

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 532.77+534.222.2+534.22.093.3

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ НЕЛИНЕЙНОСТИ
ДЛЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

© 1998 г. Е. С. Баланкина

Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет)
115409 Москва, Каширское шоссе, д. 31

Поступила в редакцию 06.12.96 г.

Скорость ультразвука (u_s) в жидкости – это интегральный параметр, характеризующий ее объемно-упругие свойства, совокупность внутри- и межмолекулярных взаимодействий. При растворении какого-либо вещества в жидкости скорость ультразвука в ней будет изменяться, так как молекулы растворенного вещества отличаются от молекул растворителя коэффициентом сжимаемости β и плотностью ρ , а также вследствие межмолекулярных взаимодействий. Описание молекулярных взаимодействий, исходя из значений сжимаемости – адиабатической или изотермической – это лишь линейная аппроксимация. Межмолекулярные взаимодействия являются сильно нелинейными относительно расстояния между взаимодействующими атомами или атомными группами, поэтому в настоящее время интенсивные исследования распространения звуковых волн конечной амплитуды в жидкостях и растворах сконцентрированы на выявлении природы отклонений от линейного характера. В работе Байера [1] показано, что нелинейные свойства среды можно выразить через параметры второго и третьего порядков, получаемые из разложения в ряд Тейлора уравнения термодинамического состояния для адиабатических изменений в жидкости:

$$P = P_2 + A(\rho - \rho_2)/\rho_2 + (B/2)\{(\rho - \rho_2)/\rho_2\}^2 + (C/6)\{(\rho - \rho_2)/\rho_2\}^3 + \dots \quad (1)$$

где P_2 – гидростатическое давление в среде, P – избыточное давление, обусловленное звуковой волной, распространяющейся в среде, ρ_2 – равновесная плотность среды, ρ – величина мгновенной плотности среды в звуковом поле. Нелинейные параметры второго (B/A) и третьего (C/A) порядков – постоянные для данной среды и являются ее акустическими характеристиками наравне со скоростью звука, затуханием, рассеянием и удельным акустическим импедансом. Третий член в (1) является величиной меньшей второго и почти всегда пренебрежим в теории нелинейности акустики.

Известны два основных метода определения B/A в жидких средах: термодинамический и метод конечной амплитуды. В настоящее время описаны

различные модификации этих методов для измерения нелинейных свойств биологических сред. Термодинамический метод определения параметров нелинейности основан на следующих соотношениях [2, 3]:

$$B/A = 2\rho_2 u_2 (\partial u / \partial P)_{2,s} \quad (2a)$$

$$B/A = 2\rho_2 u_2 (\partial u / \partial P)_{2,T} + (2\alpha u_2 T / C_p) (\partial u / \partial T)_{2,P} \quad (2б)$$

$$C/A = (3/2)(B/A)^2 + 2\rho_2^2 u_2^3 (\partial^2 u / \partial P^2)_{2,s} \quad (2в)$$

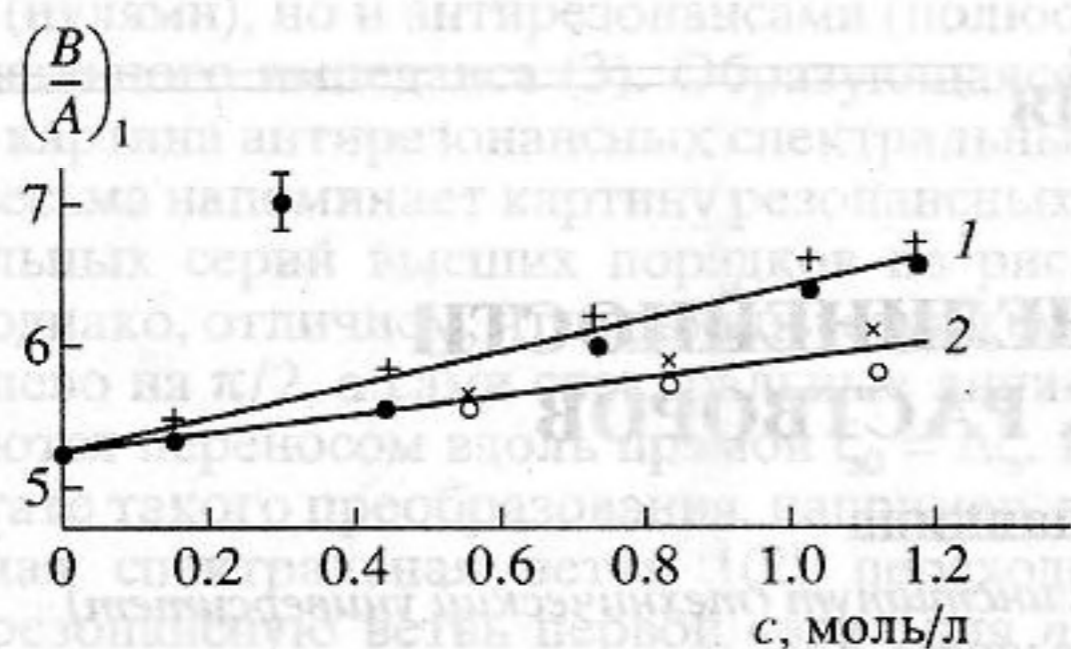
$$\Delta(B/A) = \Delta(\partial u / \partial P)_{2,T} + (\partial u / \partial P)_T ([\rho] + [u])c + (T\alpha_0 / \rho_0 C_{p0}) (\Delta u / u_0 + \Delta\alpha / \alpha_0 + \Delta C_p / C_{p0}), \quad (2г)$$

где u_2 – скорость звука бесконечно малой амплитуды, s – энтропия, $\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_{2,P}$ – коэффициент термического расширения, C_p – удельная теплоемкость, $\Delta(B/A) = \left(\frac{B}{A}\right)_1 - \left(\frac{B}{A}\right)_0$ – изменение параметра нелинейности. То есть для использования этих соотношений необходимы измерения зависимости скорости ультразвука в растворе от давления и температуры.

Однако, если рассматривать разбавленные растворы, для которых характерна линейная зависимость объемно-упругих свойств от концентрации [4], и, учитывая, что $(\partial u / \partial p)_s = (1/c)\{(u_1/u_0)(\beta_1/2)(B/A)_1 - (\beta_0/2)(B/A)_0 - [u](\partial c / \partial p)_s\}$ и $(\partial[\rho] / \partial p)_s = (1/c)\{(\rho_1/\rho_0)(\beta_1 - \beta_0) - [\rho](\partial c / \partial p)_s\}$, находим, что уравнение (2а) для разбавленных растворов преобразуется к следующему виду:

$$(B/A)_1 = (\beta_0/\beta_1)(B/A)_0 = (1 - [\beta]c)(B/A)_0 \quad (3)$$

где c – молярная концентрация, $[\beta] = (\beta_1 - \beta_0)/c\beta_0$, $[\rho] = (\rho_1 - \rho_0)/c\rho_0$, $[u] = (u_1 - u_0)/cu_0$ – концентрационные инкременты коэффициента сжимаемости, плотности и скорости звука, соответственно, индекс “0” – относится к растворителю, индекс “1” – к раствору. Из выражения (3) видно, что, во-первых, для определения $(B/A)_1$ разбавленных растворов необходимо лишь измерение концентрационных зависимостей плотности и скорости ультра-



Концентрационная зависимость параметра нелинейности для (1) сахарозы (+, •) и (2) декстрозы (x, o) при $T = 26^\circ\text{C}$.

+ } данные этой работы (расчет по формуле (3)),

x }

• } данные работы [8] (расчет по формуле (26)).

o }

звука в растворе при различных температурах и, во-вторых, что параметр нелинейности раствора линейно зависит от концентрации растворенного вещества. В большинстве работ (см. [5–8] и ссылки в них) установлена также линейная концентрационная зависимость параметра нелинейности для разбавленных растворов. Из рисунка видно, что данные по концентрационным зависимостям параметра нелинейности для сахарозы и декстрозы, рассчитанные из (2б) и (3), совпадают в пределах погрешности определения.

Для большинства задач требуются измерения и интерпретация не абсолютных значений параметра B/A , а его относительного изменения в ходе какого-либо процесса. Относительные изменения этого параметра требуются также для его интерпретации на молекулярном уровне, которая обычно связана с вычислением вкладов в значения B/A отдельных молекул и атомных групп в изменении нелинейных свойств раствора относи-

Удельное приращение параметра нелинейности при $T = 25^\circ\text{C}$

	$\Delta(B/A)/c \times 10^{-2}$, см ³ /моль; расчет по формуле (2г) [5]*	$\Delta(B/A)/c \times 10^{-2}$, см ³ /моль; расчет по формуле (4)**
Сахароза	11.0 ± 0.5	11.8 ± 0.5
Глюкоза	6.3 ± 0.4	7.1 ± 0.5
Рибоза	5.1 ± 0.4	5.8 ± 0.5
Глицин	4.8 ± 0.2	4.9 ± 0.5

* Значения $\Delta(B/A)/c$ взяты из работы [5].

** Данные для расчета по выражению (4) взяты из работ [5, 9].

тельно чистого растворителя. При введении в растворитель растворенного вещества происходит изменение параметра нелинейности на величину $\Delta(B/A)$, которая согласно (3) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta(B/A) &= -[\beta]c(B/A)_1 = \\ &= -(1 - [\beta]c)(B/A)_0[\beta]c \end{aligned} \quad (4)$$

Из таблицы видно, что удельное молярное приращение параметра нелинейности, рассчитанное по (2г) и (4), совпадают в пределах погрешности определения. Погрешность в расчете по (4) возникает из-за точности измерения параметра нелинейности растворителя и концентрационного инкремента коэффициента сжимаемости раствора.

Рассмотрим поведение параметра нелинейности с изменением температуры и давления. Для этого возьмем производные по температуре и давлению от выражений (3) и (4). Проведя преобразования, находим следующие зависимости для разбавленных растворов:

$$\begin{aligned} (d(\Delta(B/A)/c)/dT)_p &= -(\beta_0/\beta_1) \times \\ &\times \{[\beta](d(B/A)_0/dT)_p - (B/A)_0(1 - (B/A)_0)\alpha_1 - \\ &- (B/A)_0([\rho] - [\alpha] + [C_p])(\alpha_0(1 + (B/A)_0) - \\ &- 2(\partial \ln u_0/\partial T)_p) + \alpha_0(B/A)_0[\alpha]\} \end{aligned} \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} (d(B/A)_1/dP)_s &= (\beta_0^2/\beta_1) \times \\ &\times \{(C/A)_0 - (B/A)_0^2 + (\beta_1/\beta_0)^2(B/A)_1\} = \\ &= \beta_0\{(B/A)_0 + (1 - [\beta]c)((C/A)_0 - (B/A)_0^2)\} \end{aligned} \quad (5b)$$

$$\begin{aligned} (d\Delta(B/A)/dP)_s &= (\beta_0^2/\beta_1)[\beta]c\{(C/A)_0 - (B/A)_0^2\} = \\ &= \beta_0(1 - [\beta]c)[\beta]c\{(C/A)_0 - (B/A)_0^2\} \end{aligned} \quad (5b)$$

где $[C_p] = (C_{p1} - C_{p0})/cC_{p0}$, $[\alpha] = (\alpha_1 - \alpha_0)/c\alpha_0$ — концентрационные инкременты теплоемкости и термического расширения.

Итак, для определения B/A и $\Delta(B/A)$ необходимо знать плотности, скорости распространения ультразвука, сжимаемости в растворе и растворителе, а также параметр нелинейности растворителя. Полученные здесь выражения для определения параметров нелинейности и изменения параметра нелинейности при растворении для разбавленных растворов по сравнению с уже известными из литературы (см., например, [1, 2, 6] и ссылки в них) делают избыточными эксперименты, необходимые для определения первой производной скорости ультразвука в растворе по давлению.

Автор выражает благодарность В.В. Сергиевскому за постоянный интерес к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beyer R.T.* Determination nonlinearity parameters in fluids // J. Acoust. Soc. Amer. 1960. V. 32. P. 719.
2. *Bjorno L.* Charatctrization of biological media by means of their nonlinearity // Ultrasonics 1986. V. 24. P. 254.
3. *Law W.K., Frizzell L.A., Dunn F.* Comparison of thermodynamic and finite amplitude method of B/A measurements in biological materials // J. Acoust. Soc. Am. 1983. V. 74. P. 1295.
4. *Sarvazyan A.P., Lychikov A.G., Gorelov S.E.* Development of ultrasonic velocity in rabbit liver on water content and structure of tissue // Ultrasonics. 1987. V. 25. P. 244.
5. *Чаликян Т.В.* Разработка метода определения нелинейных акустических свойств и термодинамических характеристик растворов биологических со-

- единений: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пушкино: ИБФ АН СССР, 1990. 126 с.
6. *Sarvazyan A.P., Chalikian T.V., Dunn F.* Acoustical nonlinearity parameter (B/A) of aqueous of some amino acid and proteins // J. Acoust. Soc. Amer. 1990. V. 88. № 3. P. 1555.
7. *Law W.K., Frizzell L.A., Dunn F.* Determination of nonlinearity parameter B/A of biological media // Ultrasound in med and biol. 1985. V. 11. № 2. P. 307-318.
8. *Gong Xui-fen et al.* Ultrasonic investigation of nonlinearity parameter (B/A) in biological media // J. Acoust. Soc. Amer. 1984. V. 76. № 2. P. 949.
9. *Bernal P.J., Wan Hook W.A. Hook.* Aparent molal volumes, isobaric expansion coefficients and isentropic compressibilities and their H/D isotope effects for some aqueous carbohydrate solutions // J. Chem. Thermodynamic. 1986. V. 18. P. 955.

$$\sigma_{\text{нел}} = \frac{R \rho c}{(R + \eta) \frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{\bar{\rho}} \frac{\eta}{R}} \quad (1)$$

$$\sigma_0 = \frac{2 \rho c \sigma_{\text{нел}}}{R + \eta}$$

$$R \sigma_{\text{нел}} = \frac{1}{2} \frac{\sigma_0}{\bar{\rho}} \eta$$

где R – обобщенное сопротивление вязкости и потерь в среде, η – коэффициент потерь в среде, σ_0 – амплитуда звукового давления, $\bar{\rho}$ – среднее значение плотности среды, c – скорость звука в среде.

Уравнение (1) показывает, что нелинейный коэффициент $\sigma_{\text{нел}}$ зависит от параметров среды и амплитуды звукового давления. В частности, $\sigma_{\text{нел}}$ увеличивается с увеличением амплитуды звукового давления и уменьшается с увеличением коэффициента потерь η .

$$\frac{1}{\sigma_{\text{нел}}} = \frac{R + \eta}{2 \rho c} \frac{\bar{\rho}}{\sigma_0}$$

Отсюда найдем обобщенное сопротивление вязкости

$$R = \frac{2 \rho c \sigma_{\text{нел}}}{\bar{\rho}} - \eta$$