

В заключение авторы выражают признательность А. В. Римскому-Корсакову за руководство работой и Г. Д. Малюжину 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 ν 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 Φ_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 $\Delta V(V)$ и добавочной энтальпии $\Delta H(V)$ для каждой концентрации c .

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

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

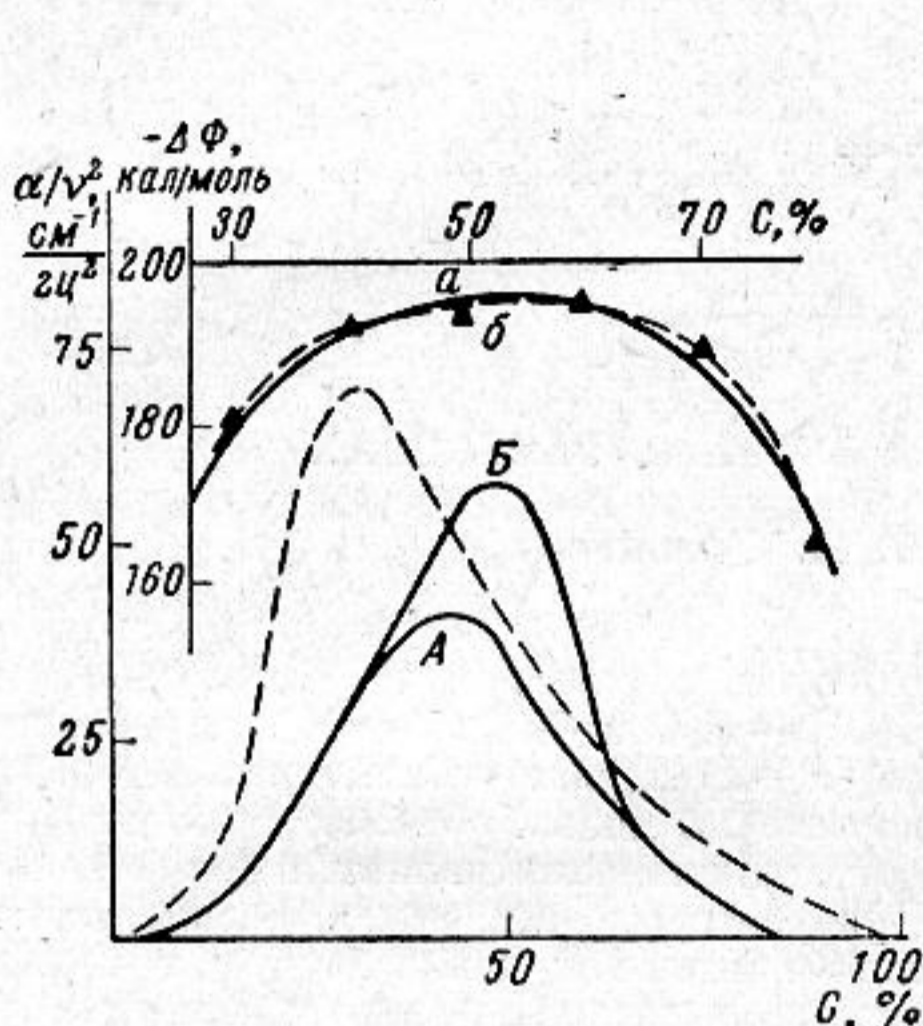
* Мы будем пользоваться обозначениями работы [1].

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

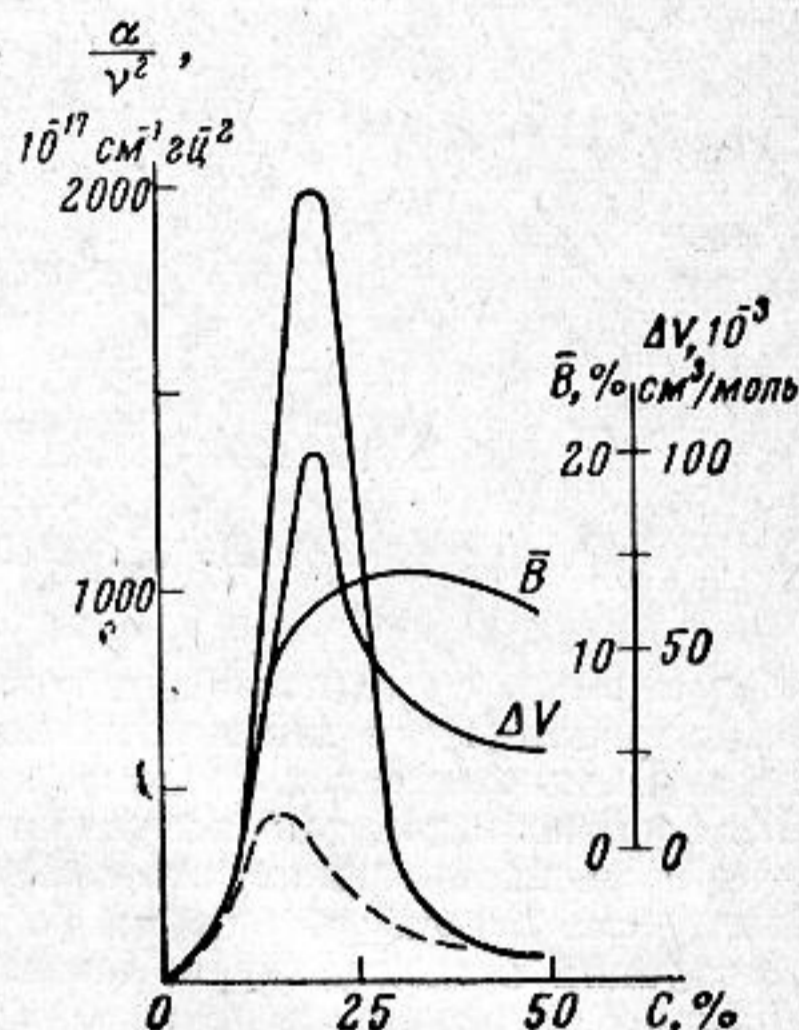
$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T, \Delta \Phi} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \Delta \Phi}\right)_{p, T} \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial p}\right)_{V, T} = - \Delta V \left/ \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial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

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 ΔV , ΔH и производные от $\Delta \Phi$, ΔV и ΔH 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 α/ν^2 может иметь несколько большую величину, если заменить τ_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 ΔV .

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 α/ν^2 допущена ошибка: теоретические значения на фиг. 1 и 2 следует уменьшить в 1,4 раза.
