АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XX 1974 Вып. 1

УДК 534.286

# ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*А. З. Голик, О. В. Тарасенко, П. Ф. Чолпан*

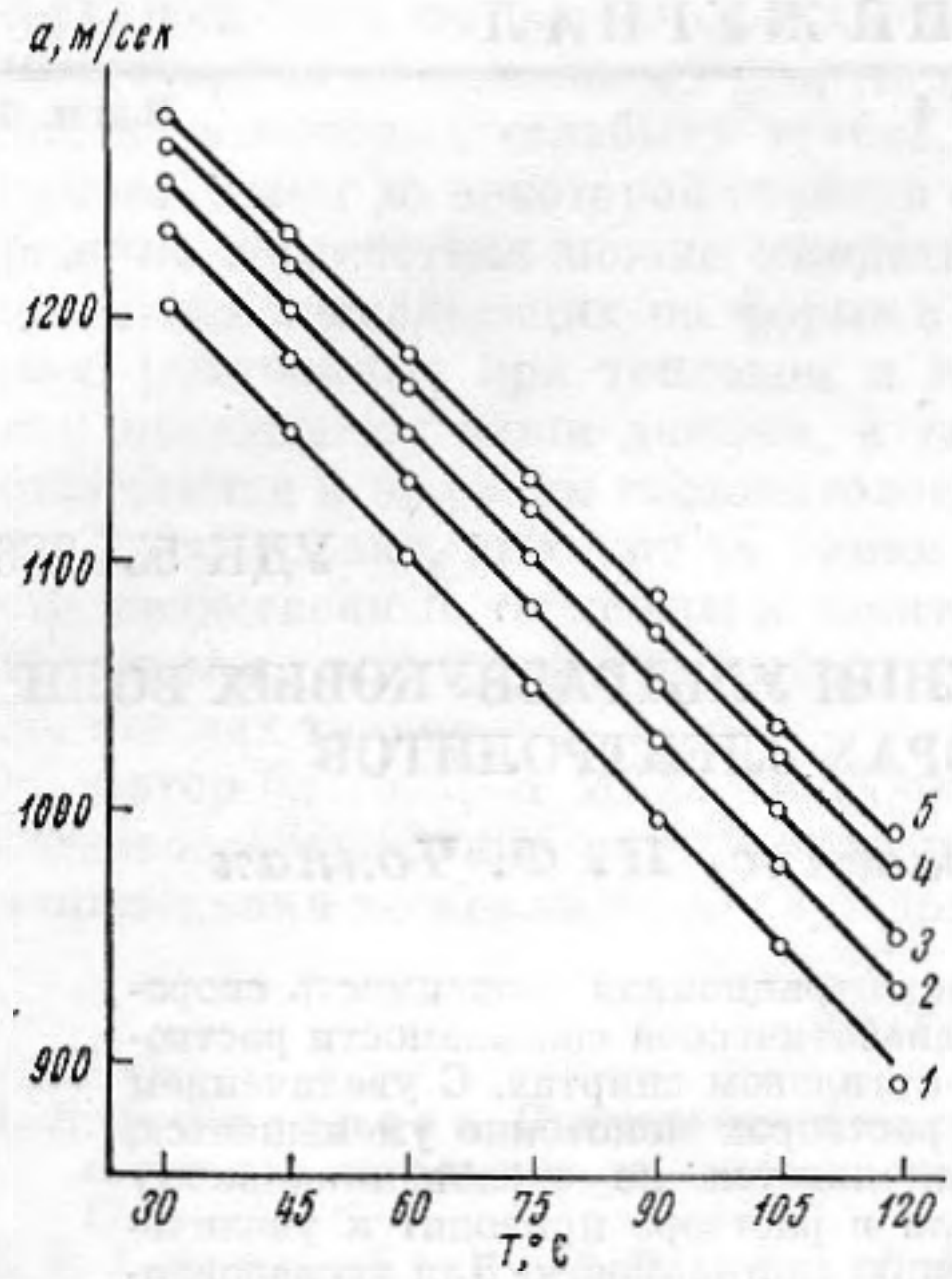
Исследована температурная и концентрационная зависимость скорости распространения ультразвука и адиабатической сжимаемости растворов LiCl и $MgCl_2$ в *n*-пропиловом и *n*-бутиловом спиртах. С увеличением температуры скорость ультразвука в растворах монотонно уменьшается, а адиабатическая сжимаемость увеличивается по экспоненциальному закону. Увеличение концентрации соли в растворе приводит к увеличению скорости ультразвука и уменьшению сжимаемости. Для исследованных растворов рассчитаны числа сольватации.

Научный интерес к растворам электролитов обусловлен практической необходимостью знания свойств и структуры их в различных термодинамических состояниях, а также в связи с развитием теории концентрированных растворов электролитов. Число работ по экспериментальному и теоретическому исследованию растворов электролитов велико, но большинство из них посвящено водным растворам. Это обусловлено жизненно важным значением воды и водных растворов, большой доступностью воды и хорошей растворимостью солей в ней. Но изучение только водных растворов электролитов, когда растворитель обладает рядом аномальных свойств, не может дать полного представления о свойствах и структуре растворов электролитов.

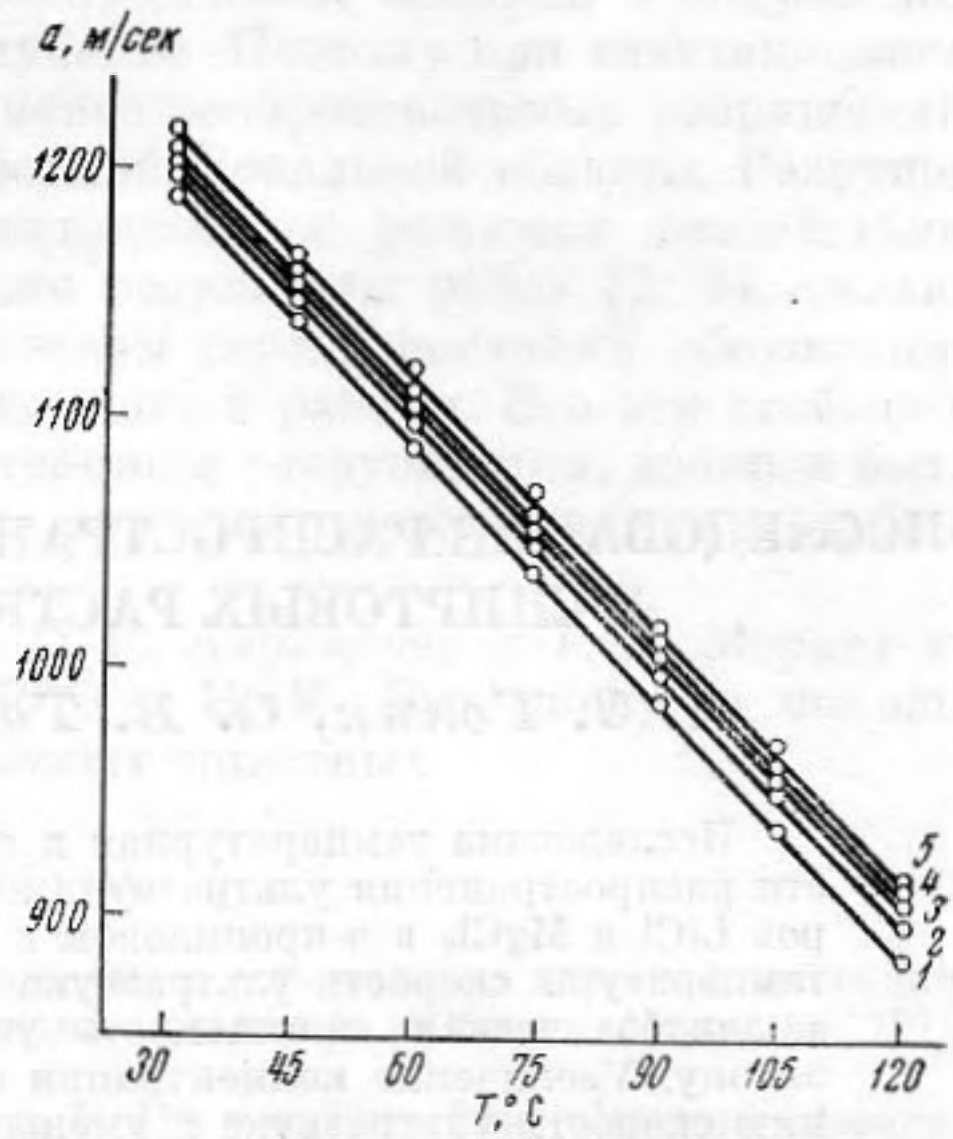
Чтобы лучше проследить влияние растворителя на свойства растворов электролитов, необходимо выбрать растворители с изученным молекулярным строением. К таким веществам относятся одноатомные спирты, что подтверждает исследование их молекулярной структуры рентгенографическим методом [1, 2].

Данная работа является частью комплексного исследования физических свойств и структуры спиртовых растворов солей в широком интервале температур и концентраций, проводимого на кафедре молекулярной физики Киевского университета. Ранее были исследованы плотность, вязкость, электропроводность в связи с молекулярной структурой растворов LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ в нормальных одноатомных спиртах в широком интервале температур и концентраций [3—5].

Цель данной работы — изучение скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости растворов LiCl, $MgCl_2$ в *n*-пропиловом и *n*-бутиловом спиртах средней и высокой концентрации в широком интервале температур. Поскольку растворители (спирты) и соли LiCl, $MgCl_2$ являются гигроскопичными, кроме тщательной очистки требовалось и обезвоживание их. Растворители многократно перегонялись и обрабатывались при этом стружками магния и кристаллическим иодом. Степень чистоты растворителей проверялась по точке кипения, плотности и показателю преломления. Соли LiCl, $MgCl_2$ дважды перекристаллизовывались и сушились в потоке очищенной соляной кислоты при соответственной температуре [6, 7].




Фиг. 1. Температурная зависимость скорости ультразвука в растворах LiCl в *n*-пропиловом спирте (%): *1* – 0,55; *2* – 5,51; *3* – 11,02; *4* – 16,53; *5* – 22,04




Фиг. 2. Температурная зависимость скорости ультразвука в растворах $MgCl_2$ в *n*-пропиловом спирте (%): *1* – 0,09; *2* – 0,95; *3* – 1,91; *4* – 2,86; *5* – 3,82

Скорость ультразвука определялась при помощи ультразвукового интерферометра на частоте $5 \cdot 10^6$ *гц*. Относительная ошибка измерений составляла 0,1%. Камера интерферометра помещалась в ультратермостат, температура в котором поддерживалась с точностью 0,1° С. Измерения скорости ультразвука были осуществлены в температурном интервале 25–120° С. Плотность измерялась пикнометрическим методом с ошибкой, не превышающей 0,05%. Исходя из полученных данных для скорости ультразвука и плотности была рассчитана адиабатическая сжимаемость.

На фиг. 1 и 2 представлены политермы скорости ультразвука для растворов LiCl и $MgCl_2$ в *n*-пропиловом спирте. Для всех исследованных растворов скорость ультразвука уменьшается с ростом температуры. Аналогично ведет себя скорость ультразвука с температурой растворов LiCl и MgCl в *n*-бутиловом спирте.

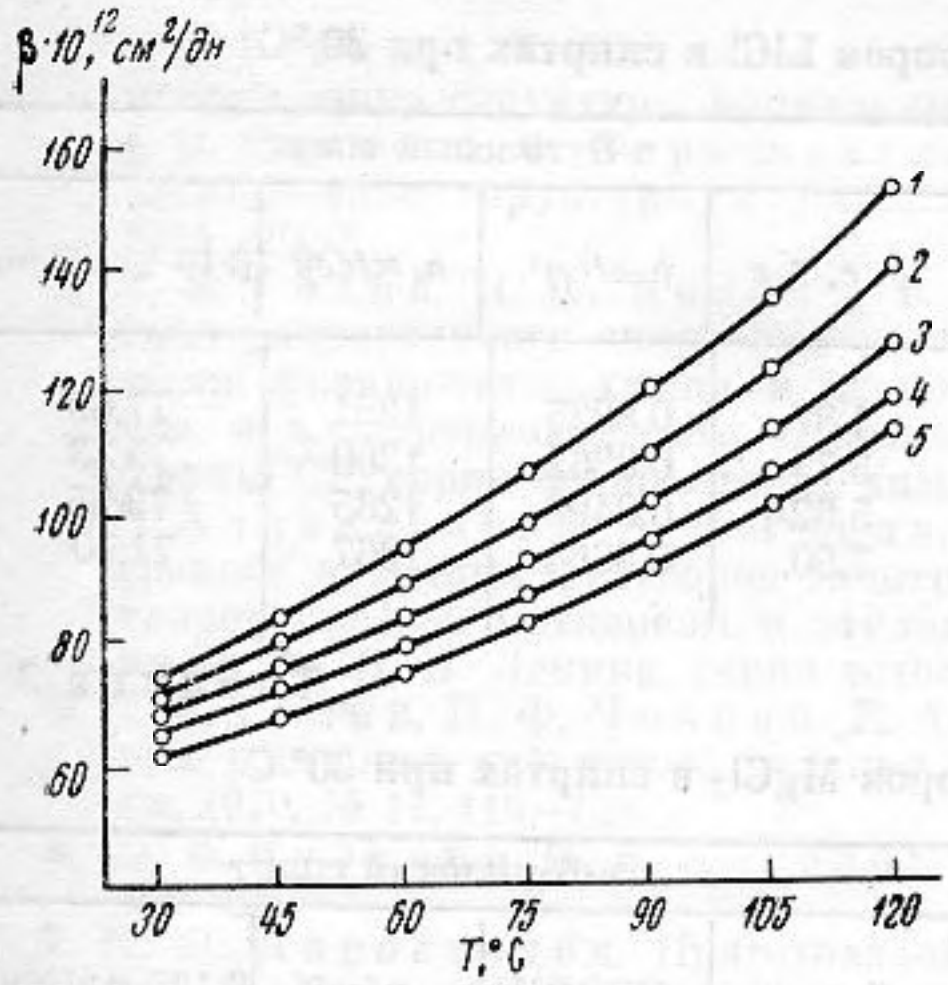
На фиг. 3 и 4 представлены политермы адиабатической сжимаемости для тех же растворов. Анализ температурной зависимости адиабатической сжимаемости исследованных растворов показал, что характер изменения сжимаемости с температурой описывается экспоненциальным законом

$$\beta_a = \beta_0 \exp \frac{k(T - T_0)}{E}, \qquad (1)$$

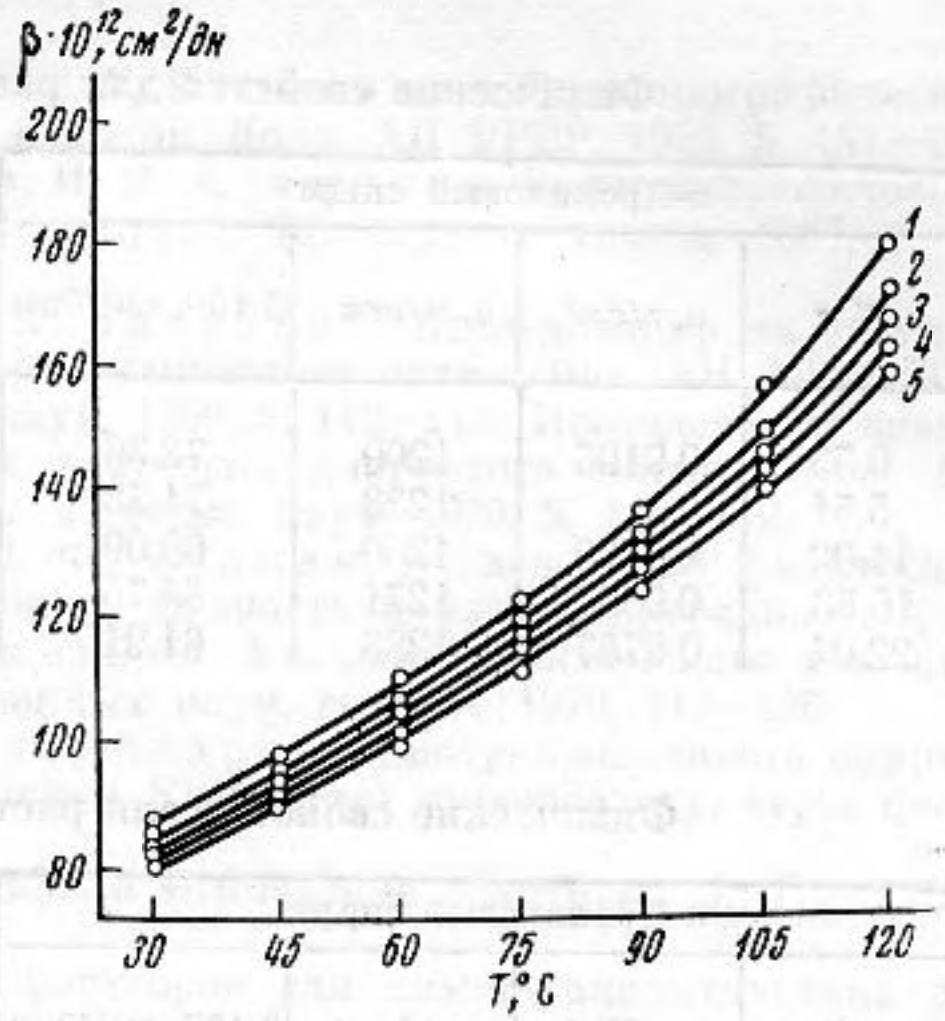
где $\beta_a$ – адиабатическая сжимаемость, $\beta_0$ – адиабатическая сжимаемость при самой низкой температуре опыта $T_0$, $T$ – температура, $k$ – постоянная Больцмана, $E$ – акустическая постоянная.

По формуле (1) была вычислена акустическая постоянная $E$ для исследованных растворов. Значения ее представлены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что постоянная $E$ имеет тенденцию к возрастанию с ростом концентрации соли в растворе, т. е. изменяется аналогично энергии активации вязкости, энергии межчастичного взаимодействия.

С увеличением концентрации соли скорость ультразвука увеличивается, а сжимаемость уменьшается, что характерно для растворов солей, ионы которых обладают положительной сольватацией [8]. Характер из-




Фиг. 3. Температурная зависимость адиабатической сжимаемости растворов LiCl в *n*-пропиловом спирте (обозначения см. фиг. 1)




Фиг. 4. Температурная зависимость адиабатической сжимаемости растворов $MgCl_2$ в *n*-пропиловом спирте (обозначения см. фиг. 2)

менения скорости ультразвука и сжимаемости можно проследить по экспериментальным данным этих свойств при 30° С, приведенным в табл. 2 и 3 для растворов LiCl и $MgCl_2$ в исследованных спиртах.

Результаты исследования молекулярной структуры водных растворов электролитов свидетельствуют о том, что введение ионов в растворитель приводит к существенному изменению структуры и к возникновению новых структурных образований [9]. Поэтому представляло интерес исходя из акустических данных рассчитать сольватные числа растворов электролитов. Для этого мы использовали формулу Робинсона — Стокса [10]:

$$Z = \frac{\mu}{\mu_0}\left(1 - \frac{\beta}{\beta_0}\right)\frac{1-c}{c}, \qquad (2)$$

где $Z$ — сольватное число, $\mu$ и $\mu_0$ — молекулярные веса растворенного вещества и растворителя, $\beta$ и $\beta_0$ — адиабатическая сжимаемость раствора и растворителя. Расчеты сольватных чисел катионов исследованных растворов представлены для отдельных температур в табл. 4 и 5. Из приведенных в таблицах данных видно, что имеет место тенденция уменьшения сольватного числа с ростом температуры и концентрации. Такую закономерность можно объяснить увеличением удельного объема раствора с

Таблица 1

**Значение акустической постоянной $E$ в формуле $\beta = \beta_0 \exp[k(T - T_0)/E]$ для растворов электролитов в спиртах**

| LiCl + пропиловый спирт | | LiCl + бутиловый спирт | | $MgCl_2$ + пропиловый спирт | | $MgCl_2$ + бутиловый спирт | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *c*, % *в* | *E*, *ккал/моль* | *c*, % *в* | *E*, *ккал/моль* | *c*, % *в* | *E*, *ккал/моль* | *c*, % *в* | *E*, *ккал/моль* |
| 0,55 | 0,23 | 1,87 | 0,30 | 0,09 | 0,28 | 0,71 | 0,28 |
| 5,51 | 0,29 | 3,75 | 0,31 | 0,95 | 0,28 | 1,77 | 0,29 |
| 11,02 | 0,30 | 5,62 | 0,33 | 1,91 | 0,29 | 3,54 | 0,30 |
| 16,53 | 0,31 | 7,5 | 0,33 | 2,86 | 0,29 | 5,31 | 0,35 |
| 22,04 | 0,32 | | | 3,82 | 0,30 | 7,08 | 0,37 |

Таблица 2

**Физические свойства для растворов LiCl в спиртах при 30 °C**

| *n*-Пропиловый спирт | | | | *n*-Бутиловый спирт | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *c*, % *в* | ρ, *г/см³* | *a*, *м/сек* | $\beta \cdot 10^{12}$, *см²/дин* | *c*, % *в* | ρ, *г/см³* | *a*, *м/сек* | $\beta \cdot 10^{12}$, *см²/дин* |
| 0,55 | 0,9196 | 1209 | 72,36 | 1,87 | 0,8225 | 1251 | 77,69 |
| 5,51 | | 1233 | 71,53 | 3,75 | 0,8362 | 1260 | 75,33 |
| 11,02 | 0,9399 | 1250 | 68,09 | 5,62 | 0,8499 | 1265 | 73,55 |
| 16,53 | 0,9568 | 1271 | 64,75 | 7,50 | 0,8664 | 1267 | 71,90 |
| 22,04 | 0,9767 | 1286 | 61,91 | | | | |

Таблица 3

**Физические свойства для растворов $MgCl_2$ в спиртах при 30° C**

| *n*-Пропиловый спирт | | | | *n*-Бутиловый спирт | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *c*, % *в* | ρ, *г/см³* | *a*, *м/сек* | $\beta \cdot 10^{12}$, *см²/дин* | *c*, % *в* | ρ, *г/см³* | *a*, *м/сек* | $\beta \cdot 10^{12}$, *см²/дин* |
| 0,09 | 0,8054 | 1193 | 87,24 | 0,71 | 0,8090 | 1240 | 80,39 |
| 0,95 | 0,8121 | 1197 | 85,94 | 1,77 | 0,8185 | 1250 | 78,20 |
| 1,91 | 0,8212 | 1201 | 84,92 | 3,54 | 0,8325 | 1246 | 77,37 |
| 2,86 | 0,8301 | 1207 | 82,69 | 5,31 | 0,8465 | 1275 | 72,67 |
| 3,82 | 0,8399 | 1211 | 81,19 | 7,08 | 0,8605 | 1280 | 70,93 |

Таблица 4

**Сольватные числа катиона соли LiCl в спиртах**

| *t*, °C | *n*-Пропиловый спирт, *c*, % *в* | | | | | *n*-Бутиловый спирт, *c*, % *в* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,55 | 5,51 | 11,02 | 16,53 | 22,04 | 1,87 | 3,75 | 5,62 | 7,50 |
| 30 | 3,7 | 3,1 | 1,5 | 1,0 | 0,7 | 1,4 | 1,1 | 0,9 | 0,8 |
| 75 | 2,9 | 3,3 | 1,7 | 1,1 | 0,8 | 2,9 | 1,8 | 1,5 | 1,3 |
| 120 | 3,2 | 3,6 | 2,0 | 1,3 | | 3,6 | 2,3 | 1,9 | 1,7 |

Таблица 5

**Сольватные числа катиона соли $MgCl_2$ в спиртах**

| *t*, °C | *n*-Пропиловый спирт, *c*, % *в* | | | | | *n*-Бутиловый спирт, *c*, % *в* | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,09 | 0,95 | 1,91 | 2,86 | 3,82 | 0,71 | 1,77 | 3,54 | 5,31 | 7,08 |
| 30 | 53 | 7,4 | 4,3 | 4,1 | 4,0 | 1,5 | 2,6 | 1,6 | 2,3 | 2,1 |
| 75 | 16 | 5,3 | 4,4 | 4,1 | 3,7 | 5,4 | 5,4 | 2,8 | 2,8 | 2,6 |
| 120 | 8,8 | 5,5 | 3,3 | 4,5 | 4,4 | 4,4 | 3,8 | 3,1 | 2,9 | 3,0 |

ростом температуры и уменьшением числа молекул растворителя, приходящихся на одну молекулу соли, при увеличении концентрации.

Таким образом, проведенное нами исследование распространения ультразвуковых волн в спиртовых растворах LiCl и $MgCl_2$ показывает, что скорость ультразвука увеличивается с концентрацией и линейно уменьшается с ростом температуры. Адиабатическая сжимаемость уменьшается с ростом концентрации, а температурная зависимость описывается экспоненциальным законом. Числа сольватации, рассчитанные по адиабатической сжимаемости растворов, уменьшаются с ростом температуры и концентрации соли.

## ЛИТЕРАТУРА


1. А. З. Голик, А. Ф. Скрышевский, С. Д. Равикович. Рентгенографическое исследование структуры нормальных спиртов. Докл. АН УРСР, 1954, 5, 457–460.
2. А. З. Голик, А. Ф. Скрышевский, И. И. Адаменко. Рентгенографическое исследование структуры нормальных спиртов. Ж. структ. химии, 1967, 8, 6, 1015–1020.
3. А. З. Голик, П. Ф. Чолпан, Г. Алланазаров. Исследование вязкости и электропроводности спиртовых растворов хлористого лития. Изв. АН ТуркмССР, серия физико-техн., химич. и геолог. наук, 1969, 4, 112–115; Исследование вязкости и электропроводности спиртовых растворов хлористого магния. Изв. АН ТуркмССР, серия физико-техн., химич. и геолог. наук, 1969, 5, 116–119.
4. Г. Алланазаров, А. З. Голик, П. Ф. Чолпан. Исследование физических свойств неводных растворов электролитов. Вязкость и электропроводность растворов $CaCl_2$ в метиловом и этиловом спирте. Уч. зап. Туркменского гос. пед. ин-та им. В. И. Ленина, серия естественных наук, вып. 34, 1970, 117–126.
5. А. З. Голик, П. Ф. Чолпан, Г. Алланазаров. Электропроводность спиртовых растворов хлористого кальция. Вісник Київського університету, серія фізики, 1970, № 11, 119–125.
6. Ю. В. Корякин, И. Н. Ангелов. Чистые химические реактивы. М., Госхимиздат, 1955.
7. П. П. Коростелев. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Изд-во АН СССР, 1962.
8. П. Ф. Чолпан. Адиабатическая сжимаемость водных растворов электролитов. Акуст. ж., 1966, 12, 1, 93–97.
9. А. З. Голик, А. К. Дорош, А. Ф. Скрышевский, П. Ф. Чолпан. Структура и вязкость некоторых растворов электролитов. Укр. физ. ж., 1967, 12, 1, 79–84.
10. И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. Основы молекулярной акустики. М., «Наука», 1964.



Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко



Поступила
20 июля 1972 г.