

УДК 538.8

НЕЛИНЕЙНЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И БИОЭЛЕКТРОЛИТОВ

Л. Г. БЕЛИНСКАЯ, Б. А. БЕЛИНСКИЙ
(Кафедра физики)

Проведен анализ нелинейных акустических параметров, свободного объема на кинетическом уровне исследуемых жидкостей. Выведено уравнение для энтропии «дырок» и проанализированы две области существования жидкости при разных давлениях.

Ранее в работах [2, 3] рассматривалась возможность применения молекулярной акустики для исследования гидратации в водных растворах аминокислот. При дальнейшем исследовании данной проблемы [12] были подтверждены выводы, сделанные в указанных работах, при этом потребовалось более глубокое рассмотрение по крайней мере трех вопросов: 1) природа нелинейных акустических параметров воды и водных растворов биоэлектролитов, 2) корректность расчета химических потенциалов электролитов на основе акустической спектроскопии, 3) природа внутреннего давления жидкости вообще и водных растворов биоэлектролитов в частности. В настоящем сообщении в основном рассматривается первый вопрос.

В современной акустике центр тяжести исследования в большой мере смещается в область нелинейной акустики. И это понятно, поскольку линейная акустика является лишь результатом линеаризации более точных уравнений, а нелинейная акустика позволяет получать более точное их решение.

Из работ [4—9] следует, что более детальные свойства акустического поля различных сред по сравнению с параметрами линейной акустики, например скоростью распространения акустических волн, передаются так называемыми нелинейными параметрами акустического поля. Чаще всего в качестве такого параметра берется отношение первого

нелинейного коэффициента B к линейному коэффициенту A в вириальном разложении

$$P = P_0 + A \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} + B \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^2 + \dots, \quad (1)$$

где

$$A = \rho_0 \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{S, \rho = \rho_0} = \rho_0 C_0^2; \quad B = \rho_0^2 \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2} \right)_{S, \rho = \rho_0},$$

P — давление; ρ — плотность, и

$$\begin{aligned} \frac{B}{A} &= \left(\frac{\partial \ln C}{\partial \ln \rho} \right)_{S, \rho = \rho_0} = 2 \left(\frac{\partial \ln C}{\partial \ln \rho} \right) = \left(\frac{\partial \ln \rho C^2}{\partial \ln \rho} \right)_{S, \rho = \rho_0} - 1 = \\ &= 2\rho_0 C_0 \left(\frac{\partial C}{\partial P} \right)_T + 2C_0 \frac{T\beta}{C_P} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_P, \end{aligned} \quad (2)$$

где β — сжимаемость; T — температура; C_P — удельная теплоемкость при $P = \text{Const}$.

Отношение нелинейного коэффициента к линейному более информативно, чем один коэффициент A , хотя бы потому, что учет взаимодействия волн со средой и между собой в полной мере возможен только в нелинейном приближении. Значения A и B зависят от температуры. Однако согласно Риману [7] для баротропного движения в конденсированной среде отношение относительного изменения скорости распространения акустических волн к относительному изменению плотности — величина постоянная, инвариантная в смысле адиабатических инвариантов Римана

$$\frac{\partial \ln C}{\partial \ln \rho} = In = \text{Const}. \quad (3)$$

Постоянная In не зависит от T и P . Но

$$\frac{B}{A} = \Gamma_S - 1 = In = \text{Const},$$

где

$$\Gamma_S = \left[\frac{\partial \ln (\rho C^2)}{\partial \ln \rho} \right]_S.$$

Следовательно, нелинейные параметры $\frac{B}{A}$ и T_s также являются инвариантами и не зависят от T и P .

Для идеального газа

$$In = \frac{\gamma - 1}{2},$$

где γ — коэффициент Пуассона;

для жидкостей

$$In = Ra,$$

где Ra — постоянная Рао;

для определенного класса твердых тел

$$In = 1.$$

Таким образом, уже из работ Римана, учитывая $In = Ra$, можно заключить, что известное правило Рао для жидкостей является следствием более общих закономерностей, а постоянная Рао — нелинейным параметром акустического поля жидкости, ее адиабатическим инвариантом.

В работе [8] в качестве нелинейного акустического параметра предлагается

$$\Gamma_S = 1 + \frac{\rho_0}{C_0^2} \left(\frac{\partial C^2}{\partial \rho} \right)_{S, \rho = \rho_0}, \quad (4)$$

что было принято и нами, так как параметр Γ_S имеет более ясный физический смысл, чем отношение коэффициентов вириального разло-

жения, которое для жидкости расходуется, поэтому оно неприменимо.

Действительно, пользуясь терминологией наших работ

$$\Gamma_s = \left[\frac{\partial (\ln \rho C^2)}{\partial \ln \rho} \right]_{s, \rho = \rho_0} = 1 + \frac{\rho_0}{C_0^2} \left(\frac{\partial C^2}{\partial \rho} \right)_{s, \rho = \rho_0}, \quad (5)$$

нелинейный параметр Γ_s определяет относительное изменение плотности энергии акустического поля в зависимости от относительного изменения плотности ρ .

В дальнейшем будут рассматриваться нелинейные свойства акустического поля жидкости, поэтому в связи с отсутствием возможности применения для нее вириального разложения в качестве уравнения состояния основным нелинейным акустическим параметром будем считать параметр Γ_s , тем более, что он имеет более глубокий смысл, чем параметр $\frac{B}{A}$, поскольку входит в изоэнтропийное уравнение состояния жидкости

$$\rho C_s^2 = \Gamma_s (P_i + P) = \Gamma_s P_{om} = \Gamma_s P_{тер}, \quad (6)$$

где P_i — внутреннее давление; P_{om} — давление сил отталкивания; $P_{тер}$ — термическое давление, которое следует из более фундаментальных исходных положений современной теории поля [4—6]. В этих работах показано, что уравнение состояния (6) находится в хорошем согласии с модифицированным уравнением Тейта [7], уравнением Бачинского [1] и экспериментом. Более того, для жидкостей существуют широкие области давлений и температур, для которых $\Gamma_s = \text{Const}$, что находится в согласии с теорией Римана [7]. Γ_s является адиабатическим инвариантом.

Как видно из (6), нелинейный параметр легко определить, измеряя ρ , C_s , как функции давления по изотермам, учитывая, что на изотермах $P_i = \text{Const}$. Такие измерения осуществлены для водных растворов электролитов [2, 3, 12].

Анализ результатов этих измерений показал, что для водных растворов электролитов и биоэлектролитов $\Gamma_s = \text{Const}$ в широком интервале давлений по изотермам; параметр Γ_s не зависит от концентрации электролита и равен его значению для чистой воды; значение $\Gamma_s = \text{Const}$ для чистой воды значительно ниже, чем для других органических жидкостей и их смесей в области сравнительно низких, давлений (до $2 \cdot 10^8$ Па).

Для объяснения данных положений необходимо раскрыть физический смысл нелинейного параметра Γ_s на молекулярно-кинетическом уровне, так как только на этом уровне можно понять взаимосвязь между молекулярной кинетикой и структурой нормальных жидкостей и воды.

При наиболее полной постановке вопроса молекулярно-кинетические, структурные свойства жидкости можно понять, руководствуясь следующими соображениями.

Жидкость представляет собой систему многих взаимодействующих частиц, эквивалентную квантованному полю. Таким полем для жидкости является акустическое. Как всякое квантованное поле, оно реализуется в виде совокупности основного состояния и системы его элементарных возбуждений, которые могут быть слабыми и сильными. Примером слабых возбуждений являются процессы возбуждения и девозбуждения колебательных и вращательных степеней свободы молекул, не связанные с разрывом сплошности структуры основного состояния. Сильные возбуждения возникают в результате разрыва сплошности в объеме основного состояния жидкости.

Для нормальной жидкости сильными возбуждениями являются «дырки». Их наличие определяет наиболее фундаментальные свойства жидкости. В соответствии с этим объем жидкости можно представить

как сумму объема ее основного состояния V_0 и объема «дырок» $n\Delta V_h$

$$V = V_0 + n\Delta V_h, \quad (7)$$

где n — число «дырок»; ΔV_h — объем «дырок».

Рождение и уничтожение «дырок» относятся к флуктуационно-диссипативно-термическим процессам. Отсюда следует, что их число и время жизни полностью определяются изменением энтропии

$$n = N_A e^{\frac{-T\Delta S_h}{kT}}, \quad \tau = \tau_0 e^{\frac{T\Delta S_h}{kT}},$$

где ΔS_h — изменение энтропии при возникновении «дырки»; n — число «дырок» в киломоле жидкости. С термодинамической точки зрения это означает, что тепловое движение жидкости реализуется в виде его акустического поля, обладающего свойствами стационарного случайного поля. Это дает основание использовать корреляционную теорию случайных процессов для описания свойств жидкости и считать τ временем корреляции процесса рождения и уничтожения «дырок».

При увеличении давления по изотермам значение V_0 практически остается постоянным, а число «дырок» уменьшается. Данный процесс можно рассматривать как конденсацию «дырок» в основное (вакуумное) состояние акустического поля жидкости. Для отмеченной конденсации характерны многие признаки бозе-конденсации частиц идеального газа: при конденсации «дырок» энергия и объем основного состояния жидкости не изменяются.

Согласно квантовой теории, должно существовать такое нелинейное уравнение состояния акустического поля, которое было бы ковариантно относительно оператора рождения и уничтожения «дырок». Таким уравнением является изоэнтропийное уравнение состояния жидкости

(6). Оно ковариантно относительно оператора плотности $\left(\frac{\partial}{\partial \rho}\right)_S$ при условии

$$\Gamma_S = \gamma \Gamma = \gamma \left(1 + \frac{\partial \ln C_S^2}{\partial \ln \rho}\right)_T = \text{Const} \quad \text{и} \quad P_{om} = \frac{A}{V\Gamma}, \quad P_i = \text{Const}, \\ A = \text{Const} \quad \text{при} \quad T = \text{Const}.$$

Таким образом, плотность энергии акустического поля ρC_S^2 должна линейно зависеть от P по изотермам. Для многих нормальных и ассоциированных органических жидкостей такая зависимость наблюдается в широких интервалах изменения давления и реализуется в виде двух областей [3]. Наличие этих областей связано с тем, что в области высоких давлений «дырки» ведут себя как идеальный газ, а в области низких давлений — как реальный газ, образуя ассоциации — полости. Различие в свойствах отмеченных областей жидкости носит прежде всего энтропийный характер.

Действительно, уравнение (7) представляет собой уравнение состояния жидкости, типичное для дырочной теории жидкостей

$$V = V_0 + N_A \Delta V_h e^{-\frac{(P+P_i)\Delta V_h}{kT}},$$

из которого следует

$$\rho C_S^2 = \gamma \frac{VRT}{(V - V_0) N_A \Delta V_h}$$

при условии

$$T \left(\frac{\Delta S}{\Delta V}\right)_T = P + P_i; \quad P_i = \text{Const}; \quad \Delta V_h = \text{Const} \quad \text{при} \quad T = \text{Const}.$$

Это уравнение должно быть тождественно изоэнтропийному уравнению, что возможно в двух случаях.

Первый случай:

$$(P + P_i) N_A \Delta V'_h = RT; \quad \Gamma_I = \frac{V}{V - V_0},$$

где $\Delta V'_h$ — объем «дырки» в области низких давлений. Это означает, что $\Delta S'_h = k$.

Второй случай:

$$(P + P_i)(V - V_0) = RT, \quad \Gamma_{II} = \frac{V}{N_A \Delta V_h},$$

где $\Delta V'_h$ — объем «дырки» в области высоких давлений. Как раз эти два случая определяют наличие двух отмеченных выше областей.

В первом случае изменение энтропии является типичным для коллективной энтропии, что соответствует области низких давлений, поскольку неразличимость «дырок» как частиц, связанная с возникновением коллективной энтропии, возможна только в полостях. Следовательно, во втором случае в области высоких давлений «дырки» образуют идеальный газ, который должен подчиняться уравнению Сакура — Тетроде

$$\frac{\Delta S_h}{k} = \frac{5}{2} - \ln \left(\frac{\Delta V_Q}{\Delta V_h} \right) = \frac{5}{2} - \frac{\mu_0}{kT}, \quad (8)$$

где ΔV_{hQ} — квантовый объем основного состояния электромагнитного поля; μ_0 — химический потенциал «дырки», взятый относительно этого состояния. Уравнение (8) в отличие от изоэнтропийного уравнения состояния не является самосогласованным, так как отнормировано по основному состоянию не акустического поля, а электромагнитного гравитационного, поэтому энтропия и химический потенциал «дырки» содержат вклад всех неидеальных промежуточных состояний — от гравитационного вакуума до идеального газа «дырок» акустического поля.

Для того чтобы уравнение (8) стало самосогласованным, необходимо осуществить перенормировку от гравитационного поля к вакууму — основному состоянию акустического поля — и тем самым исключить из энтропии и химического потенциала «дырок» перечисленные выше вклады. Для такой перенормировки следует перейти от квантового объема ΔV_Q к объему $\Delta V_0 = \frac{V_0}{N_A}$.

После перенормировки уравнение (8) становится самосогласованным:

$$\frac{\Delta S_h}{k} = \frac{5}{2} - \ln \left(\frac{\Delta S_h}{k} \right) = \frac{5}{2} - \frac{\mu_h}{kT}, \quad (9)$$

где $\mu_h = kT \ln \left(\frac{\Delta S_h}{k} \right)$.

Наличие энтропии идеального газа «дырок» ΔS_h , в нормировочном члене по основному состоянию акустического поля обусловлено отмеченным выше свойством бозе-конденсации идеального газа, при которой энтропия образования «дырки», рассчитанной на одну частицу, равна энтропии самого газа «дырок». Вследствие этого уравнение (9) стало самосогласованным, однозначно определяющим значение ΔS_h .

Таким образом, энтропия «дырок» во второй области оказалась одинаковой для всех жидкостей и равной с точностью до четвертого знака

$$\Delta S_h = 1,873k.$$

Знание ΔS_h позволяет рассчитать Γ_{II} из соотношения

$$\Gamma_{II} = \frac{V}{N_A \Delta V_h} = \frac{\Delta V_0}{\Delta V_h} + e^{\frac{-\Delta S_h}{k}} = e^{\frac{-\Delta S_h}{k}} + e^{\frac{\Delta S_h}{k}} \quad (10)$$

В этом соотношении учитывается, что $\Delta V_h = \Delta V_0 e^{\frac{-\Delta S_h}{k}}$.
Полученное значение Γ_{II} хорошо согласуется с результатами опыта [5].

В области же низких давлений при увеличении давления происходит выход «дырок» из полостей. При каждом акте такого перехода энтропия меняется на величину коллективной энтропии ΔS_h , что дает возможность рассчитать Γ_I из соотношения

$$\Gamma_I = \frac{V}{V - V_0} = \frac{\Delta V_0}{\Delta V'_h} e + 1 = \left(\frac{\Delta V_0}{\Delta V_h} \right) \left(\frac{\Delta V_h}{\Delta V'_h} \right) e + 1 = e^{1,873} + 1 = 7,51,$$

где $\Delta V_h = \Delta V'_h e^{-1}$.

Полученное значение также хорошо согласуется с результатами опыта [5].

Интересно отметить, что в области низких давлений время корреляции (релаксации) оказалось равным $\tau = \tau_{oe}$, что согласуется с формулой Бачинского [1], в области высоких давлений

$$\tau_{II} = \tau_0 \exp \left[\frac{N_A \Delta V_h}{V - V_0} \right],$$

что согласуется с формулой Дулитла [9] для сдвиговой вязкости.

Полученные результаты также хорошо согласуются с моделью твердых сфер жидкости. Известно, что в данной модели асимптотическое значение плотности, при которой начинается кристаллизация, равно $0,63 (V_0)^{-1}$, где V_0 — объем, приходящийся на одну сферу регулярной плотноупакованной системы N сфер [11]. Это предельное отношение плотностей совпадает со значением нормировочного члена в уравнении (9)

$$\ln \left(\frac{\Delta S_h}{k} \right) = 0,63.$$

Следовательно,

$$\Delta S_h = k \exp \left[\frac{\mu_h}{kT} \right] = k \exp [0,63]; \mu_h = 0,63kT.$$

С другой стороны, низкое давление характерно для области, расположенной в окрестности тройной точки. В тройной точке аргона [11] отношение плотностей жидкости и твердой фазы равно 0,87 — как раз тому значению, которое содержится в экспоненте, определяющей отношение $\frac{\Delta V_0}{\Delta V'_h} = \exp 0,87$ в соотношении (11). Указанное значение близко

к отношению плотностей при случайной и регулярной упаковках шаров.

Как показывает эксперимент [12], для воды и водных растворов электролитов значение $\Gamma_I = 4,8$ оказалось существенно меньше, чем значение Γ_I и Γ_{II} для нормальных жидкостей. Это означает, что в данной области давлений нелинейный параметр воды определяется другим механизмом изменения молекулярной структуры и, следовательно, энтропии. Это изменение, по-видимому, связано с переходом рыхлоупакованной структуры в плотноупакованную структуру воды при увеличении давления. В таком случае нелинейный параметр воды должен определяться соотношением

$$\Gamma = e^{-\frac{\Delta S_h}{k}} + e^{\frac{\Delta S_h}{k}} = e^{-\frac{T\Delta S_h}{kT}} + e^{\frac{T\Delta S_h}{kT}} = e^{\frac{-(P+P_i)\Delta V_h}{kT}} + e^{\frac{(P+P_i)\Delta V_h}{kT}} \quad (11)$$

при условии, что ΔV_h — объем рыхлоупакованной структуры воды, относящийся к одной частице, и

$$(P + P_i)\Delta V_0 = \kappa T,$$

где ΔV_0 — объем плотноупакованной структуры воды, относящийся к од-

ной частице. Тогда

$$\Gamma = e^{-\frac{\Delta V_h}{\Delta V_0}} + e^{\frac{\Delta V_h}{\Delta V_0}}. \quad (12)$$

Для оценки отношения $\frac{\Delta V_h}{\Delta V_0}$ воспользуемся результатами работы Холла [10], согласно которым молекулярный объем рыхлой льдообразной упаковки

$$V_h = N_A \Delta V_h = 24,1 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$$

и плотной кварцеподобной

$$V_0 = N_A \Delta F_0 = 15,8 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}.$$

Подставляя значение отношения

$$\frac{\Delta V_h}{\Delta V_0} = \frac{V_h}{V_0} = 1,525$$

в соотношение (12), получим $\Gamma=4,814$. Это значение хорошо согласуется с данными эксперимента. Лучшего согласия трудно ожидать, учитывая приближенность определения молярных объемов V_h и V_0 и Γ . Поскольку нелинейный параметр Γ для чистой воды сохраняет свое значение в широких интервалах изменения концентрации водных растворов электролитов, молекулярный механизм изменения энтропии в них остается таким же, как и у чистой воды.

Таким образом, нелинейные акустические параметры жидкости определяют многие ее свойства. С точки зрения нелинейной акустики, в основе которой лежат представления о сплошной среде, данные параметры являются адиабатическими инвариантами в широких интервалах изменения температуры и давления. Эта важная особенность нелинейных акустических параметров жидкости подтверждается и при рассмотрении ее свойств на молекулярно-кинетическом уровне исходя из теории системы многих взаимодействующих частиц, эквивалентной квантованному акустическому полю, и реализуется в виде ковариантности основного нелинейного уравнения состояния акустического поля жидкости — изоэнтропийного уравнения состояния относительно оператора плотности (флуктуаций плотности). Эксперимент показал, что указанная особенность свойственна воде и водным растворам электролитов и биоэлектролитов. Объем жидкости состоит из объема основного состояния, который в широких пределах изменения давления по изотерме остается величиной постоянной, а так называемый свободный объем меняется с изменением давления квантово-дискретно в результате изменения числа «дырок». Это приводит к тому, что изменение плотности в акустической волне жидкости связано с изменением числа «дырок» в волне сжатия и разрежения.

Оказалось, что природа нелинейных акустических параметров жидкости определяется энтропией образования «дырок». Для нормальной жидкости в области сравнительно низких давлений нелинейный параметр Γ обусловлен свойствами коллективной энтропии, а в области высоких давлений — энтропией идеального газа «дырок», равной энтропии образования этих «дырок» из вакуумного (основного) состояния, как их бозе-конденсата.

Аномально низкое значение нелинейного параметра Γ чистой воды при сравнительно низких давлениях обусловлено изменением энтропии, определяющим величину Γ . Экспериментально установлено, что нелинейный параметр чистой воды сохраняет свое значение и в водных растворах электролитов и биоэлектролитов.

Выводы

1. Установлена непосредственная связь нелинейных акустических параметров жидкости с молекулярно-кинетическими и микроструктурными параметрами дыркообразования.

2. Рассчитаны значения нелинейных акустических параметров жидкости для областей низких и высоких давлений.

3. В области низких давлений нелинейные параметры определяются поведением коллективной энтропии жидкости, а в области высоких — энтропией образования «дырок».

4. В области высоких давлений «дырки» образуют идеальный газ, самосогласованное уравнение которого для энтропии образования «дырок» нормировано к основному состоянию акустического поля жидкости.

5. Аномальные значения нелинейных акустических параметров воды определяются особенностью ее перехода от плотноупакованной структуры к рыхлой, что необходимо учитывать при анализе свойств водных растворов биоэлектролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бачинский А. И. Избр. тр. — М.: Изд-во АН СССР, 1960. — 2. Белинская Л. Г., Белинский Б. А. Применение молекулярной акустики для исследования явления гидратации. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 5, с. 148. — 3. Белинская Л. Г., Белинский Б. А. Исследование гидратации водных растворов аминокислот на основе акустической спектроскопии. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 1, с. 169. — 4. Белинский Б. А. Акустическое поле, тепловое движение и элементарные возбуждения жидкости. — В сб.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. М., МОПИ, 1977, вып. 28, с. 75. — 5. Белинский Б. А., Ярко В. А. Изознтропийное уравнение состояния, нелинейные параметры и молекулярная кинетика жидких бромистого этила и этилового эфира. — В сб.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. М., МОПИ, 1980, вып. 30, с. 9. — 6. Белинский Б. А. Принцип Гамильтона и нелинейное уравнение состояния многих взаимодействующих частиц. — В сб.: Применение ультразвуки к исследованию вещества. М., МОПИ, 1982, вып. 34, с. 16. — 7. Гиршфельдер Дж., Кертис К., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961, с. 573. — 8. Зарембо Л. К., Красильников В. А. Введение в нелинейную акустику. — М.: Наука, 1966, с. 19. — 9. Мазон У. Физическая акустика, часть Б. Свойства полимеров и нелинейная акустика. — М.: Мир, 1969, с. 270. — 10. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. — М.: Наука, 1964, с. 11. — 11. Темперли Дж., Роули неон Д., Рашбрук Д. Физика простых жидкостей. Статистическая теория. — М.: Мир, 1971, с. 66. — 12. Тетерин Е. П., Чекуиова Н. Д. Комплексные исследования жидкостей в широком интервале давлений и температур на основе акустической спектроскопии. — Изв. ТСХА, 1979, вып. 3, с. 161.

Статья поступила 12 марта 1987 г.

SUMMARY

The analysis of non-linear acoustic parameters and ullage on kinetic level of the liquids studied was performed. An equation for entropy of "holes" is developed, and two regions of existence for liquid according to difference pressure have been analysed.