АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XII 1966 Вып. 3

УДК 534.22-8:532.77

СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА И АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ РАСТВОРОВ ОДНО-ОДНОВАЛЕНТНЫХ СОЛЕЙ В МЕТАНОЛЕ

А. С. Каурова, Г. П. Рощина

Ультразвуковым интерферометром на частоте 4 *мггц* измерена скорость распространения ультразвука в растворах одновалентных солей LiCl, NaCl, CsCl, NaBr, NaJ в метаноле. Проведены также измерения плотности этих растворов и рассчитана их адиабатическая сжимаемость в интервале температур от 25 до 55°. Установлено, что скорость звука растет с увеличением концентрации электролита для всех растворов кроме растворов CsCl в метаноле. Для последних она уменьшается с ростом концентрации. Адиабатическая сжимаемость для всех исследованных растворов уменьшается с ростом концентрации электролита. Температурная зависимость сжимаемости в указанном интервале температур подчиняется экспоненциальной зависимости, вытекающей из дырочной теории Я. И. Френкеля.

Числа сольватации падают при переходе от растворов LiCl к NaCl и CsCl и практически не изменяются при замене анионов Cl^- на анионы Br^- и J^-.

Ранее нами была исследована флюктуационная структура растворов одно-одновалентных электролитов в метаноле [1]. Для более полного представления о структурных особенностях этих растворов представляло интерес провести систематическое исследование температурной и концентрационной зависимостей таких структурно-чувствительных свойств, как скорость распространения ультразвука и адиабатическая сжимаемость. Этому вопросу и посвящена настоящая работа.

В качестве электролитов были выбраны одно-одновалентные соли LiCl, NaCl, CsCl, NaBr, NaJ. На этих объектах можно проследить влияние поляризующей способности катионов и анионов на скорость распространения ультразвука и сжимаемость их растворов, т. к. поляризующая способность указанных катионов закономерно падает от Li^+ к Na^+ и Cs^+, а анионов от Cl^- к Br^- и J^-. Согласно литературным данным [2], растворы вышеуказанных солей в метаноле относятся к типу сильных электролитов.

Соли марки «хч» обезвоживались общепринятыми методами [3], метанол после высушивания при помощи окиси кальция подвергался фракционной перегонке и отбиралась фракция с температурой кипения $t = 64{,}4°$ при давлении $p = 756$ *мм* рт. ст.

Скорость распространения ультразвука измерялась ультразвуковым интерферометром конструкции И. Г. Михайлова при частоте 4 *мггц*. В целях расчета адиабатической сжимаемости были проведены также измерения плотности вышеуказанных растворов методом флотационного равновесия при помощи заранее проградуированных поплавков [4].

Результаты измерения плотности, скорости распространения ультразвука и адиабатической сжимаемости для растворов LiCl, NaCl, NaBr и NaJ в метаноле приведены в табл. 1, 2, 3, 4.

Таблица 1

Концентрация LiCl в вес, %	Температура t, °C	Плотность, ρ, г/см³	Скор. звука, c, см/сек	Адиабат. сжим. $\beta_{ад} \cdot 10^{12}$, см²/дин	Концентрация ZiCl в вес. %	Температура t, °C	Плотность, ρ, г/см³	Скор. звука, c, см/сек	Адиабат. сжим. см²/дин $\beta_{ад} \cdot 10^{12}$, см²/дин
0,5	25	0,7932	1108	102,6	5,0	25	0,8265	1166	89,1
	35	0,7838	1075	110,4		35	0,8180	1137	94,4
	45	0,7750	1042	118,7		45	0,8092	1110	100,2
	55	0,7658	1012	127,6		55	0,8007	1085	106,1
1,0	25	0,7960	1114	101,2	10,0	25	0,8675	1231	76,1
	35	0,7872	1082	108,5		35	0,8595	1206	79,9
	45	0,7760	1050	116,9		45	0,8515	1181	84,1
	55	0,7695	1021	124,7		55	0,8430	1151	89,5
2,0	25	0,8045	1127	97,9	15,0	25	0,9150	1292	65,5
	35	0,7958	1098	104,8		35	0,9065	1236	68,8
	45	0,7870	1065	111,9		45	0,8985	1240	72,4
	55	0,7790	1038	119,1		55	0,8900	1217	76,2

Таблица 2

Концентрация NaCl в вес., %	Температура, t° C	Плотность, ρ, г/см³	Скорость звука, c, м/сек	Адиабат. сжим. $\beta_{ад} \cdot 10^{12}$, см²/дин
0,3	25	0,7910	1103	104,0
	35	0,7820	1071	111,5
	45	0,7728	1038	120,1
	55	0,7636	1004	130,0
0,5	25	0,7925	1107	103,0
	35	0,7832	1073	110,9
	45	0,7740	1042	119,0
	55	0,7648	1008	128,6
0.7	25	0,7935	1110	102,2
	35	0,7844	1078	109,7
	45	0,7753	1045	118,1
	55	0,7664	1012	127,3
1,1	25	0,7959	1112	101,5
	35	0,7862	1081	108,1
	45	0,7770	1048	117,2
	55	0,7650	1018	126,0

Политермы скорости распространения ультразвука для всех исследованных растворов представляют собой прямые линии. На фиг. 1 пунктиром изображены изотермы скорости ультразвука, сплошными линиями — изотермы адиабатической сжимаемости. Как видно, изотермы скорости ультразвука для всех исследованных растворов, кроме растворов NaJ в метаноле представляют собой также прямые линии. Для последних растворов наблюдается небольшое отрицательное отклонение от линейной зависимости. Скорость распространения ультразвука с увеличением концентрации электролита растет для всех растворов, за исключением растворов CsCl в метаноле. Для последних наблюдается убывание скорости ультразвука с увеличением концентрации электролита также, как для растворов CsCl в формамиде и воде [5]. Различия в скоростях ультразвука для растворов NaCl и LiCl в метаноле лежат на границе точности эксперимента, однако, систематически более низкие значения скоростей для растворов NaCl в метаноле позволили нам построить отдельную изотерму скорости для последних растворов.

Таблица 3

Концентрация NaBr в вес. %	Температура, t, °C	Плотность, ρ, *г/см³*	Скорость звука, c, *м/сек*	Адиабат. сжим. $\beta_{ад} \cdot 10^{12}$, *см²/дин*
1,0	25	0,7960	1107	102,5
	35	0,7856	1074	110,3
	45	0,7760	1042	118,6
	55	0,7665	1010	127,8
2,0	25	0,8035	1111	101
	35	0,7942	1081	107,7
	45	0,7846	1049	115,7
	55	0,7750	1016	124,9
6,0	25	0,8354	1125	94,6
	35	0,8254	1092	101,5
	45	0,8155	1063	108,5
	55	0,8057	1032	116,4
10,0	25	0,8672	1139	88,9
	35	0,8574	1108	95,0
	45	0,8475	1080	101,1
	55	0,8377	1050	108,3
13,8	25	0,9010	1152	83,0
	35	0,8904	1121	89,2
	45	0,8808	1095	94,7
	55	0,8711	1066	101,0

Таблица 4

Концентрация NaJ в вес. %	Температура, t, °C	Плотность, ρ, *г/см³*	Скорость звука, c, *м/сек*	Адиабат. сжим. $\beta_{ад} \cdot 10^{12}$, *см²/дин*
1,0	25	0,7931	1104	103,4
	35	0,7840	1070	111,4
	45	0,7745	1038	119,9
	55	0,7650	1005	129,4
2,0	25	0,8002	1106	102,1
	35	0,7905	1075	109,6
	45	0,7810	1042	117,8
	55	0,7715	1010	127,1
	25	0,8205	112,4	98,5
	35	0,8103	1080	105,7
	45	0,8008	1049	113,4
	55	0,7910	1020	121,4
10,0	25	0,8560	1127	92,0
	35	0,8461	1098	98,0
	45	0,8367	1065	105,4
	55	0,8273	1038	112,1
15,0	25	0,8925	1144	85,5
	35	0,8824	1115	91,2
	45	0,8725	1087	97,1
	55	0,8625	1060	103,3

Из данных по плотности и скорости распространения ультразвука нами была рассчитана по формуле

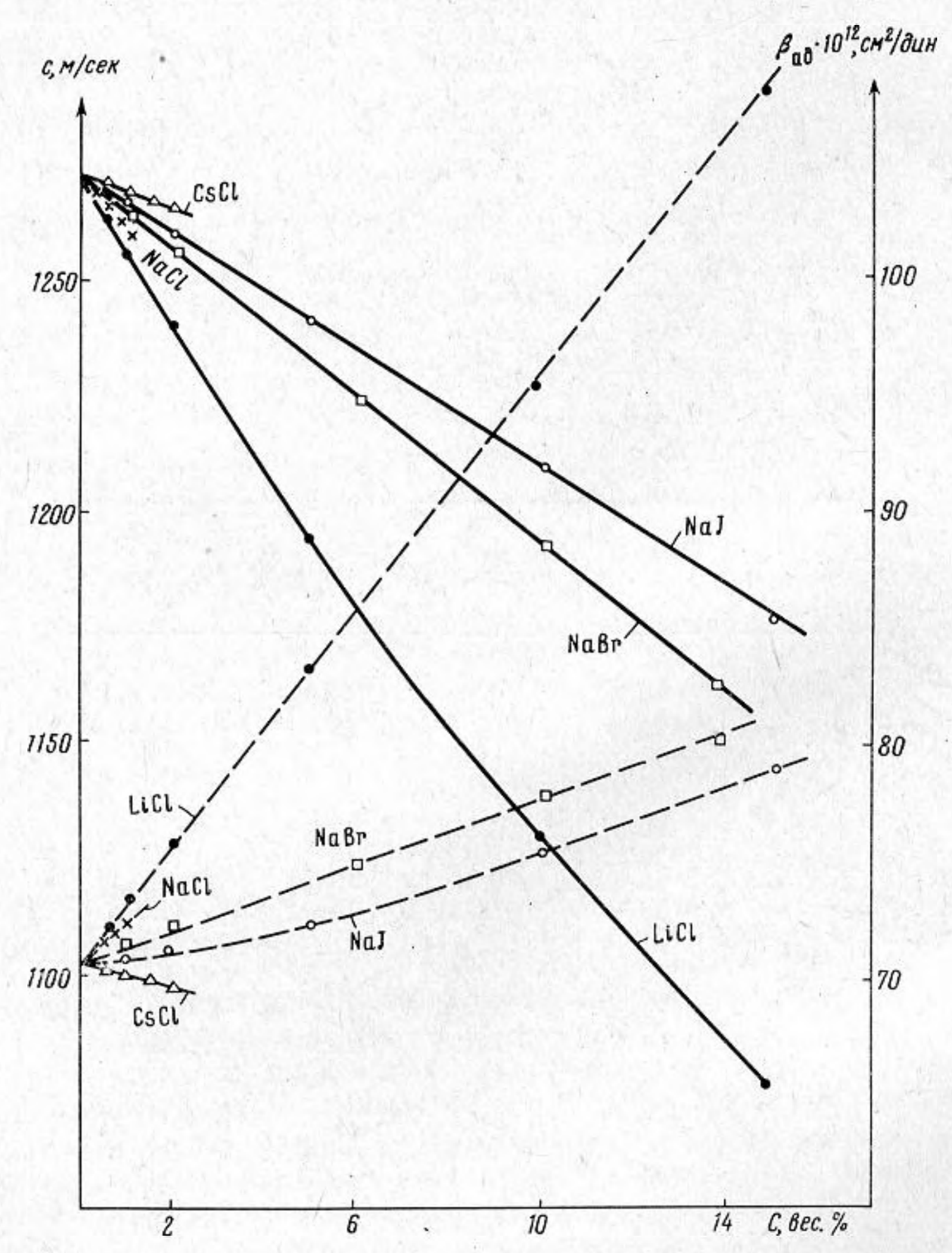
$$\beta = \frac{1}{c^2\rho} \tag{1}$$

адиабатическая сжимаемость исследованных растворов в интервале температур от 25 до 55°.

Температурная зависимость сжимаемости в исследованном интервале температур подчиняется экспоненциальной формуле следующего вида:

$$\beta = \frac{Nv_0^2}{v\gamma RT} \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) = \beta_0\, e^{-W/RT} \tag{2}$$

где W — энергия образования дырки, v_0 — объем одной дырки, N — число дырок, $\gamma = C_p / C_v$. Формула (2) вытекает из теории Френкеля [6].

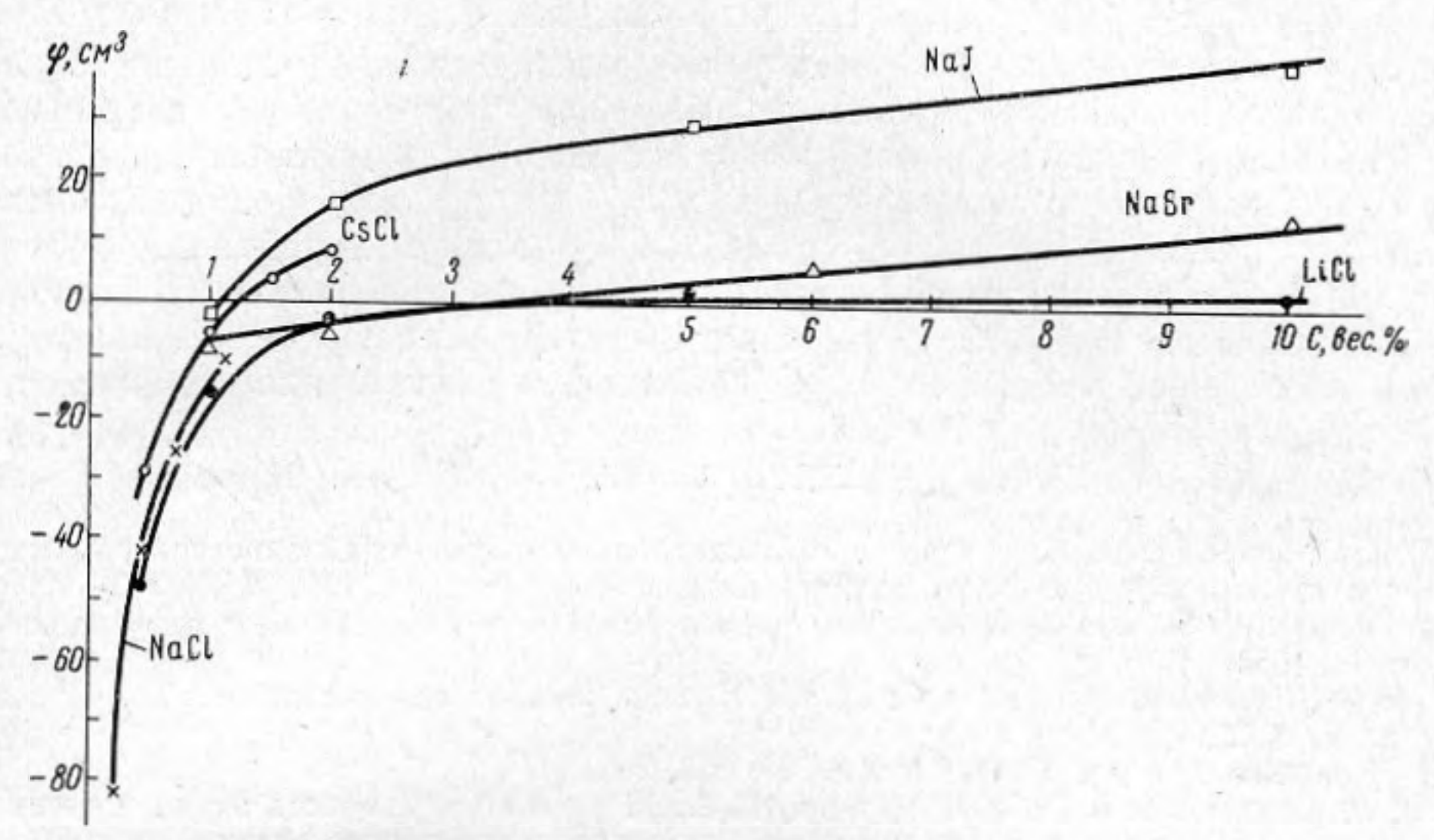


Фиг. 1

Множитель β_0 слабо зависит от температуры и в первом приближении в небольшом интервале температур его можно считать постоянным. Экспоненциальная зависимость сжимаемости от температуры такого же вида получается и из другого варианта дырочной теории, рассмотренной Михайловым [7]. Формула типа (2) была проверена ранее для растворов

неэлектролитов Голиком, Адаменко, Чолпаном [8]. Наши исследования показывают, что она справедлива и для растворов электролитов.

Интересно отметить, что для растворов NaCl, NaBr и NaJ в метаноле при одинаковой мольной концентрации температурный коэффициент адиабатической сжимаемости почти одинаков, но несколько меньше чем для чистого метанола. Отсюда, вероятно, можно заключить, что замена анионов Cl^- на Br^- и J^- практически не изменяет температурный коэффициент сжимаемости в использованном нами при опытах интервале температур. Если сравнить в том же интервале температур $d\beta / dT$ для водных растворов NaCl и NaBr [9], то величины оказываются также практически одинаковыми.



Фиг. 2

Для растворов LiCl в метаноле температурный коэффициент сжимаемости систематически ниже, чем для растворов галогенидов натрия в метаноле. С увеличением концентрации соли $d\beta / dT$ для растворов всех исследованных солей в метаноле несколько падает.

Как следует из фиг. 1 наибольшее уменьшение сжимаемости вызывают катионы Li^+, обладающие наибольшей поляризующей способностью. Воспользовавшись нашими данными о плотности и сжимаемости, мы рассчитали числа сольватации, использовав для этого формулу, приведенную в монографии [7]:

$$Z = \frac{\rho - \rho_0 \frac{\beta}{\beta_0} - C}{C} \frac{M}{M_0}, \qquad (3)$$

где ρ_0 — плотность растворителя, ρ — плотность раствора, C — концентрация раствора в *г/см³*, M и M_0 — молекулярные веса растворенного ве-

Таблица 5

Раствор. вещество	Концентрация	Число сольватации	Раствор. вещество	Концентрация	Число сольватации
LiCl	0,09 N	5,8	NaCl	0,1 N	4,9
NaCl	0,09 N	5,0	NaBr	0,1 N	5,3
CsCl	0,09 N	3,0	NaJ	0,1 N	4,5

щества и растворителя. В табл. 5 приведены полученные нами числа сольватации.

Как и следовало ожидать, числа сольватации при переходе от растворов LiCl к NaCl и CsCl падают. Замена аниона Cl^- на Br^- и J^- практически не сказывается на числе сольватации.

Интересно сопоставить относительное расположение изотерм сжимаемости и изотерм кажущихся молярных объемов растворенных веществ. Последние величины были нами рассчитаны из данных о плотности по формуле:

$$\varphi = \frac{M}{\rho} - \frac{m_0}{n} \frac{\rho - \rho_0}{\rho \cdot \rho_0}, \tag{4}$$

где M — молекулярный вес растворенного вещества, ρ_0 — плотность растворителя, ρ — плотность раствора, m_0 — вес растворителя в граммах, n — число молей растворенного вещества. На фиг. 2 изображены изотермы кажущихся молярных объемов при $t = 25°$ для исследованных электролитов. Сравнение фигур 1 и 2 показывает полную корреляцию в относительном расположении этих изотерм. Наименьшие сильно сольватированные ионы Li^+ вызывают наибольшее сжатие в растворе, что влечет за собой наибольшее уменьшение φ и наибольшее уменьшение сжимаемости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Рощина, А. С. Каурова. Исследование флуктуаций в неводных растворах электролитов методом светорассеяния. Укр. физ. ж., 1964, 9, 5, 512—520.
2. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов. Изд-во Харьковского гос. университета, 1959.
3. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955.
4. И. Киршенбаум. Тяжелая вода. М. ИЛ., 1953.
5. И. Г. Михайлов, М. В. Розина, В. А. Шутилов. Скорость звука и сжимаемость растворов солей неорганических кислот в формамиде. Акуст. ж., 1964, 10, 2, 213—217.
6. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. М.— Л. Изд-во АН СССР, 1945.
7. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., Изд-во «Наука», 1964.
8. А. З. Голик, И. И. Адаменко, П. Ф. Чолпан. Влияние межмолекулярного взаимодействия на сжимаемость и вязкость жидкостей. Укр. физ. ж., 1964, 9, 4, 412—415.
9. И. Г. Михайлов, Л. И. Савина, Г. Н. Феофанов. Скорость звука и сжимаемость концентрированных растворов сильных электролитов. Вестн. Ленинград. гос. университета, сер. физики и химии, 1957, 4, 22.

Киевский государственный университет

Поступила в редакцию 4 февраля 1965 г.