АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том III 1957 Вып. 3

К ТЕОРИИ РЕЛАКСАЦИОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ И ДИСПЕРСИИ ЗВУКА В СИЛЬНЫХ НЕ ПОЛНОСТЬЮ ДИССОЦИИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В. П. Глотов

Релаксационная теория применяется для расчета аномально большого поглощения (и дисперсии) звука, наблюдаемого в водных растворах некоторых солей в области частот до 10^6 *гц*. Рассматривается механизм релаксации диссоциации электролита с использованием при расчете термодинамического потенциала реального раствора. При помощи полученных формул дана численная оценка коэффициента поглощения звука, дисперсии звука и времени релаксации для водного раствора $MgSO_4$.

Опыт показывает, что поглощение звука в воде, а также в водных растворах некоторых солей, например, $MgSO_4$ весьма резко отличается от классического поглощения. Действительно, хорошо известно, что величина классического поглощения, обусловленного вязкостью воды (потери на теплопроводность не учитываются, так как они меньше потерь на вязкость), определяется формулой:

$$2\alpha = \frac{\omega^2}{\rho c^3}\left(\frac{4}{3}\eta + \eta'\right), \tag{1}$$

где η, η' — соответственно, первая и вторая вязкость воды, ρ, c — соответственно, плотность воды и скорость звука в воде, ω — круговая частота звука. Согласно этой формуле поглощение звука на частоте, например, $f = 10^{-5}$*гц*, равно $7{,}5 \cdot 10^5$ *дб/м*. Однако, как показано в [1], экспериментальная, величина поглощения звука в чистой воде на этой частоте порядка $6 \cdot 10^{-3}$ *дб/м*.

Наряду с этим, в литературе [2—4] имеется экспериментальный материал, свидетельствующий об аномально большом поглощении звука в водных растворах некоторых солей, значительно превышающем поглощение звука в чистой воде. Так например, исследования поглощения в водном растворе $MgSO_4$ концентрации 0,02 *моль/л* позволили установить эмпирический закон зависимости коэффициента поглощения звука от частоты [2]

$$2\alpha = L\,\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2} + B\omega^2, \tag{2}$$

где для указанной концентрации и температуры 20° $L = 4{,}6 \cdot 10^{-10}$ *сек/см*, $\tau = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$ *сек*, $B = 1{,}2 \cdot 10^{-17}$ *сек/см*. Первый член соответствует релаксационному поглощению, обусловленному растворенным веществом, второй — поглощению в чистой воде. По формуле (2) коэффициент релаксационного поглощения на частоте 10^5 *гц* равен $6 \cdot 10^{-2}$ *дб/м*, т. е. в 10 раз больше коэффициента поглощения в чистой воде и в 100 раз больше коэффициента классического поглощения.

Для решения ряда практических задач, связанных с проблемой распространения звука в морских водоемах, чрезвычайно важно знать природу аномально высокого поглощения и дисперсии звука в электролитах и в первую очередь в водном растворе $MgSO_4$. Последние экспериментальные исследования привели к заключению, что наблюдаемое поглощение в морской воде в области частот до 10^6 *гц* в значительной степени связано с содержанием в ней соли $MgSO_4$ в количестве до 0,02 *моль/л* [5, 6].

Насколько нам известно, существующие до сих пор теории не объясняют аномально высокое поглощение и дисперсию звука в сильных электролитах, особенно в области частот до 10^6 *гц* [7—9]. Рассмотрим одну из указанных работ, в которой впервые делается попытка объяснить аномальный эффект поглощения в водном растворе $MgSO_4$ на частотах до 10^6 *гц*. Либерман [8] предполагает, что релаксационное поглощение звука в указанном электролите обусловлено процессом диссоциации электролита ($MgSO_4 \rightleftarrows Mg^{++} + SO^{--}_4$). При помощи известного выражения для коэффициента релаксационного поглощения в слабых электролитах (аналогичного [10]), используя экспериментальные данные для теплот растворения и адиабатической сжимаемости водного раствора $MgSO_4$, Либерман оценил константу L в формуле (2). Для концентрации 0,02 *моль/л* она получалась $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ *сек/см*, т. е. по порядку величины совпадающая с экспериментальным значением. Однако, как показано в работе [11], оценки, сделанные Либерманом, весьма неточны и приводят к несогласующейся с опытом зависимости поглощения от концентрации электролита. Кроме того, Либерман сделал неподтверждаемое на опыте предположение о зависимости времени релаксации от концентрации электролита.

В настоящей работе автор рассматривает релаксацию степени диссоциации с целью выяснения влияния электростатических сил, действующих между ионами в сильных электролитах, на эффект поглощения и дисперсии звука. За основу принимается реакция типа $MgSO_4 \rightleftarrows Mg^{++} + SO_4^{--}$.

Степень диссоциации соли $MgSO_4$, растворенной в воде

Прежде чем рассматривать эффект релаксации степени диссоциации, целесообразно осветить сначала вопрос о величине степени диссоциации соли $MgSO_4$, растворенной в воде. Известно [12, 13], что водный раствор $MgSO_4$ при несколько повышенных концентрациях содержит часть молекул соли в недиссоциированном виде. Истинная концентрация ионов у данного электролита определяется в указанных работах двумя различными методами. Основные данные для величины степени диссоциации ε приведены в таблице, где K_0—константа диссоциации водного раствора $MgSO_4$, если бы данный раствор был идеальным раствором, т. е. без наличия электростратических сил, действующих между ионами, m — концентрация электролита в *моль/кг*.

Таблица

m	ε [12] $K_0=0{,}0061$ (18°)	ε [13] $K_0=0{,}0054$ (18—20°)
$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,990	—
$1{,}62 \cdot 10^{-4}$	—	0,9890
$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	—	0,9880
$2 \cdot 10^{-4}$	0,9785	—
$3{,}267 \cdot 10^{-4}$	—	0,9790
$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,954	—
$5{,}38 \cdot 10^{-4}$	—	0,9685
$8{,}54 \cdot 10^{-4}$	—	0,8563
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,922	—
$1{,}119 \cdot 10^{-3}$	—	0,9476
$1{,}769 \cdot 19^{-3}$	—	0,9318
$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,88	—
$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,733	—
$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,66	—

При вычислении константы диссоциации K_0 авторами указанных работ использовалось экспериментальное выражение для коэффициента активности ионов f Дебая — Хюккеля в следующем виде:

$$\log f = -A\sqrt{C},$$

где C — концентрация электролита в *моль/л*, A — константа.

Если принять за основу указанные значения K_0, то величины степени диссоциации для концентраций вплоть до 0,02 *моль/л* можно определить методом последовательных приближений, используя теоретические выражения для коэффициентов активности ионов Дебая, Дебая — Хюккеля, Гронваля — Ламара — Зандведа и закон действующих масс [14]:

$$\frac{\varepsilon^2 m}{1-\varepsilon} = \frac{K_0}{f^2}. \tag{3}$$

Метод последовательных приближений заключается в следующем. В выражении для f, зависящем от ε (см. ниже), положим сначала $\varepsilon = 1$ и ре-

шим уравнение (3) относительно степени диссоциации, получим первое приближение, равное ε'. Представим далее ε' в выражение для f и снова решим уравнение (3), получим второе приближение для степени диссоциации, которое будет уже достаточно близким к точному решению. Вычисленные величины степени диссоциации удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями, представленными в таблице.

В дальнейшем, при вычислении эффектов поглощения и дисперсии звука, мы будем использовать теоретические выражения для коэффициентов активности с учетом истинной концентрации ионов. Отмеченное выше совпадение вычисленных значений степени диссоциации с экспериментальными объяснется тем, что теоретические величины коэффициентов активности для 2—2 валентных электролитов, в частности, по Гронвалю—Ламеру — Зандведу, хорошо подтверждаются экспериментом до концентраций порядка 0,02 *моль/л* [14].

Основные формулы релаксационного поглощения и дисперсии звука

В простейшем случае, когда при распространении звука изменяется только один внутренний параметр ε, для коэффициента поглощения α и для скорости распространения звука c, имеем следующие выражения [10,15]:

$$2\alpha = \frac{c_0\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon\cdot\partial P} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon\cdot\partial T}\cdot\frac{\partial v}{\partial T}\frac{T}{c_p}\right)^2}{v^2\left[\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon^2} + \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon\cdot\partial T}\right)^2\right]}\cdot\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{4}$$

$$\frac{c_0}{c} = 1 - \frac{c_0}{2v^2}\frac{\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon\cdot\partial P} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon\cdot\partial P}\frac{\partial v}{\partial T}\cdot\frac{T}{c_p}\right)^2}{\left[\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon^2} + \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varepsilon\cdot\partial T}\right)^2\right]}\cdot\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}, \tag{5}$$

где c_0 — скорость звука при частоте, равной нулю, $\Phi(P, T, \varepsilon)$ — термодинамический потенциал системы, τ — время релаксации, ω — круговая частота, T — абсолютная температура, v — удельный объем, c_p — теплоемкость при постоянном давлении P, ε — степень диссоциации растворенной соли.

Подставляя в (4) и (5) выражение для термодинамического потенциала идеального раствора, получим известные формулы для поглощения и дисперсии звука в слабых электролитах [10]:

$$\left.\begin{aligned} 2\alpha &= L\,\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \\ \frac{c_0}{c} &= 1 - \frac{c_0}{2}\cdot L\,\frac{\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

$$L = 10^{-3}\,\gamma\rho^2 RTc_0\,\frac{\left(\frac{\Delta v^0}{RT} - \frac{\Delta Q^0\cdot\delta}{\rho c_p RT}\right)^2}{\frac{2}{\varepsilon} + \frac{1}{1-\varepsilon} + \frac{10^{-3}\gamma}{p}\cdot\frac{\Delta Q^0}{RT^2}}, \tag{7}$$

где γ — концентрация электролита в *моль/кг*, R — газовая постоянная, δ — коэффициент теплового расширения раствора, ρ — плотность раствора, ΔQ^0 — количество тепла, необходимого для диссоциации одного моля электролита, Δv^0 — наблюдаемое при этом изменение объема.

В работе [10] численные оценки поглощения и дисперсии звука в электролитах при помощи полученных формул не прозводились. Однако такие оценки следует произвести для того, чтобы выяснить в какой мере рас-

смотренный в теории релаксационный механизм является источником поглощения в электролитах, например, $MgSO_4$ в области частот до 10^6 *гц*.

Нами была произведена численная оценка поглощения и дисперсии звука в некоторых электролитах, исходя из выражения для термодинамического потенциала идеального раствора (см. ниже). На примере водного раствора $MgSO_4$ было показано, что в области частот до 10^6 *гц* теория слабых электролитов объясняет незначительную часть наблюдаемого на опыте поглощения и дисперсии звука. Расхождение между теорией слабых электролитов и опытом, как нам представляется, объясняется тем, что при расчете не была учетена сильно зависящая от давления и температуры энергия электростатического взаимодействия ионов друг с другом.

Ниже мы будем рассматривать релаксацию степени диссоциации, исходя из термодинамического потенциала реального раствора,т. е. с учетом энергии электростатического взаимодействия ионов друг с другом. Прежде всего надо учесть следующее: в общем случае для полного определения внутреннего состояния сильного электролита недостаточно указать только одну степень диссоциации, так как это состояние характеризуется еще состоянием «ионных атмосфер», зависящим от температуры и плотности. Так как при распространении звука температура и плотность изменяются, то изменяется и состояние «ионных атмосфер», от которого в свою очередь зависит давление в растворе. «Ионные атмосферы» устанавливаются не сразу, время их установления определяется временем релаксации θ. Поэтому, при периодическом изменении плотности и температуры, фаза давления, зависящая от «ионных атмосфер», не будет совпадать с фазой плотности. Это значит, что будет иметь место поглощение и дисперсия звука. Действительно, из эксперимента известно [2], что поглощение звука на длине волны в водном растворе $MgSO_4$, имеющего концентрацию 0,02 *моль/л*, помимо низкочастного максимума (см. (2)) на частоте порядка 10^8 *гц* имеет второй отчетливо выраженный максимум, обусловленный, по-видимому, эффектом «ионных атмосфер». Поэтому формулы (4) и (5) в общем случае будут недостаточно точны, так как в них учитывается только один внутренний параметр. Однако мы будем рассматривать эффект в области частот (до 10^6 *гц*), лежащей значительно ниже релаксационной частоты «ионных атмосфер» (равной $^1/_2\pi\theta$). Для этой области частот влияние релаксации «ионных атмосфер» будет несущественным, так как изменение состояния «ионных атмосфер» будет практически полностью следовать за изменениями температуры и плотности в звуковой волне. В силу этого, свободную энергию раствора, зависящую от зарядов ионов и распределения их «ионных атмосфер», которая потребуется для дальнейших расчетов, можно взять равной равновесному значению Ω_0.

Решение задачи при помощи термодинамического потенциала реального раствора

Термодинамический потенциал реального раствора в указанном диапазоне концентраций можно представить теперь в виде суммы термодинамического потенциала идеального раствора и свободной энергии Ω_0 [14]:

$$\Phi = \sum_0^S m_i\psi_i + kT \sum_0^S \ln \eta_i + \Omega_0, \tag{8}$$

где ψ_i — термодинамический потенциал i-той компоненты идеального раствора, m_i, η_i — соответственно, концентрация и молярная доля i-той компоненты идеального раствора. Для упрощения задачи электростатическим взаимодействием молекул друг с другом и с диссоциированными ионами будем пренебрегать, а молекулы растворителя (воды) будем учитывать лишь введением диэлектрической постоянной D.

Рассчитаем сначала эффект для концентраций меньших,чем 0,01 *моль/л*. При таких концентрациях можно воспользоваться дебаевским выражением

для свободной энергии в следующем виде [14]:

$$\Omega_0 = -\frac{2}{3} m_1 \frac{e^{-2}\chi}{D}, \tag{9}$$

где e — заряд иона, D — диэлектрическая постоянная раствора, $\chi = \sqrt{\frac{8\pi e^2 m_1 \rho}{DkT}}$ — обратная толщина «ионной атмосферы», ρ — плотность раствора, k, T — соответственно, постоянная Больцмана и абсолютная температура, m_1 — число ионов в единице массы раствора. Как уже упоминалось, при расчете мы будем применять закон действующих масс, однако, при введении правильных значений активностей ионов. Пусть b_1 и b_2 являются активностями свободных ионов, b_{12} — активностью продукта ассоциации (молизации) ионов. Тогда, согласно закону действующих масс, получим следующее соотношение:

$$\frac{b_1 \cdot b_2}{b_{12}} = K_0(P, T),$$

где $K_0(P, T)$ — константа диссоциации для идеального раствора. При этом концентрация продукта ассоциации равна $m'_0(1-\varepsilon)$, где m'_0 — концентрация растворенной соли, ε — степень диссоциации, а $\varepsilon m'_0$ — концентрация свободных ионов. Парно ассоциированные ионы мы можем рассматривать как нейтральные молекулы (т. е. в этом случае исчезает взаимное действие зарядов ионов и зарядов их «ионных атмосфер») и поэтому приравнять их коэффициенты активности к единице. Отсюда следует

$$b_{12} = m'_0(1-\varepsilon).$$

Обозначая коэффициенты активности свободных ионов через f_1, для активностей свободных ионов будем иметь

$$b_1 = b_2 = \varepsilon m'_0 f_1,$$

где f_1 определяется по формуле

$$\ln f_1 = \frac{1}{2kT} \frac{\partial \Omega_0}{\partial m_1} = -\frac{e^2\chi}{2DkT}, \tag{10}$$

в которой концентрация ионов принимается равной $\varepsilon m'_0$.

Выражая, далее, термодинамический потенциал через степень диссоциации, и дифференцируя уравнение (8) по ε, получим

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} = m'_0 kT \left[\ln \frac{m_1^2}{m_0 (m'_0 - m_1)} - \ln K_0(P, T) + 2 \ln f_1 \right], \tag{11}$$

где m_0 — число молекул растворителя (воды) в единице массы раствора ($m_0 \gg m'_0$).

Дифференцируя далее (11) по ε, P, T и учитывая дебаевское выражение (10), получим

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varepsilon \cdot \partial P} = m'_0 kT \left[\frac{A}{2} \frac{z^3 \sqrt{8\rho\varepsilon\gamma}}{(DT)^{3/2} R} \left(\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial P} - \beta \right) - \frac{\partial \ln K_0(P, T)}{\partial P} \right], \\
&\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varepsilon \cdot \partial T} = m'_0 kT \left[\frac{A}{2} \frac{z^3 \sqrt{8\rho\varepsilon\gamma}}{(DT)^{3/2} RT} \left(3 + \frac{T}{D} \frac{\partial D}{\partial T} + \frac{T \cdot \partial v}{v \cdot \partial T} \right) - \frac{\partial \ln K_0(P, T)}{\partial T} \right], \\
&\frac{1}{m'_0} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varepsilon^2} = kT \left(\frac{2}{\varepsilon} + \frac{1}{1-\varepsilon} \right) - \frac{e^2 \chi}{2D\varepsilon}, \quad A = \left(\frac{q^6 N^3 \pi}{1000k} \right)^{1/2},
\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

где R, N — соответственно, газовая постоянная и число Авагадро, β — адиабатическая сжимаемость раствора, γ — концентрация электролита в *моль/кг*, q, z — соответственно, заряд электрона и валентность иона.

Учитывая, что $\frac{\partial \ln K_0(P, T)}{\partial P} = \frac{\Delta v^0}{RT}$, а $\frac{\partial \ln K_0(P, T)}{\partial T} = -\frac{\Delta Q^0}{RT^2}$, получим вместо

(7) следующее выражение:

$$L = 10^{-3}\gamma\rho^2 RTc\cdot$$

$$\cdot\frac{\left\{-\frac{\Delta v^0}{RT}+\frac{A}{2}\frac{z^3\sqrt{8\rho\varepsilon\gamma}}{(DT)^{3/2}R}\left(\frac{3}{D}\frac{\partial D}{\partial P}-\beta\right)+\frac{\delta T}{\rho c_p}\left[\frac{\Delta Q^0}{RT^2}+\frac{Az^3\sqrt{8\rho\varepsilon\gamma}}{2(DT)^{3/2}RT}\left(3+\frac{T\cdot\partial D}{D\cdot\partial T}+\delta T\right)\right]\right\}^2}{\frac{2}{\varepsilon}-\frac{1}{1-\varepsilon}+\frac{10^{-3}\gamma RT^2}{c_p}\left[\frac{\Delta Q^0}{RT^2}+\frac{Az^3\sqrt{8\rho\varepsilon\gamma}}{2(DT)^{3/2}RT}\left(3+\frac{T\cdot\partial D}{D\cdot\partial T}+\delta T\right)\right]^2-\frac{Az^3\sqrt{8\rho\varepsilon\gamma}}{2(DT)^{3/2}R\varepsilon}}. \quad (13)$$

Расчет показывает, что тепловые члены в (13) пренебрежимо малы по сравнению с другими членами и поэтому в дальнейшем тепловые члены учитывать не будем.

При больших концентрациях электролита ионы нельзя рассматривать как точечные и поэтому при расчете поглощения (и дисперсии) надо пользоваться для коэффициента активности следующими выражениями [14]:

$$\ln f_1 = -\frac{e^2\chi}{2DkT}\cdot\frac{1}{1+\chi a} \quad (14)$$

по Дебаю и Хюккелю и

$$\ln f_1 = -\frac{e^2 x}{2DkT}\cdot\frac{1}{1+x}+\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{e^2}{DkTa}\right)^{2n+1}\cdot\left[\frac{1}{2}X_{2n+1}(x)-2nY_{2n+1}(x)\right] \quad (15)$$

по Гронвалю, Ламеру и Зандведу, где a — так называемый «радиус» иона [14], $x=\chi a$, $X_{2n+1}(x)$, $Y_{2n+1}(x)$ — некоторые функции, вид которых представлен в [14].

Если теперь, вместо дебаевского выражения, воспользоваться выражением Дебая—Хюккеля, то, пренебрегая тепловыми членами, получим

$$L = 10^{-3}\gamma\rho^2 RTc\cdot$$

$$\cdot\frac{\left\{-\frac{\Delta v^0}{RT}+\frac{Az^3\sqrt{8\rho\varepsilon\gamma}}{2(DT)^{3/2}\cdot R}\left(\frac{3}{D}\frac{\partial D}{\partial P}-\beta\right)\cdot\frac{1}{1+x}-\frac{Az^3\sqrt{8\rho\varepsilon\gamma}}{2(DT)^{3/2}\cdot R}\left(\frac{1}{D}\frac{\partial D}{\partial P}-\beta\right)\frac{x}{(1+x)^2}\right\}}{\frac{2}{\varepsilon}+\frac{1}{1-\varepsilon}-\frac{Az^3\sqrt{8\rho\varepsilon\gamma}}{2(DT)^{3/2}\cdot R\varepsilon}\cdot\frac{1}{(1+x)^2}} \quad (16)$$

Наконец, если для коэффициента активности использовать уравнение (15), то получим

$$L = 10^{-3}\gamma\rho^2 RTc\cdot$$

$$\cdot\frac{\left\{-\frac{\Delta v^0}{RT}+\frac{e^2}{kTDa}\left[\frac{3x+2x^2}{2(1+x)}\cdot\frac{\partial D}{D\partial P}-\beta\frac{8x+12x^2+5x^3-8(1+x)^2\ln(1+x)}{2x^2(1+x)^2}\right]+\right.}{\frac{2}{\varepsilon}-\frac{1}{1-\varepsilon}+4\theta(x)\cdot\frac{1}{\varepsilon}}\rightarrow$$

$$\rightarrow\frac{\left.+4\beta\theta-x\left(\frac{\partial D}{D\cdot\partial P}-\beta\right)\frac{\partial}{\partial x}\theta_1(x)\right\}^2}{-\frac{2l^2}{DkTa}\left[\frac{8x+12x^2+5x^3-8(1+x)^2\ln(1+x)}{4x^2(1+x)^2}\right]\cdot\frac{1}{\varepsilon}+\frac{x}{\varepsilon}\frac{\partial}{\partial x}\theta_1(x)}, \quad (17)$$

где $x=a\cdot A\frac{z}{q^2N}\sqrt{\frac{8\rho\varepsilon\gamma}{DT}}$, $\theta(x)=\frac{e^2}{DkTa}\left[\frac{1}{x}-\frac{1}{2(1+x)}-\frac{\ln(1+x)}{x^2}\right]-\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{e^2}{DkTa}\right)^{2n+1}\cdot$

$\cdot n\left[\frac{1}{2}X_{2n+1}(x)+(2n+1)Y_{2n+1}(x)\right]$ — осмотический коэффициент, $\theta_1(x)=$

$=\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{e^2}{DkTa}\right)^{2n+1}\frac{1}{2}X_{2n+1}(x)$ — функция, представленная на фигуре для различных «радиусов» ионов.

Численная оценка эффекта

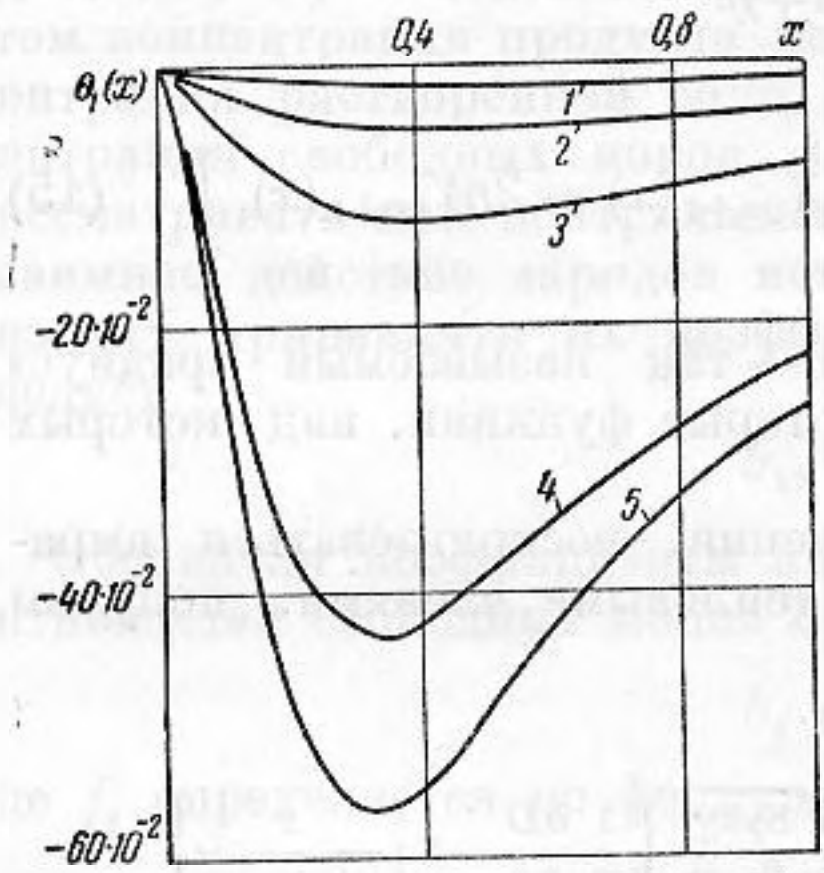
Оценим сначала Δv^0. Так как реакция диссоциации состоит в распадении нейтральной молекулы на два иона, то легко показать, что

$$\Delta v^0 = v_3^0 - (v_1^0 + v_2^0),$$

где v_1^0, v_2^0, v_3^0 — соответственно, молярные объемы положительных, отрицательных и нейтральных молекул. Пусть, далее, растворенная в воде соль полностью диссоциирована на ионы, тогда будем иметь следующее соотношение [16]:

$$\frac{1000}{C} - \frac{\frac{1000}{C}\rho - M}{\rho_0} = \Phi(v) = \Phi(v^0) + \frac{\partial\Phi(v)}{\partial\sqrt{C}}\sqrt{C}, \tag{18}$$

где C — концентрация электролита в *моль/л*, M — молекулярный вес растворенной соли, ρ, ρ_0 — соответственно, плотности раствора и чистого растворителя, $\Phi(v)$, $\Phi(v^0)$ — так называемый кажущийся молярный объем при бесконечном разведении, соответственно.



Зависимость функции $\theta_1(x)$ от параметра $x = \chi a$, валентности иона Z и «радиуса» иона a: 1 — $Z = 1$, $a = 3$ Å; 2 — $Z = 1$, $a = 2$Å; 3 — $Z = 1$, $a = 1{,}5$Å; 4 — $Z = 1$, $= a1{,}0$Å; 5 — $Z = 2$, $a = 3{,}7$Å

Величина $\frac{\partial\Phi(v)}{\partial\sqrt{C}}\sqrt{C}$ представляет дополнительное изменение молярного объема раствора при наличии электростатического взаимодействия ионов друг с другом.

Легко видеть, что кажущийся молярный объем $\Phi(v^0)$ равен $v_1^0 + v_2^0$. Определим теперь v_3^0. Пусть та же самая соль растворена в воде и полностью не диссоциирована. Тогда, пренебрегая разницей между концентрацией растворенной нейтральной соли и соли, диссоциированной на ионы, получим

$$v_3^0 = \frac{1000}{C} - \frac{\frac{1000}{C}\rho' - M}{\rho_0} = \frac{M}{\rho_0} - \frac{1000}{C}\cdot\frac{\Delta_0}{\rho_0}, \tag{19}$$

где $\Delta_0 = \rho' - \rho_0$ — уплотнение в результате наличия в воде растворенного вещества.

Плотность данного раствора равна

$$\rho' = \frac{n_0 M_0}{V} + \frac{nM}{V}, \tag{20}$$

где n_0, n — соответственно, количество молекул воды и соли в объеме V; M_0, M — соответственно, молекулярные веса воды и соли. Плотность же реального раствора ρ будет больше ρ', так как заряженные ионы дополнительно уплотнили раствор в результате наличия вокруг ионов сжатой воды (сольватные оболочки). Поэтому имеем

$$\rho = \frac{n_0 M_0}{V\left(1 - \frac{\bar{v}}{V}\right)} + \frac{nM}{V\left(1 - \frac{\bar{v}}{V}\right)}, \tag{21}$$

где $\bar{v}$ — изменение объема в результате дополнительного уплотнения раствора вблизи ионов.

Вычитая (20) из (21) и пренебрегая вторыми порядками малости, получим

$$\Delta_0 \simeq \Delta - \rho_0 \overline{v'}, \tag{22}$$

где $\overline{v'} = \overline{v}/V$ — изменение единицы объема, $\Delta = \rho - \rho_0$ — изменение плотности реального раствора без учета уплотнений в результате наличия электростатического взаимодействия ионов друг с другом. Из (18) получим

$$\Delta = \frac{C}{1000}[M - \rho_0 \Phi(v^0)]. \tag{23}$$

Кроме того, максимальная величина $\overline{v'}$ равна

$$\overline{v'} = \frac{C}{1000} \cdot \Phi(v^0).$$

Подставляя (22), (23) и (24) в (19), получим максимальную величину v_3^0:

$$v_3^0 = 2\Phi(v^0).$$

Таким образом, искомая величина $\Delta v^0 = v_3^0 - (v_1^0 + v_2^0)$ будет порядка $\Phi(v^0)$. Величину $\Phi(v^0)$ можно оценить при помощи формулы (18) для значительно разведенного электролита, когда ε близко к 1 и член $\frac{\partial \Phi(v)}{\partial \sqrt{C}} \sqrt{C}$ можно достаточно точно вычислить по формуле (9) [16]. Используя соответствующие данные для плотности водного раствора $MgSO_4$ из работы [16], получим

$$\Phi(v^0) \simeq \Delta v^0 \simeq 0{,}03 \ см^3.$$

Подставляя в формулу (17) остальные данные для водного раствора $MgSO_4$, а именно: $\gamma = 2 \cdot 10^{-2}$; $\varepsilon = 0{,}66$ [12]; $A = 2{,}457 \cdot 10^{14}$; $\frac{1}{D} \cdot \frac{\partial D}{\partial P} = 59{,}4 \cdot 10^{-2}$ [17]; $D = 78{,}8$ [17]; $\rho = 1$; $z = 2$; $T = 293$; $R = 8{,}31 \cdot 10^7$; $C = 1{,}5 \cdot 10^5$; $\beta = 44{,}3 \cdot 10^{-12}$ [16]; $a \simeq 3{,}7$ [14]; $x = 0{,}2796$; $\Delta v^0 \simeq 0{,}3$; $\theta(x) = 26{,}6 \cdot 10^{-2}$; $\frac{\partial}{\partial x}\theta_1(x) \simeq -0{,}83$ (определяется графически из фигуры), получим

$$L = 4{,}7 \cdot 10^{-10} см/сек.$$

Таким образом, получилось хорошее совпадение теоретического результата с экспериментом. Этого совпадения следует также ожидать на основании формул (13) и (16). Заметим, что если не учитывать энергию электростатического взаимодействия ионов друг с другом, то согласно формуле (7), получим

$$L^0 \simeq 0{,}4 \cdot 10^{-11} см/сек,$$

т. е. на два порядка меньше экспериментальной величины.

Время релаксации

Полагая коэффициент активности нейтральных молекул равным единице, а положительных и отрицательных ионов — равным f_1 и предполагая, что реакция диссоциации протекает без каких-либо промежуточных звеньев, получим для уравнения реакции следующее выражение [10, 11]:

$$\frac{dn_1}{dt} = -K_1 \cdot n_1 + K_2 \cdot n_+ \cdot n_- \cdot f_1^2, \tag{25}$$

где n_-, n_+ — соответственно, концентрации отрицательных и положительных ионов, n_1 — концентрация нейтральных молекул. Пренебрегая вторыми порядками малости, время релаксации получится равным

$$\tau = \frac{1}{K_1\left[k + \frac{2\varepsilon n f_1^2}{(K_0(R, T)}\right]}, \tag{26}$$

где $K_0(P, T)$ — по-прежнему константа диссоциации для идеального раствора, n — концентрация электролита.

Определим K_1. По аналогии с газами [18], для числа столкновений ν_{12} ионов n_1 и n_+ друг с другом, имеем*

$$\nu_{12} = \overline{SV}_b n_- n_+ f_1^2,$$

где S — эффективное сечение сталкивающихся ионов, $\overline{V}_b$ — относительная скорость сталкивающихся ионов.

Число молекул, распавшихся в единицу времени, равно $\nu_{21} = K_1 n_1$. При равновесии ($\nu_{12} = \nu_{21}$): $K_1 n_1 = \overline{SV}_b n_+ \cdot n_- f_1^2$, откуда

$$\frac{n_+ \cdot n_-}{n_1} = K(P, T, n) = K_1 \frac{1}{\overline{SV}_b f_1^2}, \tag{27}$$

где $K(P, T, n)$ — константа диссоциации для реального раствора. Так как $K(P, T, n) = K_0(P, T) \cdot \frac{1}{f_1^2}$, то

$$K_1 = K_0(P, T) \cdot S\overline{V}_b. \tag{28}$$

Подставляя в (26) вместо K_1 выражение (28), а скорость $\overline{V}_b$ полагая равной $\frac{6kT}{\overline{\rho} l}$ [18], где $\overline{\rho}$ — средний коэффициент трения ионов о растворитель, l — диаметр молекулы растворителя (воды), k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, получим

$$\tau = \frac{\overline{\rho} l}{6kTSK(P, T, n) \cdot f^2} \cdot \frac{1}{\left[1 + \frac{2\varepsilon n}{K(P, T, n}\right]}, \tag{29}$$

или

$$\tau = \frac{\overline{\rho} l}{6kTSK_0(P, T)} \frac{1}{\left[1 + \frac{2\varepsilon n f_1^2}{K_0(P, T)}\right]}. \tag{30}$$

Рассмотрим зависимость времени релаксации от концентрации электролита. Эксперимент показывает [3], что для некоторых 2—2-валентных электролитов, в частности, для $MgSO_4$, время релаксации практически не зависит от концентрации электролита в диапазоне $10^{-2} - 10^{-1}$ *моль/л*. Проведем анализ для водного раствора $MgSO_4$, для которого зависимость τ от концрнтрации экспериментально хорошо изучена. Из формулы (30) видно, что существенная зависимость от концентрации может проистекать от второго слагаемого в квадратных скобках, так как в этом члене содержится концентрация электролита n. Однако из экспериментальных данных для $MgSO_4$ следует, что коэффициент активности ионов пропорционален $\frac{1}{\sqrt{n}}$ [11]. Таким образом, концентрация n в этом члене пропадает и время релаксации по этой формуле практически не будет зависеть от концентрации электролита в указанном диапазоне концентраций. Приведем теперь численную оценку τ для водного раствора $MgSO_4$. Подставляя в (29) данные: $\gamma = 2 \cdot 10^{-2}$; $\varepsilon = 0{,}66$; $T = 291$; $K(P_1, T_1, n) =$

* Предполагая, что столкновение ионов всегда приводит к соединению их в нейтральную молекулу.

$= 10^{19}$; $f^2 \simeq 0{,}2$; $S \simeq \pi a_0^2 = 4 \cdot 10^{-16}$ (a_0 — собственный диаметр иона) [19]; $\bar{\rho} \simeq 10^{-8}$ [14]; $l \simeq 4{,}3 \cdot 10^{-8}$; $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$, получим $\tau \simeq 10^{-6}$ *сек*. Таким образом, при указанных выше предположениях время релаксации совпадает по порядку величины с экспериментальным значением.

Заключение

Аномальное поглощение звука в электролитах может быть обусловлено суперпозицией многих релаксационных механизмов. Полученные результаты описывают только часть общего эффекта аномального поглощения, имеющего место для некоторых электролитов в области сравнительно низких частот (до 10^6 *гц*).

Установлено следующее:

1. Наблюдаемое аномальное поглощение в водном растворе $MgSO_4$ может быть объяснено релаксационным эффектом, возникающим, в основном, в результате возмущения звуковой волной ионного взаимодействия.
2. Время релаксации может изменяться в широких пределах в зависимости от степени диссоциации электролита, концентрации, подвижности ионов и их размеров.

Отметим, что полученные выше результаты применимы только для достаточно разведенных электролитов, т. е. таких, для которых еще можно ограничиться рассмотрением только электростатического взаимодействия между ионами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Беранек. Акустические измерения. М., ИЛ., 1952.
2. M. Smith, R. Barrett, R. Beyer. Ultrasonic absorption measurements in aqueous solutions of magnesium sulfate. J. Acoust. Soc. Amer., 1951, **23**, 1, 71—74.
3. O. Wilson, R. Leonard. Measurements of sound absorption in aqueous salt solutions by a resonator method. J. Acoust. Soc. Amer., 1954, 26, 223—226.
4. G. Kurtze, K. Tamm. Measurements of sound absorption in water and in aqueous solutions of electrolytes. Acustica, 1953, **3**, 1, 33—48.
5. R. Leonard, P. Combs, L. Skidmore. The attenuation of sound in synthetic sea water. J. Acoust. Soc. Amer. 1949, **21**, 63.
6. J. Markham, R. Beyer, R. Lindsay. Absorption of sound in Fluids. Rev. Mod. Phys., 1951, 23, 353—411.
7. М. А. Леонтович. О поглощении звука в сильных электролитах. ЖЭТФ, 1938, 8, 1, 40—51.
8. L. Liebermann. The origin of sound absorption in water and in sea water. J. Acoust. Soc. Amer., 1948, 20, 868—873; Sound propagation in chemically active media. Phys. Rev., 1949, 76, 1520—1524.
9. M. Eigen, G. Kurtze, K. Tamm. Zum reaktions mechanismus der Ultraschallabsorption in wäbrigen Elektrolytlösungen. Zeitschrf. Elektrochemie. 1953, 57, 103—118.
10. И. Г. Шапошников, М. А. Леонтович. Поглощение и дисперсия звука в растворе слабого электролита, ЖФХ, 1939, 13, 781—785.
11. R. Barthel. On sound propagat in $MgSo_4$ solutions. J. Acoust. Soc. Amer., 1952, 24, 3, 313—316.
12. C. Davies. The extent of dissociation of salts in water. Trans. Faraday Soc., 1927, 23, 351—356.
13. H. Jones, O. Monk. E. M. F. studies of electrolitic dissociation. Trans. Faraday Soc., 1952, 48, 921—933.
14. Г. Фальненгаген. Электролиты. Л., 1935, стр. 100, 134, 139, 150, 252, 305, 323.
15. М. А. Леонтович, Л. И. Мандельштам, К теории поглощения звука в жидкостях. ЖЭТФ, 1937, 7, 438—449.
16. C. Bachem. Über die Kompressibilitat elektrolytischer Lösungen, Zeits. f. Physic, 1936, 101, 541—577.
17. P. Drude. Der electrische Brechungsexponent von Wasser und wässerigen Lösungen. Wied. Ann., 1896, 59, 17—62.
18. Я. И. Френкель. Статистическая физика. Изд-во АН СССР, 1948, стр. 337, 371, 383.
19. Краткий справочник химика. М. Госхимиздат, 1951.

Акустический институт АН СССР
Москва

Поступила в редакцию
11 декабря 1956 г.