АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XI 1965 Вып. 1

УДК 534.833.53+532.7

О ПОГЛОЩЕНИИ ЗВУКА В РАСТВОРАХ

В. П. Романов, В. А. Соловьев

Вычислено добавочное поглощение ультразвука в смесях ассоциированных жидкостей, обусловленное флюктуациями концентрации. В случае нелинейной зависимости объема V и энтальпии H от концентрации смеси наличие флюктуаций изменяет значения V и H. Звуковая волна изменяет средние значения флюктуаций, и новое равновесие достигается путем диффузии, что приводит к релаксационному поглощению и дисперсии звука.

В смесях ассоциированных жидкостей, как правило, наблюдается максимум на кривой концентрационной зависимости поглощения звука [1]. Его происхождение обычно объясняют релаксационными процессами, связанными с образованием и распадом ассоциатов [1—5]. Соответственные количественные расчеты [3—5] основаны на представлении об ассоциатах как о полимерных молекулах строго определенного стехиометрического состава. Это приближение нельзя считать вполне удовлетворительным.

Вукс и Лиснянский [6, 7] обратили внимание на аналогию в концентрационных зависимостях поглощения звука и рассеяния света. Они предположили, что поглощение, как и рассеяние, связано с флюктуациями концентрации. Фиксман [8, 9] рассчитал поглощение звука на флюктуациях исходя из теории коррелятивных функций распределения. Однако его результаты не допускают прямого сопоставления с опытом. В данной работе делается попытка рассчитать поглощение на флюктуациях, которые рассматриваются как области измененной концентрации в сплошной среде. Такой подход является строгим только для крупномасштабных флюктуаций, но можно надеяться, что он позволит приближенно описывать и неоднородности малых размеров, т. е. ассоциаты.

С флюктуациями должно быть связано поглощение звука за счет теплообмена (эффект Зинера — Исаковича [10]). Простая оценка, которой мы не приводим, показывает, что этот эффект мал. Другим механизмом может быть релаксация флюктуаций.

Разобьем объем одного моля раствора V на элементы dV, настолько малые, чтобы в их пределах концентрацию можно было считать постоянной. Термодинамический потенциал элемента dV будет [11, 12].

$$\Phi(x)\frac{dV}{V}=\left[\Phi_0(c)+\frac{\partial\Phi_0}{\partial c}(x-c)+\frac{1}{2}\varphi(x-c)^2+\ldots\right]\frac{dV}{V}, \qquad (1)$$

где c — средняя концентрация всего раствора (в мольных долях), x — концентрация в объеме dV, Φ_0 — молярный термодинамический потенциал при отсутствии флюктуаций, $\varphi=\partial^2\Phi_0/\partial c^2$. В выражении (1) должны содержаться еще члены, зависящие от ∇x, но мы их опускаем ввиду отсутствия экспериментальных данных для оценки соответствующих коэффициентов. Интегрируя по объему V, получим молярный термодинамический потенциал при наличии флюктуаций:

$$\Phi(c)\approx\Phi_0(c)+\frac{1}{2V}\varphi\int\limits_V(x-c)^2\,dV=\Phi_0(c)+\frac{1}{2}\varphi\langle(x-c)^2\rangle. \qquad (2)$$

Аналогично, для молярной энтальпии H и молярного объема V мы приходим к выражениям:

$$H(c) = H_0(c) + \frac{1}{2} h \langle (x-c)^2 \rangle; \qquad V(c) = V_0(c) + \frac{1}{2} v \langle (x-c)^2 \rangle, \quad (3)$$

где $h = \frac{\partial^2 H_0}{\partial c^2} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\varphi}{T}\right)$, $v = \frac{\partial^2 V_0}{\partial c^2} = \frac{\partial \varphi}{\partial p}$. Величины φ, h, v можно вычислять непосредственно из экспериментальных данных, поскольку $\varphi \simeq \partial^2\Phi/\partial c^2$ и т. д.

Таким образом, V и H зависят от средней флюктуации. Изменения давления p и температуры T в звуковой волне изменяют величины флюктуаций, однако новое распределение устанавливается путем диффузии, т. е. с запозданием. Будем считать, что рассасывание флюктуаций происходит согласно уравнению диффузии $\partial x / \partial t = D\nabla^2 x$, а скорость встречного процесса их образования не зависит от уже имеющихся флюктуаций. Тогда нетрудно показать, что амплитуды разложения мгновенного распределения концентраций в спектр Фурье $x - c = \sum_{\mathbf{f}} B_{\mathbf{f}}(t) \exp i(\mathbf{f}, \mathbf{r})$ изменяются согласно уравнению

$$\frac{\partial B_{\mathbf{f}}}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_{\mathbf{f}}}(B_{\mathbf{f}} - \overline{B}_{\mathbf{f}}), \quad (4)$$

где $\overline{B}_{\mathbf{f}}$ — среднее для данных p и T значение $B_{\mathbf{f}}$ (амплитуды гармоники с волновым вектором $\mathbf{f}$), а время релаксации $\tau_{\mathbf{f}} = 1 / Df^2$.

В звуковой волне $p = p^0 + \delta p$, $T = T^0 + \delta T$ и т. д., причем $\delta p \sim \delta T \sim \exp i\omega t$. Тогда

$$\delta B_{\mathbf{f}} = \frac{\delta \overline{B}_{\mathbf{f}}}{1 + i\omega\tau_{\mathbf{f}}}. \quad (5)$$

Для приращения объема мы имеем выражение:

$$\delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,x} \delta p + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,x} \delta T + \frac{1}{2} v \delta \langle (x-c)^2 \rangle =$$

$$= -V\beta_\infty \delta p + V a_\infty \delta T + \frac{1}{2} v \delta \langle (x-c)^2 \rangle, \quad (6)$$

где β_∞ и a_∞ — мгновенные сжимаемость и коэффициент расширения. Далее,

$$\delta \langle (x-c)^2 \rangle = \delta \sum_{\mathbf{f}} B_{\mathbf{f}}^2 = 2 \sum_{\mathbf{f}} B_{\mathbf{f}} \delta B_{\mathbf{f}} = 2 \sum_{\mathbf{f}} B_{\mathbf{f}} \frac{\delta \overline{B}_{\mathbf{f}}}{1 + i\omega\tau_{\mathbf{f}}}.$$

Поскольку

$$\overline{B}_{\mathbf{f}} \simeq \sqrt{\overline{B_{\mathbf{f}}^2}} = \sqrt{kT/\varphi}, \quad (11)$$

то

$$\overline{\delta B_{\mathbf{f}}} = \left(\frac{\partial \overline{B}_{\mathbf{f}}}{\partial p}\right)_T \delta p + \left(\frac{\partial \overline{B}_{\mathbf{f}}}{\partial T}\right)_p \delta T = \frac{\overline{B}_{\mathbf{f}}}{2\varphi}\left(v\delta p - \frac{h}{T}\delta T\right).$$

Используя выражение (6), мы получим $\delta V / V = -\tilde{\beta}\delta p + \tilde{a}\delta T$, где

$$\tilde{\beta} = \beta_\infty + \frac{kT}{2V\varphi^2} v^2 \sum_{\mathbf{f}} \frac{1}{1 + i\omega\tau_f}; \qquad \tilde{a} = a_\infty + \frac{k}{2V\varphi^2} vh \sum_{\mathbf{f}} \frac{1}{1 + i\omega\tau_f}. \quad (7)$$

Аналогично $\delta H = \tilde{C}_p \delta T - TV\tilde{a}\delta p$, где

$$\tilde{C}_p = C_{p\infty} + \frac{k}{2\varphi^2} h^2 \sum_{\mathbf{f}} \frac{1}{1 + i\omega\tau_f} \quad (8)$$

($C_{p\infty} = (\partial H / \partial T)_{px}$ — мгновенная молярная теплоемкость).

Комплексный адиабатический модуль $\tilde{K}$ (см., например, [13, 18]) равен $\tilde{K} = K + i\omega\eta = [\tilde{\beta} - (TV\tilde{a}^2 / \tilde{C}_p)]^{-1}$. Учитывая малость зависящих от флюктуаций членов в формулах (7) и (8), получим

$$K = K_\infty - K_\infty^2 \frac{VkT}{2\varphi^2}\left(\frac{v}{V} - \frac{a_\infty}{C_{p\infty}}h\right)^2 \sum_f \frac{1}{1+\omega^2\tau_f^2} =$$

$$= K_0 + K_\infty^2 \frac{VkT}{2\varphi^2}\left(\frac{v}{V} - \frac{a_\infty}{C_{p\infty}}h\right)^2 \sum_f \frac{\omega^2\tau_f^2}{1+\omega^2\tau_f^2}, \tag{9}$$

$$\eta = K_\infty^2 \frac{VkT}{2\varphi^2}\left(\frac{v}{V} - \frac{a_\infty}{C_{p\infty}}h\right)^2 \sum_f \frac{\tau_f}{1+\omega^2\tau_f^2}, \tag{10}$$

где K_0 — равновесный адиабатический модуль, η имеет смысл коэффициента объемной вязкости. Индекс ∞ у величин K_∞, a_∞, $C_{p\infty}$ в дальнейшем опускается, так как различие между мгновенными и равновесными величинами мало.

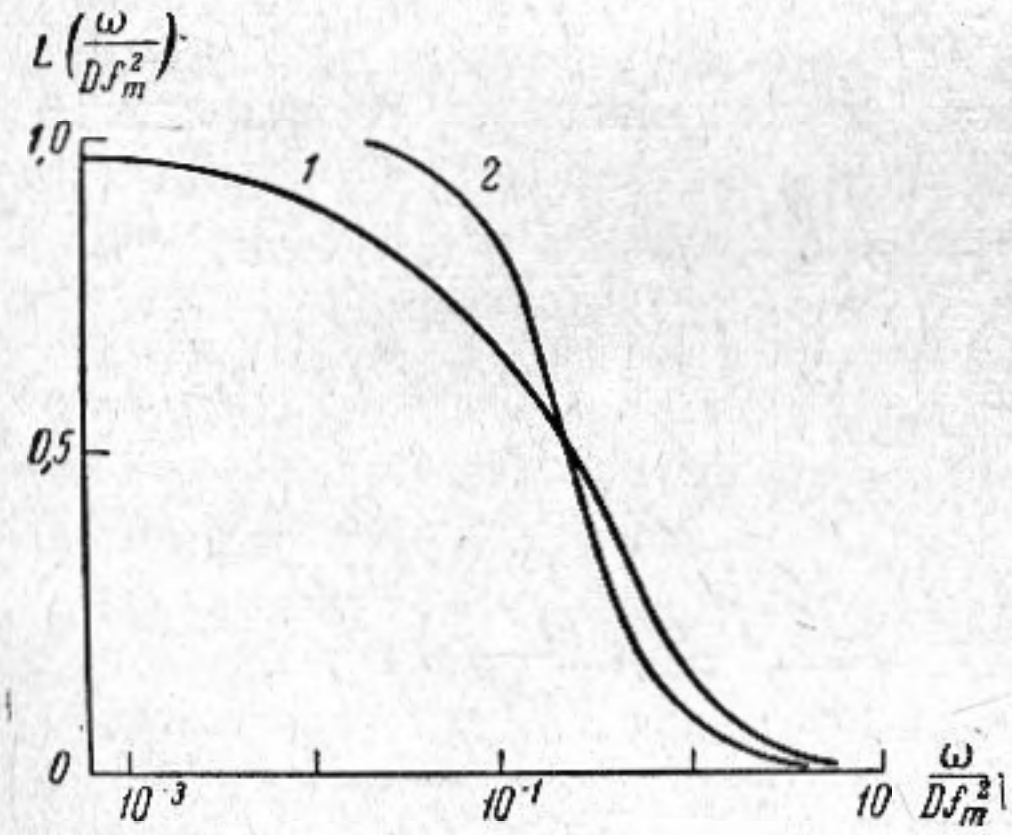
Переходя в формуле (10) от суммы к интегралу и пользуясь дебаевской функцией распределения по волновым числам $n(f)\,df = Vf^2df / 2\pi^2$, получим

$$\eta = K^2 \frac{V^2kT}{4\pi^2\varphi^2}\left(\frac{v}{V} - \frac{a}{C}h\right)^2 \frac{f}{D} L\left(\omega \frac{1}{Df_m^2}\right), \tag{11}$$

где

$$L\left(\frac{\omega}{Df_m^2}\right) = \frac{1}{f_m\sqrt{D/\omega}} \int_0^{f_m\sqrt{D/\omega}} \frac{x^4dx}{1+x^4}. \tag{12}$$

Здесь f_m — максимальное волновое число разложения флюктуаций в спектр Фурье — определяет предел применимости нашей модели. Она применима, строго говоря, только для $f \ll 1 / l$, где l — среднее расстояние между молекулами компоненты, имеющей меньшую концентрацию. Однако, имея в виду также приближенное описание процессов ассоциации, можно положить $f_m \simeq 1 / l = \sqrt[3]{N_A c / V}$ (для $c \leqslant 1/2$). Следует заметить, что произвол в выборе f_m не нарушает применимости модели для описания частотной зависимости η при малых частотах, т. к. в этом случае $\eta = \text{const} - \varepsilon\omega^{1/2}$, где ε не зависит от выбора f_m.



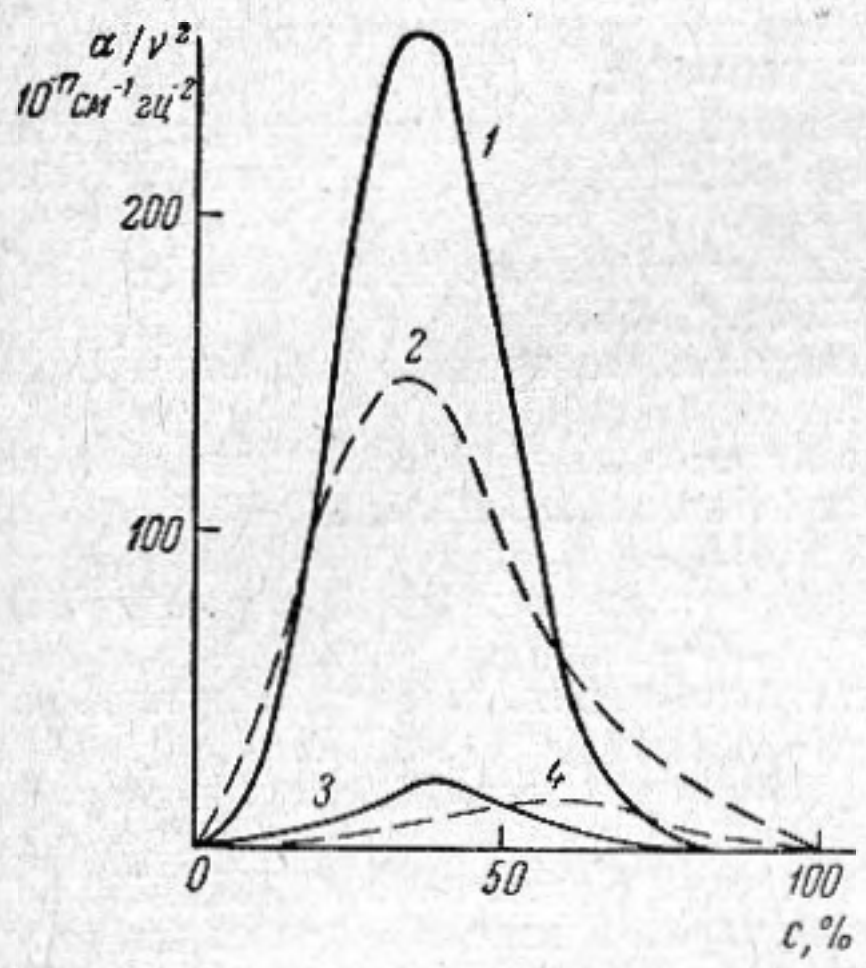
Фиг. 1

Итак, мы установили, что наличие флюктуаций приводит к дисперсии (очень незначительной) и добавочному поглощению звука. Частотная зависимость величины α / ν^2 (α — коэффициент поглощения, $\nu = \omega / 2\pi$) определяется видом функции $L(\omega / Df_m^2)$, показанной на фиг. 1 (кривая *1*; кривая *2* дает зависимость η или α / ν^2 от ω для одного релаксационного процесса). Зависимость η от частоты становится заметной при $\omega \approx 10^{-2}\, Df_m^2$. Принимая $D \approx 10^{-5}$ *см²/сек* [14], $f_m \approx 10^7$ *см⁻¹*, получим, что начало области релаксации должно лежать при $\omega \approx 10^7$ *сек⁻¹*. Экспериментальные исследования действительно обнаруживают в ряде случаев некоторое уменьшение величины α / ν^2 с ростом частоты [1, 3, 15].

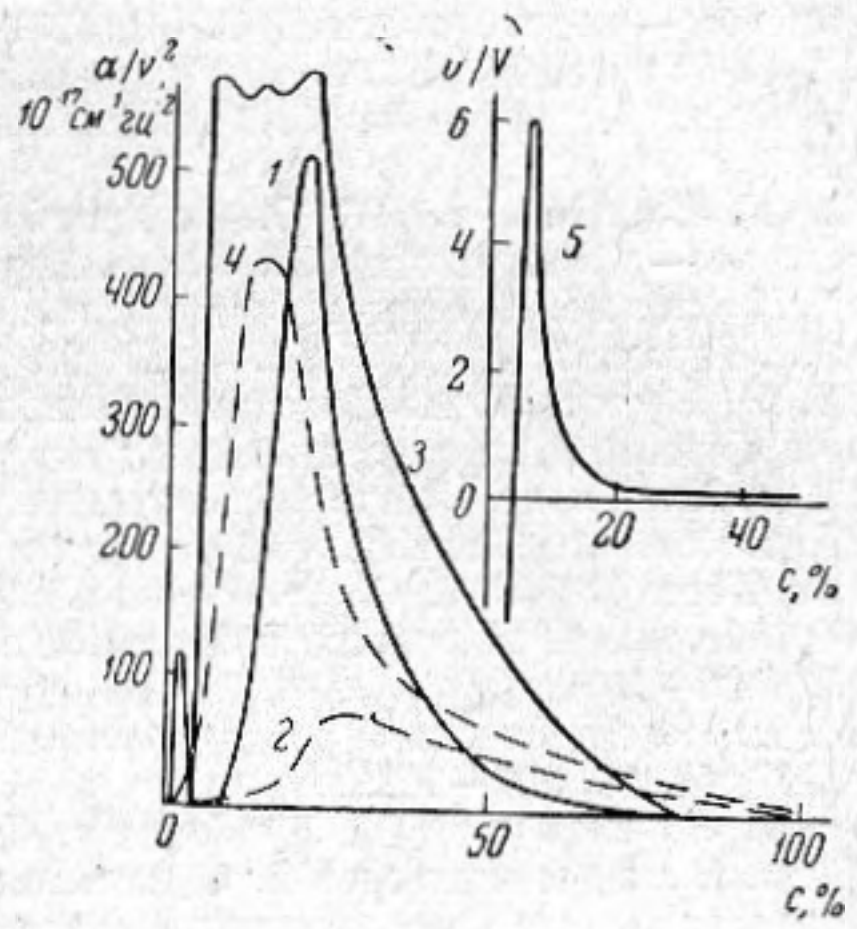
Для сравнения формулы (11) с опытом следует определить величины φ, h и v. Они вычисляются из концентрационной зависимости соответственно давления паров, теплоты смешения и плотности. На фиг. 2

показаны результаты сравнения теории с опытом для систем вода — ацетон (кривые *1* и *2*) и вода — метиловый спирт (кривые *3*, *4*). Пунктиром показаны экспериментальные значения α / ν^2 при низких частотах [2, 15] сплошной линией — теоретические.

Вычисления имеют, очевидно, только полуколичественный характер. Во-первых, молекулярная структура была учтена непоследовательно — введением предельного волнового числа f_m. При этом выбор величины f_m является до некоторой степени произвольным. Во-вторых, вычисление φ, v и h требует дифференцирования экспериментальных кривых, которые



Фиг. 2



Фиг. 3

известны с недостаточной точностью, так что эти величины (кроме v) поддаются только грубой оценке. Поэтому при сравнении с опытом можно говорить только о порядке величины и о характере концентрационной зависимости поглощения. При этом, очевидно, не имеет смысла обсуждать вопрос о способе выделения из экспериментальных данных поглощения, связанного с флюктуациями. На графиках в качестве $(\alpha / \nu^2)_{\text{эксп}}$ отложены величины $\alpha - [\alpha_2 c + \alpha_1 (1 - c)]$, где α_1 и α_2 относятся к чистым компонентам. Это простейшее, хотя и не совсем верное [1], предположение достаточно для сравнения с грубой теорией. Из фиг. 2 видно, что теория достаточно хорошо согласуется с опытом. Это позволяет думать, что поглощение звука действительно вызывается релаксацией флюктуаций, а также что принятая модель является неплохим приближением для описания молекулярной ассоциации (поскольку значительная часть поглощения связана с флюктуациями малых размеров, которые, в сущности, неотличимы от ассоциатов).

На фиг. 3 приведены аналогичные кривые для водных растворов этилового (кривые *1*, *2*) и пропилового (кривые *3*, *4*) спиртов [15, 16, 17]. Согласия в этих случаях не наблюдается: вычисленное поглощение в максимуме очень сильно превышает измеренное (для C_2H_6O — в 6, а для C_3H_8O — в 200 раз). Причиной расхождения является ограничение в формуле (1) квадратичным членом, недопустимое ввиду очень резкой зависимости v от c в этих спиртах. (Кривая *5* на фиг. 3 соответствует C_3H_8O). Можно думать, что отказ от этого ограничения позволит существенно улучшить согласие с опытом.

При численных расчетах было обнаружено, что во всех четырех смесях ah / C_p составляет не больше 10—30% от v / V, т. е. главную роль в поглощении играет изотермическая флюктуационная сжимаемость. Существенно, что это имеет место не только при концентрациях, отвечающих малому a (аномалия воды), но и в области, где $a \approx 10^{-3}$ *град*$^{-1}$, как для всех

жидкостей. Таким образом, предположение [9, 17] о возможности считать релаксацию в смесях чисто термической, явно недопустимо.

Авторы глубоко признательны М. Ф. Вуксу, Л. И. Лиснянскому и И. Г. Михайлову за постоянный интерес к работе и ценную дискуссию, а также В. П. Белоусову за консультацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Sette. Dispersion and absorption of sound waves in liquids and mixtures of liquids. Handbuch d. Phys., XI/I, Berl.— Gött — Heid., 1961, 275—359.
2. П. А. Бажулин, Ю. М. Мерсон. Поглощение ультразвуковых волн в смеси ацетон — вода. Докл. АН СССР, 1939, **24**, 7, 689—690.
3. R. S. Musa, M. Eisner. Ultrasonic absorption associated with tertiary butanol complex formation in dilute solutions in cyclohexane. J. Chem. Phys., 1959, **30**, 1, 227.
4. R. N. Barfield, W. G. Schneider. Excess ultrasonic absorption in diethylamine — water mixtures. J. Chem. Phys., 1959, **31**, 2, 488.
5. O. Nomoto. Theory of the ultrasonic absorption in aqueous solutions. J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, 3, 827; 1957, **12**, 3, 300.
6. М. Ф. Вукс, Л. И. Лиснянский. Рассеяние света в растворах и его связь с диффузией и поглощением ультразвука. Укр. физ. ж., 1962, **7**, 7, 778—781.
7. Л. И. Лиснянский. Диссертация. ЛГУ, 1962.
8. M. Fixman. Density. correlation, critical opalescence and the free energy of nonuniform fluids. J. Chem. Phys., 1961, **33**, 5, 1357—1362.
9. M. Fixman. Ultrasonic attenuation in the critical region. J. Chem. Phys., 1961, **33**, 5, 1363—1370.
10. М. А. Исакович. О распространении звука в эмульсиях. Ж. эксп. и теор. физ., 1948, **18**, 10, 907—912.
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М., ГТТИ, 1951.
12. В. В. Владимирский. О влиянии молекулярного взаимодействия на распространение звука и рассеяние света в жидкости. Ж. эксп. и теор. физ., 1939, **9**, 10, 1226—1237.
13. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев. Поглощение ультразвуковых волн в жидкостях и молекулярный механизм объемной вязкости. Усп. физ. наук, 1953, **50**, 1, 3—49.
14. P. A. Johnson, A. L. Babb. Liquid diffusion of non-electrolytes. Chem. Revs., 1956, **56**, 3, 387—450.
15. И. Г. Михайлов, С. Б. Гуревич. Поглощение ультраакустических волн в смесях метиловый алкоголь — вода и этиловый алкоголь — вода. Докл. АН СССР, 1948, **52**, 8, 679—680.
16. C. Burton. A study of ultrasonic velocity and absorption in liquid. J. Acoust. Soc. America, 1948, **20**, 2, 186.
17. L. Storey. Ultrasonic absorption in mixtures of ethyl alcohol and water. Proc. Phys. Soc., 1962. **B65**, 12, 943—949.
18. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., Наука, 1964.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 24 февраля 1964 г.