АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXV 1979 Вып. 6

УДК 534.286–8

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ ВВЕДЕНИИ 1-1-ВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В СМЕШАННЫЙ ДИОКСАН-ВОДНЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ

С. Буожис, К. Паулаускас, Р. Савицкас, А. Тамашаускас

Приведены результаты исследования поглощения ультразвука на частоте 8 МГц в трехкомпонентных системах диоксан – вода – 0,1 *m* электролита (LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, KBr, KI, NaI и $CaCl_2$). Значительное увеличение коэффициента поглощения ультразвука при возрастании концентрации диоксана объясняется релаксационным поглощением, связанным с флуктуациями концентрации вблизи линии расслаивания. С целью исключения субъективных факторов и снижения погрешностей при определении коэффициента поглощения ультразвука интерферометрическим методом обработка непосредственно измеряемых величин проведена на ЭВМ.

Известно, что в водных растворах электролитов, у которых один или два иона одновалентны, поглощение ультразвука очень мало и близко к поглощению в чистой воде [1]. В растворах электролитов в смешанных (бинарных) растворителях в силу взаимодействий трех компонентов можно ожидать возрастания коэффициента поглощения ультразвука.

В качестве смешанного растворителя нами была выбрана система диоксан – вода. Диоксан обладает резко отличающейся от воды диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом молекулы. Ввиду того что вода и диоксан смешиваются во всем интервале концентраций, можно создать растворитель, в котором диэлектрическая проницаемость изменяется в широких пределах.

Электролитом нами была выбрана группа галогенидов щелочных металлов: LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, KBr, NaI, KI, а также $CaCl_2$. Измерения в трехкомпонентных системах проведены до концентрации компонентов, соответствующих расслаиванию раствора. Для составления исследуемых растворов применялся диоксан квалификации «ч.д.а.», очищенный по методу, описанному в работе [2], дважды дистиллированная свежая вода и электролиты квалификации «ос.ч.» или «х.ч.».

Поглощение ультразвука определялось ультразвуковым интерферометром по изменениям измеряемых максимумов $U_M(l)$ и минимумов $U_m(l)$ кривой реакции, т. е. по изменениям экстремальных значений высокочастотного напряжения U на излучателе с последовательным увеличением длины интерферометрического столбика l. Согласно методу работы [3], коэффициент поглощения ультразвука α можно рассчитать по формулам

$$\ln \psi = 2\alpha l + C, \tag{1}$$

$$\psi = U_\infty (U_M - U_m) / ((U_M - U_\infty)(U_\infty - U_m)). \tag{2}$$

Здесь C – константа, зависящая от параметров излучателя, схемы питания и исследуемой жидкости; U_M, U_m – напряжения в максимуме и минимуме кривой реакции, интерполированные из графиков $U_M(l)$ и $U_m(l)$; U_∞ – напряжение на излучателе, соответствующее режиму бегущих волн («бесконечный» столбик).

Измеренные указанным методом значения максимумов и минимумов напряжений часто не ложатся на гладкие кривые, что особенно сильно проявляется на более низких частотах (порядка единиц МГц). Это явление, по-видимому, обусловлено сложной структурой поля [4] и различными флюктуациями при относительно малых значениях поглощения (порядка $10^{-1}\ M^{-1}$).

Обычно в этом случае проводится графическое сглаживание $U_M(l)$ и $U_m(l)$ с помощью лекал. Критерием качественности сглаживания служит линейность функции $\ln\psi(l)$, которая вытекает из одномерной теории ультразвукового интерферометра [3]. При графическом сглаживании кривых на точность определения коэффициента поглощения α всегда влияет субъективизм исполнителя. Субъективный фактор при сглаживании нами был исключен следующим образом. Зависимости $U_M(l)$ и $U_m(l)$ аппроксимировались степенными полиномами

$$U_M(l)=\sum_{k=0}^{n_1} a_k l^k, \qquad U_m(l)=\sum_{k=0}^{n_2} b_k l^k, \tag{3}$$

так как реальные изменения $U_M(l)$ и $U_m(l)$ из-за совокупности взаимодействий электрических цепей с излучателем не соответствуют теоретическим функциям U_M и U_m, изменяющимся по законам гиперболического котангенса и тангенса соответственно.

Существенным вопросом при этом является выбор степеней аппроксимирующих полиномов (3). Заранее предвидеть степень полинома нет возможности, так как в зависимости от свойств исследуемой жидкости и частоты ультразвука характер зависимостей $U_M(l)$ и $U_m(l)$ может значительно изменяться. В результате многочисленных измерений и обработки данных нами было установлено, что степень аппроксимирующего полинома не превышает четвертой. Коэффициенты аппроксимирующих полиномов (3) a_k и b_k для фиксированных степеней полиномов n_1 и n_2 от первой до четвертой мы вычисляли методом наименьших квадратов, минимизируя выражения Q_1 и Q_2:

$$Q_1=\sum_{i=1}^{r_1}\left[\sum_{k=0}^{n_1} a_k l_i^k - U_M(l_i)\right]^2, \tag{4}$$

$$Q_2=\sum_{i=1}^{r_2}\left[\sum_{k=0}^{n_2} b_k l_i^k - U_m(l_i)\right]^2,$$

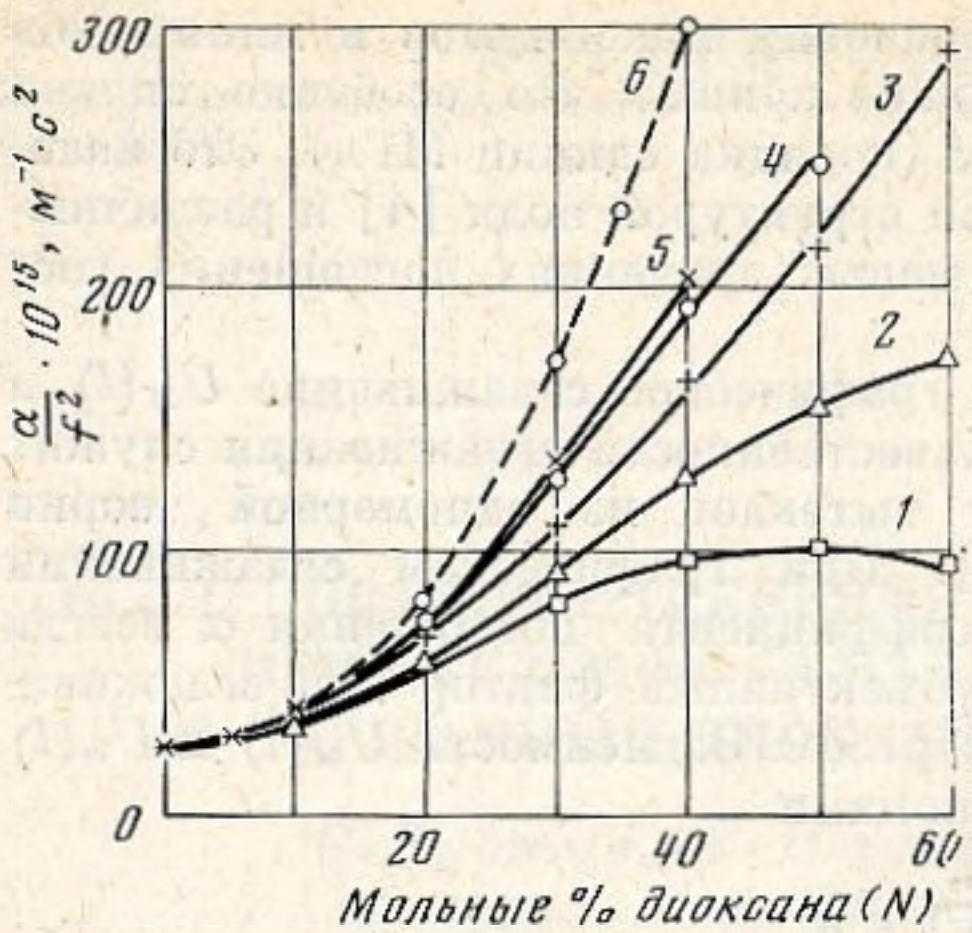
где r_1, r_2 — число экспериментальных отсчетов длин акустического столбика l_i соответственно в максимумах и минимумах кривой реакции. Далее в интервале длин акустического столбика по формулам (3) вычислялось r значений $U_M(l)$ и $U_m(l)$ с постоянным шагом Δl для каждой степени полинома.

Для вычисления коэффициента поглощения α было использовано положение, что теоретическая зависимость $\ln\psi(l)$ является линейной (1). Поэтому α и C вычислялись методом наименьших квадратов при минимизации выражения

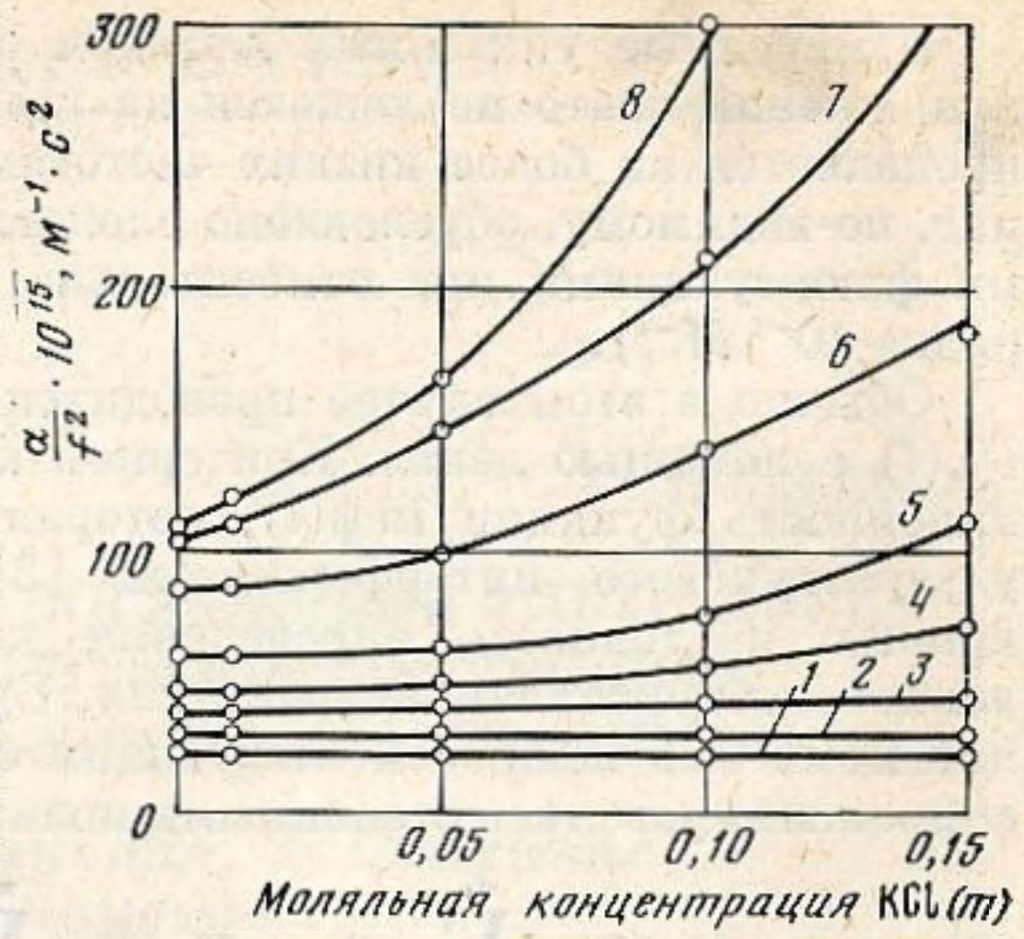
$$Q(\alpha, C)=\sum_{i=1}[\ln\psi(l_i)-2\alpha l_i - C]^2, \tag{5}$$

где $\psi(l_i)$ получается подстановкой вычисленных значений (3) $U_M(l)$ и $U_m(l)$ в формулу (2).

Вычисления проводились для всех возможных комбинаций степеней полиномов n_1 и n_2. В конечном итоге n_1 и n_2 принимались такими, которые



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Зависимость поглощения ультразвука в диоксан-водном растворителе от концентрации диоксана при 0,1 m концентрации электролита: *1* – без электролита, *2* – NaI, KI; *3* – KBr; *4* – LiCl; *5* – NaCl, KCl, RbCl, CsCl; *6* – $CaCl_2$

Фиг. 2. Зависимость поглощения ультразвука в системе диоксан – вода – хлорид калия от концентрации электролита при различных содержаниях диоксана (мол.%): *1* – 0%, *2* – 5, *3* – 10, *4* – 15, *5* – 20, *6* – 30, *7* – 40, *8* – 45%

дают наименьшее значение $Q(\alpha, C)$ из всех получаемых, т. е. наименьшее квадратичное отклонение аппроксимирующих точек от прямой (1), и для них окончательно принималось соответственное значение α.

Коэффициент поглощения ультразвука, вычисленный таким методом, может считаться достаточно верным лишь в том случае, если при минимизации выражения (4) разброс экспериментальных точек от аппроксимирующей прямой (1) является стохастическим. Для определения стохастичности был применен метод квадратов последовательных отношений [5] с коэффициентом значимости 0,05. Окончательным результатом программы для ЭВМ являлось вычисление нормированного квадратом частоты коэффициента поглощения α/f^2 и средней квадратичной погрешности результата.

Программа для вычислений по описанному алгоритму была написана на алгоритмическом языке МАЛГОЛ [6] для ЭВМ «Минск-22». Применение описанного метода дало возможность довести погрешность измерений в слабопоглощающих жидкостях до 5% и в сильнопоглощающих жидкостях до 2%. Нижняя частотная граница (4 МГц) для воды при диаметре излучателя 30 мм обуславливалась нерегулярностями поля в ближней зоне, а верхняя граница (25 МГц) определялась типом применяемой измерительной аппаратуры.

Результаты исследования для моляльной концентрации электролита 0,1 m приведены на фиг. 1. Измерения проводились на частоте 8,1 МГц при температуре 25±0,02° С. Как видно из графиков, в пределах точности измерений выбранные нами электролиты не изменяют коэффициента поглощения ультразвука для чистой воды, а также и для смешанных диоксан-водных растворителей с небольшими концентрациями диоксана ($N \leqslant 10$ мол.% $C_4H_8O_2$). С дальнейшим ростом концентрации диоксана влияние электролита на поглощение ультразвука увеличивается. Следует отметить, что наблюдается некоторая зависимость приращения коэффициента поглощения ультразвука от величины аниона, в то время как величина катиона (за исключением Li^+) практически не влияет на величину α/f^2. Как видно на примере KCl (фиг. 2), при значительных концентрациях диоксана коэффициент поглощения ультразвука заметно увеличивается с ростом концентрации электролита.

Основным механизмом избыточного поглощения ультразвука в исследованных нами трехкомпонентных системах, по-видимому, является релаксационное поглощение, связанное с флуктуациями концентрации растворов. Частотные и температурные исследования поглощения ультразвука в трехкомпонентных системах $C_4H_8O_2-H_2O-CaCl_2$ (или NaCl) подтверждают существование характерного для критических явлений низкочастотного ($f_c<10$ МГц) релаксационного поглощения ультразвука [7]. Аналогичными измерениями поглощения, проведенными в трехкомпонентных системах диметилформамид — вода — электролит, в которых расслаивание не наблюдается, установлен незначительный рост коэффициента поглощения ультразвука с увеличением концентрации ДМФ или электролита [8, 9].

Второй механизм релаксации связан с электролитическими процессами ввиду сильного роста ассоциации ионов в исследованных трехкомпонентных системах при увеличении концентрации диоксана [10]. Однако он не является основным, так как сопоставление коэффициентов ассоциации ионов K_A и поглощения ультразвука α/f^2 в исследованных нами системах не показывает непосредственной связи между ними. Например, в диоксан-водных растворах KCl или NaCl при тех же концентрациях диоксана и электролита коэффициенты поглощения ультразвука α/f^2 одинаковы, в то время как коэффициенты ассоциации ионов K_A заметно отличаются [10, 11]. Поэтому предположение о том, что поглощение ультразвука в данном случае в основном зависит от флуктуации концентрации раствора, является вполне логичным.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П.* Основы молекулярной акустики, М., «Наука», 1964.
2. Препаративная органическая химия, под ред. А. С. Вульсона. М., «Химическая литература», 1959.
3. *Илгунас В., Паулаускас К.* Измерение поглощения ультразвука в жидкостях интерферометром. Акуст. ж., 1966, *12*, 2, 258–261.
4. *Краснушкин П. Е.* О дифракционных эффектах при измерениях скорости и поглощения ультразвука. Докл. АН СССР, 1968, *181*, 6, 1361–1364.
5. *Айвазян С. А.* Статистическое исследование зависимостей. М., «Металлургия», 1968.
6. Система автоматического программирования для ЭВМ «Минск-22», ЭРСПО ВЦ. Таллин, 1969.
7. *Савицкас Р.* Исследование поглощения ультразвука в трехкомпонентных системах вблизи линии расслаивания. Научн. тр. вузов Лит. ССР, «Ультразвук», 1976, 8, 33–38.
8. *Савицкас Р., Паулаускас К., Тамашаускас А.* Ультраакустические свойства раствора иодида калия в смешанном растворителе диоксан — вода и диметилформамид — вода. Ж. физ. химии, 1976, *50*, 1152–1154.
9. *Паулаускас К., Савицкас Р., Тамашаускас А.* Влияние хлористого калия на ультразвуковые свойства смеси вода — диметилформамид. Акуст. ж., 1974, *20*, 2, 293–296.
10. *Lind J. E., Jr., Fouss R. M.* Conductance of the alkali halides. I. Potassium chloride in dioxane-water mixtures. J. Phys. Chem., 1961, *65*, 6, 999–1004.
11. *Kunze R. W., Fouss R. M.* Conductance of the alkali halides. V. Sodium chloride in dioxane-water mixtures. J. Phys. Chem., 1963, *67*, 4, 911–913.

Каунасский политехнический институт
им. Антанаса Снечкуса

Поступила
5 июля 1977 г.
После повторного исправления
22 января 1979 г.