АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том II 1956 Вып. 1

СКОРОСТИ ЗВУКА В ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЯХ И ЖИДКИХ СМЕСЯХ

Б. Б. Кудрявцев

Излагается термодинамический расчет скорости звука в чистых жидкостях и бинарных жидких смесях. Теоретические расчеты сравниваются с экспериментом. Рассчитанные значения скоростей звука удовлетворительно согласуются с наблюдаемыми на опыте как в индивидуальных жидкостях, так и в бинарных смесях. Развитая теория позволяет вычислять скорость звука в аномальных смесях (водные растворы) с удовлетворительным согласием с опытом. Получены уравнения для вычисления скорости звука в тройных и более сложных смесях.

Несмотря на большое количество работ, посвященных расчету скорости звука в жидкостях [1—8], этот вопрос нельзя считать решенным.

Попытки рассчитать скорость звука можно разделить на две группы. К первой из них относятся работы, в которых скорость звука вычисляется на основании определенной модели жидкости с учетом размера молекул и их взаимодействия [3, 4]. В работах, относящихся ко второй группе, скорость звука вычисляется на основании термодинамические соотношений, существующих между различными физическими характеристиками жидкости [2,6,9*]. Поскольку структура известна лишь для немногих жидкостей и поскольку она, несомненно, сложным образом зависит от температуры, практическое применение результатов исследований, относящихся к первой группе, чрезвычайно ограничено [10] Термодинамическая теория в этом случае предоставляет большие возможности, хотя и здесь нельзя полностью освободиться от некоторых предположений, не имеющих в настоящее время строгого обоснования. В данной работе делается попытка проанализировать ход рассуждений при расчете скорости звука на основании термодинамических соотношений, обсудить правомочность допущений, неизбежных в процессе получения окончательного выражения для скорости звука, и сопоставить величины, рассчитанные теоретически, с результатами экспериментального определения скорости звука.

Термодинамически строго можно показать, что

$$\left[\frac{\partial U}{\partial v}\right]_T = -P + T\left[\frac{\partial P}{\partial T}\right]_v. \tag{1}$$

Здесь U — внутренняя энергия, v — объем, P — давление и T — температура.

Дифференцируя уравнение (1) по v при $T = \text{const}$ и пользуясь для определения скорости звука c выражением

$$c^2 = -v^2\gamma\left[\frac{\partial P}{\partial v}\right]_T, \tag{2}$$

* Иногда для этой цели используется соотношение между скоростью звука c, плотностью ρ и давлением p: $c^2 = dp/d\rho$. Провести строго указанное разделение не всегда удается, поскольку теория может представлять сочетание указанных методов (см. [24]).

в котором $\gamma = c_p / c_v$ — отношение теплоемкости вещества при постоянном давлении c_p к теплоемкости при постоянном объеме c_v, получим

$$v^2\gamma\left[\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right]_T = c^2 - T\left[\frac{\partial c^2}{\partial T}\right]_v. \qquad (3)$$

Для решения этого уравнения необходимо знать в первую очередь зависимость внутренней энергии жидкости U от объема v. Внутренняя энергия жидкости, как и всякого вещества, может быть представлена суммой двух членов:

$$U = \Phi + E,$$

из которых Φ соответствует потенциальной энергии, а E — кинетической.

Можно считать далее, что кинетическая энергия жидкости E зависит только от температуры, и потому $\left[\frac{\partial E}{\partial v}\right]_T = 0$. В этом случае уравнение (3) примет вид:

$$\gamma v^2\left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2}\right]_T = c^2 - T\left[\frac{\partial c^2}{\partial T}\right]_v. \qquad (4)$$

Чтобы проинтегрировать это уравнение, надо знать зависимость между потенциальной энергией жидкости Φ и ее объемом v. Как правило, эту зависимость пытаются найти, исходя из закона попарного взаимодействия молекул жидкости. Согласно современным представлениям потенциальную энергию взаимодействия двух молекул можно представить выражением

$$\varphi = R(r)\, e^{-r/\rho} - Br^{-\mu}, \qquad (5)$$

в котором r — расстояние между рассматриваемыми молекулами, B, μ и ρ — величины, постоянные для данных молекул, и $R(r)$ — полином, содержащий положительные и отрицательные степени межмолекулярного расстояния r. Использование уравнения (5) настолько затруднительно, что практически оно всегда заменяется одним из приведенных ниже приближенных выражений:

$$\varphi = \frac{A}{r^\nu} - \frac{B}{r^\mu}, \qquad (6)$$

где A, B, ν, μ — постоянные;

$$\varphi = \varphi_0 + b(r - r_0)^2 + d(r - r_0)^3 + \cdots \qquad (7)$$

где $b, d, \cdots$ — постоянные, r_0 — равновесное расстояние между молекулами и $\varphi_0 = \varphi$ при $r = r_0$;

$$\varphi = C + D\{e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}\}, \qquad (8)$$

где C, D, a — постоянные, r_0 — равновесное расстояние между молекулами.

Следует обратить внимание на два обстоятельства: во-первых, написанные выше выражения для φ справедливы только при абсолютном нуле, а во-вторых, переход от потенциальной энергии взаимодействия двух изолированных молекул к потенциальной энергии жидкости в целом немыслим без предположения совершенно определенной структуры жидкости. На практике написанные выше выражения с бо́льшим или меньшим основанием применяют непосредственно для вычисления потенциальной энергии жидкости [1, 11]. Нам представляется, что успех подобных попыток объясняется просто тем, что все написанные выше выражения для вычисления φ дают минимальное значение φ при некотором

определенном значении $r = r_0$ и обращаются в нуль при $r = \infty$. Совершенно очевидно, что такими же свойствами должна обладать и внутренняя энергия жидкости, рассматриваемой как целое.

Действительно, термодинамическое условие равновесия

$$\left[\frac{\partial \Phi}{\partial v}\right] = 0 \text{ при } v = v_0,$$

где v_0 — равновесный объем, обусловливает наличие минимума на кривой, изображающей зависимость потенциальной энергии от объема, а равенство потенциальной энергии нулю при бесконечном увеличении объема следует из самого определения потенциальной энергии. Поскольку каждая жидкость может находиться в равновесии с насыщенным паром при всех температурах, начиная от температуры плавления вплоть до критической, то и уравнение для зависимости потенциальной энергии от объема можно применять при различных температурах, учитывая, конечно, что входящие в него постоянные могут иметь при разных температурах разные значения. В этом случае указанные выражения приобретают характер интерполяционных формул, и предпочтение одного из них другим определяется только тем, насколько хорошо при помощи него можно передать опытный материал и насколько удобно им пользоваться при вычислениях. Как показывает практика, удовлетворительные результаты можно получить с простым двухчленным уравнением

$$\Phi = \frac{A_1}{v^n} - \frac{B_1}{v^m}, \tag{9}$$

соответствующим уравнению (6). В уравнении (9) первый член обусловлен силами отталкивания, а второй — силами притяжения. Согласно современным представлениям показатель степени m в члене, обусловленном притяжением, должен быть равен двум. Хуже обстоит дело с показателем степени n в члене, определяемом взаимным отталкиванием молекул.

В уравнении (6) вполне удовлетворительные результаты получаются при ν, равном 8, 10, 12, 14 (12), и, следовательно, $n = \frac{8}{3}, \frac{10}{3}, \frac{12}{3}, \frac{14}{3}$. Подобный произвол несколько затрудняет использование уравнения (9). Величины A_1 и B_1 в уравнении (9) являются функциями температуры, но при постоянной температуре — это константы, характерные для данной жидкости. Воспользовавшись уравнением (9), можно написать

$$\gamma v^2 \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2}\right]_T = nm\gamma\Phi_0, \tag{10}$$

где Φ_0 — потенциальная энергия жидкости, занимающей при данной температуре равновесный объем.

Таким образом, для определения скорости звука мы получаем

$$nm\gamma\Phi_0 = c^2 - T\left[\frac{\partial c^2}{\partial T}\right]_v. \tag{11}$$

Интегрирование этого уравнения не представляет затруднений* и приводит к выражению

$$c^2 = nm\gamma\Phi_0 + fT + g(v), \tag{12}$$

где $g(v)$ — произвольная функция объема; f — постоянная.

Принимая, что скорость звука при критической температуре или выше критической совпадает со скоростью звука в газе, и считая, что

* При интегрировании принимается постоянство n, m и γ.

последняя не зависит от давления (объема), найдем

$$g(v) = 0 \text{ и } f = \gamma \frac{R}{M},$$

где R — универсальная газовая постоянная и M — молекулярный вес.

Окончательно расчетное уравнение принимает вид:

$$c^2 = nm\gamma\Phi_0 + \frac{\gamma RT}{M}, \tag{13}$$

следовательно, для вычисления скорости звука необходимо знать значения n, m, γ и Φ_0. О величинах n и m говорилось выше, γ известно для многих жидкостей, остается обсудить вопрос, чему приравнять потенциальную энергию жидкости Φ_0. На первый взгляд естественно приравнять потенциальную энергию жидкости Φ_0 скрытой теплоте испарения λ. Однако в этом случае относительного согласия (отклонения меньшие, 20%) вычисленных и наблюдаемых на опыте величин скорости звука можно добиться, только приняв, как это делается в теории Ван-дер-Ваальса, $m = 1$, т. е. $\mu = 3$ (см. табл. 1). Такое предположение, однако, не согласуется с современным представлением о природе молекулярных взаимодействий.

Таблица 1

Вещество	$t°$	$c_{расч.}$, м/сек	$c_{эксп.}$, м/сек	$\frac{c_{эксп.}-c_{расч.}}{c_{эксп.}}$, %
Бензол	10	1140	1370	+20
Четыреххлористый углерод	0	800	1010	+20
Гептан	0	1050	1230	+18
Хлороформ	0	920	1070	+14
Октан	125	836	750	—10

Кроме того, даже при сделанных предположениях расхождение между теорией и опытом составляет все же в среднем 16—20%. Причину этого легко обнаружить. Действительно, предположим, например, что жидкость состоит из димерных молекул, диссоциирующих при испарении. В этом случае определенная экспериментально теплота испарения будет включать в себя теплоту димеризации. В то же время наличие димеров практически не будет влиять на скорость звука в жидкости. Более правильно при расчете скорости звука воспользоваться той связью, которая существует между потенциальной энергией жидкости и ее поверхностным натяжением *. Как следует из элементарной теории [13]:

$$\Phi_0 = 2\sigma v_m^{2/3} N^{1/3}, \tag{14}$$

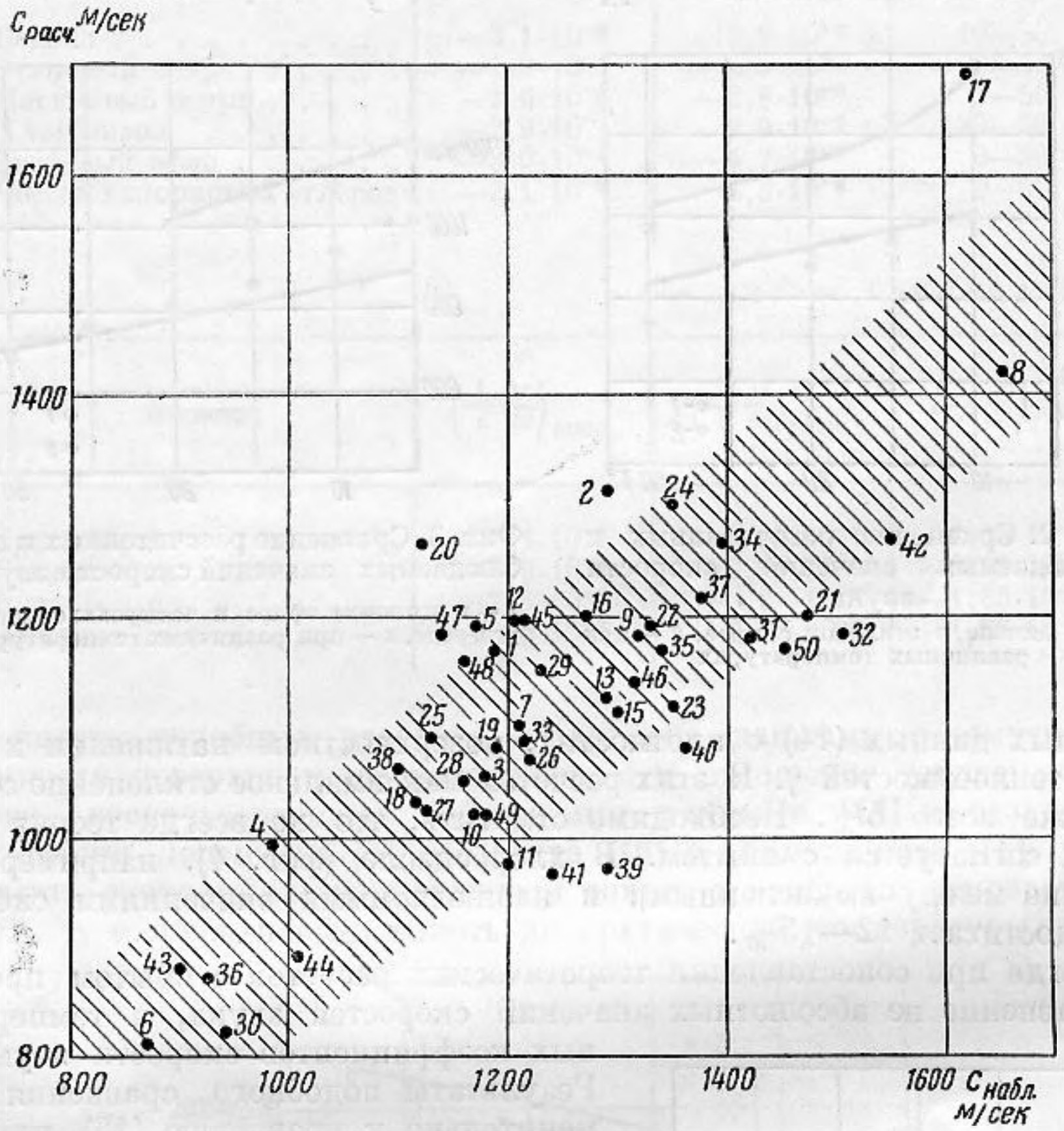
где σ — коэффициент поверхностного натяжения, v_m — молекулярный объем и N — число Авогадро.

Подставив это значение Φ_0 в уравнение (13), найдем

$$c^2 = (2mn\gamma N^{1/3}) \frac{\sigma}{M^{1/3}\rho^{2/3}} + \gamma \frac{RT}{M}. \tag{15}$$

* Более правильно было бы говорить о поверхностной энергии, однако в цифровой результат это внесло бы лишь незначительные изменения.

Для ориентировочной проверки уравнения (15), которую было желательно произвести на возможно большем цифровом материале, условно было принято для всех жидкостей $\gamma = 1{,}4$, $n = 4$ ($\nu = 12$), $m = 2$ ($\mu = 6$) и на основании табличных данных (14) о поверхностном натяжении и плотностях жидкостей были рассчитаны скорости звука в 50 различных

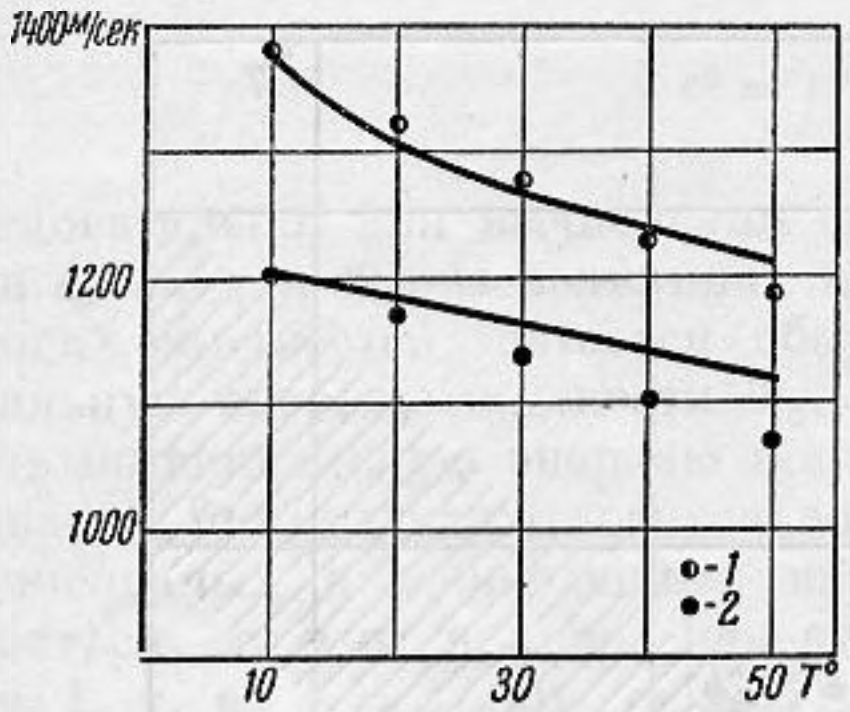


Фиг. 1. Расчет скоростей звука в жидкосях по данным об их плотностях и поверхностном натяжении:

1 — ацетон, *2* — ацетонитрил, *3* — этилацетат, *4* — этиловый эфир, *5* — этиловый спирт, *6* — этилиодид, *7* — амилацетат, *8* — анилин, *9* — бензол, *10* — бромбензол, *11* — бромтолуол, *12* — изобутиловый спирт, *13*—хлорбензол, *14*— хлороформ *15* — *о*-хлортолуол, *16* — циклогексан, *17* — формамид, *18* — гексан, *19* — метилацетат, *20* — метиловый спирт, *21* — нитробензол, *22* — нитрометан, *23* — *м*-ксилол, *24* — муравьиная кислота, *25* — октан, *26* — *н*-пропиловый спирт, *27* — изопропиловый спирт, *28* — сероуглерод, *29* — толуол, *30* — четыреххлористый углерод, *31* — циклогексанон, *32* — этиланилин, *33* — этилен-хлорид, *34* — пиридин, *35* — пипиридин, *36* — бромоформ, *37* — диоксан, *38* — третичный бутиловый спирт, *39* — пальмитиновая кислота, *40* — октиловый спирт, *41* — стеариновая кислота, *42* — хинолин, *43* — этилбромид, *44*—этиленбромид, *45*— амиловый спирт, *46* — *н*-бутиловый спирт, *47* — бутилхлорид, *48* —уксусная кислота, *49* — метиленхлорид, *50* — циклогексанол

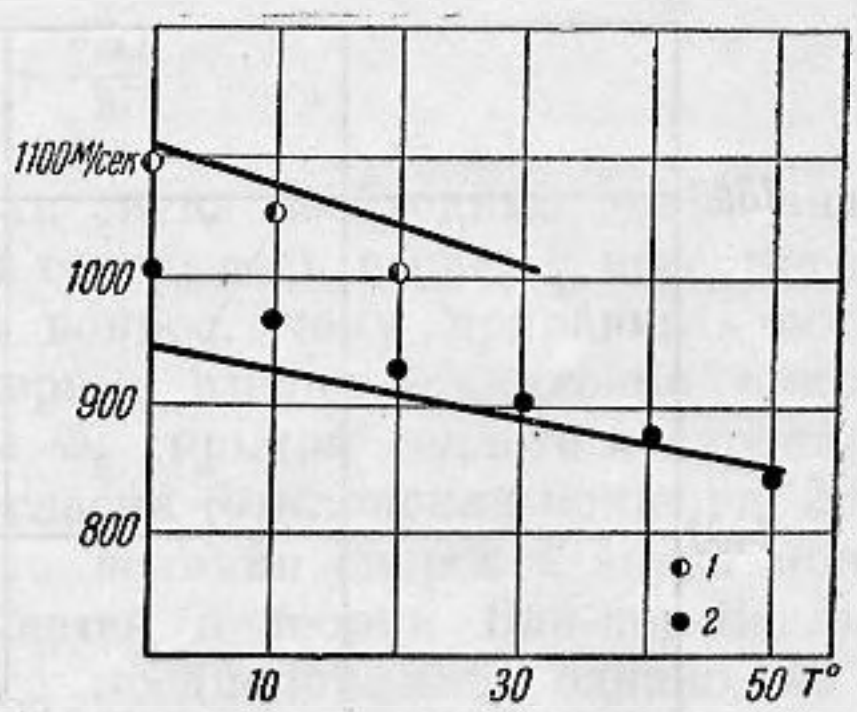
жидкостях. Полученные при этом результаты изображены графически на фиг. 1, на которой вдоль оси абсцисс отложены экспериментально найденные значения скоростей звука ($c_{набл}$), а вдоль оси ординат значения, вычисленные при помощи уравнения (15), отдельные точки соответствуют значениям скорости, рассчитанным по уравнению (15). Рассматривая эту фигуру, можно убедиться в том, что подавляющее большинство вычисленных значений располагается в сравнительно узкой полосе, распространяющейся на $\pm 10\%$ от центральной линии. В то же время наклон этой линии не соответствует требуемому по построению (45°). Поскольку при комнатной температуре (расчет выполнен при 20°) нет оснований брать значение γ больше 1,4, то, очевидно, следует увели-

чить n. Поэтому во всех дальнейших расчетах было принято $n = \frac{14}{3}$ ($\nu = 14$). Более точные результаты получаются, если вместо условно принятого значения $\gamma = 1{,}4$ воспользоваться табличными данными. На фиг. 2 и 3 сопоставлены экспериментально найденные значения скоростей звука с результатами вычислений по уравнению (15) в случае использования



Фиг. 2. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука

1 — в бензоле и этиловом спирте, *2* — при различных температурах

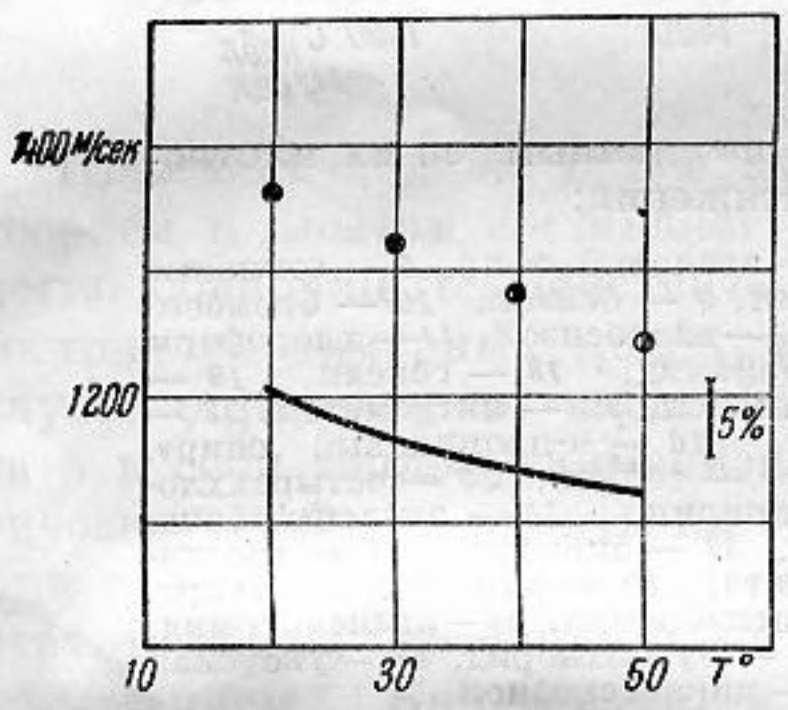


Фиг. 3. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука

1 — в этиловом эфире и четыреххлористом углероде, *2* — при различных температурах

табличных данных (14) о плотностях, поверхностном натяжении и отношении теплоемкостей γ. В этих расчетах максимальное отклонение составляет уже всего 5%. Необходимо отметить, что не всегда теория столь хорошо согласуется с опытом. В хлорбензоле (фиг. 4), например, расхождение между вычисленными и наблюдаемыми значениями скорости звука достигает 12—15%.

Иногда при сопоставлении теоретических расчетов с опытом производят сравнение не абсолютных значений скоростей звука, а температурных коэффициентов скорости звука [4]. Результаты подобного сравнения применительно к уравнению (15) приведены в табл. 2.



Фиг. 4. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых скоростей звука в хлорбензоле при различных температурах

Для того чтобы оценить полученные результаты, приведем таблицу, заимствованную из работы И. Г. Михайлова и Ю. П. Сырникова [4], в которой сопоставлены наблюдаемые температурные коэффициенты скорости звука с рассчитанными на основании «дырочной» теории жидкости. В последней колонке таблицы приведены значения температурного коэффициента скорости $\left(\frac{1}{c}\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{II}$, которые получаются, если следующий из теории объем вещества при абсолютном нуле произвольно заменить объемом вещества при плавлении. Как легко убедиться, «дырочная» теория не приводит даже к качественному согласию с опытом, и последнее может быть достигнуто только в результате необоснованных предположений (замена объема при абсолютном нуле объемом при плавлении).

Учитывая расхождение между рассчитанными и наблюдаемыми температурными коэффициентами скорости звука, было желательно рассчитать скорости звука по уравнению (15) в широком интервале температур.

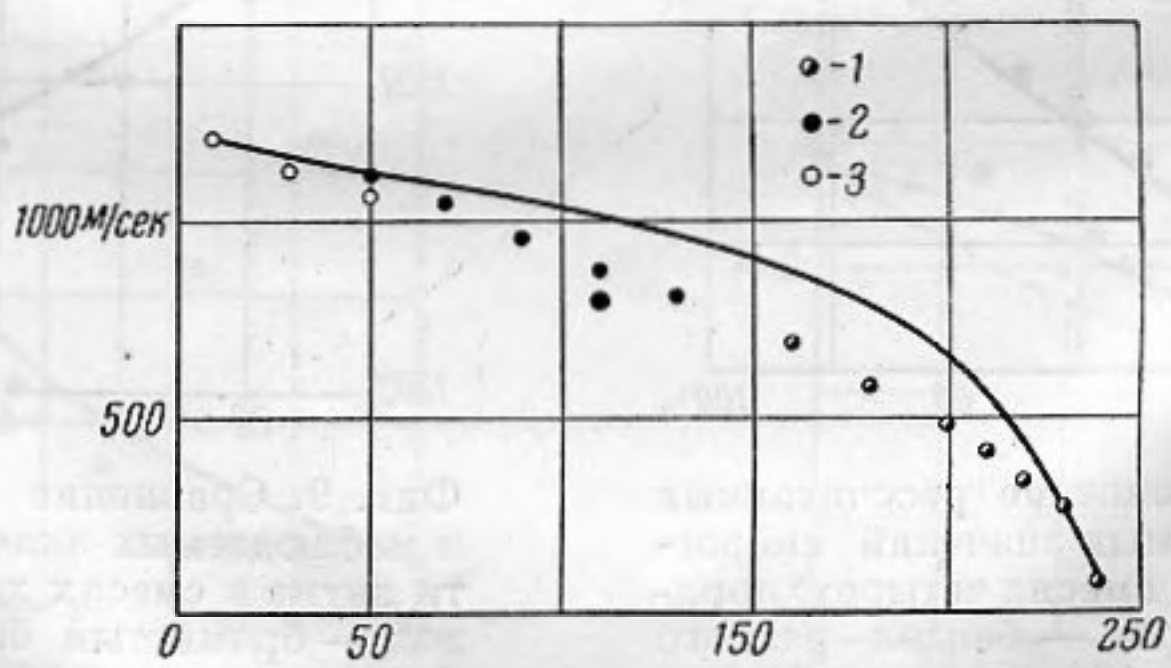
Таблица 2

Вещество	$\left(\frac{1}{c}\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{расч.}$	$\left(\frac{1}{c}\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{эксп.}$	Интервал температур в °С
Бензол	$-3{,}1\cdot10^{-3}$	$-3{,}6\cdot10^{-3}$	10—50
Этиловый спирт	$-1{,}9\cdot10^{-3}$	$-2{,}9\cdot10^{-3}$	0—50
Метиловый спирт	$-1{,}6\cdot10^{-3}$	$-2{,}8\cdot10^{-3}$	0—50
Хлорбензол	$-2{,}9\cdot10^{-3}$	$-2{,}9\cdot10^{-3}$	20—50
Этиловый эфир	$-3{,}0\cdot10^{-3}$	$-4{,}7\cdot10^{-3}$	0—30
Четыреххлористый углерод	$-2{,}1\cdot10^{-3}$	$-3{,}5\cdot10^{-3}$	0—50

Таблица 3

Вещество	$\left(\frac{1}{c}\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{эксп.}$	$\left(\frac{1}{c}\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{расч.}$	$\left(\frac{1}{c}\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{II}$
Бромоформ	$-3{,}4\cdot10^{-3}$	$-0{,}45\cdot10^{-3}$	$-2{,}63\cdot10^{-3}$
Бензол	$-3{,}6\cdot10^{-3}$	$+0{,}01\cdot10^{-3}$	$-1{,}83\cdot10^{-3}$
Нитробензол	$-2{,}5\cdot10^{-3}$	$+0{,}2\cdot10^{-3}$	$-1{,}65\cdot10^{-3}$
Анилин	$-2{,}8\cdot10^{-3}$	$+0{,}22\cdot10^{-3}$	$-1{,}86\cdot10^{-3}$

Возможность подобных расчетов ограничена данными о температурной зависимости поверхностного натяжения σ и отношения теплоемкостей γ. Все же, воспользовавшись табличными данными [14] и результатами исследований Лепендина [6], Ноздрева [16] и Ахметзянова [15], удалось рассчитать скорость звука в этиловом спирте в интервале температур от 0 до 240°, т. е. практически вплоть до критической температуры, которая



Фиг. 5. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в этиловом спирте в интервале температур от 0° до критической:

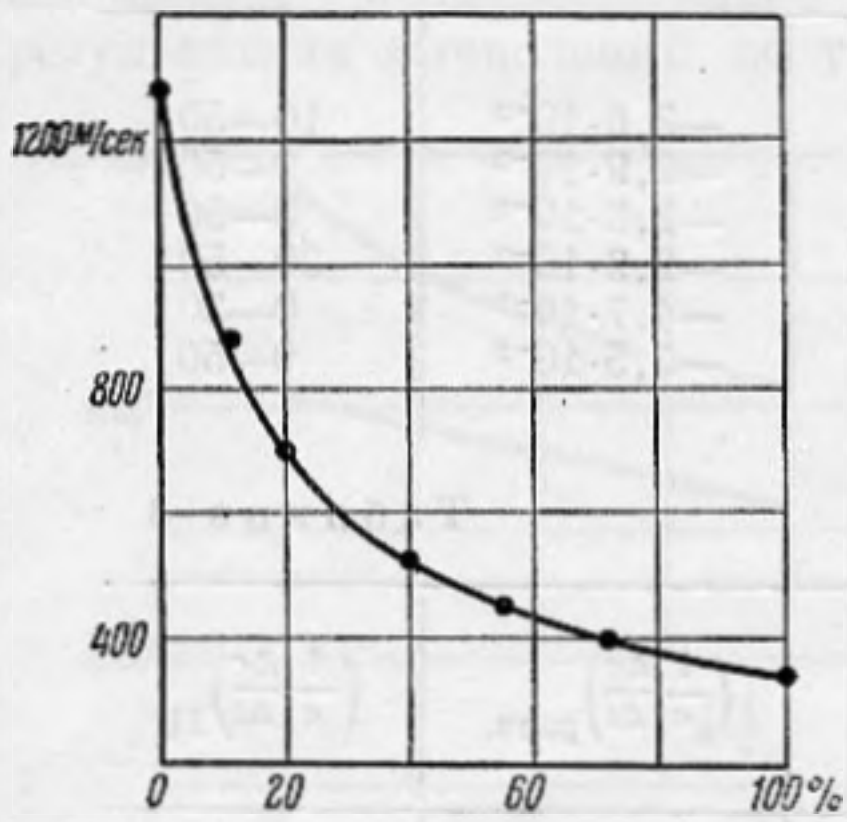
1 — по Ахметзянову [15], *2* — по Ноздреву [16], *3* — по Хаббарду [14]

для этилового спирта равна 243°. Фиг. 5, где изображены результаты этого расчета, убеждает нас в том, что отмеченное согласие теории с опытом не является случайным. Расхождение между вычисленными и наблюдаемыми значениями скорости звука, достигающее при температуре около 180° приблизительно 20%, можно объяснить, с одной стороны, ошибками в данных о поверхностном натяжении и отношении теплоемкостей, которые были использованы в работе, а с другой стороны, возможно, что в уравнении (9), а следовательно, и в (15) показатель степени n нельзя считать строго постоянным. Уточнить причину расхождения

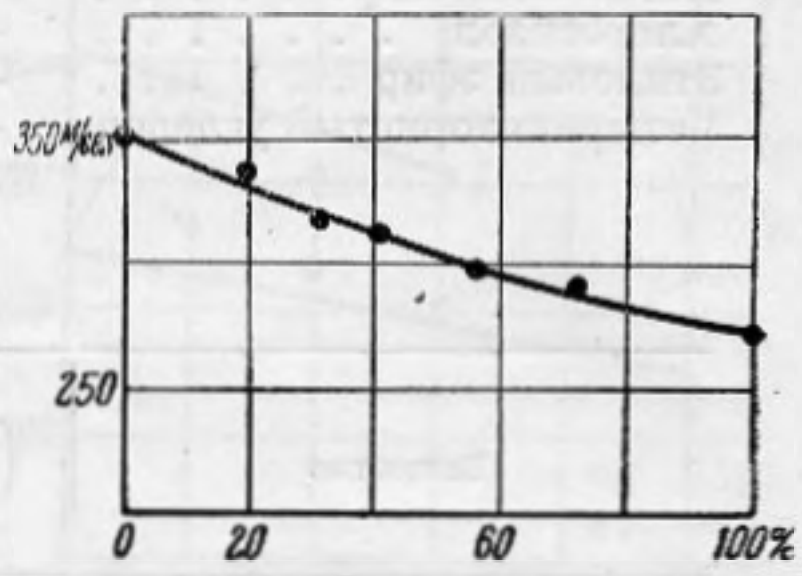
можно будет только в результате дальнейшего сопоставления теории с экспериментом.

Ход рассуждений, который привел к уравнению (15), можно использовать для расчета скоростей звука в жидких смесях. В случае идеальной смеси внутренняя энергия U аддитивна по отношению к составу смеси, т. е.

$$U = \mu U_1 + (1 - \mu) U_2. \tag{16}$$

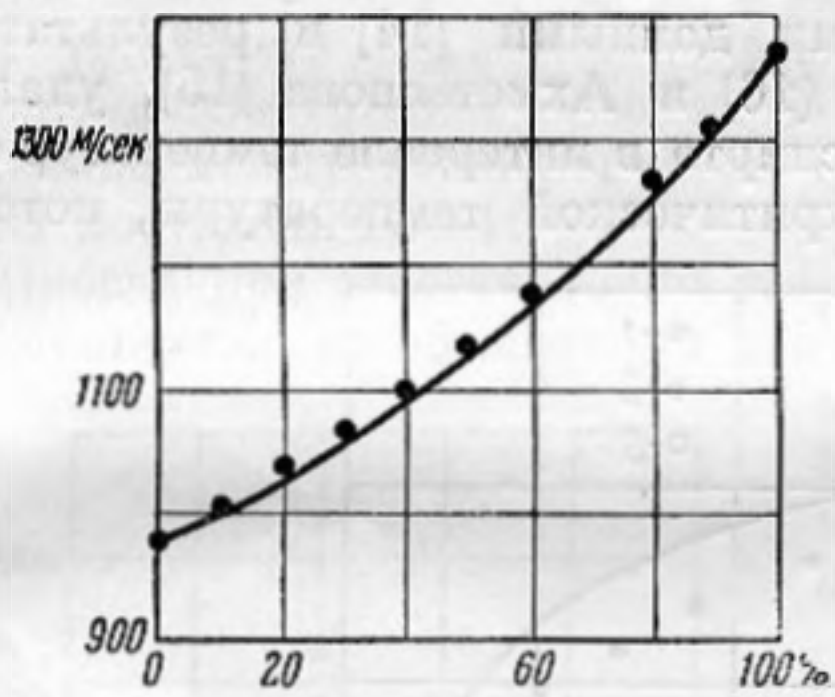


Фиг. 6. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых скоростей звука в смесях водород—азот разного состава при 0°. Абсцисса % азота

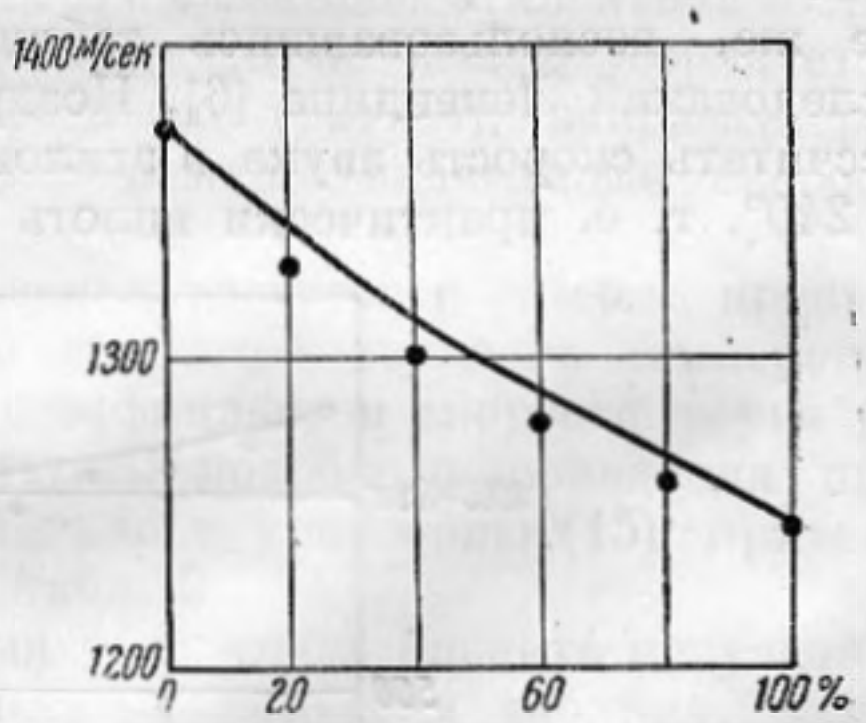


Фиг. 7. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых скоростей звука в смесях окись углерода — углекислый газ разного состава при 20°. Абсцисса % углекислоты

Здесь U_1 и U_2 — внутренние энергии первого и второго компонентов смеси, взятых отдельно, и μ — молярная доля первого компонента. То же



Фиг. 8. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в смесях четыреххлористый углерод — бензол разного состава при 10°. Абсцисса % бензола



Фиг. 9. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в смесях хлористый бензол — бромистый бензол различного состава при 0°. Абсцисса % бромбензола

самое будет справедливо и в отношении объема, т. е.

$$v = \mu v_1 + (1 - \mu) v_2. \tag{17}$$

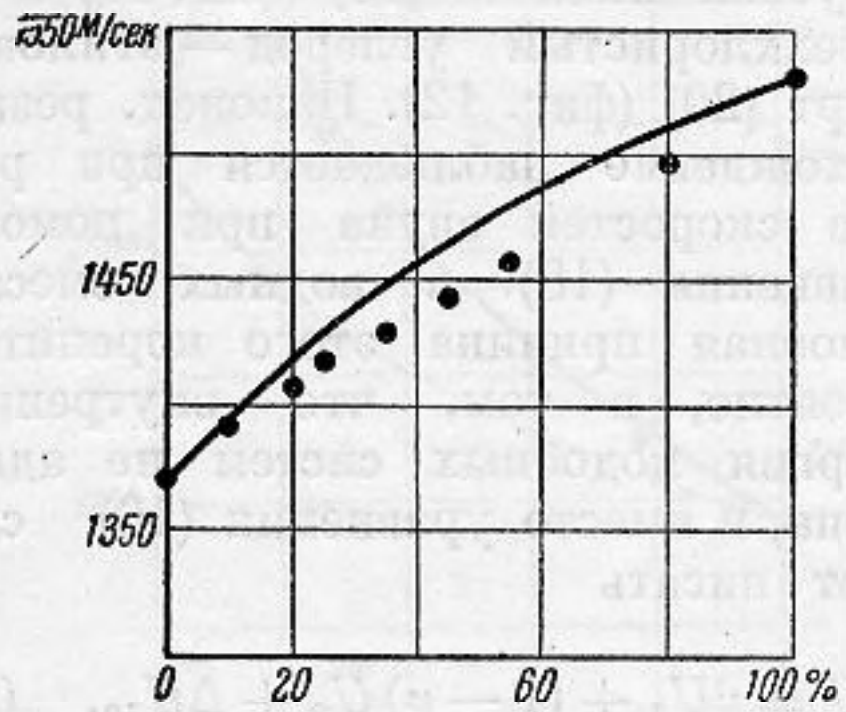
Дифференцируя уравнение (16) дважды по объему v при постоянной энтропии S и замечая, что

$$\left[\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right]_S = \frac{c^2 M}{v^2},$$

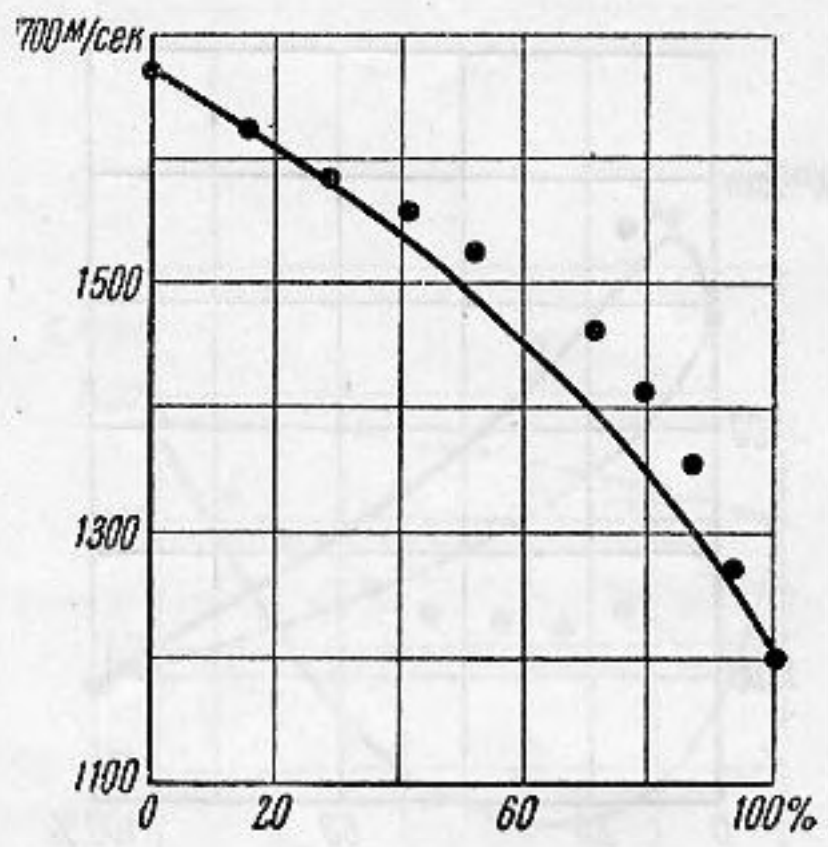
где c — скорость звука и M — молекулярный вес, нетрудно получить выражение для скоростей звука в смеси:

$$c^2 = \mu \frac{M_1}{\overline{M}} c_1^2 + (1 - \mu) \frac{M^2}{\overline{M}} c_2^2, \tag{18}$$

где c — скорость звука в смеси, c_1 и c_2 — скорость звука соответственно в первом и втором компонентах, $\overline{M}$ — средний молекулярный вес смеси, M_1 и M_2 — молекулярные веса компонентов и μ — молекулярная доля первого компонента.

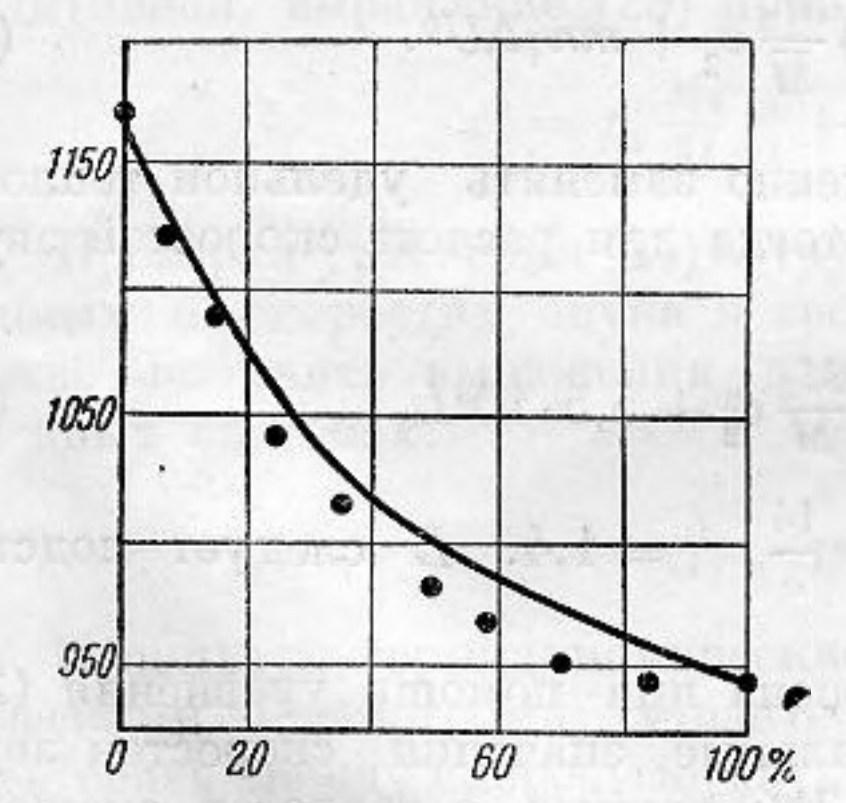


Фиг. 10. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в смесях бензол — нитробензол различного состава при 10°. Абсцисса % нитробензола

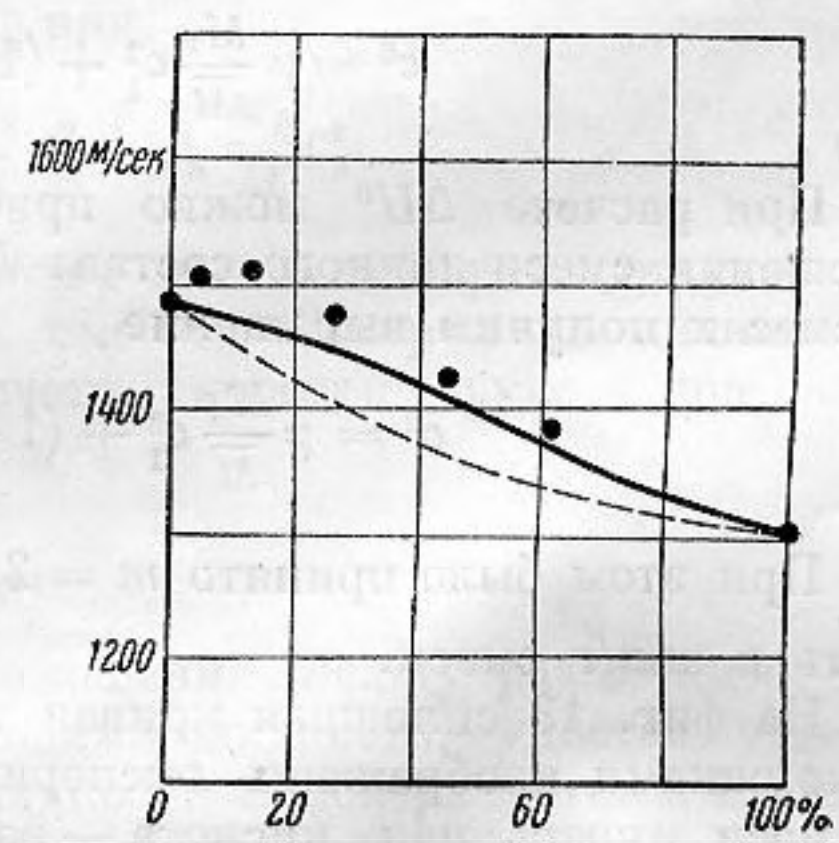


Фиг. 11. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в смесях анилин — уксусная кислота различного состава при 15°. Абсцисса % уксусной кислоты

Для проверки уравнения (18) естественно выбрать бинарные смеси, для которых возможно строже выполняются условия (16) и (17), а та-



Фиг. 12. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в смесях четыреххлористый углерод — этиловый спирт различного состава при 20°. Абсцисса % четыреххлористого углерода

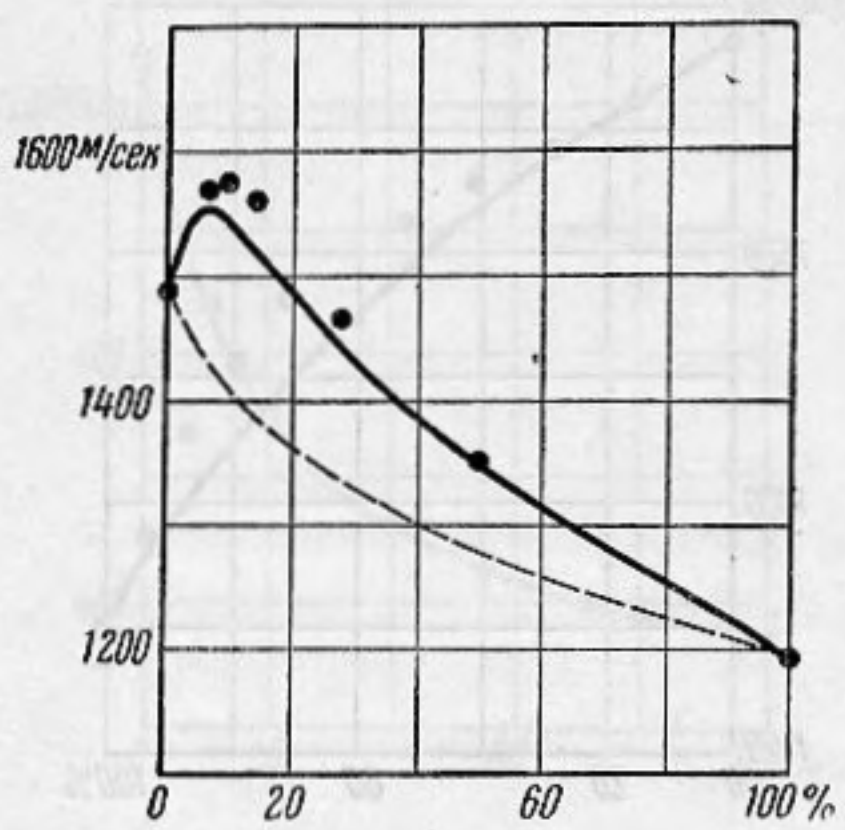


Фиг. 13. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в смесях муравьиная кислота — вода различного состава при 20°. Пунктирная кривая получена при расчете по уравнению (18). Абсцисса % муравьиной кислоты

кими смесями будут смеси газов. На фиг. 6 и 7 сплошными кривыми изображены результаты расчета скоростей звука при помощи уравнения (18) в смесях водород — азот и окись углерода — углекислый газ, а черными кружками — значения скоростей, найденные экспериментально (17). Согласие теории с опытом вполне удовлетворительное.

Из жидких смесей к идеальным приближаются смеси четыреххлори-

стый углерод — бензол и хлористый бензол — бромистый бензол. На фиг. 8 и 9 сплошные кривые вычерчены в соответствии с уравнением (18), а кружками изображены значения скоростей звука, найденные экспериментально [18]. Согласие теории с опытом и в этом случае вполне удовлетворительно. Хуже согласуются рассчитанные и наблюдаемые значения скорости в смесях бензол — нитробензол [18] (фиг. 10), анилин — уксусная кислота [19] (фиг. 11) и четыреххлористый углерод — этиловый спирт [20] (фиг. 12). Наконец, резкое расхождение наблюдается при расчете скоростей звука при помощи уравнения (18) в водных смесях. Основная причина этого коренится, вероятно, в том, что внутренняя энергия подобных систем не аддитивна, и вместо уравнения (16) следует писать



Фиг. 14. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в смесях ацетон — вода различного состава при 20,5°. Пунктирная кривая получена при расчете при помощи уравнения (18). Абсцисса % ацетона

$$U = \mu U_1 + (1-\mu) U_2 + \Delta U_{12}, \quad (19)$$

где ΔU_{12} — изменение энергии, вызванное взаимодействием компонентов данной смеси.

Если считать, что внутренняя энергия молекулярного взаимодействия компонентов смеси подчиняется уравнению (9), то из уравнения (19) можно найти

$$c^2 = \mu \frac{M_1}{\overline{M}} c_1^2 + (1-\mu) \frac{M_2}{\overline{M}} c_2 + mn\gamma \Delta U^0. \quad (20)$$

При расчете ΔU^0 можно приближенно заменить удельной теплотой смешения смеси данного состава L, и тогда для расчета скоростей звука в смесях получим выражение

$$c^2 = \mu \frac{M_1}{\overline{M}} c_1^2 + (1-\mu) \frac{M_2}{\overline{M}} c_2^2 + 5{,}5 \cdot 10^8 L. \quad (21)$$

При этом было принято $m = 2$, $n = \frac{14}{3}$, $\gamma = 1{,}4$. L следует подставлять в кал/г смеси.

На фиг. 13 сплошная кривая построена при помощи уравнения (21), а кружками изображены экспериментальные значения скоростей звука в смеси муравьиная кислота — вода [21]; данные о теплотах смешения взяты из таблиц [14]. Такое сравнение для смеси ацетон — вода [19] приведено на фиг. 14, для смеси этиловый спирт — вода [22] на фиг. 15 и для смеси ацетон — сероуглерод [23] на фиг. 16.

Как можно заключить из рассмотрения графиков, уравнение (21) позволяет рассчитывать скорости звука в удовлетворительном согласии с опытом даже в таких аномальных смесях, как водные растворы спиртов.

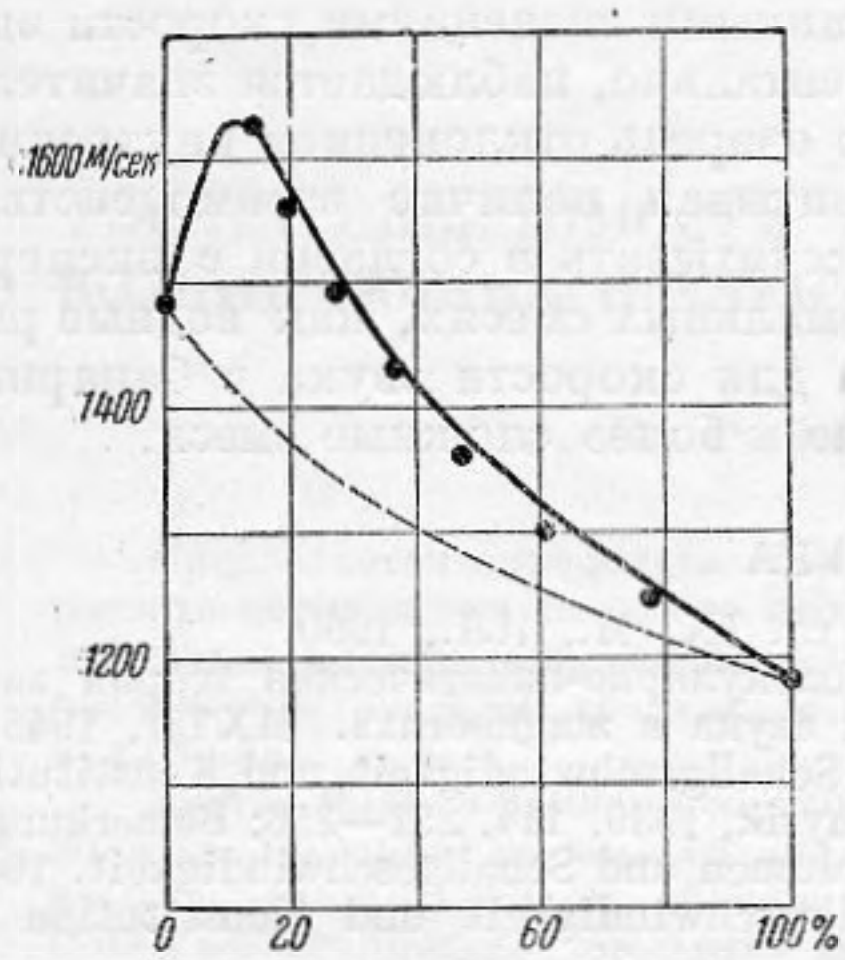
Нетрудно получить выражение, аналогичное уравнению (21) для расчета скоростей звука в тройной или еще более сложной системе. Действительно, обозначив малярные доли компонентов тройной смеси соответственно $p_1 p_2$ и p_3, можно написать

$$U = p_1 U_1 + p_2 U_2 + p_3 U_3 + \Delta U_{123}. \quad (22)$$

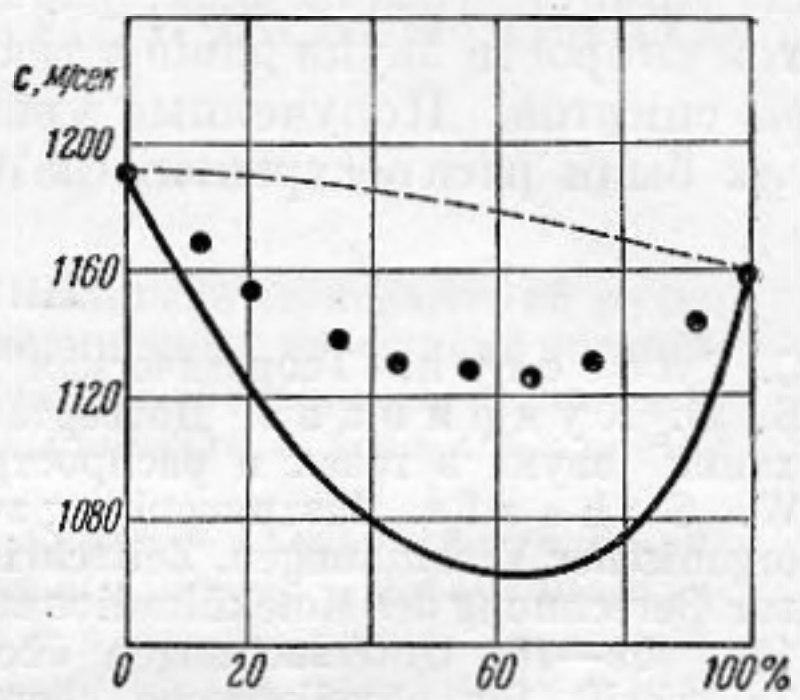
Здесь U_1, U_2 и U_3 — внутренние энергии компонентов смеси, а последний член ΔU_{123} учитывает отклонение внутренней энергии от аддитивности,

вызванное взаимодействием компонентов. Применяя использованный выше ход рассуждений, получим

$$c^2 = p_1 \frac{M_1}{\overline{M}} c_1^2 + p_2 \frac{M_2}{\overline{M}} c_2^2 + p_3 \frac{M_3}{\overline{M}} c_3^2 + 5{,}5 \cdot 10^8 L. \qquad (23)$$



Фиг. 15. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в смесях этиловый спирт — вода различного состава при 20°. Пунктирная кривая получена при расчете при помощи уравнения (18). Абсцисса % этилового спирта



Фиг. 16. Сравнение рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в смесях ацетон — сероуглерод различного состава при 20°. Пунктирная кривая получена при расчете при помощи уравнения (18). Абсцисса % сероуглерода.

В простейшем случае, когда можно считать внутреннюю энергию аддитивной, выражение (23) принимает вид:

$$c^2 = p_1 \frac{M_1}{\overline{M}} c_1^2 + p_2 \frac{M_2}{\overline{M}} c_2^2 + p_3 \frac{M_3}{\overline{M}} c_3^2. \qquad (24)$$

Проверка уравнения (24) затрудняется в настоящее время отсутствием данных о скоростях звука в тройных смесях. Совершенно аналогично можно получить выражения для расчета скорости звука в еще более сложных системах.

Выводы

Используя термодинамические соотношения между различными физическими параметрами, характеризующими жидкость, удается установить связь между скоростью звука в жидкости и поверхностным натяжением последней. При этом рассчитанные значения скоростей звука удовлетворительно согласуются с экспериментом.

Сравнение результатов акустических измерений с данными о поверхностном натяжении жидкостей позволяет сделать заключение о характере зависимости потенциальной энергии молекулярного взаимодействия в жидкости от объема последней. Это обстоятельство делает акустические измерения весьма ценными при построении теории жидкого состояния.

Если известны значения поверхностного натяжения жидкости и отношение теплоемкостей $\gamma = c_p/c_v$ при разных температурах, то полученные уравнения дают возможность вычислить температурные коэффициенты скорости звука. Для этилового спирта имеющиеся в литературе данные позволили произвести сравнение теоретических значений скорости с экспериментальными в интервале температур от 0° до критической температуры. Согласие между теорией и опытом удовлетворительное.

Тот же ход рассуждений, который был использован для получения урав-

нения, позволяющего рассчитывать скорости звука в индивидуальных жидкостях, можно применить для расчета скоростей звука в идеальных бинарных смесях. Значения скоростей звука, рассчитанные по полученному таким образом уравнению для ряда смесей, оказались в удовлетворительном согласии с найденными экспериментально.

В тех случаях, когда между рассчитанными значениями скорости звука и величинами, найденными экспериментально, наблюдается значительное расхождение, оно вызвано в первую очередь отклонением внутренней энергии системы от аддитивности. Учитывая наличие взаимодействия между компонентами смеси, удается рассчитывать в согласии с экспериментом скорости звука даже в таких аномальных смесях, как водные растворы спиртов. Полученные уравнения для скорости звука в бинарных смесях были распространены на тройные и более сложные смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Глесстон. Теоретическая химия, гл. IX. М., ИЛ., 1950.
2. Б. Б. Кудрявцев. Диссертация «Молекулярно-кинетическая теория затухания звука в газах и распространения звука в жидкостях». МХТИ, 1945.
3. W. Schaafs. Zusammenhang zwischen Schallgeschwindigkeit und Konstitution organischer Verbindungen. Zeitschrift für Physik, 1939, **114**, 251—256; Bemerkungen zur Berechnung des Molekülradius aus Molvolumen und Schallgeschwindigkeit. 1940, 115, 69—76. Untersuchungen über Schallgeschwindigkeit und Konstitution I, Zeitschrift für physikalische chemie, 1944, 194, 28—38.
4. И. Г. Михайлов, Ю. П. Сырников. Скорость звука и структура жидкостей. Вест. Ленингр. Универ., 1953, 2, 81—98.
5. В. В. Тарасов. Скорость звука и нулевая энергия квазикристаллической сетки жидкостей. ДАН СССР, 1954, 94, 6, 1125—1128.
6. А. Ф. Лепендин. Диссертация «К вопросу распространения звука в жидкостях и газах, включая критическую область». МОПИ, 1953.
7. T. H. Barron, C. Domb. The velocity of elastic waves in the solidified inert gases. Philosophical Magazine, 1954, 45, 654—655.
8. Б. Б. Кудрявцев. Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований. ГТТИ, М.—Л., 1952.
9. Б. Б. Кудрявцев. Скорость звука в жидкостях и физико-химические свойства жидкостей. ЖФХ, 1954, **28**, 5, 930—935.
10. А. Адхамов. Диссертация «О молекулярно-кинетической теории распространения ультразвуковых волн в жидкостях». МГУ, 1954.
11. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкости. Изд. АН СССР, 1945.
12. H. S. Green. Molecular theory of fluids, 1952, 201.
13. А. Эйкен. Курс химической физики. Выпуск I. ОНТИ, М., 1935.
14. Landolt—Börnstein Physikalische Chemische Tabellen 1923—1936.
15. К. Т. Ахметзянов. Скорость распространения ультраакустических волн в метиловом и этиловом спиртах в критической области. Вестник МГУ, 1949, 9, 31—41.
16. В. Ф. Ноздрев. Диссертация «Исследование распространения ультразвуковых волн в органических жидкостях и их насыщенных и перегретых парах. МОПИ, 1950.
17. Б. Б. Кудрявцев. Молекулярно-кинетическая теория процесса распространения звука в газах. Тр. МХТИ 1940, 5, 19—34.
18. Б. Н. Суслов, Б. Б. Кудрявцев. Исследование жидких бинарных систем с различной природой молекулярного взаимодействия. В сб.: Применение ультраакустики к исслед. вещества. Вып. 2, М., Изд. МОПИ, 1955, 5—23.
19. И. Г. Михайлов. Скорость ультраакустических волн в водных смесях некоторых органических жидкостей. ДАН СССР, 1941, **31**, 4, 324—326.
20. K. Sacher. Die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von konzentration in einem dipol—dipolloser Flüssigkeitgemisch. Physikolische Zeitschrift, 1940, 41, 360—362.
21. И. Г. Михайлов. Скорость ультраакустических волн в смеси муравьиная кислота — вода. ДАН СССР, 1941, **31**, 551—552.
22. Н. И. Ларионов. Исследование скорости распространения ультразвуковых волн в смесях с ассоциированными компонентами. ЖФХ, 1953, **27**, 7, 1002—1012.
23. И. Г. Михайлов, А. А. Чисторазум. Скорость ультразвуковых волн в некоторых бинарных смесях органических жидкостей. ДАН СССР, 1951, **81**, 779—782.
24. T. Kischimoto, O. Nomoto. On molecular sound velocity of liquids I. J. physic. Soc. of Japan, 1954, **9**, 1, 59—65.

Московский областной
педагогический институт

Поступила в редакцию
2 марта 1955 г.