

關於流體的容變粘滯彈性理論 及其在聲吸收現象中的應用*

盧 鶴 拔**

(復旦大學物理系)

提 要

在這篇論文裏我們證明,與某些作者所瞭解的不同,我們的流體的容變粘滯彈性理論不僅僅是在結構弛豫的情況中有效,而是對所有三種弛豫——熱弛豫、結構弛豫與化學弛豫——都是同樣有效的。從我們的容變不可逆性方程可以推到 Herzfeld 與 Rice 原為熱弛豫所假定的熱不可逆性方程。又可以證明的是在化學弛豫的情況中我們的容變不可逆性方程也包含着 Liebermann 由分子運動理論考究所得到的化學不可逆性方程。

關於這理論在聲吸收及速變現象中的應用,我們證明利用適當的熱力學考究便可以從我們的壓縮性理論所給的結果直接推到在熱弛豫情況下有效的 Bourgin-Kneser 方程及在化學弛豫情況下可以有效的 Liebermann 方程。這個推導並揭發出來 Liebermann 的聲吸收方程僅對液體說可以是一個良好的近似。

我們附帶地指出,在氣體的情況中,某些已發表的聲吸收及速變的實量結果的準確度已可以使我們從這些結果來算定氣體的靜態與立刻兩壓縮係數 β_0 及 β_∞ , 從而確定熱容量的兩比值 γ_0 及 γ_∞ 與外態內態兩熱容量 $C^{(e)}$ 及 $C^{(i)}$ 。這樣我們又能從這些結果取得一些有關分子構造及分子碰撞過程中能量轉移的結論。

最後,我們討論了我們的容變粘滯係數的定義的適當性。

一. 容變粘滯彈性方程

作者^[1-4]前所表述的流體的容變粘滯彈性理論出發於如下的一個假設:一突然加上的恆值壓力使一流體元產生的最終相對壓縮 $s = -\Delta V/V$ 為立刻及弛豫兩部分所合成,即

$$s_0 = s_\infty + s_r. \quad (1)$$

立刻部分 s_∞ 即為常指的彈性應變;若祇有這部分存在,它便是一可逆過程的結果。因為突然加上的壓力是經分子運動與分子間的相互作用幾乎立刻地傳播到流體元的各

* 1955 年 5 月 19 日收到。

** 目前在北京大學。

部分,這部分可以認為是立刻發生的。弛豫部分 s_r 的存在使總的壓縮過程變為不可逆的;加上的壓力突然解除後,所得的膨脹在 $p-s$ 坐標圖上將不沿原壓縮路線逆行,因此,如在作者的一篇論文中([4]中的方程(5)到(9))所示,一般地將有機械能耗散成熟的現象存在。這樣,弛豫部分便組成一容變粘滯的流動。在任一容變過程中,在任一時刻的壓縮率可寫成

$$\frac{ds}{dt} = \frac{ds_\infty}{dt} + \left(\frac{ds}{dt}\right)_{\text{vis}}, \quad (2)$$

其中 $\left(\frac{ds}{dt}\right)_{\text{vis}}$ 表弛豫的分子過程對 $\frac{ds}{dt}$ 的貢獻。因為當 $\frac{dp}{dt} = 0$ 時,我們有 $\frac{ds_\infty}{dt} = 0$, 當 $s = s_0$ 時,我們有 $\frac{ds}{dt} = \left(\frac{ds}{dt}\right)_{\text{vis}} = 0$, 所以我們看出在第一次近似中,在祇有一個弛豫時間 τ_2 的情況下,我們可期望有

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)_{\text{vis}} = \frac{s_0 - s}{\tau_2}; \quad (3)$$

或者,用(2),這式可寫成

$$\frac{d(s - s_\infty)}{dt} = -\frac{s - s_0}{\tau_2}. \quad (4)$$

作者前所表述的唯象理論正引到這樣的一個方程,即

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)_{\text{vis}} = \frac{s_0 - s}{\beta_0 \eta_2}, \quad (5)$$

亦即

$$\tau_2 = \beta_0 \eta_2; \quad (6)$$

其中 β_0 為在給出的熱力學條件下的靜態的或總的壓縮係數, η_2 為一個容變粘滯係數(見第六節)。

因為 $\frac{ds_\infty}{dt} = \beta_\infty \frac{dp}{dt}$, 其中 β_∞ 為立刻壓縮係數,方程(2)給出下面的容變粘滯彈性方程

$$\frac{ds}{dt} = \beta_\infty \frac{dp}{dt} + \frac{s_0 - s}{\tau_2}, \quad (7)$$

或

$$\frac{ds}{dt} = \beta_\infty \frac{dp}{dt} + \frac{s_0 - s}{\beta_0 \eta_2}. \quad (8)$$

由於 $s_0 = \beta_0(p - p_0)$, 方程(7)也可寫成如下的式樣:

$$s + \tau_2 \frac{ds}{dt} = \beta_0(p - p_0) + \beta_\infty \tau_2 \frac{dp}{dt}. \quad (9)$$

因為兩極端情形的壓縮係數 β_0 及 β_∞ 的數值與壓縮是在什麼熱力學條件下進行的有關,我們須提明講,比方說,等溫的或絕熱的容變粘滯彈性方程,這時我們便要分別用等

溫的或絕熱的壓縮係數。但是，因為嚴格地說，一過程僅當它是準靜態地或宏觀上已可看成是無限慢地進行着的方才能够保持等溫，所以除非 τ_2 遠比建立熱平衡所需的時間為大（第五節所述的情況便如此），等溫容變粘滯彈性方程實已歸化成彈性方程 $s = \beta_0(p - p_0)$ 。

二．容變弛豫的各種分子機構的等效性

容變弛豫可由各種不同的分子過程引起。這些過程包括：

(i) 熱弛豫 (Herzfeld 及 Rice^[5], Bourgin^[6], Knese^[7])，由於分子的平動及轉動的外態能轉移到分子的振動的內態能需要有限的時間而起；

(ii) 結構弛豫 (Frenkel^[8], Hall^[9])，由於分子間的結構從比較鬆疏的結構調排到比較緊密的結構需要有限的時間而起；

(iii) 化學弛豫 (Einstein^[10], Luck^[11], Liebermann^[12,13])，由於化學成分間的化學反應需要有限的時間而起。

當這些分子過程中的任一個存在時，壓縮係數就將與壓縮的速率有關了。我們的唯象理論並不區別這些分子過程；它們都給出一個弛豫的壓縮係數 $\beta_r = \beta_0 - \beta_\infty$ 。

在僅熱弛豫存在的情況中，這弛豫的壓縮性是來自熱能從分子的所謂外部自由度到內部自由度間轉移的比較遲緩；依實際情形的不同，這涉及的轉移可以是從平動移到轉動，或者是從平動及轉動移到分子內部的振動。在這種情況中，吾人發見當熱力學平衡狀態未達到前，分開來假設外部自由度與內部自由度的部分平衡狀態的隨時存在，仍是有效果可得的。今後把這兩個部分平衡狀態分別簡稱為分子的外態與內態。這樣，我們就能說到外態溫度 $T^{(e)}$ 及內態溫度 $T^{(i)}$ ；也能說到外態熱容量 $C^{(e)}$ ，內態熱容量 $C^{(i)}$ ，及總熱容量 $C = C^{(e)} + C^{(i)}$ 。在恆值壓力加上後的壓縮中，機械能將首先轉為與外部自由度聯系着的內能，以致顯然我們將有 $T^{(e)} > T^{(i)}$ ，且分子的外態內態間的能量轉移使 $T^{(i)}$ 隨時趨向增高而 $T^{(e)}$ 趨向減低；因此，由於體積祇與外態自由度有關，知 $s < s_0$ 。當熱力學平衡狀態達到時， $T^{(e)} = T^{(i)}$ 及 $s = s_0$ 。當這施予的壓力撤去後， $s_0 = 0$ ，與外態自由度聯系着的內能將首先轉為機械能，以致 $T^{(e)} < T^{(i)}$ ，且內態外態間的能量轉移使 $T^{(i)}$ 隨時趨向減低而 $T^{(e)}$ 趨向增高，故 $s > s_0$ 。所以，在第一次近似中，我們可期望 $s_0 - s$ 與 $T^{(e)} - T^{(i)}$ 成正比。並且，因為在壓縮中 $s - s_\infty$ 是由於內能從外部自由度到內部自由度的轉移，我們同樣可期望有 $d(s - s_\infty)$ 是與 $dT^{(i)}$ 成正比的。即，我們可有

$$\frac{s_0 - s}{\tau_2} \sim \frac{T^{(e)} - T^{(i)}}{\tau_2} \quad \text{及} \quad \frac{d(s - s_\infty)}{dt} \sim \frac{dT^{(i)}}{dt}.$$

這樣,我們看出我們的容變不可逆性方程 (4) 在熱弛豫的情況中就包含着

$$\frac{dT^{(i)}}{dt} = - \frac{T^{(i)} - T^{(e)}}{\tau_{th}}, \quad (10)$$

其中 $\tau_{th} = \text{常數} \times \tau_2$. 方程 (10) 正是 Herzfeld 及 Rice 所假設的熱不可逆性方程. 若由這個假設出發,並注意到壓力僅與分子的平動有關,即 $p = p(T^{(e)}, V)$, 則吾人即能用熱力學關係推到一式樣與我們的容變粘滯彈性方程 (9) 相同的非平衡狀態改變的方程. 這個推導已在 Markham, Beyer 及 Lindsay^[14] 的長篇論文中(見其方程 (6.14)) 明晰地給出. 比較這兩方程便看出

$$\tau_{th} = \tau_2 C_p / C_p^{(e)}. \quad (11)$$

在分子理論中,當有關激發分子的數目遠小於有關未激發分子的數目時, τ_{th} 便近似地是作為弛豫來由的分子的激發內態的平均壽命,亦即這激發分子在單位時間內失去此激發狀態的幾率的倒數^[15].

上述方程 (10) 得由方程 (4) 看出的一件事擁護了作者一向的看法,即: 我們的容變粘滯彈性理論及其在聲學上的應用對氣體及液體說都應是有效的. 因為,如本文第三節中所寫,我們已能夠從作者^[2,3] 前所導出的用兩壓縮係數 β_0 及 β_∞ 表達出的聲吸收及速變方程直接推到著名的 Kneser-Bourgin 方程,這個看法便與某些作家^[14] 所了解的不同,不僅僅是一個假設了.

其次,再考究化學弛豫的情況. 假定祇有一種化學反應存在,並且除此化學反應所致的弛豫外別無其他弛豫過程. 令 ΔN 為流體元中為這化學反應所引起的某化學成分的克分子數 N 的增加. 因為,對這種僅在化學成分上非平衡的狀態來說, $V = V(p, T, N)$, 這項增加所引起的流體元體積的部分改變在第一次近似中為

$$s - s_\infty = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{p,x} \Delta N, \quad (12)$$

其中 ΔN 被認為是小數. 當熱力學平衡達到時, $s = s_0$ 且

$$s_0 - s_\infty = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{p,x} (\Delta N)_0, \quad (13)$$

其中 $(\Delta N)_0$ 是在給出熱力學條件 (某熱力學數量 x 守恆) 下一施予的恆值壓力所致 N 的最終增加. 假定在給出的熱力學條件 (例如,等溫或等熵) 下, $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{p,x}$ 與化學成分的改變沒有什麼顯著的關係,則以 (13) 及 (12) 的差,即

$$s_0 - s = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{p,x} [(\Delta N)_0 - \Delta N], \quad (14)$$

代入我們的不可逆性方程 (4) 就得到如下的化學不可逆性方程：

$$\frac{d(\Delta N)}{dt} = -\frac{\Delta N - (\Delta N)_0}{\tau_2}. \quad (15)$$

這方程似乎是 Liebermann^[12] 所首先給出的。因為這樣 τ_2 就是在熱力學平衡態附近的化學反應的弛豫時間，故，如 Liebermann 所作， $1/\tau_2$ 就可稱為平衡反應率。Liebermann 由簡單的分子運動論的考究示出， $1/\tau_2$ 與習用的反應率常數相差一比例常數，這比例常數與反應的平衡常數及反應成分的克分子數有關。

上述方程 (15) 可由 (4) 導出的一件事暗示給我們，Liebermann 的化學弛豫所致聲吸收的方程也可由我們的容變粘滯彈性理論的結果直接得出。我們將在第五節中證明這一點。

這樣看來，我們的容變粘滯彈性理論已包括所有三種分子弛豫過程機構。吾人得期望熱弛豫在雙原子及多原子分子的氣體中存在着。某些似氣體的有機液體中也可能存在着熱弛豫。結構弛豫則僅能在液體中存在。化學弛豫在混合氣中以及溶液中均得存在。自然，由於在同一種機構中可能有多於一個的分子弛豫過程存在着，或者由於上述三種弛豫機構中有兩種或竟三種機構同時存在着，則所考慮的流體就將具有多於一個的弛豫時間；這時 [3] 中所給的多弛豫理論就需要了。

因為所有三種弛豫在宏觀現象上都是等效的，我們必須依靠微觀的分子理論來企圖明確鑑別所說的屬於何種。目前能令人信服的鑑定計算似乎祇有一種，即：若氣體中分子的各種振動方式的能量級已由光譜分析確定，即可用統計力學原理由分子的配分函數評定計算 $C^{(i)}$ 的數值，以此代入 Kneser-Bourgin 公式計算聲的吸收或速變，以資與實驗結果相比較。此外，在不同弛豫機構中吸收係數與溫度的關係不同；雖然這關係的細節尚未明瞭，有關實驗上的結果也嫌太少，但它們的定性指示似乎已給出能協助確定弛豫機構的希望，頗值得注意。

三. 從容變粘滯彈性理論推導聲吸收的 Kneser-Bourgin 公式

我們試限定於具有僅一個弛豫時間 τ_2 的單純氣體或似氣體的液體。則方程 (7) 或 (8) 便給出容變粘滯性所致每波長計的聲強度吸收係數 $\left(\mu = \lambda \log \frac{I(0)}{I(x)} / x\right)$ 為(見 [2] 中的方程 (24)，在那裏是用 γ_2 表記的)

$$\begin{aligned} \mu &= 2\pi \frac{(\beta_0 - \beta_\infty) \omega \tau_2}{\beta_0 + \beta_\infty \omega^2 \tau_2^2} \\ &= 2\pi \frac{(\beta_0 - \beta_\infty) \omega \eta_2}{1 + \beta_0 \beta_\infty \omega^2 \eta_2^2}, \end{aligned} \quad (16)$$

其最大值發生在頻率

$$\omega_m = \frac{v_\infty}{v_0 \tau_2} = \frac{1}{\tau_2} \sqrt{\frac{\beta_0}{\beta_\infty}}. \quad (17)$$

用 ω_m 來表達, (16) 取下式

$$\mu = 2\pi \frac{\beta_0 - \beta_\infty}{\sqrt{\beta_0 \beta_\infty}} \frac{\omega_m \omega}{\omega_m^2 + \omega^2}.$$

這弛豫壓縮所致聲速與頻率的關係為 (見 [2] 中的 (18))

$$\begin{aligned} v^2 &= \frac{\beta_0 + \beta_\infty \omega^2 \tau_2^2}{\rho(\beta_0^2 + \beta_\infty^2 \omega^2 \tau_2^2)} \\ &= \frac{1}{\rho \beta_0} \frac{1 + \beta_0 \beta_\infty \omega^2 \tau_2^2}{1 + \beta_\infty^2 \omega^2 \tau_2^2}, \end{aligned} \quad (18)$$

其對 $\log \omega$ 的拐點發生在頻率

$$\omega_i = v_\infty^2 / v_0^2 \tau_2 = \beta_0 / \beta_\infty \tau_2. \quad (19)$$

在這些公式中 β 都是絕熱壓縮係數. 令 β_T 為等溫壓縮係數, 則由熱力學熟知

$$\beta_0 = \beta_T / \gamma_0 = \beta_T C_v / C_p, \quad (20)$$

而且, 因為對此處所考慮的熱弛豫情況說, $V = V(T^{(e)}, p)$, 我們立刻看出在考慮內態保持不變的各非熱力學平衡狀態時的

$$\beta_\infty = \beta_T / \gamma_\infty = \beta_T C_v^{(e)} / C_p^{(e)}, \quad (21)$$

在其中顯然

$$C_v^{(e)} = C_v - C^{(i)}, \quad C_p^{(e)} = C_p - C^{(i)}.$$

在 (20) 及 (21) 兩式中的 β_T 是相同的, 因為等溫原就是說隨時保持熱平衡, 而在這熱弛豫的情況中建立熱平衡所需的時間顯然亦即熱弛豫時間.

以 (20) 及 (21) 代入 (16) 中, 我們得

$$\mu = 2\pi \frac{(C_p^{(e)} C_v - C_p C_v^{(e)}) \omega \tau_2}{C_p^{(e)} C_v + C_p C_v^{(e)} \omega^2 \tau_2^2}. \quad (22)$$

但由熱力學知

$$C_p = C_v + TV\alpha^2 / \beta_T, \quad (23)$$

其中 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$; 且, 注意到 α 及 β_T 皆僅決定於分子的平動, 不與分子的轉動及振動有關, 即僅與分子的外態有關, 我們便有

$$C_p^{(e)} = C_v^{(e)} + T^{(e)} V \alpha^2 / \beta_T. \quad (24)$$

因為在 (23) 中 $T = T^{(e)}$, 我們有

$$\begin{aligned} C_p^{(e)} C_v - C_p C_v^{(e)} &= (C_v - C_v^{(e)}) T^{(e)} V \alpha^2 / \beta_T \\ &= C^{(i)} (C_p - C_v). \end{aligned} \quad (25)$$

以此代入 (22) 中, 我們得每波長計的聲強度吸收係數為

$$\mu = 2\pi \frac{(C_p - C_v) C^{(i)} \omega \tau_2}{C_p^{(e)} C_v + C_p C_v^{(e)} \omega^2 \tau_2^2}. \quad (26)$$

以 (20) 及 (21) 代入 (17) 中, 我們得

$$\omega_m = \frac{1}{\tau_2} \sqrt{\frac{C_p^{(e)} C_v}{C_v^{(e)} C_p}}. \quad (27)$$

連 (27) 與 (26), 我們得

$$\mu = 2\pi \frac{(C_p - C_v) C^{(i)}}{\sqrt{C_v C_p C_v^{(e)} C_p^{(e)}}} \frac{\omega_m \omega}{\omega_m^2 + \omega^2}. \quad (28)$$

不考慮分子間的相互作用力, 對每克分子說, 我們顯然有

$$c_p - c_v = R \quad \text{及} \quad c_p^{(e)} - c_v^{(e)} = R,$$

則 (28) 簡化成

$$\mu = 2\pi \frac{R c^{(i)}}{\sqrt{c_v(c_v + R) c_v^{(e)}(c_v^{(e)} + R)}} \frac{\omega_m \omega}{\omega_m^2 + \omega^2}.$$

這個式子與著名的 Kneser-Bourgin 公式 (見 [7] 中 $\tan \psi$ 的式子及 [6] 中的 (9.4)) 是相符的. 若用 c 表 c_v , c_∞ 表 $c_v^{(e)}$, c_i 表 $c^{(i)}$, 我們就可把它寫成 Fricke^[16] 所給的式樣:

$$\mu = \frac{2\pi R c_i}{\sqrt{c(c + R) c_\infty(c_\infty + R)}} \frac{\omega_m \omega}{\omega_m^2 + \omega^2}. \quad (29)$$

以 (11) 代入 (27) 中, 我們得熱弛豫時間, 即近似地微觀上分子在其有關激發內態上的平均壽命, 為

$$\tau_{th} = \frac{1}{\omega_m} \sqrt{\frac{C_v C_p}{C_v^{(e)} C_p^{(e)}}}, \quad (30)$$

或, 不顧分子間的力時,

$$\tau_{th} = \frac{1}{\omega_m} \sqrt{\frac{c(c + R)}{c_\infty(c_\infty + R)}}. \quad (31)$$

(31) 也與 Fricke 所給者相合.

以 (20), (21) 及 (27) 代入 (18) 中, 我們得

$$v^2 = \frac{1}{\rho \beta_T} \frac{C_p C_p^{(e)} (\omega^2 + \omega_m^2)}{C_v^{(e)} C_p \omega^2 + C_v C_p^{(e)} \omega_m^2}, \quad (32)$$

它給出 $v_0 = \sqrt{\gamma_0/\rho\beta_T} = 1/\sqrt{\rho\beta_0}$ 及 $v_\infty = \sqrt{\gamma_\infty/\rho\beta_T} = 1/\sqrt{\rho\beta_\infty}$, 正理所應得。不顧分子間的力時, 我們有 $\beta_T = 1/p$, 其 p 為氣體的壓力, 則 (32) 變成

$$v^2 = \frac{p}{\rho} \left[1 - R \frac{(c+R)\omega^2 + (c_\infty+R)\omega_m^2}{c_\infty(c+R)\omega^2 + c(c_\infty+R)\omega_m^2} \right], \quad (33)$$

它也與其相應的 Kneser-Bourgin 公式 (見 [7] 中的 (19) 及 [6] 中的 (12.1)) 相符。用 (31) 我們便可把 (33) 寫成更簡潔的式樣:

$$v^2 = \frac{p}{\rho} \left(1 + R \frac{c + c_\infty\omega^2\tau_{th}^2}{c^2 + c_\infty^2\omega^2\tau_{th}^2} \right). \quad (34)$$

四. 氣體壓縮性與分子構造及分子碰撞過程

若下面的四個數量:

- (i) 在極低頻率時的聲速 v_0 ,
- (ii) 在極高頻率時的聲速 v_∞ ,
- (iii) 反常聲吸收的最大值 $\mu_m = \mu(\omega_m)$,
- (iv) 速變曲線拐點處的聲速 $v_i = v(\omega_i)$

中的任兩個已由實驗測定, 則得由我們的容變粘滯彈性理論原給的聲吸收及速變公式運算兩極限壓縮係數 β_0 及 β_∞ . 再者, 若 ω_m 或 ω_i 也已確定, 則 τ_2 , 及由之 η_2 , 即得算出。在速變顯著的區域不能達到時, 這些數量就祇好靠與吸收及速變曲線的已觀察部分湊合來確定了。

在單純氣體的情況中, 僅熱弛豫能存在。這時知道了這些數量便使我們能計算氣體的低頻及高頻兩極限熱容量, 並由此能供給我們一些關於分子構造及分子碰撞過程的特點的報導。為了表明我們的理論如何能直接用到這一尚未明晰認識的考究中, 我們在這節中用我們的觀點作些陳述, 並由能查得到的數據作一些計算。

若我們已知道了氣體的平衡狀態方程或其第二維里係數, 則 β_T 已知, 就可用 (20) 及 (21) 由 β_0 及 β_∞ 計算 γ_0 及 γ_∞ . 在吾人熟知的 γ_0 與分子構造的關係^[17] 外, 這裏所示的 γ_0 及 γ_∞ 的差別使我們能作出更明確的結論。知道了 γ_0 及 γ_∞ 我們就能計算熱容量 c_p , c_v 及 c_i 如下:

$$\left. \begin{aligned} c_p &= \gamma_0 T v \alpha^2 / (\gamma_0 - 1) \beta_T, & c_v &= c_p / \gamma_0, \\ c_i &= c_v (\gamma_\infty - \gamma_0) / (\gamma_\infty - 1). \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

由這樣算得的 c_i 的數值我們得用光譜數據來評出是哪些內激發態有效地參予這一弛豫, 例如, 哪些振動方式被聲所激發。有了 c_i 的數值, 即得由 (11) 計算熱弛豫時間, 即

$$\tau_{th} = \tau_2 c_p / (c_p - c_i). \quad (36)$$

因爲，在實際的情況中，即當有關激發能遠大於 kT ，俾激發分子的數遠小於未激發的時， τ_{th} 是給出弛豫的分子激發態的平均壽命，一分子失去其激發能所需的分子碰撞的平均數將是 $z\tau_{th}$ ，其中 z 是一分子在單位時間中遭遇碰撞的數。在分子運動論中 z 可用切變粘滯係數及 Sutherland 常數計算^[18]。這樣，每次碰撞失去激發的有效幾率 $P = 1/z\tau_{th}$ 就可算出。在平常壓力及溫度時， z 的數量級是 10^{10} ，故 P 的是 $10^{-10}/\tau_{th}$ 。

我們已由能查得的各氣體及汽體的聲吸收及速變的實驗數據作了上述的各種計算，並把結果列入表 1 及表 2 中。爲了計算的簡便起見，我們忽略了分子間力的作用，即作了 $\beta_T = 1/p$ ，及 $c_p - c_v = R$ 的近似。

表 1 中列出由聲吸收數據計算的結果。表中 ρ 及 v_0 是由化學物理手冊查得來的數據經作出溫度改正後的數值。大氣壓下 25°C 及 25.63°C 的氫氣的兩組吸收數

表 1¹⁾

氣 或 汽	H ₂		CO ₂	N ₂ O	CS ₂	COS	SO ₂		
溫度 °C	25	25.63	23	23	23	23	23		
實驗得 μ_m	0.50	0.75	0.230	0.296	0.406	0.350	0.149		
計算得 v_∞/v_0	1.08	1.12	1.038	1.048	1.066	1.057	1.024		
實驗得 $\rho(10^{-8}$ 克/厘米 ³)	0.083	0.080	1.81	1.81	(3.13) ²⁰	2.49	2.68		
實驗得 v_0 (米/秒)	1310	1336	269.7	270.9	202.8	—	217.6		
計算得	{	$\beta_0(10^{-7}$ 厘米 ² /達因)	6.9	7.0	7.59	7.53	7.77—	—	7.88
		β_∞ (同上)	5.9	5.6	7.05	6.86	6.84	—	7.51
		γ_0	1.4	1.4	1.30	1.32	1.28	—	1.26
		γ_∞	1.7	1.8—	1.40	1.44	1.44	—	1.32
實驗得 $\omega_m/2\pi$ (千週/秒)	10×10^3	10×10^3	20	153	379	287	1040		
計算得	{	$\tau_2(10^{-6}$ 秒)	0.017	0.017	8.26	1.09	0.450	0.587	0.157
		c_p (卡/克分子)	7.0	7.0	8.62	8.21	9.10	—	9.26
		c_i (卡/克分子)	2.1	2.5	1.7	1.7	2.7	—	1.4
		$\tau_{th}(10^{-6}$ 秒)	0.02	0.03	9.9	1.4	0.63	—	0.2

$$1) \text{ 計算時所用的公式: } \frac{v_\infty}{v_0} = \frac{\mu_m}{2\pi} + \sqrt{1 + \left(\frac{\mu_m}{2\pi}\right)^2}, \quad \beta_0 = 1/\rho v_0^2, \quad \beta_\infty = \beta_0 \left(\frac{v_\infty}{v_0}\right)^2, \quad \gamma_0 = 1/\beta_0 p, \quad \gamma_\infty = 1/\beta_\infty p, \quad \tau_2 = \frac{1}{\omega_m} \sqrt{\frac{\gamma_\infty}{\gamma_0}}, \quad c_p = \frac{\gamma_0 R}{\gamma_0 - 1}, \quad c_i = \frac{(\gamma_\infty - \gamma_0) R}{(\gamma_\infty - 1)(\gamma_0 - 1)}, \quad \tau_{th} = \frac{c_p}{c_p - c_i} \tau_2.$$

2) 由分子量算得。

據分別為 Stewart^[19] 及 Zartman^[20] 所得的。它們都給出 $\gamma_0 \approx 7/5$ 及 $\gamma_\infty \approx 5/3$ 的結果。表 2 中由速變數據所得的也如此。這兩數值使吾人可以說氫分子的兩個轉動自由度為發生熱弛豫的來由,且除此轉動態的激發外實效上可以說並無激發的振動態。此項結果如一般已知的是合理的,因為 H_2 的兩最低轉動態間的躍遷能量 h^2/I 相當於低如 $171^\circ K$ 的溫度而振動態的激發能量則已相當於高如 $6140^\circ K$ 的溫度了^[21]。其餘大氣壓下 $23^\circ C$ 各種三原子分子氣體的聲吸收數據為 Fricke^[16] 所得的。 CO_2 , N_2O 及 CS_2 都給出 $\gamma_\infty \approx 7/5$ 的結果,指出三個平動自由度及僅兩個轉動自由度能與壓力變化立刻響應,而這時的熱弛豫僅是來自振動自由度的激發。顯然,由此知這些分子都是直線型的。 SO_2 的 $\gamma_\infty \approx 4/3$ 則指出平動及轉動共六個自由度都能與壓力變化立刻響應;故 SO_2 不是直線型的分子。這些關於分子構造的指示都與由紅外及拉曼光譜及電子衍射數據建立的相符合。

表 2 中列出由聲速變數據計算的結果。表中僅 ρ 是由手冊查來的(括弧中的則是由分子量算出的)。 H_2 的聲速變數據是 Zartman^[20] 的,所給計算結果與表 1 中者

表 2¹⁾

氣 或 汽	H ₂	SF ₆	CS ₂	C ₆ H ₆	
溫度 °C	36.5	36.10	45	90	
實驗得	$\rho(10^{-3} \text{ 克/厘米}^3)$	0.080	5.74	(2.91) ²⁾	2.75
	v_0 (米/秒)	1336	138.5	202	200
	v_∞ (米/秒)	1460	153.4	≥ 216	≥ 208
計算得	$\beta_0(10^{-7} \text{ 厘米}^2/\text{達因})$	7.00	9.08	8.43	9.09
	$\beta_\infty(10^{-7} \text{ 厘米}^2/\text{達因})$	5.87	7.41	≤ 7.36	≤ 8.40
	γ_0	1.41	1.09	1.17	1.09
	γ_∞	1.68	1.33	≥ 1.35	≥ 1.18
實驗得 $\omega_i/2\pi$ (兆週/秒)	~ 8	0.89	~ 0.45	~ 0.45	
計算得	$\tau_2(10^{-7} \text{ 秒})$	~ 0.15	4.4	~ 8.2	~ 3.8
	c_p (卡/克分子)	6.85	24.1	13.7	24.1
	c_i (卡/克分子)	2.7	16	6.0	11
	$\tau_{th}(10^{-7} \text{ 秒})$	~ 0.25	10	~ 15	~ 7

1) 計算時所用公式除 β_∞ 逕由 $\beta_\infty = 1/\rho v_\infty^2$ 算出及 $\tau_2 = \gamma_\infty/\gamma_0 \omega_i$ 外其餘與表 1 所用的相同。

2) 由分子量算得的。

相符。SF₆ 的數據是 O'Connor^[22] 所得的，由它算得的 $\gamma_\infty \approx 4/3$ 也指出平動及轉動共六個自由度能與壓力變化立刻響應。CS₂ 及 C₆H₆ 的數據是 Railston^[23] 所得的，由它計算出 C₆H₆ 的 γ_∞ 數值指出弛豫是來自部分振動自由度的激發，而其餘部分則也能與壓力變化立刻響應；這一結果¹⁾ 是前所未見的，故 Railston 的苯汽速變數據的真實性就值得重新作試驗來確定了。

五. 從容變粘滯彈性理論推導液體中聲吸收的 Liebermann 公式

在化學弛豫的情況中，由於化學反應率的有限數值，建立化學平衡所需的時間可以是而且常是比建立熱平衡所需的時間長。所以，如在第一節中所述，在這種情況中我們就須區別立刻與靜態兩等溫壓縮係數， β_T^0 及 β_T^∞ （這 β_T^∞ 指比起較慢的化學反應已是很快的壓縮，雖然這壓縮比起熱調整仍已是充分地慢了）。這樣，便與第三節的熱弛豫不同，兩絕熱壓縮係數應為

$$\beta_0 = \beta_T^0 / \gamma_0 \quad \text{及} \quad \beta_\infty = \beta_T^\infty / \gamma_\infty. \quad (37)$$

令 C' 為化學反應所給的部分熱容量。令 Δ 表記 $C_p - C_v$ ，液體的 Δ 比 C_v 小得多。我們有

$$C_p^\infty = C_p - C', \quad \text{及} \quad C_v^\infty = C_p - \Delta - C'. \quad (38)$$

在這裏，我們已忽視 C' 與 C_v' 的小差別，在液體的情況中這顯然是可以的。以 (38) 代入 (37) 中，我們得

$$\beta_0 = \beta_T^0 (C_p - \Delta) / C_p, \quad (39)$$

$$\beta_\infty = \beta_T^\infty (C_p - \Delta - C') / (C_p - C'). \quad (40)$$

以 (39) 及 (40) 代入參考文獻 [2] 的方程 (23) 中的容變粘滯性所致聲振幅吸收係數的部分，即

$$\alpha = \frac{\omega^2 \tau_2}{2\rho v^3} \frac{\beta_0 - \beta_\infty}{\beta_0^2 + \beta_\infty^2 \omega^2 \tau_2^2} = \frac{\omega^2 \tau_2}{2v} \frac{\beta_0 - \beta_\infty}{\beta_0 + \beta_\infty \omega^2 \tau_2^2}, \quad (41)$$

我們得

$$\alpha = \frac{\omega^2 \tau_2}{2v} \frac{\beta_T^0 (C_p - \Delta) (C_p - C') - \beta_T^\infty C_p (C_p - \Delta - C')}{\beta_T^0 (C_p - \Delta) (C_p - C') + \beta_T^\infty C_p (C_p - \Delta - C') \omega^2 \tau_2^2}, \quad (42)$$

1) 作者也曾使用過 van der Waals 及 Berthelot 態方程計算 C₆H₆ 的 β_T ，其結果分別使 γ 比表 2 中所列的約大了僅 2% 及 3%。故考慮到這汽非理想氣體仍不足使這一反常結果消失。

為液體中化學反應所給的容變粘滯性所致的聲振幅吸收係數。這式子中後一分數的分子可寫成

$$(\beta_T^0 - \beta_T^\infty) C_p [C_p - (\Delta + C')] + \beta_T^0 C' \Delta.$$

因為在一個液體的情況中我們可期望有 $C_p \gg \Delta + C'$, 故它又可近似地寫成

$$(\beta_T^0 - \beta_T^\infty) C_p^2 + \beta_T^0 C' \Delta.$$

同分數的分母則是兩項的和。故, 注意到部分等溫壓縮性 $\beta_T^0 - \beta_T^\infty$ 僅為化學反應中體積的改變所致, 我們就可以在這分母中忽視 β_T^0 與 β_T^∞ 的小差別。這項近似使方程 (42) 簡化成

$$\alpha \approx \frac{1}{2\nu} \left(\frac{C' \Delta}{C_p^2} + \frac{\beta_T^0 - \beta_T^\infty}{\beta_T^0} \right) \frac{\omega^2 \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}, \quad (43)$$

這正是 Liebermann 的公式, 即參考文獻 [12] 中的方程 (14)。從這一推導顯示出來的是 Liebermann 公式僅能在液體的情況中是一個良好的近似。

若有關化學反應進行得充分地快, 使得 τ_2 小於建立熱平衡所需的時間, 我們就須令 $\beta_T^0 = \beta_T^\infty$, 則僅熱容量項保留下來。在這情況中, 方程 (43) 簡成¹⁾

$$\alpha = \frac{C' \Delta}{2\nu C_p^2} \frac{\omega^2 \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2}. \quad (44)$$

六. 容變粘滯係數定義的討論

我們的容變粘滯係數的定義的含義是弛豫過程使流體動力學中的平均壓力 $\bar{p}$ 增得比有效壓力 $p' = p_0 + s/\beta_0$ 多出的數量是與弛豫壓縮率成正比的, 即

$$\bar{p} - p' = \eta_2 \left(\frac{ds}{dt} \right)_{\text{vis}} = \eta_2 \left(\frac{ds}{dt} - \frac{ds_\infty}{dt} \right). \quad (45)$$

這項多出的壓力給出參考文獻 [4] 中所論多出來的能量耗散。當弛豫壓縮不存在時, 容變過程就如第一節中所述歸於一個可逆過程, 而容變粘滯性流動就不存在了。所以, 弛豫的不存在應意味着容變粘滯性的不存在; 換言之, η_2 應僅涉及 $\frac{ds}{dt}$ 的粘滯部分, 而不應涉及 $\frac{ds_\infty}{dt}$ 。我們的 η_2 的定義使 (8) 或 (9) 可寫成

1) 在式樣上這與以 (26) 代入 $\alpha = \mu/2\lambda = \mu\omega/4\pi\nu$ 所給的 Bourgin-Kneser 方程

$$\alpha = \frac{C^{(i)}(C_p - C_v)}{2\nu C_p^{(e)} C_v} \frac{\omega^2 \tau_2}{1 + \frac{C_v^{(e)} C_p}{C_p^{(e)} C_v} \omega^2 \tau_2^2}$$

是類似的。

$$p - p_0 = k_0 s + \eta_2 \left(\frac{ds}{dt} \right)_{\text{vis}}, \quad (46)$$

或

$$p - p_0 + \beta_\infty \eta_2 \frac{dp}{dt} = k_0 s + \eta_2 \frac{ds}{dt}; \quad (47)$$

當弛豫不存在時，即當 $\tau_2 = 0$ 時，亦即 $\eta_2 = \tau_2 / \beta_0 = 0$ 時，這方程簡化到正確的極限式：

$$p - p_0 = k s, \quad (48)$$

其中現在 $k = k_0 = k_\infty$ 及 $s = s_0 = s_\infty$ 。

最近，Litovitz, Lyon 及 Peselnick^[24] 對我們的容變粘滯係數定義有所評論。他們則僅為正弦式的變化另介紹一個與頻率有關的容變粘滯係數

$$\eta_v(\omega) = \frac{(k_\infty - k_0) \tau_v}{1 + \omega^2 \tau_v^2}, \quad (49)$$

其中

$$\tau_v = \beta_\infty \eta_2 = \tau_2 \beta_\infty / \beta_0 \quad (50)$$

是在體積保持不變時（ $\frac{ds}{dt} = 0$ 時）壓力變化的弛豫時間¹⁾，這可由（47）立刻證出。在我們表示式樣的選擇中，它可寫成

$$\eta_v(\omega) = \frac{(\beta_0 - \beta_\infty) \tau_2}{\beta_0^2 + \beta_\infty^2 \omega^2 \tau_2^2} = \frac{(\beta_0 - \beta_\infty) \eta_2}{\beta_0 (1 + \beta_\infty^2 \eta_2^2 \omega^2)}. \quad (51)$$

用這 η_v ，方程（7）或（9）給出如下的單為正弦式變化的容變粘滯彈性應力應變的關係

$$p - p_0 = \left(k_0 + \frac{\beta_\infty}{\beta_0} \omega^2 \tau_2 \eta_v \right) s + \eta_v \frac{ds}{dt}. \quad (52)$$

因為當弛豫過程不存在時， $k_0 = k_\infty = k$ ， $\tau_2 = 0$ ， $\eta_2 = 0$ ，我們看出方程（52）也給出正確的極限式（48）。但是，當 $\omega \rightarrow 0$ 時，方程（52）一般地趨向

$$p - p_0 = k_0 s + \eta_v \frac{ds}{dt} = k_0 s + \eta_v \left(\frac{ds}{dt} \right)_{\text{vis}} + \eta_v \frac{ds_\infty}{dt}, \quad (53)$$

其中現在

$$\eta_v = (k_\infty - k_0) \tau_v = \frac{\beta_0 - \beta_\infty}{\beta_0} \eta_2 = \frac{\beta_r}{\beta_0} \eta_2$$

正是原為 Frenkel^[8] 所規定的容變粘滯係數。由（53）看出這一定義使容變粘滯性也表示了變化的彈性部分。這似乎是很不應希望有的了。

1) 若令 τ_v 等於切應力變化的弛豫時間 τ_1 ，則我們的聲吸收及速變的方程就簡化成 Litovitz, Lyon 及 Peselnick 所用的。其實，他們是用與以前作者^[2] 所給的完全相同的方法把它們導出來的。

參 考 文 獻

- [1] 盧鶴紱, 中國物理學報, **7** (1950), 365.
- [2] Lu, Hoff (盧鶴紱), *Jour. Acoust. Soc. Amer.* **23** (1951), 12.
- [3] 盧鶴紱, 中國物理學報, **8** (1951), 5.
- [4] 盧鶴紱, 中國物理學報, **8** (1951), 145.
- [5] Herzfeld, K. F. and Rice, F. O., *Phys. Rev.* **31** (1929), 691.
- [6] Bourgin, D. G., *Phys. Rev.* **50** (1936), 355.
- [7] Kneser, H. O., *Ann. d. Physik*, **11** (1931), 761.
- [8] Frenkel, J., *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford, 1946), 208 頁.
- [9] Hall, L., *Phys. Rev.* **73** (1948), 775.
- [10] Einstein, A., *Sitz. Berl. Akad.* (1920), 380.
- [11] Luck, D. G. C., *Phys. Rev.* **40** (1932), 440.
- [12] Liebermann, L., *Phys. Rev.* **76** (1949), 1520.
- [13] Liebermann, L., *Jour. Acoust. Soc. Amer.* **20** (1948), 868.
- [14] Markham, Beyer and Lindsay, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951), 353.
- [15] 參看, 例如, Richards, W. T., *Rev. Mod. Phys.* **11** (1939), 40.
- [16] Fricke, E. F., *Jour. Acoust. Soc. Amer.* **12** (1940), 245.
- [17] Fowler, R. H., *Statistical Mechanics*, 2nd ed. (Oxford, 1936), Ch. III.
- [18] Knudsen, V. O. and Fricke, E., *Jour. Acoust. Soc. Amer.* **12** (1940), 255.
- [19] Stewart, E. S., *Phys. Rev.* **69** (1946), 632.
- [20] Zartman, I. F., *Jour. Acoust. Soc. Amer.* **21** (1949), 171.
- [21] Slater, J. C., *Introduction to Chemical Physics* (McGraw-Hill, 1939), Ch. IX.
- [22] O'Connor, C. L., *Jour. Acoust. Soc. Amer.* **26** (1954), 361.
- [23] Railston, W., *Jour. Acoust. Soc. Amer.* **11** (1939), 107.
- [24] Litovitz, Lyon and Peselnick, *Jour. Acoust. Soc. Amer.* **26** (1954), 566.

ON THE VOLUME VISCO-ELASTIC THEORY OF FLUIDS AND ITS APPLICATION TO SOUND DISPERSION PHENOMENA

LU HO-FU (HOFF LU)

(Fudan University)

ABSTRACT

In this paper it is shown that our volume visco-elastic theory of fluids is applicable not merely to the case of structural relaxation as apparently regarded by some authors, but is equally applicable to all three kinds of relaxations—thermal, structural and chemical. From our equation of irreversibility of volume change (4), is inferred the equation of thermal irreversibility (10) as originally assumed by Herzfeld and Rice for the case of thermal relaxation. Also, in the case of chemical relaxation, our equation of irreversibility of volume change is shown to imply the equation of chemical irreversibility (15) as obtained from kinetic considerations by Liebermann.

Regarding application of this theory to sound absorption and dispersion phenomena, Bourgin-Kneser equations (29) and (33) for the case of thermal relaxation and Liebermann equation (43) for the case of chemical relaxation are shown to follow directly from the results of our theory of compressibilities when the appropriate thermodynamic considerations have been made. This derivation reveals that Liebermann equation of sound absorption can be a good approximation only for the case of liquids.

It is pointed out in passing that the accuracy of certain existing sound absorption and dispersion measurements in the case of gases has already made it possible to determine from them the static and instantaneous compressibilities β_0 and β_∞ and hence the two ratios of heat capacities γ_0 and γ_∞ and the external and internal heat capacities $C^{(e)}$ and $C^{(i)}$, and thus to draw directly from them certain conclusions regarding the structure of the molecule and the processes of energy exchanges upon collisions.

Finally, the appropriateness of our definition of volume viscosity is discussed.