

化学反应媒质中的声吸收理论及 关于 MgSO_4 水溶液的弛豫机构*

錢 祖 文

(中国科学院电子学研究所)

提 要

本文首先应用化学热力学方法推导出弛豫吸收公式和唯象理论的假定;其次借助于 Debye-Hückel 离子云理论,将所得结果应用到 MgSO_4 水溶液中去,并对以往发表的有关工作进行了讨论;最终指出, MgSO_4 水溶液的弛豫吸收机构用 $\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + \text{SO}_4^{--}$ 型的反应来说明是不够恰当的.

一、引 言

十多年前, Liebermann^[1,2] 发表了海水吸收的测量结果,他发现其吸收系数较纯水要大很多倍(在 10^5 赫的频率范围),而此部分过量吸收可用熟知的弛豫吸收公式:

$$2\alpha = A \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad [\text{I.1}]$$

来表示,式中 α 是振幅吸收系数, ω 是角频率, $A = 2.9 \times 10^{-10}$ 秒/厘米, $\tau = 1.1 \times 10^{-6}$ 秒,而 A 和 τ 是和频率无关的两个常数. 此后, Leonard^[3] 在实验内首先肯定这一现象是由于海水含有少量 MgSO_4 所引起的,若电解质的浓度不大时,则在实验误差范围内, α 近似地和浓度成正比, τ 和浓度无关.

Tamm 和 Kurtze^[4,5] 对更多的金属盐溶液作了测量,发现几乎所有的二价金属硫酸盐都存在弛豫现象,甚至进一步还出现第二弛豫.

Liebermann^[2] 应用唯象理论研究了这个问题,由于使用数据不够恰当,从而得到了 α 和浓度的平方根成正比的結果,这与实验结果是定性不符合的.

Eigen^[5] 和 Bies^[6] 分别作过计算,且得到形式上相似的结果.

Глотов^[7] 应用 Леонтович^[8,9] 理论,考虑到离子相互作用来计算吸收系数和弛豫频率,他只由数量级和实验相符而得出两点结论:

- (1) 弛豫吸收是由于声波扰动了离子相互作用所致.
- (2) 弛豫频率在广大范围内和电离度、浓度、离子迁移率及离子大小有关.

总的说来,上述绝大多数理论是基于



的模型出发的.

* 1962年1月20日收到.

本文应用热力学方法, 将平衡“常数”看成是温度 T 、压力 P 和分子数 N_i 的函数, 在声学过程中上述诸量又均为时间的函数, 由这些关系导出弛豫吸收公式. 其次应用 Debye-Hückel 离子云理论来研究 MgSO_4 水溶液的吸收机构, 结果指出, 若 $\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + \text{SO}_4^{--}$ 反应型是正确的, 则 α 应该近似地和浓度的二次方成正比, 这显然和实验不符合. 若将上述诸作者的理论加以分析, 发现亦有相同的浓度关系. 由此可见, 以往的理论还不能解释实验结果, 因此有必要作进一步的探讨.

二、化学媒质中弛豫声吸收公式的推导

设声学过程是绝热的, 则由热力学第一定律可得

$$\Delta U + P\Delta V = 0, \quad [\text{II.1}]$$

式中 U 、 V 和 P 分别为内能、体积和压力. 在一般情况下, U 和 V 既是宏观热力学参量的函数, 又是化学组元分子数 $N_1, N_2, \dots$ 的函数. 故

$$\begin{aligned} U &= U(T, P, N_1, N_2, \dots, N_i), \\ V &= V(T, P, N_1, N_2, \dots, N_i), \end{aligned}$$

代入 [II.1] 得到

$$\left. \begin{aligned} \Delta U &= \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T, N} \Delta P + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P, N} \Delta T + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{N_j, T, P} \Delta N_i, \\ \Delta V &= \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N} \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N} \Delta T + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{N_j, T, P} \Delta N_i. \end{aligned} \right\} \quad [\text{II.2}]$$

由热力学公式有

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P, N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N} &= C_p^*, \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T, N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, N} &= -T\beta^*V, \\ \beta^* &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N}, \end{aligned} \right\} \quad [\text{II.3}]$$

式中 C_p^* 是诸 N_i 不变时的定压比热, T 是绝对温度, N_i 是第 i 类组元的分子数. 如定义

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{T, N, N_j} + P \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} \equiv h_i, \quad [\text{II.4}]$$

则将这些结果代入 [II.1] 时, 便得到

$$C_p^* \Delta T - T\beta^* V \Delta P + \sum_i h_i \Delta N_i = 0, \quad [\text{II.5}]$$

显然上式即为状态方程.

在化学系统中, 可以写平衡“常数”为

$$K = K(T, P, N_1, N_2, \dots, N_i).$$

由于 T 、 P 和 N_i 均为时间 t 的函数, 故一般有

$$\frac{\partial \ln K}{\partial t} = \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_{T, N} \frac{dP}{dt} + \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{P, N} \frac{dT}{dt} + \sum_i \left(\frac{\partial \ln K}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} \Delta N_i.$$

因为 N_i 是独立变量, 而 $K = K_1 K_2 \dots K_i$, 相应的化学变化独立地进行, 故在平衡时,

$\frac{\partial \ln K}{\partial t} = 0$, 应用 Van't Hoff 公式, 有

$$\frac{\partial N_j^0}{\partial t} = \left[\frac{\Delta v_j}{RT} \frac{dP}{dt} - \frac{\Delta H_j}{RT^2} \frac{dT}{dt} \right] / \frac{\partial \ln K_j}{\partial N_j},$$

式中 Δv_j 、 ΔH_j 分别为反应过程中克分子体积变化和克分子热量变化, R 是气体常数, N_j^0 是在平衡时第 j 类分子数. 当平衡受到声扰动时, 如果略去高阶小項, 則

$$\frac{\partial \Delta N_j^0}{\partial t} = \left[\frac{\Delta v_j}{RT} \frac{d\Delta P}{dt} - \frac{\Delta H_j}{RT^2} \frac{dT}{dt} \right] / \frac{\partial \ln K_j}{\partial N_j}, \quad [\text{II.6a}]$$

ΔN_j^0 是系統受声扰动之后由旧平衡态达新平衡态时分子数的变化, 它描述了声扰动的大小.

当声波是簡諧的情况下, 由二級反应的速率方程可以推出, 任何一态受声扰动的分子数 ΔN_j 和平衡态声扰动分子数 ΔN_j^0 的关系为

$$\Delta N_j = \frac{\Delta N_j^0}{1 + j\omega\tau_j}, \quad [\text{II.7}]$$

τ_j 是 j 类組元的弛豫時間, 分母中的 $j = \sqrt{-1}$.

由于所討論的各种化学变化是独立进行, 因此我們下面只討論一种反应. 这时 [II.6a] 成为

$$\Delta N^0 = \left[\frac{\Delta v}{RT} \Delta p - \frac{\Delta H}{RT^2} \Delta T \right] / \left(\frac{\partial \ln K}{\partial N} \right)_{T,p}, \quad [\text{II.6b}]$$

命

$$\left. \begin{aligned} C_p^i &= \frac{C_{p0}^i}{1 + j\omega\tau} = - \frac{h}{1 + j\omega\tau} \frac{\Delta H}{RT^2} / \left(\frac{\partial \ln K}{\partial N} \right)_{T,p}, \\ \beta^i &= \frac{\beta_0^i}{1 + j\omega\tau} = \frac{h}{1 + j\omega\tau} \frac{\Delta v}{VRT^2} / \left(\frac{\partial \ln K}{\partial N} \right)_{T,p}, \end{aligned} \right\} \quad [\text{II.8}]$$

由于

$$\Delta T = \frac{1}{V\beta^e} \Delta V + \frac{\chi_T^e}{\beta^e} \Delta p, \quad [\text{II.9}]$$

$$\chi_T^e = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad [\text{II.10}]$$

χ_T^e 是等温压缩率的非弛豫部分 (属于这种性质的物理量本文用字母 e 标于符号的右上角). 将 [II.6b]—[II.8] 代入 [II.5] 式, 得到

$$(C_p^e + C_p^i) \Delta T = (\beta^e - \beta^i) \Delta p. \quad [\text{II.11}]$$

由上式可見, 由于媒質有化学反应存在, 故其比热和膨胀率均由二部分組成, 一部分是理想弹性部分, 或上面所說的非弛豫部分; 另一部分則是弛豫性的. 这个結果是唯象理論的基本出发点. 如令

$$\left. \begin{aligned} C_p^i &= C_p^e + C_p^i, \\ \beta^e &= \beta^e - \beta^i, \end{aligned} \right\} \quad [\text{II.12}]$$

将它代入 [II.11], 并利用 [II.9] 和 [II.10], 得到

$$- \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_{ad.} = \chi_T^e - \frac{T\beta^e\beta^i V}{C_p^e}. \quad [\text{II.13}]$$

上式左端显为化学反应系统的绝热压缩率 χ'_s , 它是由两部分组成, 一部分是绝热压缩率的弹性部分

$$\chi'_s = \chi'_T - \frac{T(\beta^e)^2 V}{C_p^e},$$

另一部分是绝热压缩率的弛豫部分:

$$\chi'_s = \frac{T\beta^e\beta^i V}{C_p^e}.$$

如令 $\bar{c}$ 为复声速, 则

$$\rho\chi'_s = \frac{1}{\bar{c}^2}. \quad [\text{II.14}]$$

另一方面, 由复声速和吸收系数及波数的关系为

$$\frac{1}{\bar{c}^2} = \frac{(k - j\alpha)^2}{\omega^2} \approx \frac{k^2}{\omega^2} - j\frac{2\alpha}{\omega c}, \quad [\text{II.15}]$$

式中 c 是频率为 ω 时媒质中的声速, ρ 是媒质密度, $k = \omega/c$. 将 [II.13] 代入 [II.14], 且与 [II.15] 合并, 使虚部实部分别相等, 得

$$\left. \begin{aligned} 2\alpha &= \frac{T\rho V(\beta^e)^2 c}{C_p^e} \left[\frac{C_{p0}^i}{C_{p0}^e} + \frac{\beta_0^i}{\beta^e} \right] \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \\ \frac{1}{c^2} &= \left[\rho\chi'_T - \frac{T\rho V(\beta^e)^2}{C_p^e} \right] - \frac{T\rho V(\beta^e)^2}{C_p^e} \left[\frac{C_{p0}^i}{C_p^e} - \frac{\beta_0^i}{\beta^e} \right] \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}. \end{aligned} \right\} \quad [\text{II.16}]$$

由热力学方法可证

$$\frac{TV(\beta^e)^2}{C_p^e} = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \chi'_T = (\gamma - 1) \chi'_s, \quad [\text{II.17}]$$

式中 γ 是比热比. 由此 [II.16] 成为

$$2\alpha = \frac{c}{C_\infty^2} (\gamma - 1) \left[\frac{C_{p0}^i}{C_p^e} + \frac{\beta_0^i}{\beta^e} \right] \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad [\text{II.18}]$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{C_\infty^2} \left\{ 1 + (\gamma - 1) \left(\frac{\beta_0^i}{\beta^e} - \frac{C_{p0}^i}{C_p^e} \right) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \right\} \quad [\text{II.19}]$$

$$C_\infty^2 = \frac{1}{\rho\chi'_s} \quad [\text{II.20}]$$

即为化学反应媒质中的声吸收和速变公式.

三、应用到 MgSO_4 水溶液

为了研究弛豫机构, 我们假设 MgSO_4 水溶液中之吸收是由于 $\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + \text{SO}_4^{--}$ 的平衡反应受到声波的扰动所引起, 例如部分声能转化为电离功使旧平衡态破坏而过渡到新平衡态, 由于声波是简谐的, 故反应在两平衡态之间振荡着. 如这一振荡周期和声波周期相近时, 则声能损失应达最大值. 因此可以认为媒质的膨胀系数和比热与频率有关是有物理根据的.

现在由 Debye-Hückel^[10,11] 离子云理论出发来计算 β_0^i 和 C_{p0}^i . 这个理论基本假设之一是将离子看成点电荷, 即认为离子半径 a 和离子云半径 κ^{-1} 比较可以忽略. 这并不与

实际情况完全符合, 一般要引用更准确的关系. 但在浓度很小时 (不超过 10^{-2} 克分子/升), 这个假设基本上是满足的. 由于电解质声吸收测量的浓度范围接近 10^{-3} 克分子/升^[4], 因此下面将在低浓度范围应用 Debye-Hückel 理論探討弛豫机构.

首先計算电解溶液的体积. 可以假设总体积量的形成是由不带电的中性溶液的体积 V^e 及溶液充电之后成为给定分布的电解溶液的体积改变 ΔV 之和而成, 即总体积 $V = V^e + \Delta V$.

因为离子云的半径为 κ^{-1} , 而

$$\kappa = \left[\frac{8\pi\epsilon N z^2 e^2}{VDkT} \right]^{1/2} \quad [\text{III.1}]$$

其中 ϵ 是电介度, z 是电价, e 是电子电荷, k 是波尔兹曼常数, D 是介电常数.

设想一个半径为 κ^{-1} 的球, 最初不带电, 将它在中心离子場的作用下, 在距离中心为 κ^{-1} 的无限薄层中充电. 在此过程中, 由于相互吸引, 故球面上受到一个附加压力作用, 此力为

$$\Delta p_i = \frac{1}{4\pi\kappa^{-2}} \int_0^1 \frac{ze}{D\kappa^{-2}} \cdot \lambda(ze) d\lambda = \frac{(ze)^2}{8\pi D} \kappa^4, \quad [\text{III.2}]$$

此球有一个压缩率 χ_i , 则由于此力而引起的体积变化为

$$\Delta v_i = -v_i \chi_i \Delta p_i = -\frac{(ze)^2}{6D} \chi_i \kappa,$$

$$v_i = \frac{4}{3} \pi \kappa^{-3}.$$

对所有的离子求和, 则得到理想溶液和电解溶液的体积差为

$$\Delta V = \sum_i \Delta v_i = -\frac{N(ze)^2}{3D} \chi_i \kappa,$$

而总体积 $V = V^e + \Delta V$, 由此得出

$$\frac{\partial V}{\partial N} = -\frac{(ze)^2}{2D} \chi_i \kappa, \quad [\text{III.3}]$$

因为 N 是克分子数, 故上式即为反应过程中的克分子体积变化量 Δv , 这和由 Van't Hoff 公式直接算出的结果一致.

用同样的方法可以算得自由能:

$$G = G^e + \Delta G = G^e - \frac{2N(ze)^2}{3D} \kappa, \quad [\text{III.4}]$$

$$\frac{\partial U}{\partial N} \approx \frac{\partial G}{\partial N} = -\frac{(ze)^2}{D} \kappa,$$

所以

$$h = \frac{\partial U}{\partial N} + p \frac{\partial V}{\partial N} = -\frac{(ze)^2}{D} \kappa \left[1 + \frac{\chi_i P}{2} \right],$$

因为

$$\chi_i P \ll 1,$$

故

$$h \simeq -\frac{(ze)^2}{D} \kappa. \quad [\text{III.5}]$$

引入离子活度系数 f 之后的平衡“常数”为

$$K = \frac{f^2 \epsilon N}{1 - \epsilon}.$$

由 Debye-Hückel 理論,

$$\ln f = - \frac{(ze)^2 \kappa}{2DkT}$$

故

$$\frac{\partial \ln K}{\partial N} = \frac{1}{N} + \left[\frac{2}{\epsilon} + \frac{1}{1 - \epsilon} \right] \frac{\partial \epsilon}{\partial N} + \frac{1}{N} \ln f. \quad [\text{III.6}]$$

当浓度由 10^{-2} 变到 10^{-3} 克分子/升时, ϵ 由 0.733 变到 0.922^[7], 故可以近似算出 $\frac{\partial \epsilon}{\partial N}$. 如将上式代入相应的数值, 则可以得出上式中第二项要较其余两项小一个数量级, 并且此项和浓度的关系显然没有其余两项重要, 因此可以近似地认为 [III.6] 和浓度的一次方成反比.

由于

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} \simeq 2 \frac{\partial \ln f}{\partial T} = \frac{3}{T} \frac{(ze)^2}{2DkT} = - \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad [\text{III.7}]$$

故将这些关系代入 [III.8], 得到

$$\left. \begin{aligned} \beta_0^i &= \frac{\chi_s (ze)^4}{D^2 k T^2} \frac{1}{1 + \ln f + N \left[\frac{2}{\epsilon} + \frac{1}{1 - \epsilon} \right] \frac{\partial \epsilon}{\partial N}} \frac{N}{V} \kappa^2, \\ C_{p0}^i &= \frac{3(ze)^2}{2\rho D^2 k T^2} \frac{1}{1 + \ln f + N \left[\frac{2}{\epsilon} + \frac{1}{1 - \epsilon} \right] \frac{\partial \epsilon}{\partial N}} \frac{N}{V} \kappa^2, \end{aligned} \right\} \quad [\text{III.8}]$$

式中已将热容量化为比热了. 如将上式代入 [II.18], 则可以看出, 由于 κ^2 和浓度一次方成正比, 故 β_0^i 、 C_{p0}^i 因而 2α 均和浓度二次方成正比, 这一点是和实验结果定性地不符合的. 由此看来, MgSO_4 水溶液中之弛豫机构似乎不是如上所提到的那种类型.

四、討 論

正如在引言中所提到的, MgSO_4 之吸收的弛豫部分用 [I.1] 来表示, 实验指出, τ 近乎和浓度无关, 而 A 近似地和浓度的一次方成比例.

Liebermann^[2] 首先假定电离机构并由唯象理論导出形如 [III.8] 的公式, 只不过用压缩系数代替了膨胀系数, 因应用某些量不够恰当, 而得到 $\alpha \sim [\text{浓度}]^{1/2}$ 不正确的结果. 应当指出, 由于他未对常数进行计算, 故其工作并未接触到具体机构.

Глотов^[7] 应用文献 [8] 和文献 [9] 的理論, 假定吸收机构是 $\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + \text{SO}_4^{--}$, 将电解质的自由能写为理想部分 G_{id} 和静电部分 G_{el} , 而后者借助于修正了的离子云理論结果求得, 最后得到吸收系数的结果是一个很冗长的公式. 如在其公式中忽略直接和热有关的项, 并且在 Debye-Hückel 理論可以应用的浓度范围内, 其结果可以简化为

$$2\alpha = \frac{\left\{ -\frac{\Delta\nu}{RT} + \frac{L}{2} \frac{z^3 \sqrt{8\rho\epsilon}\Gamma}{R(DT)^{3/2}} \left(\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial p} - \chi_s \right) \right\}^2}{\frac{2}{\epsilon} + \frac{1}{1-\epsilon} - \frac{Lz^3 \sqrt{8\rho\epsilon}\Gamma}{2R\epsilon(DT)^{3/2}}} \times 10^{-3} \Gamma \rho^2 RT \frac{\omega^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad [\text{IV.1}]$$

其中 Γ 是浓度, 而

$$L = \left[\frac{e^6 F^3 \pi}{1000 k} \right]^{1/2},$$

F 是 Avogadro 常数, 其余符号如前.

由于 $\Delta\nu$ 和浓度的平方根成正比, 而 $\frac{3}{D} \frac{\partial D}{\partial p} \gg \chi_s^{[7]}$ 且和浓度无关, 故分子上第二項亦近似和浓度的平方根成正比; 但在稀溶液中 ϵ 随浓度的变化很緩慢, 故分母中第一項是浓度的緩变項, 而第二項近似地随浓度的平方根之增大而增大, 但是为負号, 故分母亦有使整个式子随浓度而增大的趋势. 由此可見, 在浓度較小的范围内, 离解为两个二价离子的反应机构所引起的声吸收系数应近似地和浓度的平方成正比, 这和上节的结果一致.

Bies^[6] 进一步具体化了 Liebermann 机构, 得到了在一个波长中的最大吸收:

$$\mu = \frac{\pi(\Delta\nu)^2 \Gamma k_1 (1 - \epsilon) \tau}{\chi_s^2 RT}, \quad [\text{IV.2}]$$

k_1 为离解反应率, 它随浓度的改变很慢, 而 $(1 - \epsilon)$ 随浓度变化略有增大, $(\Delta\nu)^2 \sim \Gamma$; 故 $\mu \sim \Gamma^2$, 亦得到和上节有相同的结果.

由此可見, 如果吸收机构是 $\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + \text{SO}_4^{--}$, 則吸收系数应近似和浓度的平方成正比, 但实验指出, α 却正比于浓度, 故由此事实看来, 上述离解机构似乎不是引起过量声吸收的原因, 从而在理論上还要作进一步的探討.

本文前一部分在 1957 年初承魏荣爵教授提过宝贵意見, 作者特此致謝; 与此同时, 作者对汪德昭教授的热情关怀和支持表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Liebermann, L. N., *J. Acoust. Soc. Am.* **20** (1948), 868.
- [2] Liebermann, L. N., *Phys. Rev.* **76** (1949), 1520.
- [3] Wilson, C. B. and Leonard, R., *J. Acoust. Soc. Am.* **26** (1954), 227.
- [4] Kurtze, G. and Tamm, K., *Acustica*, **3** (1953), 34.
- [5] Kurtze, G. and Tamm, K., *Acustica*, **3** (1954), 380.
- [6] Bies, D. A., *J. Chem. Phys.*, **23**, (1955), 428.
- [7] Глотов, В. П., *Акуст. Ж.*, **3** (1957), 220.
- [8] Шапошников, И. Г. и Леонтович, М. А., *Ж.Ф.Х.*, **13** (1939), 781.
- [9] Леонтович, М. А. и Мандельштам, Л. И., *Ж.Э.Т.Ф.*, **7** (1937), 438.
- [10] Fowler, R. H. and Guggenheim, E. A., *Statistical Thermodynamics* (Cambridge, Univ. Cambridge, 1949).
- [11] Harned, H. S. and Owen, B. B., *The Physical Chemistry of electrolytic Solutions* (1950).

THEORY OF SOUND ABSORPTION AND THE RELAXATION MECHANISM OF MgSO_4 IN WATER SOLUTION

CHIEN TSU-WEN

(Institute of Radio Engineering and Electronics; Academia Sinica)

• ABSTRACT

The assumption of the relaxation of the reaction $\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{++} + \text{SO}_4^{--}$ to be the basis of sound absorption in water has not sufficient ground. In this paper, the author derives a formula for relaxation absorption based on the chemical thermodynamics, and the supposition from which the phenomenological theory started is also explained. With the consideration of Debye-Hückel ionic atmosphere theory, the formula obtained is applied to the water solution of MgSO_4 . A critical discussion is given to the existing theories.