ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

СКОРОСТЬ ЗВУКА И СЖИМАЕМОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. Г. Михайлов

Измерение скорости звука, а следовательно, и сжимаемости водных растворов сильных электролитов представляет большой интерес, так как позволяет получить важные дополнительные данные о структуре воды и ионных растворов.

Скорость звука в растворах электролитов измерялась многими авторами [1]. Однако эти измерения производились или в разбавленных растворах или в небольшом диапазоне температур.

В нашей лаборатории предпринято измерение скорости звука в растворах электролитов в пределе концентраций от десятых долей моля на 1000 г растворителя до насыщения и в пределах температур от 0 до 90° С. Измерения производились ультразвуковым интерферометром при частоте 4 мгц. Были измерены водные растворы солей: NaCl, $NaNO_3$, NaBr, N_2SO_4, KCl, KJ, KBr, KNO_3, Li_2SO_4, $Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $CdSO_4$, CdJ_2.

Известно, что в чистой воде скорость звука имеет температурный максимум при температуре около 70°. Нами установлено, что в водных растворах солей температурный максимум смещается в сторону более низких температур, изменяясь одновременно по величине. На рисунке в виде примера дана температурная зависимость скорости звука в растворах $NaNO_3$ при различных концентрациях. Цифрами у каждой кривой указана концентрация в молях на 1000 г растворителя. Из рисунка видно, что в данном растворе наблюдается значительное смещение максимума. При концентрации 10,0 моль/кг максимум почти полностью исчезает, и при всех исследованных температурах (от 0 до 80° С) этот раствор имеет отрицательный температурный коэффициент так же, как и во всех нормальных жидкостях.

Величина смещения максимума зависит от природы растворенной соли. Так, например, в растворах KNO_3 положение температурного максимума почти не зависит от концентрации. Если при концентрации 0,1 моля на 1000 г растворителя максимум скорости наблюдается приблизительно при 65°, то при концентрации 4,0 молей температура, соответствующая максимуму, равна 60°, т. е. максимум смещается всего на 5° при сорокакратном изменении концентрации.

В растворах $NaNO_3$ примерно в тех же пределах изменения концентрации (от 0,1 до 5,0 молей) максимум скорости звука смещается на 30° (см. рисунок). При концентрации 10 молей средний температурный коэффициент скорости звука равен 1,0 м/сек·град.

Полученные результаты можно качественно объяснить, исходя из существующих представлений о строении воды и ионных растворов. Для этого вполне достаточно ограничиться наиболее ранней теорией Бернала и Фаулера [2]. По этой теории вода имеет три типа структур: I — льда, II — кварца и III — аммиака, находящихся в термодинамическом равновесии. При увеличении температуры происходит смещение равновесия в направлении I→II→III. Каждая последующая структура имеет более плотную упаковку, чем предыдущая, что приводит к уменьшению сжимаемости и к росту скорости звука. С другой стороны, при увеличении температуры тепловое движение приводит к увеличению межмолекулярных расстояний и к увеличению сжимаемости. Наличие этих двух противоположных тенденций и приводит к существованию максимума скорости звука и минимума сжимаемости.

Ионы электролитов, растворенные в воде, создают сильное электрическое поле, искажающее внутреннее поле воды, а следовательно, и нарушающее ее структуру. В присутствии ионов нормальная структура воды, соответствующая данной температуре, разрушается, приближаясь к наиболее плотно упакованной, вследствие чего максимум скорости звука появляется при более низких температурах. Иными словами, растворенные ионы изменяют структуру воды в том же направлении, что и повышение температуры, т. е. в направлении I→II→III. Можно предполагать, например, что тип связи аниона NO_3 с молекулами воды не отличается существенно от типа связи между двумя молекулами воды, и, следовательно, этот анион почти не влияет на структуру воды.

Если сделать это предположение, то из сопоставления полученных данных для растворов KNO_3 и $NaNO_3$ с очевидностью следует, что ион Na сильнее уплотняет структуру воды, чем ион K. Наши данные, устанавливающие степень влияния на структуру

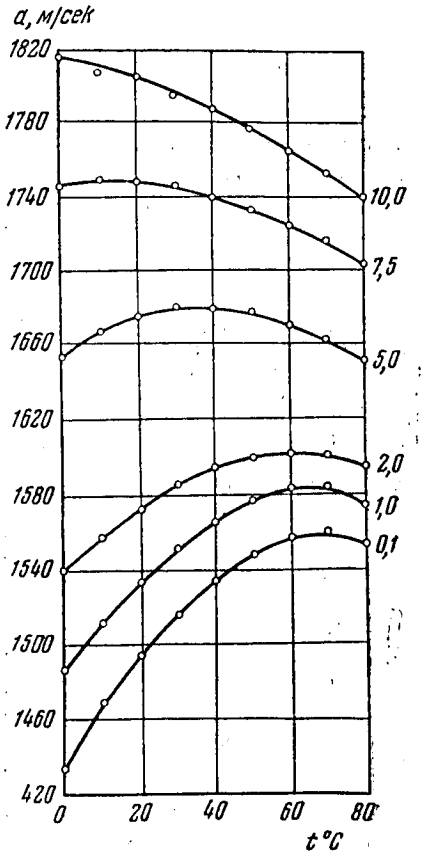
воды ионов Na, K и NO_3, находятся в хорошем согласии с рентгеновскими данными [3], но в явном противоречии с выводами К. П. Мищенко [4, 5], полученными из термохимических данных. Причина этого несогласия требует выяснения.

Значительное смещение максимума наблюдается и в других растворах натриевых солей. Однако это смещение в растворах различных натриевых солей различно. Это обстоятельство связано с различным воздействием на структуру воды тех или иных анионов, некоторые из которых могут значительно разрыхлять структуру воды и компенсировать действие катиона.

Если взять раствор NaCl, то из наших измерений следует, что максимум скорости звука, соответствующий 60° С, наблюдается при концентрации 3,8 моль/кг, в то время как у $NaNO_3$ максимум скорости звука при 60° соответствует концентрации 2,0 моль/кг. Отсюда следует, что анион Cl довольно сильно разрыхляет структуру воды. Этот вывод также находится в хорошем согласии с рентгеновскими данными [2, 3].

В то время когда проводились данные исследования, была опубликована работа Тамма и Хадденхорста [6]. Они также наблюдали смещение максимума скорости звука в растворах некоторых солей.

Сжимаемость всех исследованных нами растворов уменьшается при увеличении концентрации. При этом хорошо выполняется зависимость $\beta = \beta_0 - Ac - Bc^{3/2}$, где β_0 — сжимаемость чистого растворителя, c — концентрация в моль/кг, A и B — константы, различные для различных смесей. Что касается концентрационной зависимости скорости звука, то характер ее существенно зависит от молекулярного веса растворенной соли.



В растворах солей с малым молекулярным весом (например NaCl) скорость звука увеличивается с концентрацией при всех температурах. В растворах солей с большим молекулярным весом, например $Pb(NO_3)_2$, скорость звука при всех температурах уменьшается. В растворах солей, молекулярный вес которых имеет промежуточное значение, может наблюдаться сложная температурная и концентрационная зависимость. Так, например, в растворе KJ при низких температурах (0—15°) скорость звука увеличивается при увеличении концентрации, а при высоких температурах (50—90°) уменьшается.

Для предельных случаев этот результат легко объяснить, если вспомнить, что скорость звука, определяемая выражением $a = (\rho\beta)^{-1/2}$, зависит не только от сжимаемости β, но и от плотности ρ. При увеличении концентрации раствора сжимаемость всегда уменьшается, а плотность увеличивается. Если плотность растет быстрее, чем уменьшается сжимаемость (тяжелые соли), то скорость звука уменьшается при увеличении концентрации. Если же плотность растет медленнее, чем уменьшается сжимаемость, то скорость звука увеличивается.

В случае растворов KJ изменение плотности и сжимаемости почти компенсируют друг друга. Однако вследствие разных температурных и концентрационных зависимостей плотности и сжимаемости кривые скорости звука в некоторой области температур пересекают друг друга, и температурный коэффициент скорости меняет знак.

Ленинградский государственный
университет
им. А. А. Жданова

Поступила
15.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bergmann, Der Ultraschall, Zürich, 1954.
2. Д. Бернал и Р. Фаулер, Успехи физ. наук, 14, 586, 1934.
3. А. Скрышевский, Сб. материалов Совещания по жидкому состоянию вещества, Киев, 1954.
4. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
5. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
6. K. Tamm and H. G. Haddenhorst, Acustica, 4, 653, 1954.