АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XII 1966 Вып. 1

УДК 532.12 + 534.22

АДИАБАТИЧЕСКАЯ СЖИМАЕМОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

П. Ф. Чолпан

Исследована температура и концентрационная зависимость скорости распространения ультразвука и адиабатической сжимаемости водных растворов NaCl, KCl, CsCl, NaBr, KBr, CsBr. На политермах скорости ультразвука четко выражен максимум, смещающийся при увеличении концентрации соли в сторону меньших температур. Минимум на политермах адиабатической сжимаемости сглаживается и исчезает с ростом концентрации соли. С увеличением концентрации соли скорость ультразвука в растворах увеличивается, за исключением случая растворов CsCl и CsBr. Адиабатическая сжимаемость растворов уменьшается с ростом концентрации соли.

Согласно классической гидродинамической теории, скорость звука в жидкостях практически равна своему адиабатическому значению. Эта теория в первом приближении (для малых амплитуд) приводит к следующему выражению для скорости звука:

$$a = (\beta_a d)^{-1/2}, \tag{1}$$

где β_a — адиабатическая сжимаемость, d — плотность жидкости.

Скорость распространения ультразвука в жидкостях уменьшается при повышении температуры почти по линейному закону, т. е. имеет отрицательный температурный коэффициент [1 — 2]. Однако для воды скорость звука достигает при температуре $+74°$ максимального значения 1557 *м/сек*, и лишь после этой температуры скорость звука уменьшается и температурный коэффициент становится отрицательным. Согласно Уилларду [1] температурная зависимость скорости звука для воды выражается уравнением:

$$a(t) = 1557 - 0{,}0245\,(74 - t)^2. \tag{2}$$

Так как строгой теории распространения звука в жидкостях не существует, многие авторы пытаются рассчитать скорость звука в жидкостях, исходя из различных моделей жидкости. Так, например, Эйринг рассматривал распространение звука в жидкости, используя модель жидкости в виде совокупности абсолютно твердых шаров [3]. Якобсон произвел расчет скорости распространения звука в жидкостях, исходя из газовой модели [4]. И. Г. Михайлов и Ю. П. Сырников провели такие расчеты, исходя из дырочной теории жидкости [5]. Изменение коэффициента адиабатической сжимаемости с температурой вблизи точки затвердевания часто описывают линейным законом [6]. Однако легко показать, исходя из дырочной теории, что эта зависимость в широком интервале температур имеет экспоненциальный характер [7, 8].

Опытным путем установлено, что для смесей нормальных жидкостей скорость ультразвука и адиабатическая сжимаемость являются аддитив-

ными функциями весовой концентрации. Для смесей с ассоциированными компонентами a и β_a не подчиняются правилу аддитивности [9]. Фалькенгаген и Бахэм установили концентрационную зависимость сжимаемости растворов электролитов следующего вида [10]:

$$\beta_a = \beta_1 + Ac + Bc^{3/2}, \tag{3}$$

где β_1 — сжимаемость чистого растворителя, A и B — постоянные для данного электролита.

Опытным путем было установлено, что сжимаемость растворов электролитов уменьшается по сравнению с таковой для чистого растворителя и что эффект увеличивается в 2,5 раза при переходе от одновалентных солей к двухвалентным. Уменьшение сжимаемости воды при добавлении к ней ионов, можно в общем случае объяснить влиянием электрического поля ионов, т. е. электростатическим давлением, которое может достигать значительной величины и вызывать дополнительное сжатие воды.

Согласно теории Дебая изменение сжимаемости должно быть в первом приближении пропорционально заряду иона в степени 1,5 [11]. Это подтверждается опытными данными [12, 13].

В данной работе исследована температурная зависимость скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости водных растворов электролитов NaCl, KCl, CsCl и NaBr, KBr, CsBr. Ранее нами была изучена вязкость и плотность этих растворов. В частности, было установлено, что растворы KCl, KBr и CsCl, CsBr в воде обладают четко выраженным эффектом «отрицательной» вязкости.

Исследование акустических характеристик растворов электролитов кроме самостоятельного интереса может служить для выяснения природы «отрицательной» вязкости. Особенно это важно при изучении водных растворов электролитов в связи со структурными особенностями и аномальным поведением физических свойств воды [14—18].

Скорость ультразвука в растворах электролитов измерялась при помощи ультразвукового интерферометра конструкции Михайлова [2]. Точность определения скорости составляла 0,2—0,5%. Плотность растворов определялась пикнометрическим методом с точностью 0,01%. Температура поддерживалась постоянной при помощи ультратермостата типа ТС-15 с точностью 0,05° и измерялась ртутными термометрами с точностью ±0,1%.

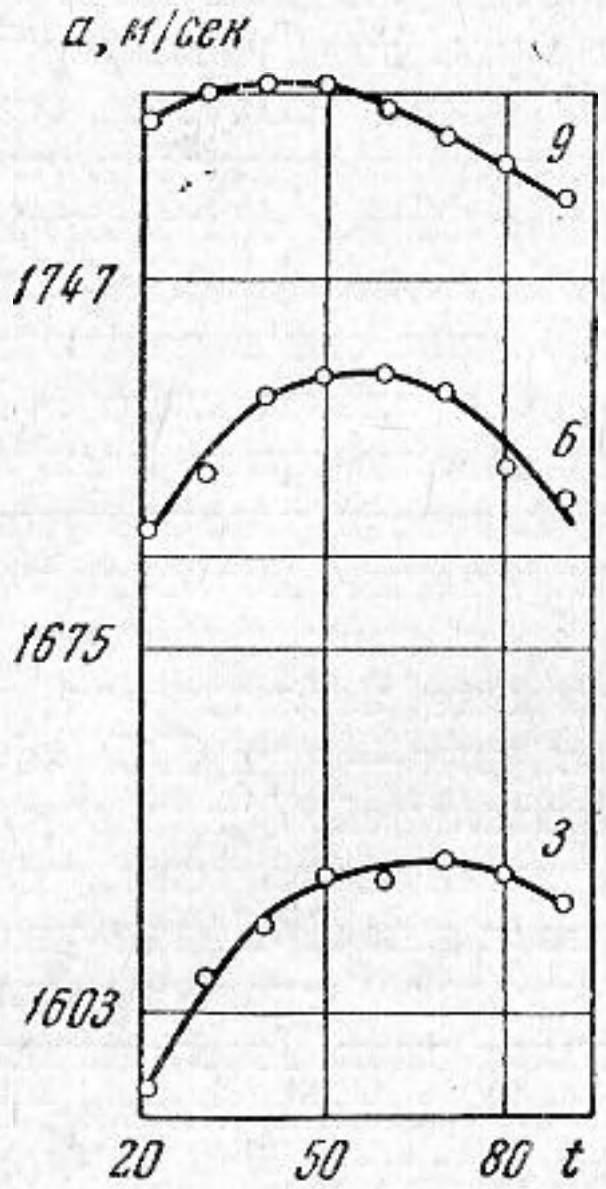
По измеренной скорости ультразвука и плотности по формуле (1) вычислялась адиабатическая сжимаемость растворов электролитов.

На фиг. 1 представлены политермы скорости ультразвука для растворов NaCl различных концентраций. Цифры возле политерм обозначают молярную концентрацию соли в растворе. На политермах заметно выражен максимум, который смещается при увеличении концентрации в сторону более низких температур. Наличие этого максимума обусловлено, очевидно, прежде всего аномальным поведением скорости ультразвука в воде при изменении температуры. Политермы располагаются тем выше, чем больше концентрация NaCl. Аналогично поведение скорости ультразвука и в водных растворах KCl, NaBr и KBr.

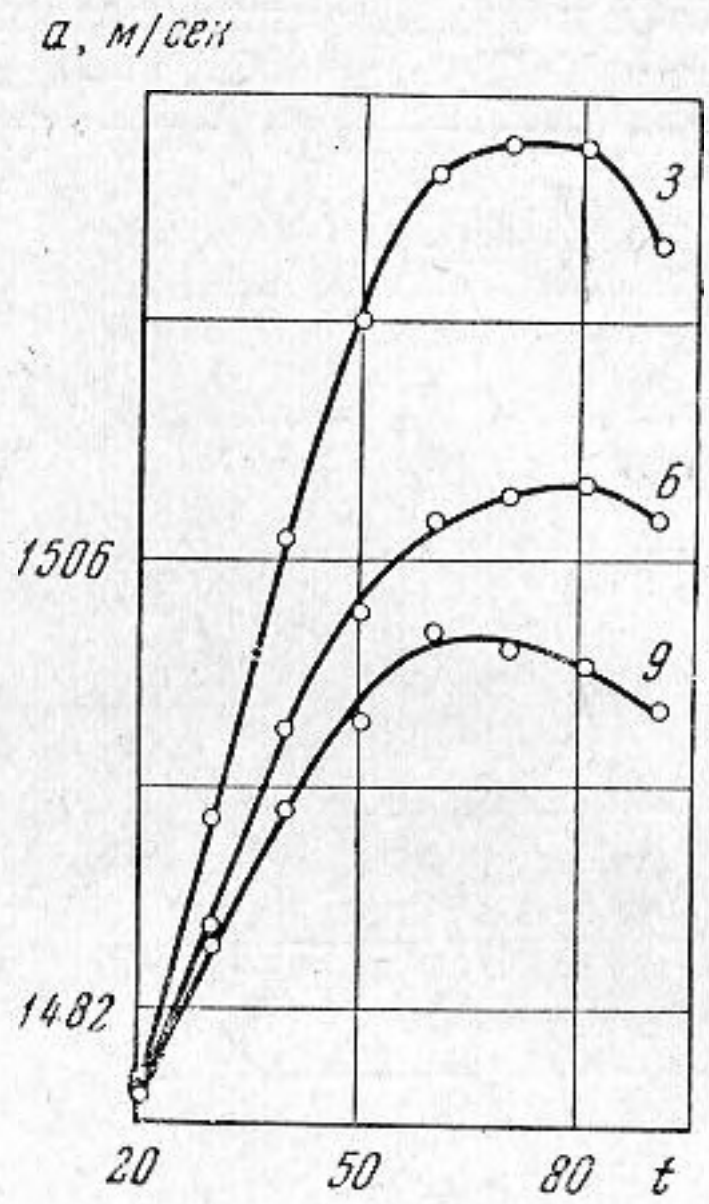
На политермах скорости ультразвука в водных растворах CsCl также четко выражен максимум, что видно из фиг. 2. Однако, в отличие от рассмотренных выше растворов, для данного раствора политермы располагаются в обратном порядке: скорость в растворах CsCl уменьшается с увеличением концентрации соли. Таково же поведение скорости ультразвука в водных растворах CsBr.

На фиг. 3 представлены политермы адиабатической сжимаемости водных растворов NaCl. Политермы располагаются закономерно все ниже с увеличением концентрации NaCl в растворе. Минимум, заметно выражен-

ный на политерме адиабатической сжимаемости воды постепенно сглаживается и исчезает с ростом концентрации соли. Поведение адиабатической сжимаемости водных растворов KCl, NaBr, KBr не имеет никаких особенностей по сравнению с ее поведением для водных растворов NaCl. Ничем

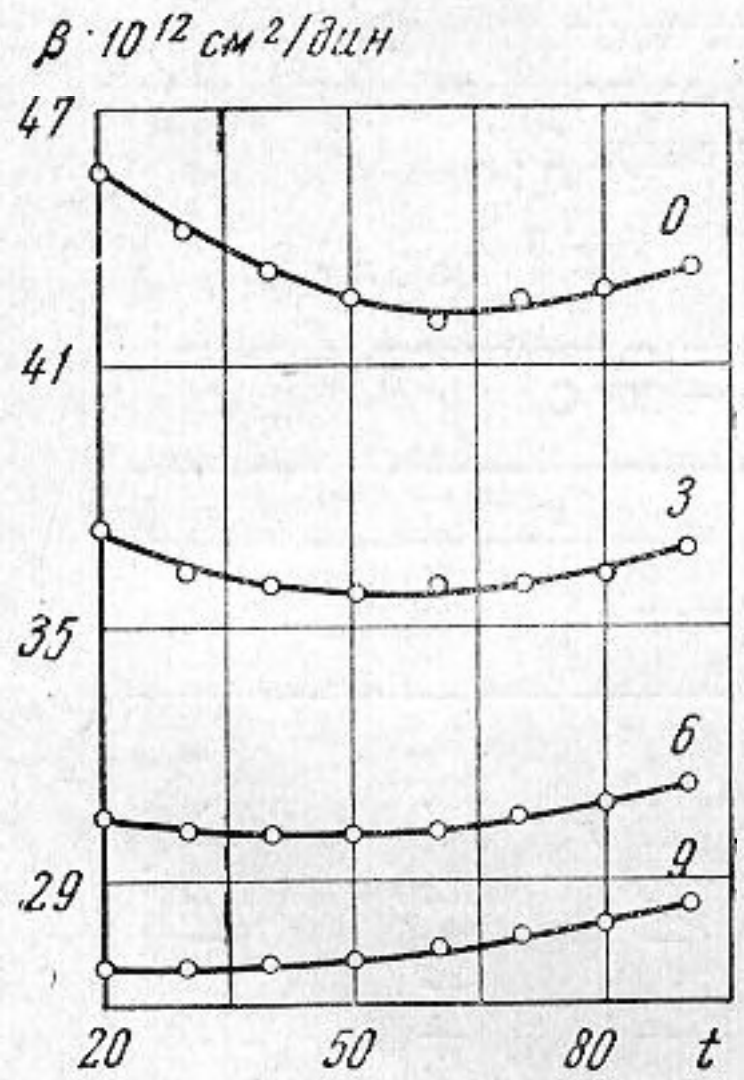


Фиг. 1

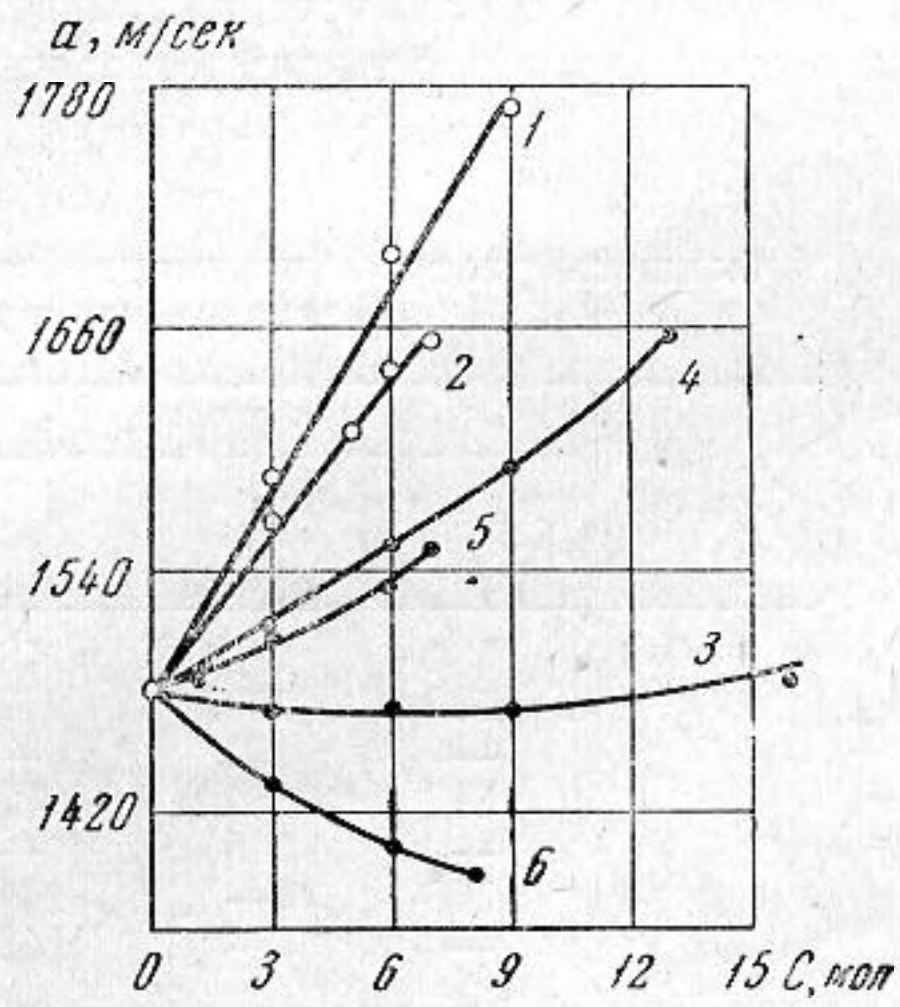


Фиг. 2

существенным не выделяется и адиабатическая сжимаемость водных растворов CsCl и CsBr, для которых четко выражен эффект «отрицательной» вязкости. Политермы адиабатической сжимаемости этих растворов в отличие от политерм скорости ультразвука располагаются в такой же после-



Фиг. 3

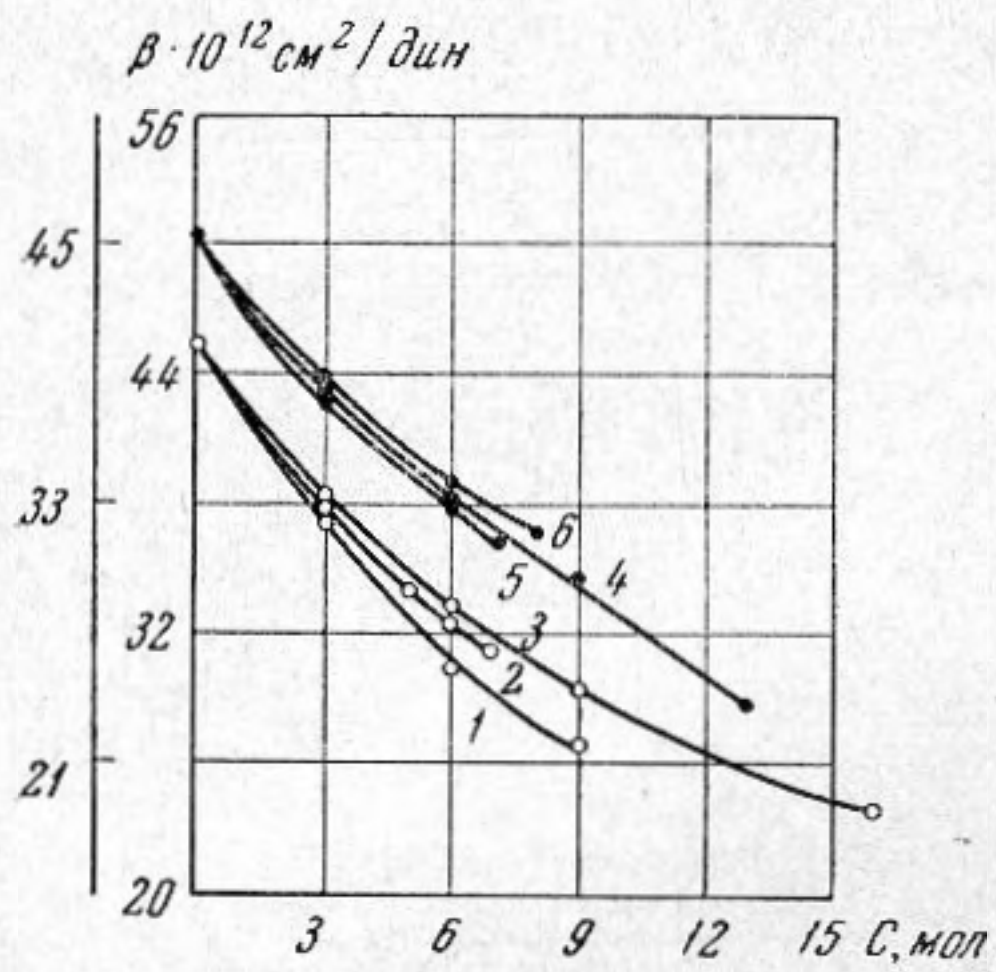


Фиг. 4

довательности, как и для других растворов, не обладающих или обладающих слабо выраженным эффектом «отрицательной» вязкости.

На фиг. 4 представлены изотермы скорости ультразвука для растворов электролитов при 20°. Здесь кривая *1* соответствует NaCl, *2* — KCl,

3 — CsCl, *4* — NaBr, *5* — KBr и *6* — CsBr. Скорость ультразвука линейно увеличивается с увеличением концентрации NaCl и KCl. Для растворов CsCl на изотерме скорости ультразвука наблюдается слабо выраженный минимум. В ряду хлоридов скорость ультразвука уменьшается при переходе от NaCl к CsCl. Наклон изотермы скорости ультразвука для KCl меньше, чем для NaCl, а для CsCl — изменяет знак. Эта закономерность еще более четко выражена в ряду бромидов. Таким образом, угол наклона изотерм скорости ультразвука может быть формальным критерием наличия эффекта «отрицательной» вязкости в растворах данной группы электролитов. Например, при большом угле наклона изотермы скорости ультразвука для NaCl уменьшение вязкости в растворах по сравнению с чистым растворителем не наблюдается, при меньшем угле — для KCl эффект «отрицательной» вязкости заметно выражен и, наконец, резко проявляется для CsCl, где угол наклона изотермы скорости ультразвука меняет знак. Аналогичные выводы можно сделать также для растворов бромидов.



Фиг. 5

Особый интерес представляют изотермы адиабатической сжимаемости растворов электролитов. Они представлены на фиг. 5, где обозначения те же, что и на фиг. 4. Для всех растворов сжимаемость монотонно уменьшается с увеличением концентрации соли, в том числе и для тех, которые обладают эффектом отрицательной вязкости. Это видно также из таблиц 1 и 2, в которых приведены экспериментальные данные по скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости для водных растворов хлоридов и бромидов соответственно. Предельные концентрации солей в растворах обусловлены растворимостью их в воде при 20°.

Таблица 1

Скорость ультразвука и адиабатическая сжимаемость водных растворов хлоридов при 20° С

C, мол %	*a, м/сек*			$\beta_a \cdot 10^{12}$ *см²/дин*		
	NaCl	KCl	CsCl	NaCl	KCl	CsCl
0	1481	1481	1481	45,7	45,7	45,7
3	1589	1565	1474	37,2	38,1	38,3
5	—	1613	—	—	34,4	—
6	1698	1640	1473	30,5	32,6	33,3
7	—	1655	—	—	31,4	—
9	1768	—	1474	27,0	—	29,6
16	—	—	1486	—	—	24,0

Таким образом, на поведении сжимаемости не сказалось предполагаемое разрыхление структуры для растворов электролитов, вязкость которых меньше вязкости растворителя. Очевидно, для установления природы эффекта «отрицательной» вязкости необходимо знать микроструктуру растворов электролитов, взаимодействие между ионами, между ионами и молекулами растворителя и между молекулами растворителя. Кроме того,

Таблица 2

Скорость ультразвука и адиабатическая сжимаемость водных растворов бромидов при 20° С

C, мол %	a, м/сек			$\beta_a \cdot 10^{12}$ см²/дин		
	NaBr	KBr	CsBr	NaBr	KBr	CsBr
0	1481	1481	1481	45,7	45,7	45,7
3	1518	1515	1435	38,6	38,5	38,6
6	1554	1535	1400	33,2	32,9	34,2
7	—	1555	—	—	31,6	—
8	—	—	1388	—	—	31,8
9	1593	—	—	29,0	—	—
13	1659	—	—	24,3	—	—

необходимо изучить этот эффект в различных растворителях, не обладающих аномалией в поведении физических свойств.

В заключение автор благодарит А. З. Голика за оказанное внимание при выполнении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Бергман. Ультразвук. М., ИЛ, 1957, 213—272, 266.
2. И. Г. Михайлов. Распространение ультразвуковых волн в жидкостях. Л.— М., ГИТТЛ, 1949, 27—44.
3. J. Kincaid, H. Euring. Free volumes and free angle ratios of molecules in liquids. J. Chem. Phys., 1938, 6, 10, 620—629.
4. B. Jacobson. Ultrasonic velocity in liquids and liquid mixtures. J. Chem. Phys., 1952, 20, 5, 927—928.
5. И. Г. Михайлов, Ю. П. Сырников. Скорость звука и структура жидкостей. Вестн. ЛГУ, серия математики, физики, химии, 1953, 2, 81—98.
6. В. Ф. Ноздрев. Применение ультраакустики в молекулярной физике. М., Физматгиз., 1958, 109—147.
7. А. З. Голик, П. Ф. Чолпан. Исследование скорости ультразвука в некоторых полисилоксанах. Акуст. ж., 1961, 7, 1, 33—39.
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—416.
9. В. В. Тарасов, И. В. Персианова. Сжимаемость идеальных растворов и смесей неассоциированных жидкостей. Научн. докл. ВШ, Химия и химическая технология, 1959, 1, 8—13.
10. H. Falkenhagen, Ch. Bachen. Zur Kompressibilität Starker Elektrolite. Zs. Electrochem., 1935, 41, 7b, 570—575.
11. Г. Фалькенгаген. Электролиты. Л., ОНТИ — ХИМТЕОРЕТ, 1935, 124—137.
12. А. Г. Пасынский. Сольватация неэлектролитов и сжимаемость их растворов. Ж. физ. хим., 1946, 20, 9, 981—994.
13. П. Прозоров. Сжимаемость водных растворов сильных электролитов. Ж. физ. хим., 1940, 14, 3, 384—390.
14. О. Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 149.
15. И. Г. Михайлов, Ю. П. Сырников. О влиянии ионов на структуру воды. Ж. структурн. хим., 1960, 1, 1, 12—27.
16. Ю. В. Гуриков. Взаимная ориентация молекул воды в ионных растворах и высаливание неэлектролитов. Ж. структурн. хим., 1960, 1, 3, 286—304.
17. Ю. В. Гуриков. О сходстве структур воды и льда. I. (По поводу результатов исследования неупругого рассеяния холодных нейтронов водой.) Ж. структурн. хим., 1963, 4, 6, 824—830.
18. Г. Г. Маленков. Геометрия построек молекул воды в структурах кристаллогидратов. Ж. структурн. хим., 1962, 3, 2, 220—243.

Киевский государственный университет

Поступила в редакцию 13 июня 1964 г.