

В заключение авторы выражают признательность А. В. Римскому-Корсакову за руководство работой и Г. Д. Малюжинцу за многократные консультации и ценные замечания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Блохинцев. Акустика неоднородной движущейся среды. М., Гостехиздат, 1946.
2. Л. Ландау и Е. Лифшиц. Механика сплошных сред. М., ГИТТД, 1953.

Акустический институт АН СССР  
Москва

Поступило в редакцию  
7 апреля 1964 г.

УДК 534.286—14

## К ВОПРОСУ О ПОГЛОЩЕНИИ ЗВУКА В РАСТВОРАХ

*В. П. Романов, В. А. Соловьев*

При вычислении поглощения звука в растворах, обусловленного флюктуациями концентрации [1] \* в таких системах, как  $C_2H_5OH - H_2O$  и  $C_3H_7OH - H_2O$  в разложении термодинамических функций по степеням  $(x - c)$  нельзя ограничиваться членами второго порядка, так как флюктуации в достаточно малых объемах порядка  $f_m^{-3}$  не очень малы, а зависимость величин  $\nu$  и  $h$  от концентрации является чрезвычайно резкой (см., например, фиг. 3 в работе [1]). При учете высших членов раскладывать флюктуации в спектр Фурье оказывается бесполезным, так как избыточные термодинамические функции не выражаются аддитивно через квадраты амплитуд гармоник.

Для того, чтобы оценить поглощение также и в этих случаях, можно рассмотреть упрощенную картину флюктуаций, ограничиваясь только самой коротковолновой гармоникой Фурье с волновым числом  $f_m$ . Такое приближение допустимо потому, что плотность спектра Фурье максимальна именно в области коротких волн. При этом приходится отказаться от рассмотрения всего спектра времен релаксации и заменить его минимальным временем  $t_m = 1/Df_m^2$ . Среднюю амплитуду флюктуаций  $\bar{V}_f$  (в дальнейшем  $\bar{V}$ ) для такой модели можно оценить следующим образом. На основании экспериментальных данных о давлении паров построим график избыточного потенциала смещения  $\Phi_m$  как функции от концентрации и примем, как и в работе [1], что он приближенно дает также зависимость  $\Phi_0(c)$  для вполне однородного раствора. Пользуясь этим графиком, мы можем найти добавочный термодинамический потенциал  $\Delta\Phi(c, V) = \Phi(c) - \Phi_0(c)$ , обусловленный флюктуациями амплитуды  $V$ :

$$\Delta\Phi(c, V) = \frac{\Phi^M(c - V) + \Phi^M(c + V) - \Phi^M(c)}{2}$$

Здесь мы заменяем синусоидальное распределение концентраций на чередующиеся слои с концентрациями  $c - V$  и  $c + V$ . Нетрудно было бы провести расчет и для синусоидального распределения, но поскольку расчет имеет только оценочный характер, и к тому же экспериментальные данные о зависимости  $\Phi^M(c)$  недостаточно точны, в этом нет необходимости.

Построив графики  $\Delta\Phi(c, V)$  в зависимости от  $V$ , мы найдем  $\bar{V}$  для каждой концентрации  $c$  из условия, что  $\Delta\Phi$  должно иметь такую же величину, как при учете всего спектра флюктуаций, т. е.  $\Delta\Phi(c, \bar{V}) = nkT$ , где  $n$  — общее число гармоник Фурье. Согласно формуле Дебая  $n = V(1/2\pi^2)(f_m^3/3)$  или, считая, как и раньше,

$f_m = \sqrt[3]{Nc/V}$  (для  $c < 1/2$ )  $n = (1/6\pi^2)Nc$ . Точно также можно построить графики добавочного флюктуационного объема  $\Delta V(B)$  и добавочной энтальпии  $\Delta H(B)$  для каждой концентрации  $c$ .

Изотермическая запаздывающая сжимаемость, связанная с флюктуациями, выражается следующим образом:

$$\beta_1 = \beta_0 - \beta_\infty = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial \Delta V}{\partial B} \right)_{p, T} \left( \frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T$$

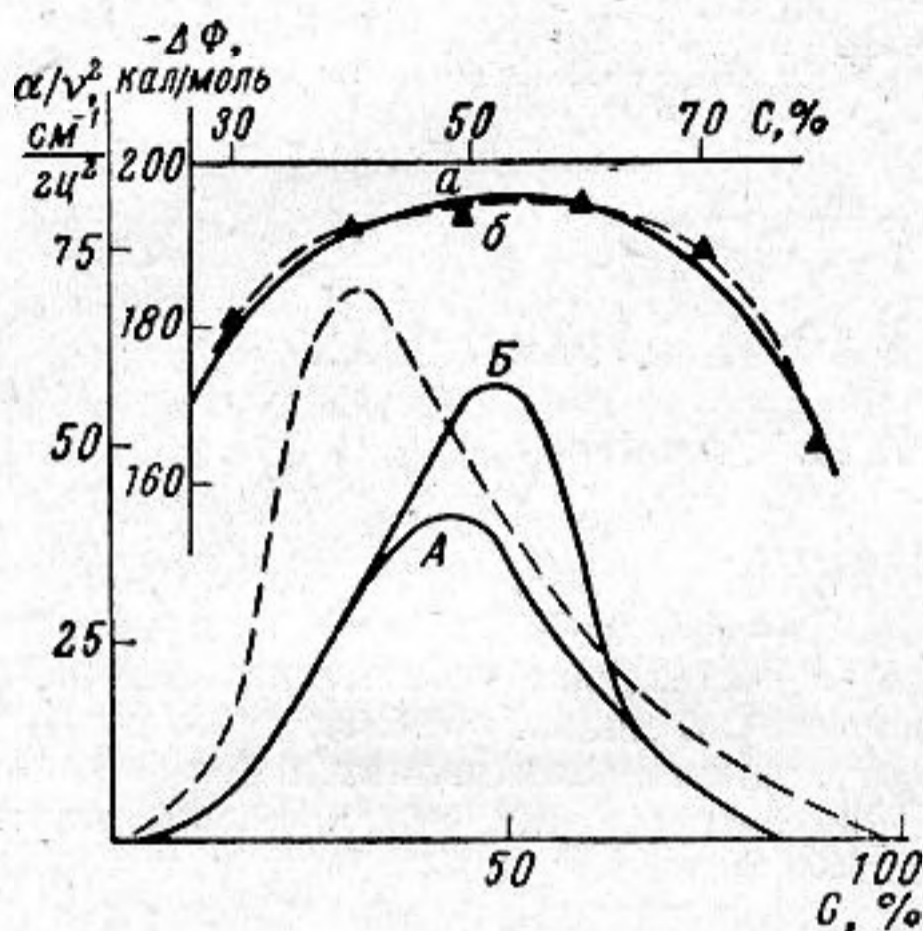
\* Мы будем пользоваться обозначениями работы [1].

Здесь производная  $(\partial \bar{V} / \partial p)_T$  должна вычисляться для равновесного процесса, т. е. при  $\Delta \Phi = \text{const}$ :

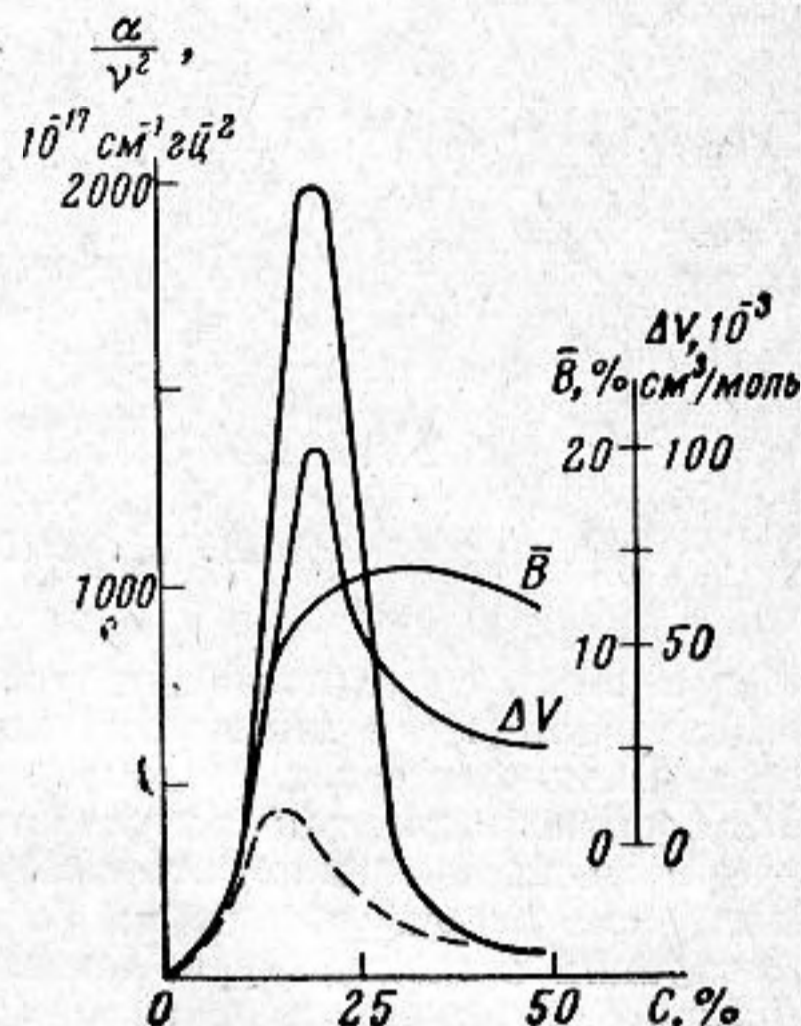
$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, \Delta \Phi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \Delta \Phi}\right)_{p, T} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial p}\right)_{V, T} = - \Delta V \left/ \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial V}\right)_{p, T} \right.$$

Таким образом, окончательно

$$\beta_1 = \frac{\Delta V (\partial \Delta V / \partial V)_{p, T}}{V (\partial \Delta \Phi / \partial V)_{p, T}} \quad (1)$$



Фиг. 1



Фиг. 2

Аналогично получается выражение для флюктуационной теплоемкости

$$C_{pi} = C_{p0} - C_{p\infty} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_{p, \Delta \Phi} = \frac{\Delta H (\partial \Delta H / \partial V)_{p, T}}{T (\partial \Delta \Phi / \partial V)_{p, T}} \quad (2)$$

Релаксационный коэффициент расширения будет

$$a_1 = a_0 - a_\infty = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_{p, \Delta \Phi} = - \frac{\Delta H (\partial \Delta V / \partial V)_{p, T}}{TV (\partial \Delta \Phi / \partial V)_{p, T}} \quad (3)$$

Величины  $\Delta V$ ,  $\Delta H$  и производные от  $\Delta \Phi$ ,  $\Delta V$  и  $\Delta H$  по  $V$  находятся из соответствующих графиков по найденному ранее значению  $\bar{V}$ .

Теперь нетрудно найти релаксационную адиабатическую сжимаемость

$$\beta_{1 \text{ ад}} = \beta_1 - \frac{T a_0^2}{C_{p0}} + \frac{T a_\infty^2}{C_{p\infty}} \approx \beta_1 - T \frac{a_0^2}{C_{p0}} \left( \frac{2a_1}{a_0} - \frac{C_{pi}}{C_{p0}} \right) \quad (4)$$

Дальнейшие упрощения в формуле (4) невозможны, так как соотношение  $TV a_1^2 = \beta_1 C_{pi}$ , справедливое в линейном относительно  $\bar{V}$  приближении, здесь не имеет места.

Окончательно мы получаем для объемной вязкости при низких частотах ( $\omega \tau_{cp} \ll 1$ ) выражение

$$\eta = \frac{1}{\beta^2} \left[ \beta_1 - T \frac{a^2}{C_p} \left( \frac{2a_1}{a} - \frac{C_{pi}}{C_p} \right) \right] \frac{V \sqrt{2}}{D f m^2} \quad (5)$$

При численных расчетах мы не учитывали второго члена в квадратных скобках, так как ранее [1] было показано, что роль температурных эффектов в интере-

сующих нас растворах мала. Результаты вычисления поглощения звука по формулам (1) и (5) приведены на фиг. 1 (этиловый спирт — вода) и 2 (пропиловый спирт — вода). Штриховыми линиями показаны экспериментальные кривые для избыточного поглощения. Как видно из графиков, получавшееся ранее резкое расхождение с опытом удается в значительной степени устранить. Однако  $\alpha/v^2$  может иметь несколько большую величину, если заменить  $\tau_m$  на среднее время релаксации  $\bar{\tau}$ . Для спектра  $H(\tau) \sim \tau^{-3/2}$ , полученного в [1],  $\bar{\tau} = 3\tau_m$ .

Проводить точное количественное сравнение теории с опытом не имеет смысла не только из-за грубости модели, но и, главным образом, из-за недостаточной точности экспериментальных данных по зависимости  $\Phi^M(c)$ . На фиг. 1 показано два возможных способа проведения кривой  $\Phi^M(c)$  через экспериментальные точки (кривые *a*, *b*) и соответствующие им графики вычисленного поглощения (*A* и *B*). Для пропилового спирта, где в довольно широкой области  $\partial^2\Phi/\partial c^2 \approx 0$  (а следовательно, флюктуации и связанное с ними поглощение имеют большую величину), неопределенность должна быть еще больше. Для того, чтобы дать представление о порядке величины амплитуды флюктуаций и связанного с ними добавочного объема, на фиг. 2 приведены графики величин  $\bar{V}$  и  $\Delta V$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Романов, В. А. Соловьев. О поглощении звука в растворах. Акуст. ж., 1965, 11, 1, 84—88.

Ленинградский государственный  
университет

Поступило в редакцию  
10 апреля 1964 г.

Примечание: При вычислении  $\alpha/v^2$  допущена ошибка: теоретические значения на фиг. 1 и 2 следует уменьшить в 1,4 раза.

---