АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том X 1964 Вып. 4

УДК 534—14.014.5:541.135

НЕЛИНЕЙНЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. Г. Михайлов, В. А. Шутилов

Проведено исследование зависимости скорости звука от температуры и гидростатического давления до 300 *атм* в диапазоне температур 20—80° для водных растворов различных ионных солей. По данным измерений вычислены нелинейные параметры растворов и исследована их зависимость от температуры, внешнего давления и концентрации.

Нелинейные акустические свойства жидкостей принято характеризовать безразмерным параметром n, равным отношению коэффициентов при квадратичном и линейном членах адиабатического уравнения состояния, записанного в форме ограниченного ряда:

$$P = P_0 + \left(\rho \frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0 \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} + \frac{1}{2}\left(\rho^2 \frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_0 \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}\right)^2 \qquad P = P_0 + p, \quad (1)$$

где P — избыточное давление в звуковой волне, P_0 — константа, называемая внутренним давлением, ρ и ρ_0 — возмущенная и равновесная плотности. Индекс нуль относится к значению $p = 0$.

Согласно определению $n = B / (K_{ад})_0$, где $(K_{ад})_0 \equiv \rho_0 (\partial p / \partial \rho)_0 = \rho_0 c_0^2$ — адиабатический модуль объемной упругости при $p = 0$, c_0 — скорость звука бесконечно малой амплитуды, $B \equiv \rho_0^2 (\partial^2 p / \partial \rho^2)_0$.

Нелинейный параметр n входит в выражение для фазовой скорости волны конечной амплитуды [1]

$$c = c_0 + (n / 2 + 1) u, \qquad (2)$$

где u — мгновенная колебательная скорость данной точки профиля волны, $c_0 = c/_{\substack{u=0\\p=0}}$, и определяет тем самым нелинейное искажение волны в процессе ее распространения, т. е. изменение спектрального состава, избыточное поглощение волн конечной амплитуды и другие нелинейные акустические эффекты.

Соответственно, параметр n может быть экспериментально определен по степени искажения ультразвуковой волны большой амплитуды [2], по интенсивности ее второй гармоники [3, 4], или другим методам, основанным на прямом или косвенном наблюдении искажения формы ультразвуковой волны.

Значения n, полученные такими способами различными авторами, существенно (до 50—100%) отличаются одно от другого, что связано с трудностью учета реальных систематических ошибок при измерениях в поле ультразвуковых волн большой амплитуды.

Однако величину нелинейного параметра n в соответствии с выражением (2) можно найти также путем термодинамического расчета, который дает [5]

$$n = 2\left\{\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_p \left[\left(\frac{\gamma - 1}{C_p}\right) T_0\right]^{1/2} + \left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T \rho_0 c_0\right\} \equiv a + b; \qquad (3)$$

где T_0 — равновесная абсолютная температура жидкости, $\gamma = c_p / c_V$ — отношение теплоемкостей, которое можно определить, если известен изотермический модуль упругости, ($\gamma = K_{ад} / K_{из} = \rho_0 c_0^2 / K_{из}$), или изобарический коэффициент теплового расширения. В этом случае уравнение (3) позволяет точно рассчитать параметр n по данным зависимости ско-

Таблица 1

Раств. соль	T °C	P, атм	N, %	C_0, м/сек	ρ_0, г/см³	$(\partial c/\partial T)_P$, м/сек · град	$(\partial c/\partial p)_T$, м/сек · атм	a	b	n	P_0, атм
KCl	30	0	2,5	1534	1,0114	2,30	0,15	0,28	4,76	5,04	3940
			5,0	1553	1,0364	2,20	0,15	0,22	4,95	5,17	4050
		200	2,5	1563	1,0200	2,30	0,15	0,24	4,88	5,12	4070
			5,0	1584	1,0448	2,20	0,15	0,19	5,08	5,27	4180
	80	0	2,5	1575	0,9873	—0,60	0,18	—0,10	5,57	5,47	3790
			5,0	1597	1,0029	—0,50	0,18	—0,06	5,72	5,66	3840
		200	2,5	1607	0,9959	—0,60	0,18	—0,08	5,73	5,65	3870
			5,0	1631	1,0113	—0,50	0,18	—0,05	5,90	5,85	3930
CaCl	30	0	4,1	1533	1,0305	2,10	0,15	0,17	4,84	5,01	4030
			11,0	1596	1,0889	1,35	0,15	0.19	5,32	5,51	4260
		200	4,1	1570	1,0385	2,10	0,15	0,14	5,00	5,14	4170
			11,0	1628	1,0970	1,35	0,15	0,13	5,47	5,60	4410
	80	0	4,1	1563	1,0065	—0,60	0,18	—0,01	5,60	5,59	3750
			11,4	1626	1,0642	—0,50	0,18	—0,10	6,20	6,09	3970
		200	4,1	1610	1,0143	—0,60	0,18	—0,01	5,80	5,79	3870
			11,0	1658	1,0724	—0,50	0,18	—0,10	6,37	6,27	4060

рости звука от температуры $(\partial c / \partial T)_p$ и гидростатического давления $(\partial c / \partial p)_T$.

Поскольку входящие в выражение (3) величины, в том числе производные $\partial c / \partial T$ и $\partial c / \partial p$, определяются экспериментально с большой точностью, этот способ позволяет проследить зависимость нелинейного параметра от температуры, внешнего давления, концентрации растворенного вещества и других факторов, которые, в частности, влияют на молекулярную структуру растворов электролитов.

Нами были выполнены измерения скорости звука и адиабатического модуля в водных растворах ряда неорганических солей в широком диапазоне концентраций и температур при избыточных гидростатических давлениях от 0 до $250 \div 300$ *атм*. Измерения производились оптическим дифракционным методом в термостатированном автоклаве [6]. Точность измерений составляла $\sim 0{,}1\%$.

Для расчета параметра n, по данным этих измерений, требуется еще знание входящей в выражение (3) величины γ или эквивалентной термодинамической величины как функции концентрации, температуры и давления. В литературе необходимые сведения имеются только о водных растворах солей KCl и $CaCl_2$ [7], для которых в табл. 1 приведены значения непосредственно измеренных величин c_0, ρ_0, $(\partial c / \partial T)_p$ и $(\partial c / \partial p)_T$, пара-

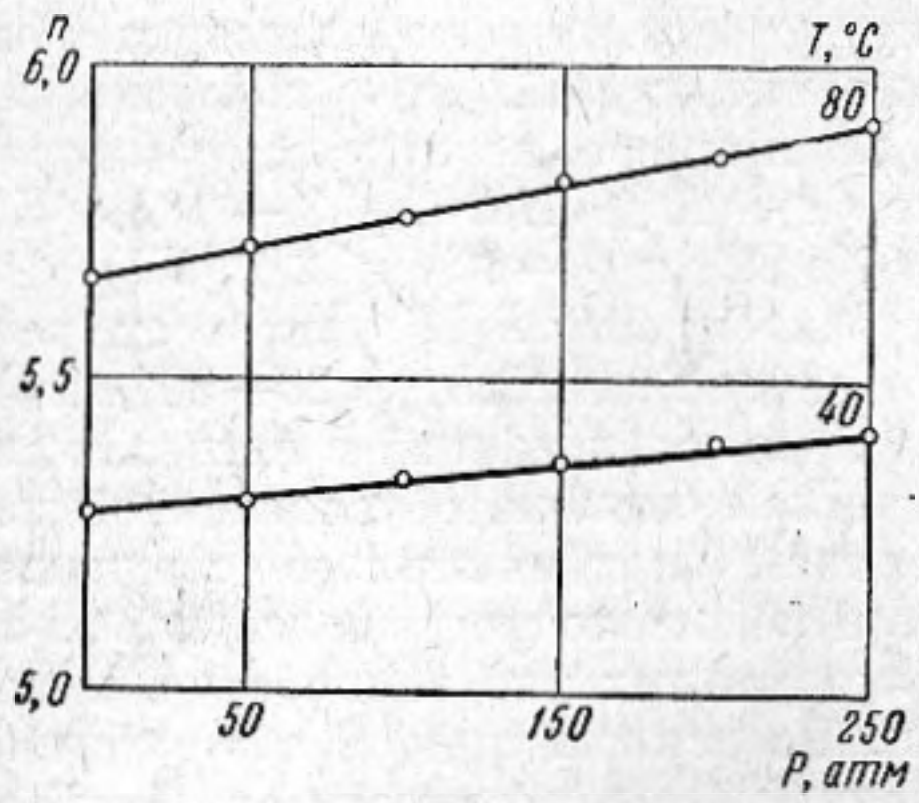
Таблица 2

Раств. соль	T_0, °C	N, %	ρ_0, г/см³	C_0, м/сек	$(\partial c/\partial p)_T$, м/сек·атм	n	P_0, ат.м
NaCl	20	1	1,0053	1494	0,164	4,93	3800
		4	1,0268	1527	0,156	5,00	3990
		10	1,0706	1594	0,156	5,32	4310
		14	1,1008	1639	0,148	5,40	4620
	80	1	0,9785	1563	0,180	5,50	3680
		4	0,9988	1584	0,180	5,70	3740
		10	1,0405	1636	0,180	6,13	3910
		14	1,0694	1668	0,176	6,28	4090
$NaNO_3$	20	1	1,0049	1490	0,164	4,91	3770
		4	1,0254	1507	0,164	5,07	3880
		10	1,0674	1542	0,156	5,14	4130
		16	1,1120	1573	0,148	5,18	4450
	80	1	0,9779	1554	0,188	5,71	3520
		4	0,9964	1565	0,188	5,86	3560
		10	1,0348	1584	0,180	5,90	3760
		16	1,0757	1598	0,172	5,91	3980
KBr	20	1	1,0054	1485	0,164	4,90	3760
		6	1,0426	1494	0,164	5,11	3800
		16	1,1242	1511	0,156	5,26	4070
		20	1,1600	1518	0,148	5,25	4300
	80	1	0,9786	1553	0,188	5,71	3520
		6	1,0145	1557	0,188	5,94	3540
		16	1,0930	1562	0,180	6,15	3730
KJ	20	1	1,0055	1480	0,166	4,88	3730
		6	1,0473	1472	0,164	5,04	3740
		16	1,1284	1470	0,156	5,18	3950
		22	1,1857	1469	0 148	5,16	4160
	80	1	0,9788	1562	0,188	5,75	3540
		6	1,0152	1543	0,188	5,89	3510
		16	1,0961	1519	0,180	5,99	3620
		22	1,1509	1510	0,172	5,99	3760
CsCl	20	1	1,0059	1485	0,164	4,89	3770
		3	1,0217	1484	0,164	4,97	3770
		4	1,0297	1483	0,164	5,01	3770
		5	1,0379	1482	0,164	5,05	3770
	80	1	0,9793	1555	0,188	5,72	3520
		3	0,9941	1553	0,188	5,80	3520
		4	1,0023	1551	0,188	5,85	3520
		5	1,0103	1550	0,188	5,89	3520
Na_2SO_4	20	1	1,0073	1493	0,164	4,93	3790
		2	1,0164	1503	0,164	5,01	3890
		6	1,0535	1549	0,164	5,35	3980
		10	1,0915	1598	0,156	5,44	4328
	80	1	0,9805	1558	0,188	5,74	3530
		6	1,0246	1602	0,188	6,17	3670
		10	1,0609	1637	0,180	6,25	3920

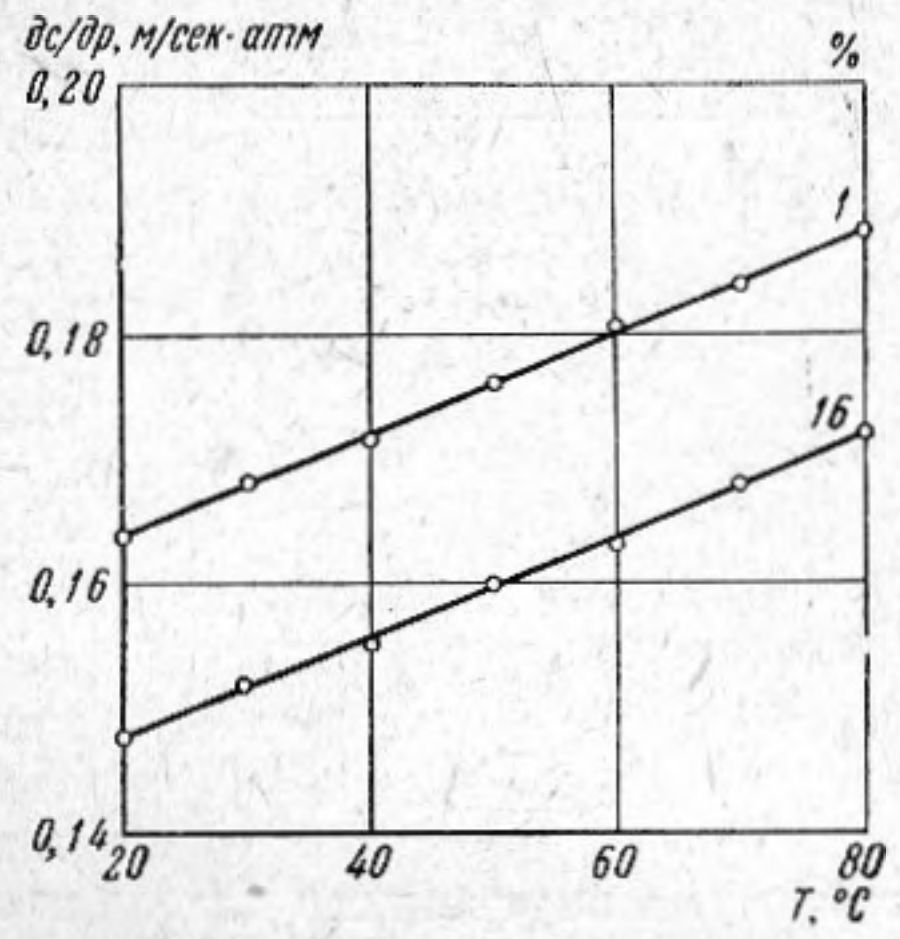
метра n, рассчитанного по формуле (3) для двух температур, давлений и концентраций, а также параметра P_0, вычисленного по формуле [3]:

$$P_0 = \rho_0 c_0^2 / (n - 1). \tag{4}$$

Как видно из табл. 1, основной вклад в параметры n и P_0 дает второй член суммы в уравнении (3) b, связанный с зависимостью скорости звука от давления. Вклад первого члена a изменяется от долей процента до нескольких процентов, что меньше относительных ошибок измерения нелинейного параметра по искажению формы ультразвуковой волны конечной амплитуды [2—4]. Если же говорить о зависимости параметров n и P_0



Фиг. 1



Фиг. 2

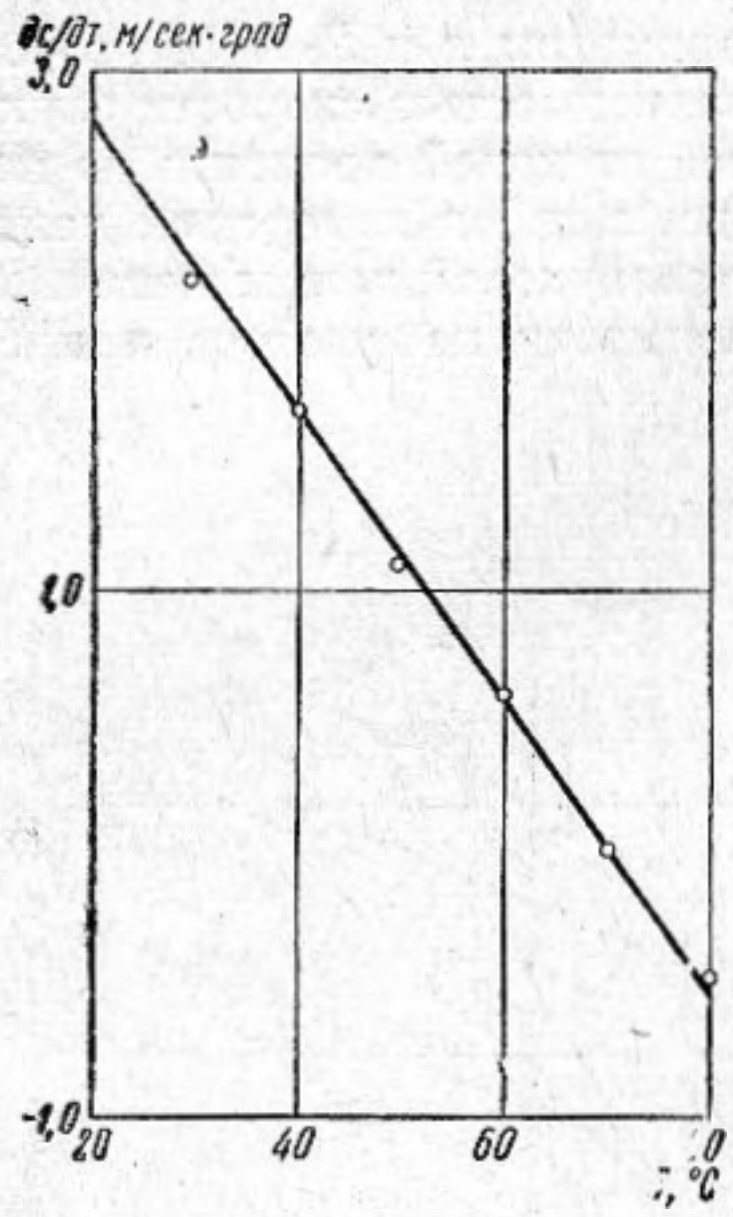
от температуры, давления и концентрации, то она, как показывает анализ экспериментальных данных, частично приведенных в табл. 1, почти целиком определяется зависимостью слагаемого b. Поэтому, если неизвестны термодинамические характеристики, входящие в формулу (3), то для оценки абсолютной величины параметра n (и P_0) и для исследования его зависимости от температуры и концентрации раствора можно воспользоваться приближенным соотношением:

$$n \cong 2\rho_0 c_0 (\partial c / \partial p)_T = b. \tag{5}$$

В табл. 2 приведены данные непосредственных измерений c_0, ρ_0 и $(\partial c / \partial p)_T$, а также значения параметров n и P_0, вычисленные по формулам (4) и (5) для некоторых концентраций исследованных водных растворов солей NaCl, CsCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, KBr и KJ для двух предельных температур и атмосферного давления. В диапазоне давлений $1 \div 300$ *атм* производная $\partial c / \partial p$ не зависит от давления, волновое же сопротивление $\rho_0 c_0$ увеличивается с давлением, что обусловливает некоторое увеличение нелинейного параметра, проиллюстрированное на фиг. 1 на примере 50%-ного раствора KCl. Так как $n \sim \rho_0 c_0$, а $P_0 = \rho_0 c_0^2 / n$ и $\partial c / \partial p = \text{const}$, то это дает линейное же возрастание «внутреннего давления» P_0 с увеличением внешнего давления.

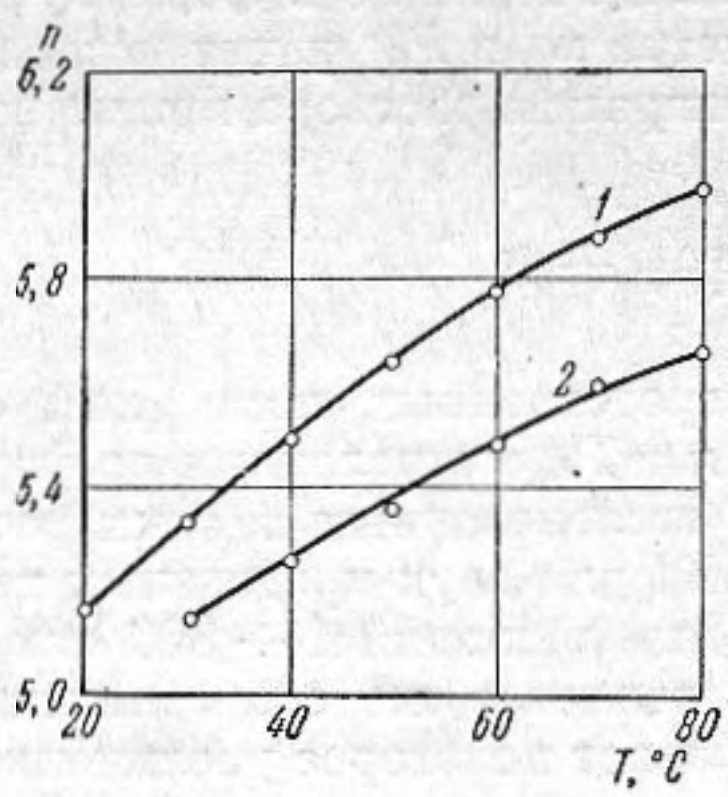
Между предельными температурами, приведенными в табл. 1 и 2, производная $\partial c / \partial p$ растет по линейному закону (фиг. 2 для растворов $NaNO_3$), а $\partial c / \partial T$ убывает практически также линейно, изменяя знак при высоких температурах (фиг. 3, 5%-ный раствор KCl), при этом $\partial c / \partial T$ почти не зависит от давления. Скорость же звука c_0 с температурой меняется по сложному закону, в соответствии с изменением соотношения между структур-

ной и упругой частью сжимаемости. В целом это ведет к возрастанию нелинейного параметра с температурой, причем с увеличением температуры рост n замедляется, как это видно на примере растворов KCl и KJ, для которых на фиг. 4 приведена зависимость $n(T)$ при нормальном давлении (кривая *1* на фиг. 4, относится к 22%-ному раствору KJ, кривая *2* — к 10%-ному раствору KCl). С увеличением давления эти кривые, согласно сказанному о зависимости $n(p)$, параллельно смещаются в область бо́льших n. Таким образом, вопреки общепринятому утверждению, основанному на результатах статических измерений [8], нелинейный параметр n изменяется с температурой. Что касается внутреннего давления, то оно во всех растворах убывает с температурой, как показано на фиг. 5 на примере некоторых растворов (кривые *1* — 10% $NaNO_3$, *2* — 10% KJ, *3* — 2% Na_2SO_4 и *4* — 1% и 2% KJ). На кривых зависимости $P_0(T)$ для всех растворов в районе температур 20—30° намечается максимум, лежащий в пределах систематической ошибки, обусловленной использованием приближенного соотношения (5), и недостаточно выявленный из-за отсутствия данных для температур, меньших 20°. Во всяком случае, соответствия максимума внутреннего давления на кривой его зависимости от температуры с температурным минимумом сжимаемости не наблюдается, в отличие от данных статических измерений [8].

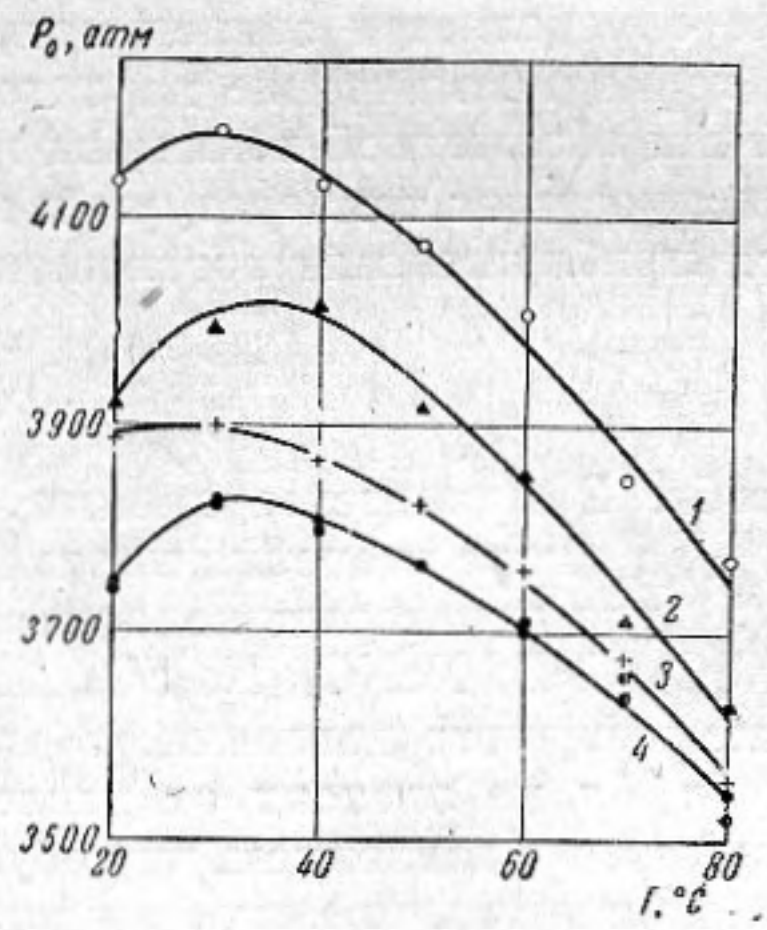


Фиг. 3

Для других растворов зависимости, проиллюстрированные на фиг. 1—5, имеют аналогичный вид.



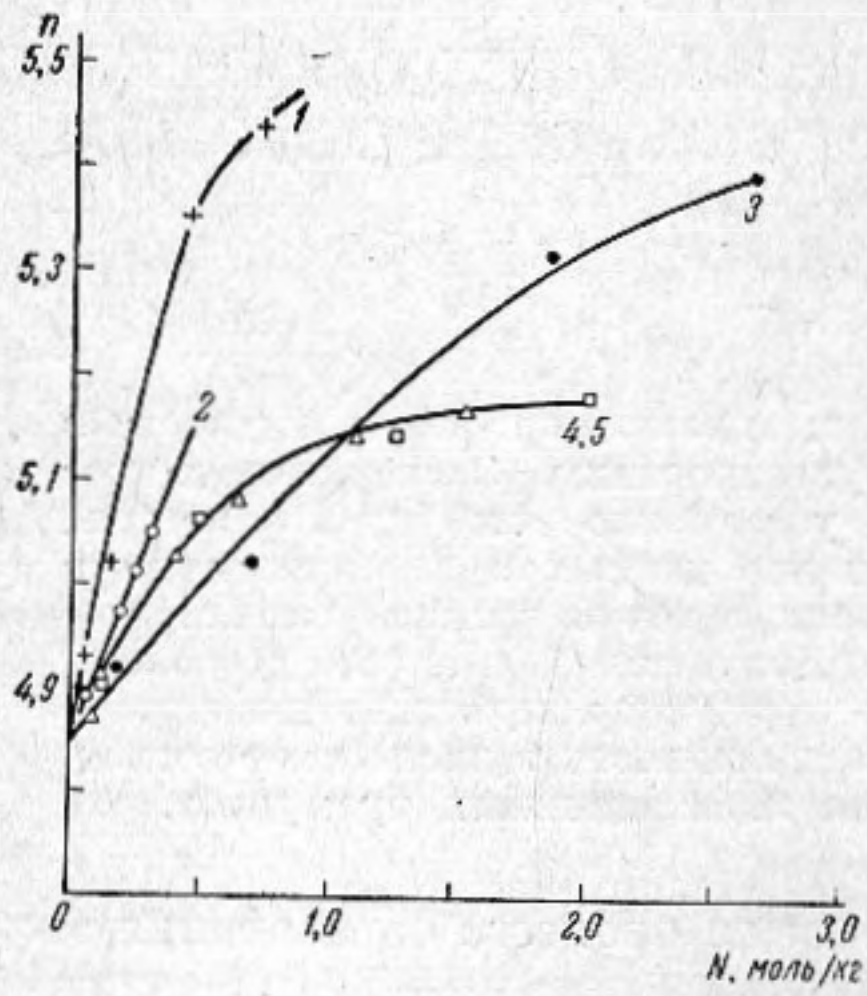
Фиг. 4



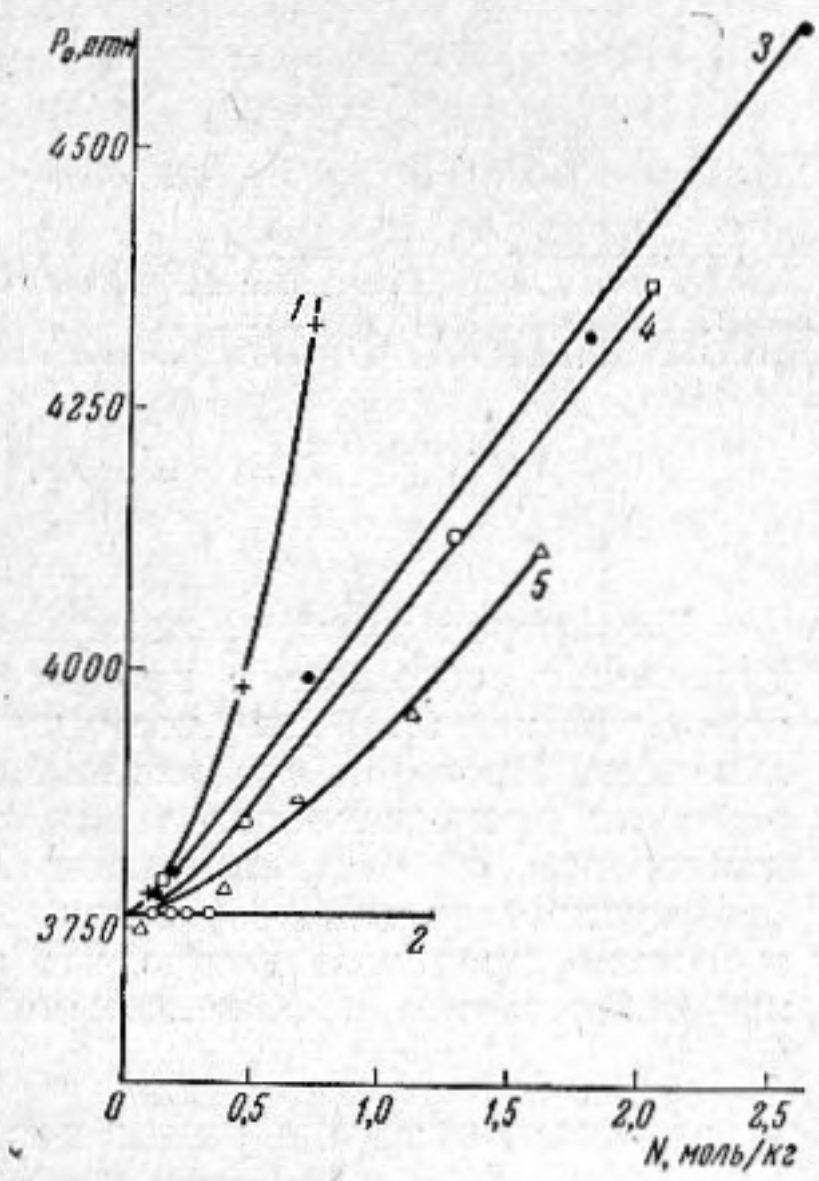
Фиг. 5

На фиг. 6 показана зависимость нелинейного параметра n от молярной концентрации водных растворов солей: Na_2SO_4 (кривая *1*), CsCl (*2*), NaCl (*3*), $NaNO_3$ (*4*) и KJ (*5*) при комнатной температуре и нормальном давлении. Значение n для чистой воды совпадает с результатом, полученным в работе [9].

На фиг. 7 приведены кривые зависимости внутреннего давления от молярной концентрации тех же растворов при нормальных условиях. Сравнение этих кривых с данными о зависимости адиабатической сжимаемости от концентрации [6] показывает, что внутреннее давление возрастает с концентрацией значительнее в растворах тех солей, которые сильнее уплотняют структуру воды. Исключение составляют растворы



Фиг. 6



Фиг. 7

Na_2SO_4, у которых, как это видно из фиг. 6, наиболее сильно выражена также зависимость нелинейного параметра от концентрации.

В заключение авторы выражают благодарность Г. П. Глазачевой за обработку материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Шутилов. Оптические исследования формы ультразвуковой волны большой амплитуды в жидкостях. Акуст. ж., 1959, 5, 2, 231—240.
2. И. Г. Михайлов, В. А. Шутилов. Об искажении формы ультразвуковой волны конечной амплитуды в различных жидкостях. Акуст. ж., 1960, 6, 3, 340—346.
3. В. В. Шкловская-Корди. Акустический метод определения внутреннего давления в жидкостях. Акуст. ж., 1963, 9, 1, 107—111.
4. M. A. Breazeale, E. A. Hiedemann. Determination of the nonlinearity parameter for liquids from optical measurements Naturwiss., 1960, 47, 10, 222.
5. J. Rudnick. On the attenuation of finite amplitude waves in a liquid. J. Acoust. Soc. America, 1958, 30, 5, 564—567.
6. Ю. С. Манучаров, И. Г. Михайлов, В. А. Шутилов. Концентрационная и температурная зависимости скорости звука и сжимаемости растворов электролитов при различных гидростатических давлениях. Вестн. ЛГУ, 1963, 3, 400—416.
7. E. P. Perman, W. D. Urry. The compressibility of aqueous solutions. Proc. Roy. Soc., 1929, 126, A800, 44—79.
8. М. Корнфельд. Упругость и прочность жидкостей. М.— Л., ГТТЛ, 1951.
9. R. T. Beyer. Parameter of nonlinearity of fluids, J. Acoust. Soc. America, 1960, 32, 6, 719—721.

Ленинградский государственный университет

Поступила в редакцию 5 февраля 1964 г.