

碰撞因子温度系数及克分子碰撞因子^{*}

卢义刚[†]

(华南理工大学物理科学与技术学院, 广州 510640)
(2007 年 10 月 9 日收到, 2007 年 10 月 17 日收到修改稿)

根据 Schaaffs 的声速-碰撞因子理论, 推导了碰撞因子温度系数表达式, 碰撞因子温度系数与声速温度系数和体积膨胀系数相联系. 结合 Raom 公式进一步给出了碰撞因子温度系数与体积膨胀系数、碰撞因子温度系数与声速温度系数之间的关系. 参考 Soczkiewicz 的研究数据, 对碰撞因子温度系数表达式给予了验证. 在此基础上, 提出了克分子碰撞因子的概念和数学表达式, 与克分子声速和克分子压缩系数类似, 克分子碰撞因子也为一与温度无关的常数.

关键词: 碰撞因子, 碰撞因子温度系数, 克分子碰撞因子, 声速温度系数

PACC: 4325, 4335

1. 引 言

Raom 在研究液体声速时发现, 声速对温度的相对变化量(声速温度系数)与克分子体积对温度的相对变化量(克分子体积温度系数, 即膨胀系数)之比为一常数^[1]. 在此基础上, Lagemann 和 Dunbar 提出了克分子声速的概念, 并发现克分子声速对于一切非缔合液体是一个与温度无关的常数^[2]. Schaaffs 的研究给出了一些有机液在 10—50℃ 温度范围的克分子声速值^[3], 验证了 Lagemann 和 Dunbar 的结论. 之后, Wada 类似于克分子声速, 提出了克分子压缩系数的概念, 并发现对于一切非缔合液体, 克分子压缩系数也是一个与温度无关的常数^[4].

在液体声速研究方面, Schaaffs 做了大量工作, 其声速-碰撞因子理论给出液体声速与表征液体分子碰撞弹性程度物理量-碰撞因子之间的一个简明的数学关系式^[5]. Schaaffs 的声速-碰撞因子理论还被成功地应用到了混合液声速、声速系数和非线性声参量的研究中^[6].

碰撞因子与温度有关, 温度上升碰撞因子下降. Schaaffs 研究发现, 碰撞因子的大小还决定着声波在液体中传播时衰减的程度. Soczkiewicz 研究了碰撞因子与温度及压力的关系, 提出了碰撞因子温度系

数及碰撞因子压力系数, 并对部分有机液的碰撞因子温度系数及碰撞因子压力系数进行了计算和分析^[7]. 关于碰撞因子与温度及压力的关系的研究结论很少, 在已有的结论中, 碰撞因子温度系数与反映分子之间排斥力的指数联系在一起, 要利用现有的结论了解和估算液体的碰撞因子温度系数就相当困难. 本文在研究声速、密度和碰撞因子对于温度的变化关系时, 得到了液体碰撞因子温度系数和克分子体积温度系数(膨胀系数)的一个简明的数学关系, 进而类似于 Lagemann 和 Wada 的研究, 提出了一个新的物理量——克分子碰撞因子.

2. 碰撞因子温度系数

在 Schaaffs 的声速-碰撞因子理论(CFT)中, 声速表达式为^[5]

$$c = c_{\infty} sB \frac{\rho}{M} = Bc_{\infty} \frac{s}{V}, \quad (1)$$

式中 c 代表液体声速, $c_{\infty} = 1600$ m/s 为常数, s 为碰撞因子, 用以表征液体分子碰撞弹性程度, B 为一克分子液体中分子所占的实际体积, ρ , V , M 分别代表液体的密度、克分子体积和克分子质量. 对于某一种液体, B 为常数(1)式可以改写为

$$cV = ks, \quad (2)$$

显然, k 为与液体有关的新的常数. 将(2)式两边对

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10674048)广东省自然科学基金(批准号:06025714)和广东省科技计划(批准号:2007B031402003)资助的课题.

[†] E-mail: phyiglu@scut.edu.cn

温度微分得到声速温度系数 $\frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$, 克分子体积温度系数 $\frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$, 碰撞因子温度系数 $\frac{1}{s} \frac{ds}{dT}$ 之间的关系如下:

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = \frac{1}{s} \frac{ds}{dT} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} + \frac{1}{s} \frac{ds}{dT}. \quad (4)$$

可以这样理解 随着温度的升高, 一般液体的密度和碰撞因子均减小, 密度与碰撞因子的相对减小量之和正好等于声速的相对减小量.

上面式子或者写为

$$\frac{1}{s} \frac{ds}{dT} = \frac{1}{c} \frac{dc}{dT} + \alpha, \quad (5)$$

式中 $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ 为液体的膨胀系数, T 为温度. 上面式子在数学表达上很是工整简洁. 液体(水除外)在常温常压附近, 一般具有负的声速温度系数、负的碰撞因子温度系数和正的膨胀系数.

R_{aom} 在比较声速和密度(或克分子体积)对温度的相对变化后, 得到如下关系式^[1]:

$$\left(\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} \right) / \left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right) = -3.03 \approx -3. \quad (6)$$

(6) 式实际上给出的是液体声速温度系数的一个简洁公式. 这一公式的可靠性通过表 1 中第 6 和第 7 列的数据对比得到进一步验证.

将(6)式代入(3)式有

$$\left(\frac{1}{s} \frac{ds}{dT} \right) / \left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \right) = -2, \quad (7)$$

上式可以写为

$$\frac{1}{s} \frac{ds}{dT} = -2 \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = -2\alpha. \quad (8)$$

(7) 式或(8) 式给出了碰撞因子温度系数与膨胀系数之间的简明的数学关系, 由此通过液体的膨胀系数很容易求得液体的碰撞因子温度系数. 上式表明, 液体一般表现出负的碰撞因子温度系数, 即温度升高, 液体分子碰撞因子减小. 上面式改写成如下形式, 便给出了声速温度系数与碰撞因子温度系数之间的关系:

$$\left(\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} \right) / \left(\frac{1}{s} \frac{ds}{dT} \right) = \frac{3}{2}, \quad (9)$$

或

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = \frac{3}{2} \frac{1}{s} \frac{ds}{dT}. \quad (10)$$

可见, 液体声速和碰撞因子表现出类似的温度特性, 液体声速温度系数是其碰撞因子温度系数的 1.5 倍.

为了验证碰撞因子温度系数公式, 根据(8) 式计算了部分有机液的碰撞因子温度系数 $\frac{1}{s} \frac{ds}{dT}$ 值, 将本文的计算值与 Soczkiewicz 在文献[3] 中的计算值进行比较, 见表 1.

表 1 有机液碰撞因子温度系数与声速温度系数

液体	$\alpha^{[8]}/10^5 \text{K}^{-1}$	$-\frac{1}{s} \frac{ds}{dT}/10^5 \text{K}^{-1}$		$c^{[8]}/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$-\frac{dc}{dT}/\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
		(8) 式值	参考值 ^[7]		(6) 式值	参考值 ^[8]
戊烷	161.0	322.0	354.2	1008	4.87	4.2
己烷	135.0	270.0	224.3	1116	4.52	4.4
庚烷	124.4	248.8	234.3	1154	4.31	4.0
辛烷	114.0	228.0	215.9	1192	4.08	3.9
壬烷	102.0	204.0	205.9	1234	3.78	3.8
癸烷	101.5	203.0	193.3	1255	3.82	3.7
十二烷	96.2	192.4	188.9	1300	3.75	3.7
十四烷	89.4	178.8	187.4	1331	3.57	3.6
十六烷	80.0	160.0	177.7	1358	3.26	3.5
苯	123.0	246.0	269.0	1324	4.89	4.8, 5.20 ^[9]
氯苯	98.0	196.0	188.9	1291 ^[9]	3.80	4.4 ^[9]
碘苯	83.0	166.0	157.7	1113 ^[9]	2.77	—
甲基碘	125.0	250.0	234.9	834 ^[9]	3.13	—
乙基碘	116.9	233.8	216.8	869 ^[9]	3.05	—
丙基碘	109.5	219.0	202.7	929 ^[9]	3.05	—
三氯甲烷	127.0	254.0	—	1001	3.81	3.4
环己烷	119.0	238.0	—	1277	4.59	4.6
四氯化碳	123.0	246.0	—	938	3.46	3.0, 3.80 ^[10]
甲醇	126.0	252.0	—	1121	4.24	3.3, 4.08 ^[10]
丙酮	149.0	298.0	—	1190	5.32	5.56 ^[10] , 4.52 ^[11]

碰撞因子是表征液体分子碰撞弹性程度的物理量,碰撞因子与液体分子结构相联系,碰撞因子温度系数反映着液体分子间相互作用随温度的变化,碰撞因子与碰撞因子温度系数对于了解液体分子内部结构及变化有重要的意义.而碰撞因子与碰撞因子温度系数均不能通过实验测得,由本文给出的碰撞因子温度系数与声速温度系数及膨胀系数的关系,通过测量膨胀系数或声速温度系数,可以计算得到碰撞因子温度系数,这有助于我们了解液体内部结构及其随温度变化的信息.

3. 克分子碰撞因子

对(6)式积分得到^[2]

$$U = Vc^{1/3} = \frac{M}{\rho}c^{1/3}, \quad (11)$$

U 被 Lagemann 和 Dunba 称为克分子声速. 计算表明,克分子声速对于一切非缔合液体是一个与温度无关的常数.

Wada 将 $W = \frac{M}{\rho}\beta^{-1/7}$ 称为克分子压缩系数, β 为液体的绝热压缩系数,并发现对于一切非缔合液体,克分子压缩系数也是一个与温度无关的常数^[4].

类似于 Lagemann 和 Wada 的讨论,对(9)式积分可得

$$\Psi = \sqrt{s} \cdot V = \frac{M}{\rho}s^{1/2}. \quad (12)$$

不妨将 Ψ 称为克分子碰撞因子. 由(10)式两边积分有

$$c^{1/3} = C_0 s^{1/2}, \quad (13)$$

C_0 为积分常数,将(13)式代入(12)式并结合(11)式得

$$\Psi = Vs^{1/2} = \frac{M}{\rho}s^{1/2} = \frac{1}{C_0} \frac{M}{\rho}c^{1/3}. \quad (14)$$

由于克分子声速为一与温度无关的常数,所以克分子碰撞因子亦为与温度无关的常数. 下面根据(13)式先来讨论一下积分常数 C_0 的量值范围.

不同液体的积分常数 C_0 不同, C_0 的大小在 10 的一次方量级,单位为 $\text{m}^{1/3} \cdot \text{s}^{1/3}$. 不同液体的克分子碰撞因子不同,克分子碰撞因子大小在 10 的负一次方量级,单位为 m^3 .

表 2 几种有机液的常数 C_0 及克分子碰撞因子 Ψ

液体	c / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$s^{[12]}$ ($T = 293\text{K}$)	C_0 / $\text{m}^{1/3} \cdot \text{s}^{1/3}$	Ψ / m^3
苯	1324	1.5231	8.897	0.1096
甲苯	1328	1.7081	8.409	0.1388
氯苯	1291	1.5524	8.740	0.1221
丙酮	1190	1.7822	7.940	0.0978
四氯化碳	1192	1.5835	8.428	0.1213

Sette 曾将 Schaaffs 公式((1)式)与 Raom 公式((6)式)联系起来,给出了计算碰撞因子的公式

$$s = K \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{0.6}, \quad (15)$$

式中 K 为特性常数, T_c 为临界温度. 此外,由分子半径 r , 通过下式可先求出一克分子液体中分子所占的实际体积 B , 即

$$B = \frac{4}{3}\pi r^3 N, \quad (16)$$

式中 N 为阿弗加德罗常数,再将(16)式代入(1)式也可求得碰撞因子. 由碰撞因子即可再求得克分子碰撞因子.

4. 结 论

液体碰撞因子温度系数、声速温度系数、液体体积膨胀系数三者之间存在简洁的数学关系,根据液体体积膨胀系数可以很容易求得液体的液体碰撞因子温度系数和声速温度系数.

液体声速温度系数与碰撞因子温度系数同号,声速温度系数 $\frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$ 为碰撞因子温度系数 $\frac{1}{s} \frac{ds}{dT}$ 的 1.5 倍. 液体声速温度系数和碰撞因子温度系数与体积膨胀系数反号,声速温度系数 $\frac{1}{c} \frac{dc}{dT}$ 和碰撞因子温度系数 $\frac{1}{s} \frac{ds}{dT}$ 分别为体积膨胀系数 $\frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ 的 2 和 3 倍.

与克分子声速 $U = Vc^{1/3} = \frac{M}{\rho}c^{1/3}$ 、克分子压缩系数 $W = \frac{M}{\rho}\beta^{-1/7}$ 类似,将物理量 $\Psi = Vs^{1/2} = \frac{M}{\rho}s^{1/2}$ 定义为克分子碰撞因子,克分子碰撞因子也是一个与温度无关的常数.

- [1] Raom R 1946 *J. Chem. Phys.* **14** 699
- [2] Lagemann R T , Dunbar W S 1945 *J. Phys. Chem.* **49** 428
- [3] Schaaffs W 1951 *Ergebnisse der Exakten Naturwiss* **25** 109
- [4] Wada E 1949 *J. Phys. Soc. Japan* **4** 280
- [5] Schaaffs W 1965 *Acustea* **15** 351
- [6] Lu Y G , Dong Y W 2006 *Chin. Phys.* **15** 2030
- [7] Soczkiewicz E 1978 *Arch. Aco.* **3** 267
- [8] Soczkiewicz E 1977 *Arch. Aco.* **2** 325
- [9] Bergmann L 1962 *Ultrasonics* (Beijing :National Defence Industry Publishing Company) p217 (in Chinese) [Bergmann I (曹大文译) 1964 超声(北京 国防工业出版社)第 217 页]
- [10] Tong J , Dong Y W 1993 *J. Acoust. Soc. Am.* **93** 291
- [11] Hartmann B 1979 *J. Acoust. Soc. Am.* **65** 1392
- [12] Chaturvedi B R , Verma S K , Pant N 1980 *Acoustics Letter* **4** 53

Temperature coefficient of collision factor and mol collision factor *

Lu Yi-Gang[†]

(School of Physics , South China University of Technology , Guangzhou 510640 , China)

(Received 9 October 2007 ; revised manuscript received 17 October 2007)

Abstract

Based on Schaaffs ' theory of sound speed-collision factor , the expression of temperature coefficient of collision factor was deduced. The temperature coefficient of collision factor is related with the temperature coefficient of sound speed and dilatibility coefficient of the liquid bulk. Combining with Raom 's formula , the relation between temperature coefficient of collision factor and dilatibility coefficient of the liquid bulk , and the relation between temperature coefficient of collision factor and temperature coefficient of sound speed were deduced. Referencing Soczkiewicz 's measured data , the relations were validated. And the new physical quantity—" mol collision factor " was brought forward. Similar to the mol sound speed and mol dilatibility coefficient of the liquid bulk , the mol collision factor is also a temperature-independent constant.

Keywords : collision factor , temperature coefficient of collision factor , mol collision factor , temperature coefficient of sound speed

PACC : 4325 , 4335

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10674048) , the Natural Science Foundation of Guangdong Province , China (Grant No. 06025714) and the Science and Technology Program of Guangdong Province , China (Grant No. 2007B031402003) .

[†] Email : phyiglu@scut.edu.cn