объеме. Причем $N_1 + 2N_2 + 3N_3 + 4N_4 + \dots + N_0 = N_A$ – есть число Авогадро.

Кроме (1) нам потребуется выражение для внутренней энергии. Кроме кинетической

энергии комплексов во внутреннюю энергию будет входить также энергия связи комплексов. Поэтому

$$W = \left(C_{V1} \frac{N_1}{N_A} + C_{V2} \frac{N_2}{N_A} + \dots \right) T - \sum D_k N_k = \frac{N}{N_A} \left(\sum C_{V_k} x_k \right) T - \frac{RN}{N_A} \sum T_{ok} x_k, \quad (2)$$

где $x_k = \frac{N_k}{N}$ – концентрация комплексов размерности “ k ”, D_k – энергия диссоциации комплекса размерности “ k ”, $T_{ok} = \frac{D_k}{k}$ – температура, соответствующая энергии диссоциации, N_A – число Авогадро, а C_{V_k} – молярная теплоемкость комплекса при постоянном объеме.

Если пренебречь изменением концентрации комплексов при сжатии и разрежении газа в звуковой волне, то при $dN = 0$ получим:

$$\frac{dT}{N_A} \cdot \sum C_{V_k} \cdot x_k + PdV = 0; \quad (3)$$

$$PdV + VdP = \frac{NR}{N_A} dT. \quad (4)$$

Исключая из (3) и (4) dT , будем иметь:

$$\frac{\sum C_{V_k} x_k + R}{\sum C_{V_k} \cdot x_k} \cdot PdV + VdP = 0.$$

Отсюда имеем:

$$\gamma = \frac{\sum C_{V_k} \cdot x_k + R}{\sum C_{V_k} x_k}, \quad (5)$$

Из (5) видно, что даже в таком приближении наличие комплексов молекул меняет показатель адиабаты и соответственно скорость звука. Так, например, у азота при давлении 1 бар и температуре $T = 80$ К. $C_p = 3,878R$ [3]. Тогда $\gamma = 1,347$ вместо 1,4. Соответственно уменьшается и скорость звука.

Учет процессов кластеризации позволяет объяснить также зависимость показателя адиабаты от давления. Концентрация кластеров, как известно, возрастает с увеличением давления, что сказывается на теплоемкости газа. У того же азота при $T = 120$ К и давлении 1; 10 и 20 бар C_p соответственно равно 3,568R;

4,394R и 6,809R, что для γ дает значение 1,389; 1,295 и 1,172 соответственно. Отсюда понятно, что и скорость звука будет функцией давления.

Эти выводы подтверждаются таблицей скорости звука в углекислом газе, приведенной в [3].

Рассмотрим далее вывод формулы (5) с учетом изменений концентрации комплексов в звуковой волне. В этом случае необходимо учитывать реакции комплексообразования. Ограничимся лишь реакциями образования димеров и тримеров: $2N_1 \rightarrow N_2$ и $3N_1 \rightarrow N_3$.

Это обратимые реакции.

Пусть скорость образования димеров будет k_{12} , а их распада – k_{22} , скорость образования тримеров k_{13} , а их распада – k_{33} . Тогда можно записать следующие равенства:

$$\frac{dN_2}{dt} = k_{12} \frac{N_1^2}{V} - k_{22} N_2; \quad (6)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = k_{13} \frac{N_1^3}{V^2} - k_{33} N_3. \quad (7)$$

Поделим эти равенства на k_{12} и k_{13} соответственно и введем константы равновесия

$$K_o = \frac{k_{22}}{k_{12}} \text{ и } K_T = \frac{k_{33}}{k_{13}}. \text{ Кроме этого учтем, что}$$

процесс распространения звука – это гармонические колебания. Следовательно, число кластеров должно меняться по закону

$$\Delta N_2 = \Delta N_{o2} \cdot \exp(i\omega t) \text{ и } \Delta N_3 = \Delta N_{o3} \cdot \exp(i\omega t). \quad (8)$$

Если в равенствах (6) и (7) перейти к изменениям функций ΔN_2 и ΔN_3 и подставить

$$(8), \text{ то учитывая, что } \frac{dK_o}{dT} = \frac{D_o K_o}{RT^2} \text{ и}$$

$$\frac{dK_T}{dT} = \frac{D_T K_T}{RT^2} \text{ получим:}$$

$$\left(\frac{i\omega}{k_{12}} + K_o + \frac{N_1^2}{V} \right) \Delta N_2 = -\frac{N_1^2}{V^2} \Delta V - \frac{K_o D_o N_2}{RT^2} \Delta T.$$

$$\left(\frac{i\omega}{k_{13}} + K_T + \frac{N_1^2}{V^2} \right) \Delta N_3 = -\frac{N_1^3}{V^3} \Delta V - \frac{K_T D_T N_3}{RT^2} \Delta T.$$

где D_o и D_T – энергия связи димера и тримера.

При равновесии

$$K_o N_2 = \frac{N_1^2}{V} \text{ и } K_T N_3 = \frac{N_1^3}{V^2}.$$

Тогда
$$\Delta N_2 = \frac{1}{Z_2} \left(\frac{N_1^2}{V^2} \Delta V + \frac{D_o N_1^2}{VRT^2} \Delta T \right);$$

$$\Delta N_3 = \frac{1}{Z_3} \left(\frac{N_1^3}{V^3} \Delta V + \frac{D_T N_1^3}{V^2 RT^2} \Delta T \right), \quad (9)$$

где $Z_2 = \frac{i\omega}{k_{12}} + K_o + \frac{N_1}{V}$, $Z_3 = \frac{i\omega}{k_{13}} + K_T + \frac{N_1^2}{V^2}$.

Для нахождения ΔN_1 и ΔN воспользуемся постоянством числа мономеров во всех комплексах:

$\Delta N_1 + 2\Delta N_2 + 3\Delta N_3 = 0$ и $\Delta N = \Delta N_1 + \Delta N_2 + \Delta N_3$
Тогда будем иметь:

$$\Delta N = \left(\frac{N_1^2}{Z_2 V^2} + \frac{2N_1^3}{Z_3 V^3} \right) \Delta V + \left(\frac{D_o N_1^2}{VRT^2 Z_2} + \frac{2D_T N_1^3}{Z_3 V^2 RT^2} \right) \Delta T. \quad (10)$$

Введем обозначения: $\frac{1}{Z_{oo}} = \frac{N_1}{Z_2 V} + \frac{2N_1^2}{Z_3 V^2}$ и

$D_{oo} = \frac{D_o N_1}{Z_2 V} + \frac{2D_T N_1^2}{V^2 Z_3}$ и перепишем равенство (10):

$$\Delta N = \frac{N_1}{V Z_{oo}} \Delta V + \frac{N_1 D_{oo}}{RT^2} \Delta T. \quad (11)$$

Для проведения дальнейших вычислений и простоты выкладок воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона, но учтем в нем процесс кластеризации газов:

$$PV = \frac{NRT}{N_A}$$

где N – число структурных единиц, которое меняется при изменении степени кластеризации, N_A – число Авогадро.

Запишем уравнение состояния через изменение параметров газа:

$$V\Delta P + P\Delta V = \frac{RN}{N_A} \Delta T + \frac{RT}{N_A} \Delta N.$$

Подставляя сюда (11), получим:

$$V\Delta P + \left(P - \frac{RTN_1}{VN_A Z_{oo}} \right) \Delta V = \left(\frac{\nu R}{X} + \frac{N_1 D_{oo}}{N_A T} \right) \Delta T, \quad (12)$$

где $X = x_1 + 2x_2 + 3x_3$, а x_k – концентрации соответствующих кластеров.

Для исключения ΔT потребуется еще одно уравнение, а именно: $\Delta U + P\Delta V = 0$, где U – внутренняя энергия газа.

Запишем U с учетом энергии связи кластеров:

$$U = \frac{\nu}{X} C_V T - \frac{T_o R N_2}{N_A} - \frac{T_T R N_3}{N_A}$$

где $C_V = \sum C_{ik} x_k$, $T_o = \frac{D_o}{R}$ и $T_T = \frac{D_T}{R}$.

Учитывая, что $\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Delta T = C_V \Delta T$ и значения ΔN_2 и ΔN_3 , запишем изменение энергии:

$$\Delta U = \frac{\nu C_V}{X} \Delta T + (C_V T + T_o R) \frac{\nu}{N_o} \Delta N. \quad (13)$$

Здесь было учтено, что $D_T \approx 2D_o$ и $N_2 + 2N_3 = N_o - N$. Подставляя в ΔU (11), а ΔU в (13) получим:

$$\left[C_V + \frac{(C_V T + T_o R) D_{oo} x_1}{RT^2} \right] \frac{\nu \Delta T}{X} + \left[1 + \frac{(C_V T + T_o R)}{Z_{oo} RT} \right] P \Delta V = 0. \quad (14)$$

Исключая из равенств (12) и (14) ΔT и учитывая, что $\nu = 1$, а $V\Delta P + \gamma P\Delta V = 0$ для γ будем иметь:

$$\gamma = 1 - \frac{x_1}{Z_{oo}} + \frac{\left[1 + \frac{x_1}{Z_{oo}} \left(\frac{C_V}{R} + \frac{T_o}{T} \right) \right] \left(R + \frac{x_1 D_{oo}}{T} \right)}{C_V + \left(\frac{C_V}{R} + \frac{T_o}{T} \right) \frac{D_{oo} x_1}{T}} \quad (15)$$

Может возникнуть вопрос: как быть с объемом, который входит в Z_{oo} и D_{oo} . Однако объем входит в Z_2 и Z_3 и поэтому Z_{oo} оказыва-

ется безразмерным, а $D_{об}$ имеет размерность Дж/кмоль.

Поскольку звуковая волна идет в равновесной среде, то скорость изменения концентрации кластеров будет незначительной. При моделировании на ЭВМ процесса кластеризации она была близка к $10^{-9} - 10^{-10}$. Поэтому слагаемое ω/k имеет порядок $10^{15} - 10^{16}$ даже при частоте 1 МГц. В то время как N_1/V имеет порядок при нормальном давлении 10^{19} .

Казалось бы слагаемым ω/k можно пренебречь. Однако, мы моделировали процесс кластеризации как далекий от равновесия поскольку принимали, что в начальный момент $x_1 = 1; x_2 = x_3 = x_4 = 0$. Поэтому приведенная выше оценка скорости реакций кластеризации является весьма приближенной. Но если Z_2 и Z_3 очень большие (речь идет о действительном значении), то $1/Z_{об} \approx 0$. Таким образом, можно считать, что либо $\omega/k \gg K + N_1/V$, либо эти выражения имеют одинаковый порядок. В первом случае (15) переходит в (5). В любом случае для расчета C_V необходимы концентрации кластеров всех размерностей.

Необходимо подчеркнуть: наши расчеты относятся к умеренно плотным газам, когда слагаемые, содержащие вириальные коэффициенты, существенно меньше единицы. Поэтому формулу (15) можно применять лишь вдали от критической области. В критической области кластеры имеют большие размеры, $C_p \rightarrow \infty$ и $\gamma \rightarrow \infty$. Следовательно, формула (1) для скорости звука не работает.

Концентрация кластеров в газах сильно зависит от давления и температуры. Особенно

большие отклонения x_i от единицы наблюдаются вблизи области насыщения. Следовательно, именно там следует ожидать существенных отклонений $\gamma = C_p/C_T$ и скорости звука от рассчитанных без учета процесса кластеризации. Наши опыты, проведенные с водяными парами показывают, что такая зависимость есть. Скорость звука в воздухе обычной влажности при 43 °С была 339 м/с., а при той же температуре и давлении, но с насыщенными парами 314 м/с. Конечно, эти результаты требуют дальнейшей опытной проверки, но тем не менее эффект зафиксирован.

Из сказанного можно сделать следующие выводы:

1. Процессы кластеризации в газах существенно влияют на скорость звука в них. Это влияние особенно заметно в насыщенных парах. Поэтому температурная зависимость скорости звука от температуры носит более сложный характер, чем $U \sim \sqrt{T}$.
2. Процессы комплексообразования влияют на поглощение звука, так как сказываются на процессах релаксации (коэффициент поглощения – это мнимая часть γ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лепендин Л.Ф. Акустика. – М.: Высш. школа, 1978. – 449 с.
2. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. – Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1987. – 880 с.
3. Варгафтик Н.Б.. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз, 1963.

© Павлов А.М., 2010