

УДК 532.7

© 1993 г. Г. Н. Саркисов, Д. А. Тихонов

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ НЕЛИНЕЙНОГО АКУСТИЧЕСКОГО ПАРАМЕТРА В РАСТВОРАХ

Получено уравнение, связывающее нелинейный акустический параметр бинарного раствора с парциальными величинами растворенного вещества. Даны анализ приближений, вытекающих из уравнения, и их сравнение с экспериментом. Показано, что в ряде случаев концентрационная зависимость нелинейного параметра является линейной.

Растущее число работ, посвященных исследованию нелинейного акустического параметра  $B/A$ , свидетельствует о том, что нелинейный параметр может с успехом быть использован при анализе свойств жидкостей и растворов. Однако до последнего времени исследования в этой области в основном ограничивались определением величины нелинейного параметра [1—5]. Лишь недавно были сделаны первые попытки интерпретации нелинейного параметра с точки зрения молекулярной теории жидкостей [6] и межмолекулярных сил взаимодействия [7]. О поведении нелинейного параметра растворов известно мало. Вместе с тем именно для растворов, в особенности для растворов сложных молекул, нелинейный параметр может являться хорошим инструментом исследования свойств растворенного вещества. Эта возможность определяется закономерностями в поведении  $B/A$  для растворов и его связью с парциальными величинами.

В данной работе мы приводим весьма простой способ вывода уравнения, связывающего концентрационную зависимость акустического нелинейного параметра в бинарных растворах с парциальными величинами растворенного вещества. При некоторых предположениях уравнение сводится к простым формулам, из которых следует оценка концентрационной зависимости  $B/A$ . Дается сравнение с экспериментальными измерениями.

Для определения  $B/A$  достаточно воспользоваться разложением давления  $P$  в ряд по плотности и энтропии около равновесного значения  $P$

$$P = P_0 + A \left( \frac{P - P_0}{\rho_0} \right) + \frac{B}{2} \left( \frac{P - P_0}{\rho_0} \right)^2 + \dots + \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_P \Big|_{S=S_0} (S - S_0) + \dots, \quad (1)$$

где

$$A = \rho_0 \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S \Big|_{\rho=\rho_0} = \rho_0 C_0^2,$$

$$B = \rho_0^2 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_S \Big|_{\rho=\rho_0} = 2\rho_0^2 C_0^3 \left( \frac{\partial C}{\partial P} \right)_S \Big|_{\rho=\rho_0},$$

здесь  $C$  — скорость распространения звука в среде, а индекс «0» относится к равновесным значениям. Поскольку распространение звука является адиабатическим процессом, то в разложении (1) остаются только производные по плотности. Имеем

$$B/A = 2\rho_0 C_0 \left( \frac{\partial C}{\partial P} \right)_S. \quad (2)$$

В дальнейшем при обозначении равновесных величин индекс «0» опущен.  $B/A$  имеет несколько эквивалентных форм, например [8]

$$B/A = - \left[ 1 + \frac{1}{\beta_s} \left( \frac{\partial \beta_s}{\partial p} \right)_s \right], \quad (3)$$

где  $\beta_s$  — адиабатическая сжимаемость, или [3]

$$B/A = 2\rho C \left[ \left( \frac{\partial C}{\partial P} \right)_T + (\gamma - 1) \frac{\beta_s}{\alpha} \left( \frac{\partial C}{\partial T} \right)_P \right], \quad (4)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплового расширения,  $\gamma$  — отношение теплоемкостей при  $P = \text{const}$  и  $V = \text{const}$ . Подчеркнем, что приведенные формулы могут относиться как к чистому растворителю, так и к раствору в целом. При обычных и средних давлениях и температурах в большинстве реальных систем  $\gamma \approx 1$ , даже при высоких температурах и давлениях, вклад второго члена в (4) не превышает 10%, поэтому, как правило, им пренебрегают. В работе [3] было показано, что в этом случае

$$B/A = K - 1 = (\partial \beta^{-1} / \partial P) - 1 = \beta_P^{-1} - 1, \quad (5)$$

где  $\beta$  — изотермическая сжимаемость системы. Здесь и далее  $A_P$  обозначает частную производную по давлению некоторой величины  $A = A(P, T)$ .

В работе [6] была предложена модель, согласно которой сжимаемость системы как целого представлялась в аддитивном виде

$$\beta = \sum_i^m \beta_i \Phi_i, \quad (6)$$

где  $\beta$  — сжимаемость системы как целого,  $\beta_i$  — сжимаемость отдельных компонент,  $\Phi_i$  — объемная доля  $i$ -й компоненты,  $m$  — число компонент. С учетом формулы (5) было получено

$$K = \sum_i^m \left( \frac{\beta_i}{\beta} \right)^2 \Phi_i K_i, \quad (7)$$

где  $K_i$  — соответствующая величина для  $i$ -й компоненты. Было сделано предположение, что для некоторых бинарных систем может оказаться, что  $\beta_1 \gg \beta_2$ , и тогда

$$B/A \approx K_1 (\beta_1/\beta)^2 \Phi_1 - 1. \quad (8)$$

Сравнение с экспериментом оказалось, однако, не очень удовлетворительным, что, очевидно, связано с неучетом взаимодействия между молекулами разных компонент [6].

Будем исходить из формулы (5), положив в основу, однако, точное определение  $\beta$ . Рассмотрим бинарную систему, состоящую из  $N_1$  молекул 1 и  $N_2$  молекул сорта 2, находящихся в объеме  $V$  при давлении  $P$  и температуре  $T$ . Для системы в целом имеем

$$K = - \frac{1}{\beta^2} \beta_P = -1 + \frac{V_{PP} V}{V_P^2}. \quad (9)$$

Здесь мы использовали определение  $\beta = -V_P/V$ . Тогда

$$\ln(K + 1) = \ln \left( \frac{V_{PP} V}{V_P^2} \right). \quad (10)$$

Дифференцируя (10) по  $N_2$ , имеем

$$\frac{\partial}{\partial N_2} \ln (K + 1) = \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \left( \frac{V_{PP} V}{V_P^2} \right) = \frac{1}{N} \left( \frac{v_{PP}}{v_{PP}} - 2 \frac{v_P}{\bar{v}} + \frac{v}{\bar{v}} \right), \quad (11)$$

где  $v = \left( \frac{\partial}{\partial N_2} V \right)_{T, P}$  — мольный объем растворенного вещества, а  $\bar{v} = V/N = V/(N_1 + N_2)$  — средний объем на молекулу раствора. Здесь использовалось свойство непрерывности функции  $v(N_2, P, T)$  по  $N_2$  и  $P$ , и

$$\frac{\partial}{\partial N_2} \frac{\partial}{\partial P} V = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial}{\partial N_2} V. \quad (12)$$

В предположении  $\gamma \simeq 1$  уравнение (11) является точным. Оно связывает парциальные характеристики растворенного вещества с нелинейным параметром системы как целого. Зная значение нелинейного параметра всей системы (раствора), получаем дифференциальное уравнение для определения парциального уравнения состояния  $v = v(N, P, T)$  и, следовательно, всех термодинамических парциальных величин, например химического потенциала.

Для чистого растворителя  $v = \bar{v}$  и выражение (11) стремится к нулю. В другом предельном случае с ростом концентрации растворенного вещества  $v \rightarrow \bar{v}$ , что также приводит к равенству нулю выражения (11). Таким образом, концентрационная зависимость  $B/A$  системы как целого при заданных  $P$  и  $T$  изменяется от значений  $(B/A)$  чистой компоненты 1 до значений  $(B/A)$  чистой компоненты 2. Очевидно, что линии концентрационной зависимости при заданных  $P$  и  $T$  носят непрерывный характер при отсутствии концентрационного фазового перехода. Интересная ситуация может возникнуть в том случае, когда растворенное вещество находится в растворе в нескольких формах. При наличии концентрационного сдвига химического равновесия концентрационная зависимость  $B/A$  может оказаться немонотонной, а возможно, даже и непрерывной. Эти выводы непосредственно следуют из анализа формулы (11), имеющей наглядный физический смысл. Если переписать уравнение (11) в виде

$$\frac{\partial}{\partial N_2} \ln (K + 1) = \frac{\partial}{\partial N_2} \ln (B/A + 2) = \left( \frac{v_{PP}}{V_{PP}} - 2 \frac{v_P}{V_P} + \frac{v}{V} \right), \quad (13)$$

то легко заметить, что изменение нелинейного параметра связано с изменением парциальной объемной доли растворенной молекулы  $\bar{v}$  и соответствующими производными. При малых концентрациях, когда нет взаимодействия между растворенными молекулами, отсутствует  $v = \text{const}$ . Именно этот случай соответствует в некотором отношении формуле (7). С ростом концентрации  $v$  начинает зависеть от величины концентрации из-за включения взаимодействия между растворенными молекулами, и формула (7) становится несостоятельной. В случае немонотонной и негладкой зависимости  $v/V$  от концентрации получим соответственно немонотонное или негладкое поведение нелинейного параметра. В соответствии со сказанным можно предложить следующую приближенную формулу для нелинейного параметра:

$$B/A = (B/A)_1 \frac{V_1}{V} + (B/A)_2 \frac{V_2}{V}, \quad (14)$$

которая получается в предположении, что

$$\frac{v_{PP}}{v_{PP}} \simeq 0, \quad \frac{v_P}{v_P} \simeq 0. \quad (15)$$

Формула (14) была получена из интуитивных соображений в работе [5]. Приближение (14) может считаться оправданным для случаев, когда собственное сжатие растворенной молекулы мало в сравнении с сжатием растворителя. Здесь

$V_1/V$  — объемная доля компоненты 1,  $V_2/V$  — объемная доля компоненты 2. Такой системой является вода [5] — смесь молекул, обладающих и не обладающих водородной связью. Действительно, если считать «свободную» воду слабосжимаемой, а «водородосвязанную» воду — сильносжимаемой, то формула (14) может оказаться качественно правильной. Следует отметить, что в рамках такой модели правильнее говорить не о двух классах молекул воды, а по крайней мере о пяти классах молекул: от свободных молекул до четырех связанных молекул воды, что приведет к выражению

$$B/A = \sum_i^m (B/A)_i \frac{V_i}{V}. \quad (16)$$

Условия (15) характерны для растворов, у которых сжимаемости компонент сильно отличаются. Если свойства молекул растворителя и растворенного вещества близки, то

$$v_{pp}/\bar{v}_{pp} \approx 1, \quad v_p/\bar{v}_p \approx 1, \quad (17)$$

и из (13) получим

$$\frac{\partial \ln (B + 2)}{\partial N_2} = \left( \frac{v}{V} - \frac{1}{N} \right) = \frac{\partial}{\partial N_2} \ln [V/N] \quad (18)$$

или

$$(B/A + 2) = \bar{\rho} a (P, T), \quad (19)$$

где  $a (P, T)$  — некоторая функция давления и температуры.

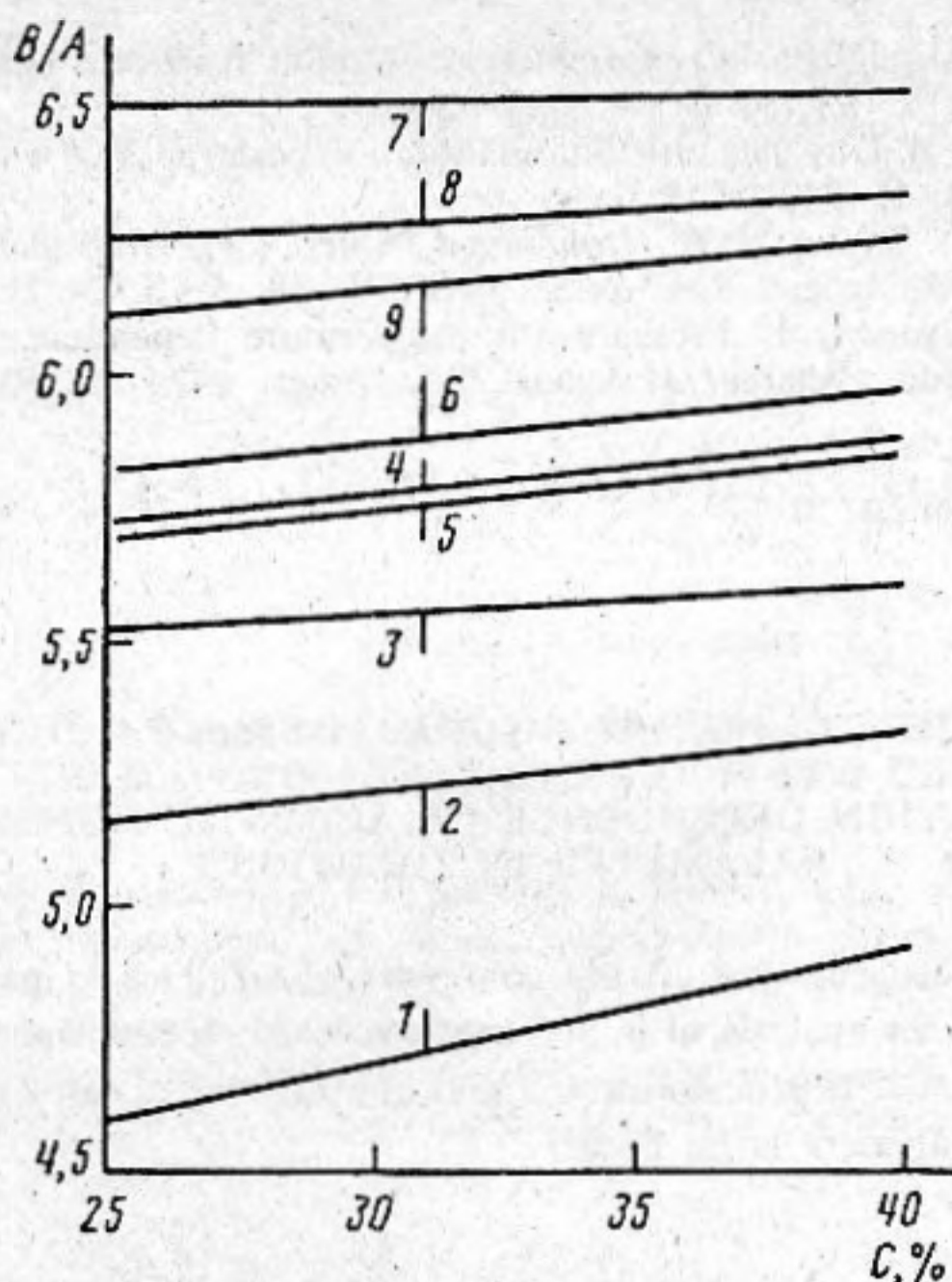
Формула (19) устанавливает линейную зависимость нелинейного акустического параметра от плотности системы в целом  $\bar{\rho} = 1/v$ . При не очень больших концентрациях

$$\bar{\rho} \approx C + d, \quad (20)$$

где концентрация  $C = N_2/(v_1 N_1) = N_2/V_1$ ,  $V_1$  — объем растворителя, а величина  $d$  слабо зависит от концентрации. В этих предположениях

$$B/A \sim C. \quad (21)$$

На рисунке приведены данные по концентрационной зависимости  $B/A$  соленой воды, извлеченные из результатов работы [3]. Видно, что концентрационная зависимость  $B/A$  при различных  $T$  и  $P$  практически является линейной. Результат в какой-то мере неожидан, так как трудно представить себе с первого взгляда, что реакции парциальных объемов молекул соли и воды на сжатие оказываются близкими. Однако можно объяснить полученные результаты, если следовать современным представлениям о гидратации ионов и рассматривать гидратные оболочки ионов как составные части гидратированных молекул. Другой пример, иллюстрирующий применимость условий (17), содержится в работе [9] и приведен в работе [6] для сравнения с результатами, получающимися по формуле (8). Была рассмотрена система бензилового спирта с этанолом. Вплоть до концентрации 40% при  $T = 30^\circ$   $B/A$  также является практически линейной функцией, а далее видны немонотонные скачки. Это может объясняться наличием скачков в зависимости собственных объемов молекул от величины концентрации, что может быть связано, например, с агрегацией. Конкретные процессы, приводящие к скачкам нелинейного акустического параметра, конечно, требуют специальных исследований. Линейная часть нелинейного параметра рассматриваемой системы легко объясняется тем, что имеем дело со смесью близких спиртов, подобно реагирующих на сжатие. Любопытно отметить, что формула (8) не описывает экспериментальные скачки. Следует также отметить, что модель смеси твердых сфер [6] дает слабо нелинейную зависимость  $B/A$  и не содержит никаких



Концентрационная зависимость нелинейного акустического параметра  $B/A$  соленой воды: 1 —  $T = 2^\circ \text{C}$ ,  $P$  (бар) = 0; 2 —  $T = 15^\circ$ ,  $P = 0$ ; 3 —  $T = 35^\circ$ ,  $P = 0$ ; 4 —  $T = -2^\circ$ ,  $P = 500$ ; 5 —  $T = 15^\circ$ ,  $P = 500$ ; 6 —  $T = 35^\circ$ ,  $P = 500$ ; 7 —  $T = -2^\circ$ ,  $P = 1000$ ; 8 —  $T = 15^\circ$ ,  $P = 1000$ ; 9 —  $T = 35^\circ$ ,  $P = 1000$

особенностей, из чего следует почти очевидный вывод о том, что бесструктурная сферически-симметричная нейтральная частица никак не может описать спектр процессов при растворении реальных сложных молекул в сложных жидкостях.

Предложенное общее уравнение (11), (13) позволяет в простой форме рассмотреть два предельных класса растворов, соответствующих условиям (15) и (17). Один класс характеризуется сильным различием жесткости молекул растворителя и молекул растворенного вещества. Другой класс растворов характеризуется близкой жесткостью компонент. Промежуточные случаи требуют исследования уравнения (11), (13), однако и в этих случаях приближенные формулы (14), (19) могут быть полезными для качественного анализа растворов. Предложенный в работе подход может быть применен к классификации растворов по шкале относительной жесткости молекул различных компонент. Уравнения (11), (13) и приближения (15), (17) легко могут быть обобщены на случай многокомпонентных систем.

Авторы приносят благодарность проф. А. П. Сарвазяну за постоянный интерес к работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cobb N. Finite amplitude method for the determination of the acoustic nonlinearity parameter  $B/A$ //J. Acoust. Soc. Amer. 1983. V. 73. № 5. P. 1525—1531.
2. Sarvazyan A. P., Chalikian T. V., Dunn F. Acoustic nonlinearity parameter  $B/A$  of aqueous solutions of some amino acids and proteins//J. Acoust. Soc. Amer. 1990. V. 88. № 3. P. 1555—1560.
3. Endo H. Determination of the nonlinearity parameter for liquids using thermodynamic constants//J. Acoust. Soc. Amer. V. 71. № 2. P. 330—333.
4. Hagelberg M. P., Holton G., Kao S. Calculation of  $B/A$  for water from measurements of ultrasonic velocity versus temperature and pressure to 10 000 kg/cm<sup>2</sup>//J. Acoust. Soc. Amer. 1967. V. 41. № 3. P. 564—567.
5. Yoshizumi K., Sato T., Ichida N. A physicochemical evaluation of the nonlinearity parameter  $B/A$  for media predominantly composed of water//J. Acoust. Soc. Amer. 1987. V. 82. №1. P. 302—305.

6. *Endo H.* Prediction of the nonlinearity parameter of a liquid from the Percus — Yevick equation//J. Acoust. Soc. Amer. 1988. V. 83. № 6. P. 2043—2046.
7. *Саркисов Г. Н., Тихонов Д. А.* Определение нелинейного параметра  $B/A$  в теории жидкостей//Акуст. журн. 1993. Т. 39. № 3. С. 542—548.
8. *Coppens A. B., Beyer R. T., Seiden M. B., Donohue J., Guepin F., Hodsen R., Townsend C.* Parameter of nonlinearity in fluids//J. Acoust. Soc. Amer. 1965. V. 38. № 5. P. 797—804.
9. *Nomura H., Banda T., Miyahara Y.* Pressure and temperature dependence of the sound velocities of methanol-carbontetrachloride mixtures//J. Acoust. Soc. Amer. 1974. V. 30. № 2. P. 228—231.

Институт теоретической  
и экспериментальной биофизики  
РАН

Поступила в редакцию  
17.02.93

G. N. Sarkisov, D. A. Tikhonov

#### CONCENTRATION DEPENDENCE OF ACOUSTIC NONLINEARITY PARAMETER IN SOLUTIONS

An equation relating the acoustic nonlinearity parameter of solutions to partial quantities of solute is suggested. The paper presents an analysis of approximations which follow from the equation as well as a comparison with experimental data. It is demonstrated that in a number of cases the concentration behaviour of the nonlinearity parameter appears to be linear.