АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том II 1956 Вып. 2

СКОРОСТЬ ЗВУКА В ЖИДКОСТЯХ, ЖИДКИХ СМЕСЯХ И РАСТВОРАХ

Б. Б. Кудрявцев

Получено выражение для скорости звука, в которое входит внутренняя энергия и некоторые физические характеристики вещества. В предыдущей работе [4] были вычислены скорости звука для ряда бинарных смесей органических жидкостей и сопоставлены с опытными данными. Объяснено наблюдаемое изменение скорости звука с изменением концентрации. В данной работе полученное уравнение было использовано для вычисления скорости звука в водных растворах электролитов. Рассчитанные теоретически скорости звука хорошо согласуются с экспериментальными данными. Теоретически вычислены адиабатические сжимаемости водных растворов галоидных солей щелочных металлов. На основании полученного ранее уравнения, с учетом молекулярной ассоциации воды, рассчитана скорость звука в чистой воде при разных температурах. Обсуждаются акустические свойства растворов электролитов и возможности использования акустических измерений для вычисления различных физико-химических параметров, характеризующих как раствор, так и растворенное вещество.

В современной физической литературе нет единой точки зрения по вопросу о том, как рассчитывать скорость звука в так называемых идеальных жидких смесях. Некоторые исследователи считают, что идеальные смеси характеризуются аддитивностью адиабатических сжимаемостей [1, 2]. В этом случае для скорости звука в смеси c будет справедливо соотношение:

$$c^{-2} = n_1 \frac{\rho}{\rho_1} c_1^{-2} + n_2 \frac{\rho}{\rho_2} c_2^{-2}, \tag{1}$$

в котором n — молярные доли, ρ — плотность, c — скорости звука, а индексы 1 и 2 относятся соответственно к первому и второму компонентам смеси.

Наряду с этой точкой зрения существуют работы [3], в которых для идеальных смесей считается характерной аддитивность скоростей звука c, т. е. предполагается, что

$$c = (1 - \nu) c_1 + \nu c_2, \tag{2}$$

где c_1 и c_2 — скорости звука соответственно в первом и втором компонентах смеси, а ν — доля второго компонента. Указанная противоречивость частично обусловлена неопределенностью самого понятия идеальной жидкой смеси. Если принять, что отличительной особенностью идеальной жидкой смеси является аддитивность внутренней энергии U системы, т. е. предположить, что

$$U = (1 - n) U_1 + nU_2, \tag{3}$$

где n — молярная доля второго компонента, а U_1 и U_2 молекулярные внутренние энергии соответственно первого и второго компонентов смеси, то легко показать, что аддитивными в данном случае должны быть квадраты скоростей звука [4]. Действительно, составляющая внутренней энергии жидкости Ф, обусловленная потенциальным взаимодействием ее

молекул является функцией молекулярного объема v, которую аналитически можно изобразить уравнением

$$\Phi = \frac{A_1}{v^n} - \frac{B_1}{v^m}. \tag{4}$$

Здесь n и m — некоторые постоянные, принимаемые одинаковыми для всех жидкостей в то время как A_1 и B_1 — величины, имеющие для каждой жидкости свое собственное характерное значение, зависящее к тому же от температуры. Если ограничиться не очень высокими температурами, при которых кинетической составляющей внутренней энергией жидкости можно пренебречь по сравнению с составляющей, обусловленной потенциальным взаимодействием ее молекул, то для скорости звука будет справедливо соотношение

$$c^2 = \gamma n m \Phi_0, \tag{5}$$

в котором γ — отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме, и Φ_0— потенциальная энергия взаимодействий молекул жидкости, находящейся в равновесии с собственным паром. Подставляя значение Φ из (5) в (3), вместо величины U, и принимая, что значения γ в отдельно взятых компонентах и в смеси близки по абсолютной величине, легко получить для скорости звука в смеси выражение:

$$c^2 = (1 - \nu)\, c_1^2 + \nu c_2^2, \tag{6}$$

где ν — весовая доля второго компонента.

Приведенное уравнение (6) было применено для расчета скоростей звука в различных жидких смесях [4], причем оказалось, что рассчитанные величины скоростей звука хорошо согласуются с опытом. Поскольку между смесью двух жидкостей и раствором твердого вещества в жидкости нет принципиального различия, уравнение (6) можно применить и для расчета скоростей звука в различных растворах и, в частности, в водных растворах электролитов. В этом случае (6) удобно переписать, заменив скорость звука в растворенном веществе c_2 ее значением, выраженным через потенциальную энергию вещества Φ_0, а именно:

$$c^2 = (1 - \nu)\, c_0^2 + \nu \gamma n m \Phi_0. \tag{7}$$

Здесь c_0 — скорость звука в чистом растворителе, ν— весовая концентрация, Φ_0— удельная потенциальная энергия растворенного вещества.

Применительно к растворам электролитов, Φ_0 можно заменить энергией ионной кристаллической решетки (5).

$$\Phi_0 = \frac{a}{r^{n_1}} - \frac{be^2}{r}, \tag{8}$$

где r — расстояние между ионами в кристаллической решетке, e — заряд иона, a, b и n_1—постоянные.

Поскольку расстояние между ионами r однозначно связано с молекулярным объемом кристалла v, (8) и (7) можно переписать соответственно в виде

$$\Phi_0 = \frac{a}{v^{n^1/_3}} - \frac{be^2}{v^{1/_3}} \tag{9}$$

и

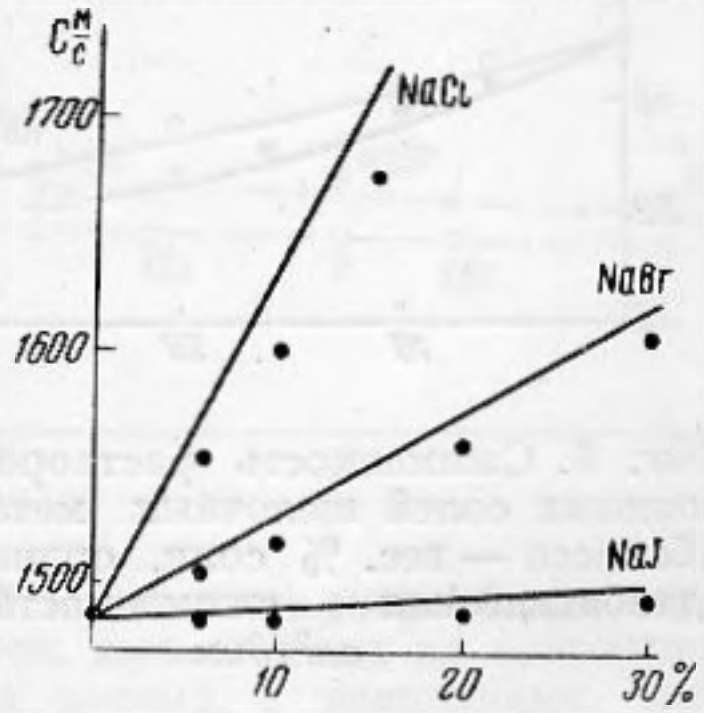
$$c^2 = (1 - \nu)\, c_0^2 + \nu \gamma \frac{n_1}{9} \Phi_0. \tag{10}$$

Для твердых веществ γ можно положить равным 1. В отношении вели-

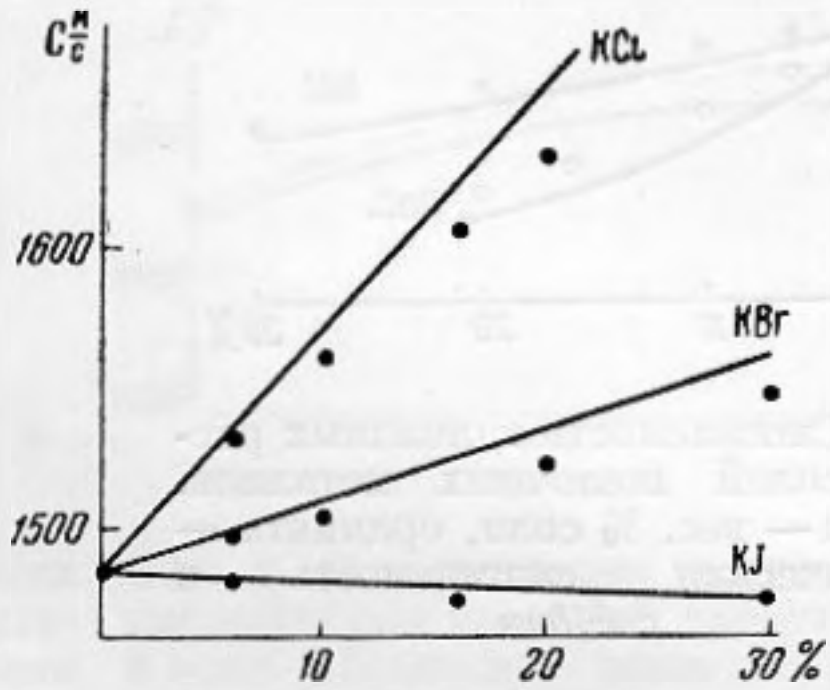
чины n_1 существует некоторая неопределенность [5]. При расчете энергий кристаллических решеток для ионов с различной электронной структурой использовались значения n_1, равные 5, 7, 9,10. В дальнейших расчетах было принято $n_1=5$ так, что окончательное расчетное уравнение при подстановке потенциальной энергии в *кал/г* имело следующий вид:

$$c^2 = (1-\nu)\, c_0^2 + \nu 2{,}32 \cdot 10^7 \Phi_0. \qquad (11)$$

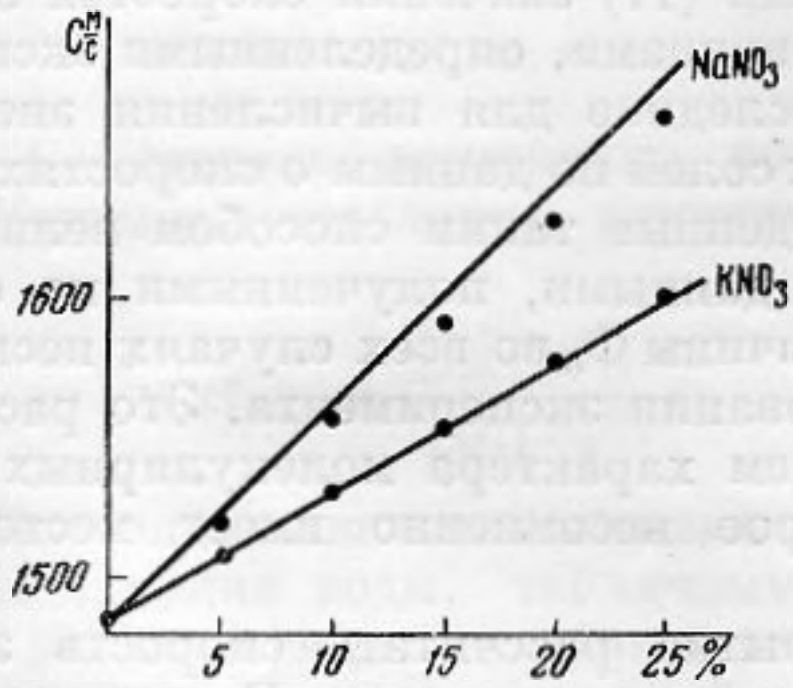
Воспользовавшись табличными данными об энергии кристаллических решеток [5, 6], при помощи (11) были вычислены скорости звука в водных растворах галоидных солей щелочных металлов. На фиг 1 и 2 рассчитанные значения скоростей сопоставлены с величинами, наблюдаемыми на опыте [9]. Как можно убедиться, первые и вторые хорошо согласуются



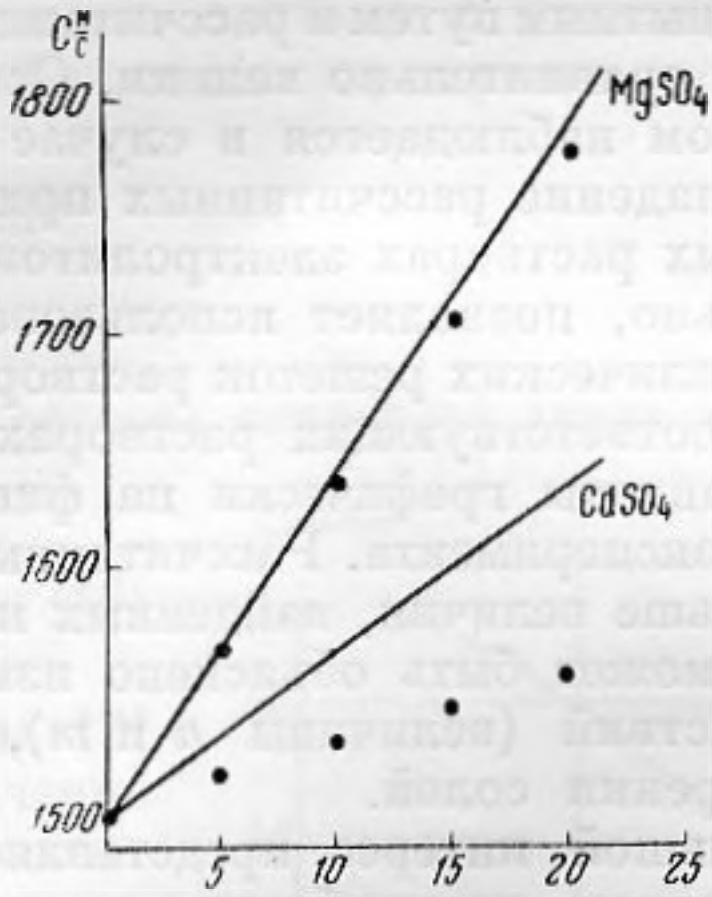
Фиг. 1. Скорости звука в водных растворах галоидных солей натрия. Абсцисса—вес.% соли



Фиг. 2. Скорость звука в водных растворах галоидных солей калия. Абсцисса — вес. % соли



Фиг. 3. Скорости звука в водных растворах нитратов натрия и калия. Абсцисса — вес. % соли



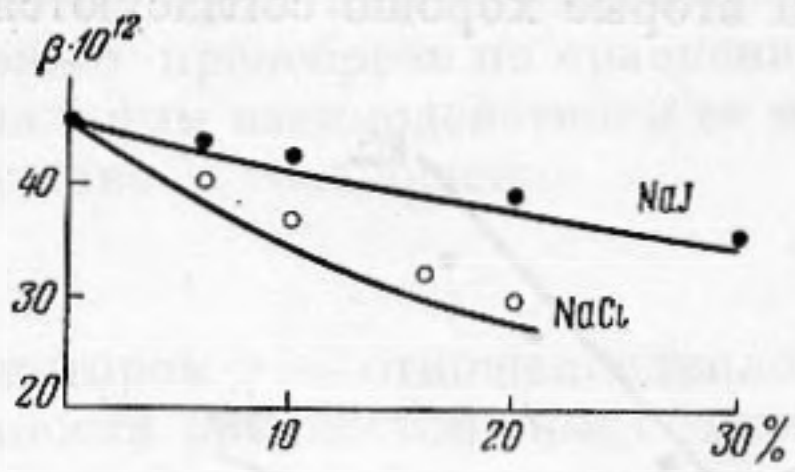
Фиг. 4. Скорости звука в водных растворах сульфатов магния и кадмия. Абсцисса — вес. % соли

между собой. Столь же хорошее согласие между рассчитанными и экспериментально найденными значениями скоростей звука [10] наблюдается для растворов азотнокислых солей натрия и калия (фиг. 3). Гораздо хуже согласие между теорией и опытом в случае водных растворов сульфатов. В этом можно убедиться из фиг. 4, на которой результаты расчетов при помощи (11) сопоставлены с результатами опытного определения скорости звука. В этих расчетах было принято $n_1=3$. Отмеченное расхождение может быть объяснено, с одной стороны, ненадежностью данных об энергиях

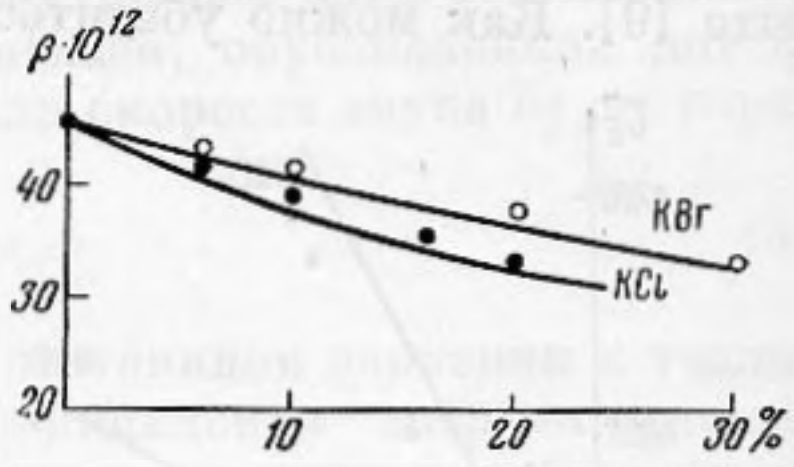
кристаллических решеток сульфатов двухвалентных металлов, а с другой стороны, тем, что характер взаимодействия молекул в подобном растворе существенно отличается от характера взаимодействия в чистых компонентах*. Уравнение (11) дает возможность рассчитывать адиабатические сжимаемости β водных растворов электролитов, на основании данных об энергиях кристаллических решеток соответствующих веществ. Расчетное уравнение в этом случае будет иметь следующий вид:

$$\beta = \{[(1-\nu)\, c_0^2 + \nu . 2{,}32 \cdot 10^7 \Phi_0]\, d\}^{-1}. \qquad (12)$$

Здесь Φ_0— энергия кристаллической решетки в *кал/г*, c_0— скорость звука в чистой воде, ν— весовая концентрация растворенного вещества, d— плотность раствора. На фиг. 5 и 6 сопоставлены результаты расчета адиабатических сжимаемостей на основании уравнения (12) с опытом. Наблюдается удовлетворительное согласие между теорией и опытом. Исключение составляют растворы NaCl, для которых расхождение между определенными опытным путем и рассчитанными величинами адиабатических сжимаемостей сравнительно велики. Особенно хорошее согласие между теорией и опытом наблюдается в случае водных растворов иодидов.



Фиг. 5. Сжимаемости галоидных растворов солей щелочных металлов. Абсцисса — вес. % соли, ордината — адиабатическая сжимаемость в *см²/дин*



Фиг. 6. Сжимаемость растворов галоидных солей щелочных металлов. Абсцисса — вес. % соли, ордината — адиабатическая сжимаемость в *см²/дин*

Совпадение рассчитанных при помощи (11) значений скоростей звука в водных растворах электролитов с величинами, определенными экспериментально, позволяет использовать последние для вычисления энергий кристаллических решеток растворенных солей по данным о скоростях звука в соответствующих растворах. Найденные таким способом величины сопоставлены графически на фиг. 7 с данными, полученными на основании эксперимента. Рассчитанные величины Φ_0 во всех случаях несколько меньше величин, найденных на основании эксперимента. Это расхождение может быть объяснено изменением характера молекулярных взаимодействий (величины n и m), которое несомненно имеет место при растворении солей.

Большой интерес представляет попытка рассчитать скорость звука в растворах, не прибегая вовсе к акустическим данным. В рассматриваемом случае для этого необходимо рассчитать, в удовлетворительном согласии с опытом, скорость звука в воде. Последнее можно осуществить, воспользовавшись уравнением (5). Чтобы определить входящую в это

* Более строго для скорости звука в смеси вместо (6) следует писать:

$$c^2 = \frac{\gamma_{см} n_{см} m_{см}}{\gamma_1 n_1 m_1}(1-\nu)\, c_1^2 + \frac{\gamma_{см} n_{см} m_{см}}{\gamma_2 n_2 m_2}\nu c_2^2. \qquad (6а)$$

Здесь символы с индексами «см» обозначают значения физических величин, характерные для смеси, а с индексами 1 и 2 — те же величины соответственно для первого и второго компонентов смеси, взятых отдельно. Уравнение (6а) переходит в (6) при условии

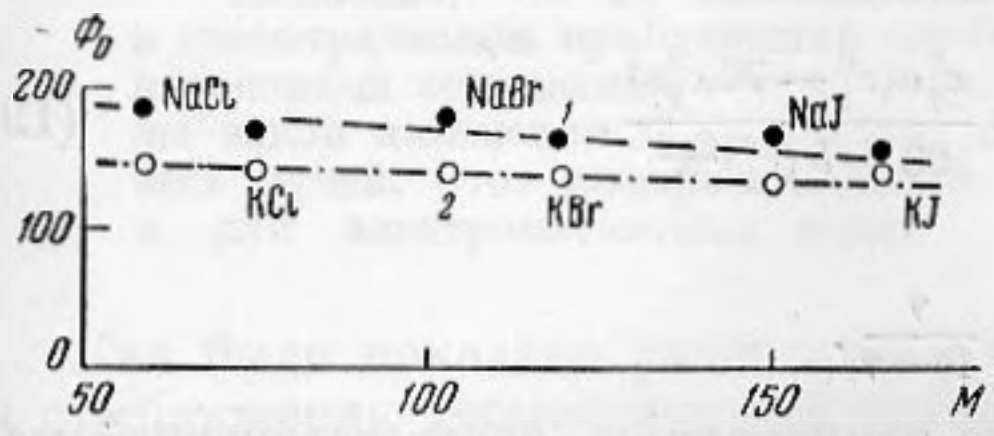
$$\gamma_{см} n_{см} m_{см} = \gamma_1 n_1 m_1 = \gamma_2 n_2 m_2.$$

уравнение величину потенциальной составляющей внутренней энергии Φ_0 можно использовать связь, существующую между Φ_0 и поверхностным натяжением жидкости σ [4]. В этом случае для скорости звука мы получим

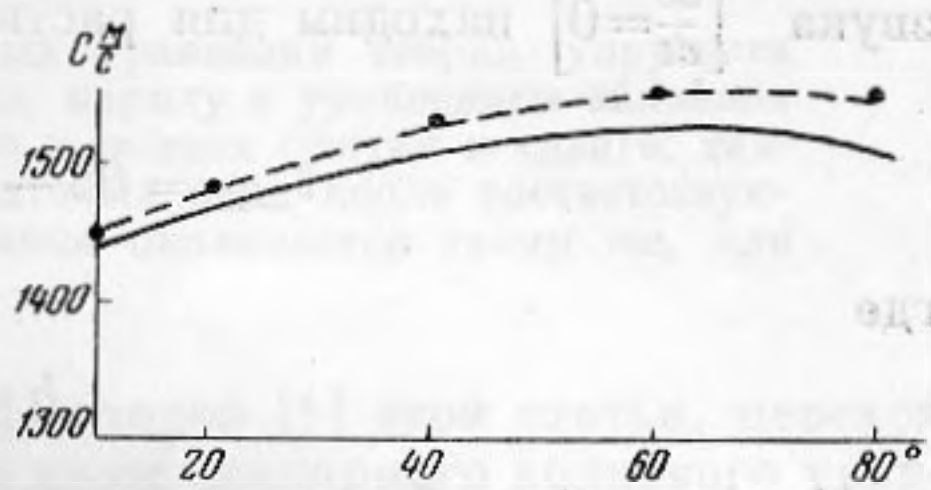
$$c^2 = \frac{[2mn\gamma N^{1/3}]\,\sigma}{M^{1/3}\rho^{2/3}}, \tag{13}$$

где N — число Авогадро, ρ— плотности, M — молекулярный вес.

Однако нельзя забывать, что вода является ассоциированной жидкостью. Согласно Эйкену [7], вода представляет смесь мономерных, димер-



Фиг. 7. Сравнение энергий кристаллических решеток, вычисленных на основании акустических данных, с величинами, найденными другими способами. Абсцисса — молекулярный вес, ордината Φ_0 в *б.кал/мол.* *1* — эксперимент, *2* — расчет



Фиг. 8. Сопоставление рассчитанных и наблюдаемых значений скорости звука в воде. Абсцисса — температура, ордината—скорость звука в *м/с*. Сплошная кривая построена по уравнению (15)

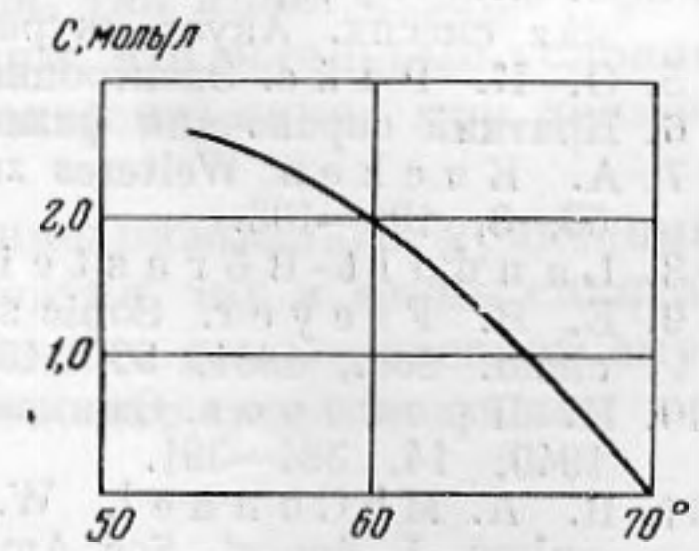
ных, квадримерных и октомерных молекул, поэтому в уравнении (13) следует пользоваться величиной эффективного молекулярного веса $M_{эфф}$:

$$M_{эфф.} = Mi, \tag{14}$$

где i — степень ассоциации воды.

Учитывая сказанное, получим для расчета скоростей звука в воде

$$c^2_{H_2O} = \frac{[2mn\gamma N^{1/3}]\,\sigma}{[Mi]^{1/3}\rho^{2/3}}. \tag{15}$$



Фиг. 9. Смещение температуры, соответствующей максимуму скорости звука в растворах t_{max}. Абсцисса — t_{max}, ордината — концентрация раствора

Воспользовавшись данными Эйкена [7] об ассоциации воды, табличными значениями [8] коэффициента поверхностного натяжения σ, γ, ρ и приняв $m=2$, $n=3$, нами были рассчитаны скорости звука в воде при разных температурах. Результаты этого расчета изображены на фиг. 8. Как можно убедиться, расчет качественно правильно передает изменение скорости звука в воде при изменении температуры. В частности, расчет правильно предсказывает положение максимума скорости звука в воде при температуре около 70°. Согласно последним измерениям [11] скорость звука в воде при разных температурах может быть вычислена по уравнению

$$c_{H_2O} = 1554 - 0{,}0305\,(68{,}4 - t)^2. \tag{16}$$

Если в качестве первого приближения предположить, что в растворенном веществе скорость звука убывает с температурой линейно согласно

$$c_1 = c_1^0 (1 - \alpha t), \tag{17}$$

то для скорости звука в водных растворах при разных температурах будет справедливо соотношение

$$c^2 = (1 - \nu)\,[1554 - 0{,}0305\,(68{,}4 - t)^2]^2 + \nu\,[c_1^0\,(1 - \alpha t)]^2. \tag{18}$$

Из (18) следует, что температура $t_{\max}$, при которой наблюдается максимум скорости звука, в растворах должна смещаться в сторону более низких температур. Действительно, из условия максимума скорости звука $\left[\frac{dc}{dt}=0\right]$ находим для раствора с концентрацией ν

$$t_{\max} = 68 - b\,\frac{c_1^0\alpha(c_1^0 - 70.c_1^0\alpha)}{93 - b\,(c_1^0)^2\alpha^2}, \tag{19}$$

где

$$b = \frac{\nu}{1 - \nu}.$$

На фиг. 9 изображено смещение температуры, соответствующей максимуму скорости звука при изменении концентрации раствора KCl в воде. Отсутствие экспериментальных данных не позволяет проверить согласие рассчитанных величин с опытом. Однако сходные данные [12] о смещении $t_{\max}$ в растворе $MgSO_4$ убеждают в том, что, во всяком случае, по порядку величины существует согласие между рассчитанными и экспериментально найденными величинами температур, при которых скорость звука в растворах различной концентрации имеет максимальную величину.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Danusso. Velocita ultrasonora e compressibilita adiabatiche di miscele liquide atermiche o ideali. Atti. Accad. naz. Lincei Rend. cl. sci. fis. mat e nat., 1951, 10, 235—242.
2. И. В. Персианова. Исследование адиабатической сжимаемости бинарных жидких систем (диссертация). МХТИ, 1955.
3. W. Schaaffs. Die schallgeschwindigkeit von Lösungen und ihre Beziehungen zur schallgeschwindigkeit des gelösten stoffes. Z. phys., 1937, 105, 658—675.
4. Б. Б. Кудрявцев. Скорости звука в индивидуальных жидкостях и жидких смесях. Акуст. журн., 1956, 2, 1, 39—50.
5. О. К. Райс. Электронное строение и химическая связь, М., ИЛ, 1949.
6. Краткий справочник физико-химических величин. М., Госхимиздат, 1955.
7. A. Eucken Weiteres zur assoziation des Wassers. Z. f. Elektrochemie, 1949, 53, 3, 102—106.
8. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. 1923—1936.
9. E. B. Freyer. Sonic studies of the physical properties of liquids II. J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 1313—1320.
10. П. Прозоров. Сжимаемость водных растворов сильных электролитов. ЖФХ, 1940, 14, 384—391.
11. R. A. McConnel, W. F. Mruk. Microacoustic Interferometer] Using 30-Mc pulses. J. Acoust. Soc. Amer., 1955, 27, 4, 672—676.
12. K. Tamm, H. G. Haddenhorst. Measurements by optical methods of the sound velocity in aqueous solutions of electrolytes. Acustica, 1954, 4, 6, 653—657.

Московский областной
педагогический институт

Поступила в редакцию
5 февраля 1956 г.