АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXIX 1983 Вып. 5

УДК 534.231.1

О МЕХАНИЗМЕ АКУСТИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА

Ланшина Л. В., Мирсалихов Б. А., Хибибуллаев П. К.

Амплитудный коэффициент поглощения звука в водных растворах хлорида кобальта измерен в диапазоне частот 0,48÷1375 Мгц в интервале температур 20–80° С. Установлено, что наблюдаемая область акустической релаксации обусловлена многостадийной реакцией ассоциации-диссоциации.

В настоящее время акустическая спектроскопия является эффективным средством изучения структурной и химической релаксаций в растворах электролитов [1]. Избыточное ультразвуковое поглощение в таких системах интерпретируется согласно теории Эйгена и Тамма [2] многоступенчатым механизмом образования ионных пар. В этом механизме предполагается последовательное сближение гидратированных ионов на контактные расстояния, выход молекулы воды сначала из сферы аниона $\mathscr{L}$, затем из сферы катиона M

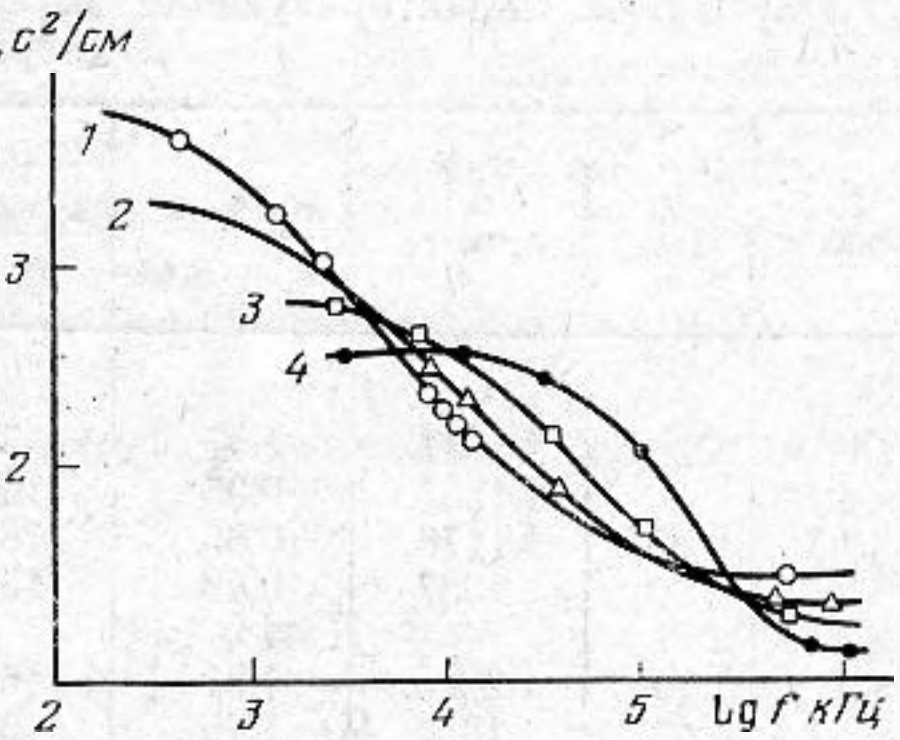
$$M_{aq}^{z+} + \mathscr{L}_{aq}^{z-} \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} M^{z+}(H_2O)(H_2O)\mathscr{L}^{z-} \qquad (I)$$

$$M^{z+}(H_2O)(H_2O)\mathscr{L}^{z-} \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} M^{z+}(H_2O)\mathscr{L}^{z-} + H_2O \qquad (II)$$

$$M^{z+}(H_2O)\mathscr{L}^{z-} \underset{k_{43}}{\overset{k_{34}}{\rightleftharpoons}} M^{z+}\cdot\mathscr{L}^{z-} + H_2O \qquad (III)$$

Если выполняется условие k_{12}, $k_{21} \gg k_{23}$, $k_{32} \gg k_{34}$, k_{43}, то частоты акустических релаксаций, обусловленных процессами (I)–(III), связаны с константами скоростей реакций простыми соотношениями: $2\pi f_1 = \tau_1^{-1} = k_{12}' + k_{21}$, $2\pi f_2 = \tau_2^{-1} = k_{23}[k_{12}'/(k_{12}' + k_{21})] + k_{32}$, $2\pi f_3 = \tau_3^{-1} = k_{34}[k_{23}'/(k_{23}' + k_{32})] + k_{43}$, здесь k_{12} и k_{23} – эффективные константы скоростей прямых реакций (I) и (II), являющиеся функциями концентрации реагентов.

В последние годы по данным о поглощении ультразвука детально исследовалась кинетика образования ионных ассоциатов в водных растворах сульфатов двух- и трехвалентных металлов. С этой точки зрения совсем не анализировалось избыточное акустическое поглощение в растворах электролитов валентности 2 – 1 (например, хлориды переходных металлов: $CoCl_2$, $NiCl_2$ и др.).



Фиг. 1. Зависимость величины $[17 + \lg \alpha/f^2] = P$ от $\lg f$ в водном растворе хлорида кобальта для концентрации 1,87 моль/л. *1* – 20° С; *2* – 40, *3* – 60, *4* – 80° С

Цель настоящей работы – изучить закономерности ультразвукового поглощения в водных растворах хлорида кобальта и исследовать с помощью этих закономерностей механизм комплексообразования типа (I) – (III).

Амплитудный коэффициент поглощения α/f^2 в растворах $CoCl_2$ измерялся в диапазоне частот от 0,48 до 1375 Мгц и в интервале температур 20–80° С. Результаты измерений показывают, что для всех выбранных концентраций (1,23; 1,87; 2,34; 2,83 моль/л) в данном частотном диапазоне имеет место лишь одна область акустической релаксации (фиг. 1), описываемая уравнением

$$\frac{\alpha}{f^2}=B+\frac{A}{1+\omega^2\tau^2}. \qquad (1)$$

Значения релаксационных параметров A, B, τ и экспериментально определенные величины плотности ρ, сдвиговой вязкости η_s, скорости распространения звука v_0 приведены в табл. 1, там же даны рассчитанные значения «классического» поглощения ультразвука: $\alpha_{кл}/f^2=8\pi^2\eta_s/3\rho v_0^3$. Релаксационное поглощение в исследованных растворах должно сопровождаться дисперсией скорости звука. Величина дисперсии скорости, вычисленная по формуле

$$(v_\infty-v_0)/v_\infty=(\alpha\lambda)_{max}/\pi, \qquad (2)$$

оказалась меньше 1% для растворов 1,23; 1,87 и 2,34 моль/л и немного больше 1% в растворе, близком к насыщению 2,83 моль/л. Далее, из табл. 1 видно, что параметры A и B уменьшаются с повышением температуры и увеличиваются с ростом концентрации $CoCl_2$, а частота релаксации (фиг. 1) при этих условиях смещается в область высоких частот. Указанные закономерности свидетельствуют о химической природе акустической релаксации в водных растворах хлорида кобальта, ее можно интерпретировать с позиции теории Эйгена и Тамма [2]. В этом случае, однако, следует учесть, что хлор-анион либо слабо гидратирован, либо совсем негидратирован, согласно работам [3], поэтому в механизме комплексообразования иона кобальта с хлор-анионом необходимо предположить только две стадии:

$$Co^{2}_{aq}+Cl^- \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} Co^{2+}(H_2O)Cl^- \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} [CoCl]_{aq}^{+}. \qquad (IV)$$

Здесь $Co^{2+}(H_2O)Cl^-$ – промежуточная ионная пара, в которой ионы разделены молекулой воды, $[CoCl]_{aq}^{+}$ – контактная ионная пара.

Первая стадия характеризуется перестройкой ионов и молекул растворителя и сближением свободных гидратированных ионов. Скорость этого

Таблица 1

Параметры, характеризующие акустическую релаксацию в водных растворах хлорида кобальта

C, моль/л	t, °С	ρ, г·см$^{-3}$	$\eta_s\cdot10^2$, П	v_0, м·с$^{-1}$	$A\cdot10^{17}$, см$^{-1}\cdot$с^2	$B\cdot10^{17}$, см$^{-1}\cdot$с^2	$\frac{\alpha_{кл}}{f^2}\cdot10^{17}$, см$^{-1}\cdot$с^2	$\tau\cdot10^7$, с
1,23	20	1,1351	1,57	1592	3422	25	8,7	2,02
	40	1,1202	0,95	1624	1042	18	5,1	0,76
	60	1,1176	0,65	1642	261	14	3,4	0,26
	80	1,1067	0,48	1645	101	10	2,5	0,10
1,87	20	1,2028	1,97	1654	5600	28	9,2	1,80
	40	1,1944	1,16	1673	2100	21	5,4	0,70
	60	1,1848	0,76	1687	539	16	3,5	0,23
	80	1,1739	0,55	1685	282	11	2,6	0,08
2,34	20	1,2522	2,36	1685	9739	32	9,9	1,61
	40	1,2437	1,34	1703	3233	23	5,7	0,65
	60	1,2334	0,88	1710	1248	18	3,7	0,19
	80	1,2225	0,62	1708	767	12	2,6	0,07
2,84	20	1,3026	3,22	1728	19239	35	11,1	1,45
	40	1,2937	1,56	1739	6400	25	6,3	0,55
	60	1,2821	0,98	1737	2500	20	4,0	0,15
	80	1,2705	0,68	1731	1412	13	2,8	0.05

процесса определяется диффузией, поэтому частота релаксации, отнесенная к этому процессу, должна иметь порядок $10^8 \div 10^9$ Гц. Как указывают многочисленные исследования [4] акустического поглощения в водных растворах сульфатов переходных металлов, вторая стадия реакции (IV), связанная с удалением гидратационной воды из сферы катиона, ответственна за низкочастотную релаксацию с релаксационной частотой $\sim 10^5 \div 10^7$ Гц. Так как наблюдаемая нами релаксационная область имеет частоту релаксации $\sim 10^6$ Гц, то можно интерпретировать ее как результат влияния на акустическое поглощение именно второй стадии (IV). Для реакции (IV) мы должны иметь систему из двух уравнений, константы скорости k_{12} и k_{21}, k_{23} и k_{32} будет неизвестными:

$$\tau_1^{-1} = k_{12}' + k_{21} = k_{12}\theta(C) + k_{21} \qquad (3)$$

$$\tau_2^{-1} = k_{32} + \frac{k_{12}'}{k_{12}' + k_{21}} k_{23}. \qquad (4)$$

Соотношение (4) можно выразить и через константу равновесия $K_{21} = k_{21}/k_{12}$. Тогда оно примет вид

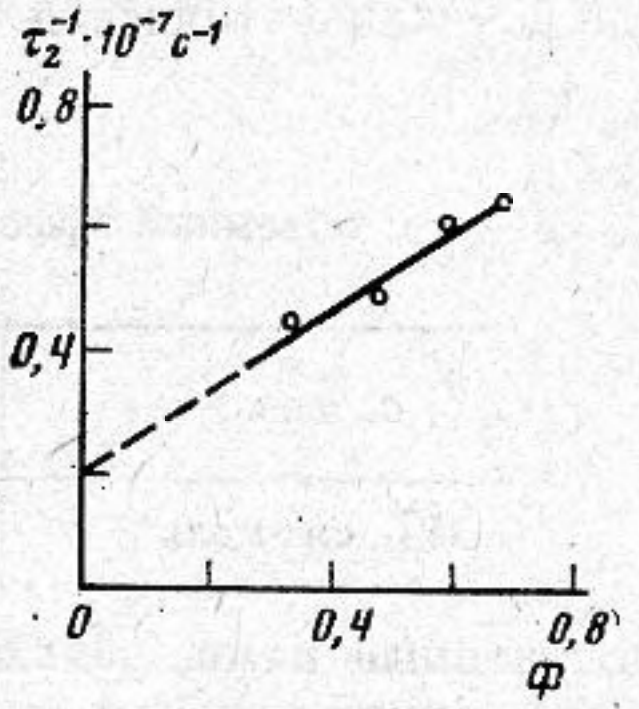
$$\tau_2^{-1} = k_{32} + \frac{\theta(C)}{\theta(C) + K_{21}} k_{23} \qquad (5)$$

Здесь K_{21} – термодинамическая константа диссоциации для первой стадии реакции (IV), ее можно найти с помощью соотношения теории ассоциации Бьеррума

$$K_{21}^{-1} = K_{12} = \frac{4\pi N_A}{1000} \left[\frac{|z_1 z_2| e^2}{\varepsilon k T} \right]^3 Q(b), \qquad (6)$$

где N_A – число Авогадро, e – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость, k – константа Больцмана, T – абсолютная температура, z_1, z_2 – валентности ионов.

Значения интеграла $Q(b)$ протабулированы в монографии [5] для ионов различной валентности: $Q(b) = \int_2^6 x^{-4} \exp(x)\, dx$. Здесь $x = -z_1 z_2 e^2 / \varepsilon k T r$ – величина, зависящая от расстояния r от иона. Если $r = a$ – расстоянию наибольшего сближения ионов (оно принимается равным сумме кристаллографических радиусов Co^{2+} и Cl^- и диаметру одной молекулы воды), то $|x| = |z_1 z_2| e^2 / \varepsilon k T a = b$.



Фиг. 2. Зависимость τ_2^{-1} от $\theta(C)/[\theta(C) + K_{21}] = \Phi$ в системе $CoCl_2 + H_2O$

Функция от концентрации $\theta(C)$ определяется стехиометрическими коэффициентами и концентрациями реагентов

$$\theta(C) = \Pi_f \left\{ [M] + [\mathscr{L}] + [\mathscr{L}] \left(\frac{\partial \ln \Pi_f}{\partial \ln \sigma} \right) \right\}. \qquad (7)$$

Если концентрацию свободных ионов кобальта в нашем случае выразить через степень диссоциации σ: $[M] = [Co^{2+}] = \sigma C_0$ (C_0 – равновесная концентрация в моль·л$^{-1}$), то концентрация комплексов гидратированного иона кобальта с хлор-анионом будет $C_0(1-\sigma)$, а концентрация свободных Cl^- находится тогда так: $[Cl^-] = [\mathscr{L}] = 2C_0 - (1-\sigma)C_0 = C_0(1+\sigma)$. В результате для $\theta(C)$ получаем

$$\theta(C) = \Pi_f C_0 \{(1+2\sigma) + (1+\sigma)(\partial \ln \Pi_f / \partial \ln \sigma)\}, \quad \Pi_f = \gamma_{Co^{2+}} \gamma_{Cl^-} / \gamma_{Co^{2+}Cl^-}, \qquad (8)$$

где $\gamma_{Co^{2+}}$, γ_{Cl^-}, $\gamma_{Co^{2+}Cl^-}$ – коэффициенты активности иона кобальта, хлор-аниона и ионной пары соответственно. Предполагая $\gamma_{Co^{2+}Cl^-} = 1$, получим

$\Pi_f = \gamma_{Co^{2+}}\gamma_{Cl^-} = \gamma_\pm^3$, где $\gamma_\pm$ – средний коэффициент активности, т. е. $\gamma_\pm = \sqrt[3]{\gamma_{Co^{2+}}\gamma_{Cl^-}}$ [6]. Зная K_{12} и Π_f^{-1}, можно рассчитать σ и затем $\theta(C)$, поскольку

$$K_{12} = \frac{[Co_{aq}^{2+}Cl^-]^+}{[Co^{2+}][Cl^-]} = \frac{C_0(1-\sigma)\gamma_{Co^{2+}Cl^-}}{C_0\sigma(1+\sigma)\gamma_{Co^{2+}}\gamma_{Cl^-}} = \frac{(1-\sigma)}{\sigma(1+\sigma)}\Pi_f^{-1}. \quad (9)$$

После нахождения $\theta(C)$ для каждой концентрации при заданной температуре мы получаем все данные для нахождения зависимости $\tau_2^{-1}(\theta(C)/[\theta(C)+K_{12}^{-1}]$, которая представляет собой прямую линию (фиг. 2). Наклон и точка пересечения прямой с осью ординат дают значения k_{23} и k_{32} соответственно. Таким образом, предположив, что обнаруженная нами в области частот 0,5–1375 Мгц полоса акустического поглощения обусловлена второй стадией реакции (IV), мы, используя данные о τ_2, нашли для 20° С значения констант скоростей реакции образования контактных ионных пар $[CoCl]_{aq}^+$: $k_{23} = 8 \cdot 10^{-6} \cdot c^{-1}$ л/моль, $k_{32} = 2 \cdot 10^6$ c^{-1}. Для других температур эти параметры оценить не удалось ввиду отсутствия в литературе температурной зависимости средних коэффициентов активности $\gamma_\pm$.

Теория акустической релаксации для двухступенчатого механизма, подобного (IV), предполагает связь максимального поглощения на длину волны с объемным эффектом ΔV_{23} второй стадии реакции [7]

$$\Delta V_{23} = [K_{23}+1]\frac{2RT\beta_0\mu_{max}}{\pi K_{23}C_0(1-\sigma)}, \quad (10)$$

где β_0 – адиабатическая сжимаемость при $\omega \to 0$. Величины ΔV_{23} (табл. 2),

Таблица 2

Объемный эффект реакции образования контактных ионных пар Co^{2+} и Cl^-

C_0, моль·л$^{-1}$	1,23	1,87	2,34	2,83
ΔV_{23}, см^3·моль$^{-1}$	–3,6	–3,4	–4,0	–5,4

полученные нами, равны тем значениям, которые находятся для подобных реакций методом «скачка давления» [8].

Температурная зависимость частоты релаксации дает возможность найти кажущуюся энтальпию активации:

$$\partial \ln (f_p/T)/\partial(T^{-1}) = -\Delta H^*/R. \quad (11)$$

Для рассматриваемого нами случая мы получили $\Delta H = 9$ ккал/моль, что также подтверждает правильность проведенного нами отнесения обнаруженной акустической релаксации процессу образования контактной ионной пары, так как по данным других физико-химических методов [8] энтальпия активации процесса замещения молекулы воды в координационной сфере катиона составляет 5÷12 ккал·моль$^{-1}$. Для процесса, лимитируемого диффузией, энтальпия активации имеет порядок 1–3 ккал·моль$^{-1}$. Теоретические оценки констант скоростей для I ступени реакции (IV), регулируемой процессом диффузии, проводились нами с помощью соотношений [6]

$$k_{12} = \frac{8N_A kT}{3000\eta_0}\left(\frac{-b}{l^{-b}-1}\right), \quad (12)$$

$$k_{21} = \frac{2kT}{\pi\eta_0 a^3}\left(\frac{-b}{1-l^{-b}}\right), \quad (13)$$

где обозначения те же, что и в (6). Расчеты дают при 20° С: $k_{12}=1{,}82\cdot 10^{10}$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$ и $k_{21}=3{,}4\cdot 10^{9}$ с$^{-1}$.

Величины k_{12} и k_{21} подтверждают сказанное выше, что релаксационный процесс, обусловленный I ступенью реакции (IV), лежит, по всей вероятности, выше частотного диапазона наших измерений.

Авторы выражают благодарность А. С. Логунову за помощь, оказанную при выполнении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Мэзон У.* Физическая акустика. М.: Мир, 1968, т. 2.
2. ***Eigen M., Tamm K.*** Schallabsorption in Electrolytelosungen als folge chemischer Relaxation.— Z. Electrochem, 1962, v. 66, № 2, s. 93–107.
3. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979.
4. *Purdie Neil, Farrow Michael.* The Application of Ultrasonic absorption to reaction kinetics.— Coord. Chem. Rev., 1973, № 11, p. 189–226.
5. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
6. *Микулин Г. И.* Вопросы физической химии растворов электролитов. М.: Химия, 1968.
7. *Darbari G. S., Fittipaldi F., Petrucci S., Hemmes P.* Ultrasonic Relaxation of Aqueous Lantanide Nitrates at 25° C.— Acoustica, 1971, v. 25, № 3, p. 125–128.
8. *Nancolass G. H.* Interactions in electrolyte Solutions, 1966, N. Y.: Wiley.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет

Поступила в редакцию
28.IV.1982