

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

УДК 534.286-8

СКЛЯРОВ

Юрій Петрович

ДОСЛІДЖЕННЯ АКУСТИЧНОЇ РЕЛАКСАЦІЇ
І В'ЯЗКО-ПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ВОДНИХ РОЗЧИНІВ HNO_3 , LiNO_3 та NaNO_3

Спеціальність 01.04.14

Теплофізика і молекулярна фізика

АВТОРЕЗЮМЕ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

КІЇВ - 1996

Дисертація є рукописом

Робота виконана в Київському університеті ім. Тараса Шевченка
та в Медичному університеті ім. О.О. Богомольця

наукові керівники: чл.-кор. НАН України,

доктор фіз.-мат. наук, професор Булавін Л.А.

доктор фіз.-мат. наук Сперкач В.С.

Офіційні опоненти - доктор фіз.-мат. наук, професор

Руденко О.П.

доктор фіз.-мат. наук Лисов В.І.

Провідна організація - Львівський університет "Львівська
політехніка"

Захист відбудеться " 24 " Вересня 1996 р. о 14 год.

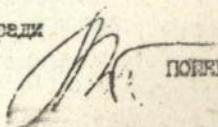
на засіданні спеціалізованої ради Д 01.01.26 по захисту дисер-
тацій на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних
наук при Київському університеті ім. Тараса Шевченка за адресою:
252022, Київ-22, МСП, проспект Глущкова, 6, фізичний факультет
Київського університету ім. Тараса Шевченка, ауд. 200.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського
університету ім. Тараса Шевченка.

автореферат розісланий " 19 " серпня 1996 р.

Вчений секретар спеціалізованої ради

доктор фізико-математичних наук

 ПОГОРБЕНКО Л.В.

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00739395 (-)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи визначається тим, що дослідження природи і механізмів нерівноважних процесів в розчинах електролітів необхідні не тільки для вирішення фундаментальних задач молекулярної фізики, теплофізики, біофізики, хімічної фізики та ін., але і для вирішення цілого ряду практичних проблем, тому що значна кількість реакцій, які використовуються в різних технологічних процесах протікають в більшості випадків у розчинах.

За останнє десятиріччя досягнуті значні успіхи в дослідженні нерівноважних процесів в розчинах електролітів методом акустичної спектроскопії. Ці успіхи були досягнуті завдяки значним вдосконаленням експериментальної техніки.

Необхідно відмітити, що не зважаючи на широкі експериментальні можливості акустичної спектроскопії, ми не завжди ще можемо дати вичерпний аналіз отриманих результатів з огляду на відсутність теоретичних розробок в цій області. Вільш того, навіть у тих питаннях, де теорія досить розвинена, існують відомі розбіжності в поглядах на фізичні процеси між різними дослідниками. Це пов'язано з тим, що багато акустичних вимірів виконані або в вузькому інтервалі температур і широкому діапазоні частот, або в широкому інтервалі температур і вузькому діапазоні частот. В основному метод акустичної спектроскопії використовувався при дослідженнях розбавлених розчинів тому, що власне для цієї області концентрацій теорія досягла деяких успіхів за допомогою уявлень Дебая-Хіггелі, які базувались на моделі розчинника, як суцільного діелектрика з врахуванням електростатики.

В концентрованих водних розчинах, коли іони наближаються на контактні відстані, не коректно розглядати розчинник як суцільний діелектрик. Тому потрібні інші, більш коректні уявлення. Разом з тим, для подальшого розвитку теорії іон-молекулярної і іон-іонної взаємодії необхідні уточнення і накопичення нових експериментальних даних. Проте, існують всього декілька робіт, в яких акустичні властивості водних розчинів електролітів досліджувались в області середніх та високих концентрацій. До істотних недоліків цих робіт можна віднести вузький діапазон частот. При цьому поєднання смуги акустичного поглинання

визначається з значною похибкою. Вимірювання проводились, як правило, на висоті 298 К. Разом з тим, детальні акустичні дослідження водних розчинів електролітів в широкому інтервалі температур і частот можуть бути і знаходять широке застосування як при вирішенні практичних задач (в технології отримання чистої води, при вирішенні проблем сокристалізації, при виборі оптимальних умов кристалізації солі іє розчинів), так і при вирішенні фундаментальних задач (поглиблення розвитку теорії розчинів, моделюванні структури водних систем, вивченні іон-молекулярних взаємодій в біологічних об'єктах).

Мета роботи: отримання достовірних експериментальних даних з рівноважних і кінетичних властивостей водних розчинів азотної кислоти і нітратів лужних металів (LiNO_3 і NaNO_3); встановлення механізмів нерівноважних процесів, які спостерігаються методом акустичної спектроскопії, визначення їх кінетичних параметрів; вивчення зв'язку між будовою досліджуваних об'єктів і їх рівноважними, кінетичними і теплофізичними властивостями.

Наукова новизна роботи. Вперше систематично вивчені акустичні спектри водних розчинів HNO_3 , LiNO_3 і NaNO_3 в широкому діапазоні частот, температур і концентрацій. За допомогою методів нерівноважної термодинаміки і хімічної кінетики проаналізовано механізми акустичних релаксаційних процесів. Обговорено зв'язок часів релаксації і релаксаційних сил з будовою досліджуваних розчинів. Отримано невідомі раніше експериментальні результати в широкій області частот, температур і концентрацій, які дозволили по новому підійти до пояснення механізмів релаксаційних процесів в досліджуваних розчинах. Запропоновано метод дослідження суцільних рідких розчинів шляхом вивчення температурної залежності часів релаксації.

Практичне значення роботи. Робота є частиною досліджень по темі: "Дослідження динамічних та теплофізичних властивостей рідин, та неупорядкованих рідких систем у широкому діапазоні термодинамічних параметрів за даними РЧТ методу, ультразвукових та нейтронних досліджень".

Отримані результати відносно будови іонних комплексів і кінетики релаксаційних процесів в досліджуваних розчинах електролітів є цікавими для розвитку теоретичних уявлень про

будову і умови утворення різноманітних комплексів, дозволяють більш обґрунтовано та цілеспрямовано підходити до постановки і інтерпретації експериментів, що пов'язані із зміною стану іонів, можуть бути використані при вирішенні питань, які пов'язані з дослідженням впливу різних добавок на структуру води.

Знайдені закономірності в акустичних, термодинамічних і в'язкопружних властивостях досліджених розчинів можуть бути використані для розвитку теорії іон-іонної та іон-молекулярної взаємодії і структурної релаксації для інших розчинів електролітів.

На вахист виносяться такі основні положення:

1. Розширений і уточнений банк експериментальних значень поглинання і швидкості поширення звуку, густини, коефіцієнта зсувної в'язкості ряду водних розчинів електролітів.

2. Наявність ієрархії характерних часів нерівноважних процесів, які протікають в досліджених водних розчинах солей, інтерпретацію температурної залежності часу структурної релаксації.

3. Моделі і методи опису молекулярних механізмів акустично спостережуваних релаксаційних процесів в досліджених об'єктах.

4. Висновки про структурні механізми протікаючих при тепловому русі в досліджуваних об'єктах нерівноважних процесів.

Апробація роботи : Основні результати досліджень висвітлені у доповідях на: I Українській конференції "Структура і фізичні властивості негнордованих систем" (Львів, 1993 р.); Міжнародній науково-технічній конференції "Розвиток технічної хімії в Україні" (Харків, 1995 р.); Семінарах ІКХХВ НАН України, Полтавського педінституту, ІБХ НАН України.

Публікації . За матеріалами дисертації опубліковано 7 робіт у вигляді наукових статей і тез доповідей.

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку літератури і додатку. Загальний об'єм дисертації складає 147 сторінок машинописного тексту, містить 10 рисунків, 37 таблиць, включаючи 14 таблиць додатку з первинними експериментальними даними та список літератури із 129 найменувань.

Короткий зміст роботи

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульована мета роботи, описана наукова новизна і винесені на захист положення, практичне значення результатів.

У другому розділі наведено короткий літературний огляд теоретичних і експериментальних робіт з дослідження нерівноважних процесів, що протікають в рідких системах при тепловому русі. простежений зв'язок релаксаційних процесів з акустичними властивостями рідких систем, дана загальна характеристика термодинамічної теорії релаксаційних спектрів, квазіхімічних моделей теплового руху молекул, що використовуються при аналізі й інтерпретації одержаних результатів.

У третьому розділі коротко описано будову і принцип роботи експериментальних установок для вимірювання коефіцієнта поглинання (α) і швидкості поширення звуку (v) продовжених акустичних хвиль у діапазоні частот від 5 до 2000 МГц. Для вимірювання коефіцієнта поглинання звуку використані методи резонансного (5 - 110 МГц) і нерезонансного (300 - 3000 МГц) збудження монокристалів кварцу і ніобату літій. Коефіцієнт звукової в'язкості (η_s) вздовж кривої рівноваги рідина-пара вимірювався за допомогою капілярного віскозиметра. Густина вимірювали пікнометричним методом. Вірогідність роботи експериментальних установок перевірялась зіставленням літературних даних для добре вивчених рідин. Наведено докладний аналіз похибок вимірювань. Сумерні відносні похибки вимірювання величин поглинання, швидкості поширення звуку, коефіцієнта звукової в'язкості і густини в залежності від умов експерименту

$$\delta\left(\frac{\alpha}{f^2}\right) = 2 + 10 \% ; \quad \delta(v) = 0,01 + 0,1 \% ;$$

$$\delta(\eta_s) = 0,5 + 3 \% ; \quad \delta(\rho) = 0,05 \% .$$

Одержані експериментальні дані співставувалися за допомогою ЕОМ.

У першому параграфі четвертого розділу розглянуто структуру та молекулярний рух у воді. Кажучи про структуру рідина і про ті процеси, які протікають при тепловому русі в рідких середовищах (в тому числі і у воді) потрібно розрізняти масштаби часу молекулярних процесів. Якщо в будь-якій фіксованій молекулою води зв'язати систему координат, то для спостерігача, який знаходиться

в такій системі, уявна структура води буде залежати від характерного масштабу часу експерименту.

Особливу увагу приділено вибору методу дослідження тої чи іншої властивості рідини. В залежності від методу дослідження і від умов, в яких проводяться ці дослідження можуть підтверджуватися окремі деталі як двоструктурної, так і неперервної моделі структури води. Счевидно, різнованні властивості води і водних розчинів можна інтерпретувати за допомогою двоструктурних моделей. Наприклад, в інтервалі температур (273 + 313) К двоструктурна модель кількісно і якісно пояснює основні аномальні властивості води.

Зовсім інша справа при інтерпретації отриманих результатів спектроскопічними методами, зокрема, методом акустичної спектроскопії.

Далі розглянуто огляд структурно-динамічних властивостей водних розчинів нітратів лужних металів і азотної кислоти. Акустичний метод займає важливе місце серед фізико-хімічних методів дослідження розчинів електролітів. Вимірювання швидкості звуку проведені для великого числа електролітів в порівняно широких інтервалах температур і концентрації. Цікавою особливістю поширення звуку в воді і водних розчинах електролітів є те, що з ростом температури швидкість звуку спочатку росте, досягає максимуму, а потім падає. Наявність максимуму швидкості можна пояснити на основі двоструктурної моделі. Проте більшість досліджень акустичних властивостей в розчинах електролітів було викликано пошуками релаксаційних ефектів. В даний час більшість дослідників вважає, що надлишкове поглинання звуку в водних розчинах електролітів необхідно інтерпретувати за допомогою теорії Ейгена і Тамма - багатоступінчастим механізмом утворення неконтактних і контактних іонних пар.

Надлишкове поглинання, що приписується утворенню іонних пар спостерігалось в багатьох полівалентних електролітах, проте не в 1-1-валентних електролітах. Показано, що при дослідженні акустичної релаксації в широкому діапазоні частот і температур виявилось, що у більшості випадків на основі відомих механізмів релаксації неможливо пояснити експериментально отримані результати. Більш того, навіть у тих питаннях де теорія

узгоджується з експериментом існують відомі розбіжності у поглядах між різними дослідниками. На нашу думку це пов'язано з тим, що більшість акустичних вимірювань виконані у вузькому інтервалі частот, температур і концентрацій. В зв'язку з цим нами було проведено комплексне і систематичне дослідження акустичних спектрів водних розчинів лужних металів літію та натрію.

В п'ятому розділі викладені результати вимірювань густини (ρ), коефіцієнта звувної в'язкості (η_s), поглинання і швидкості поширення звуку в водних розчинах LiNO_3 і NaNO_3 в інтервалі температур (278 + 353) К, а в водному розчині HNO_3 (278 + 413) К.

Нами досліджені водні розчини LiNO_3 , NaNO_3 і HNO_3 слідуєчих концентрацій:

HNO_3 : (0,24; 2,0; 3,0; 5,3; 15,9) М.

LiNO_3 : (0,25; 0,68; 2,0; 2,4; 3,7; 4,4; 6,0) М.

NaNO_3 : (0,66; 2,0; 2,5; 3,9; 6,25) М.

Везучись на розвинені в роботах М.І.Шехперонова і В.С.Стеркача загальній теорії в'язкості рідин проаналізовано механізми в'язкої течії в досліджених розчинах. Проаналізовані температурна і концентраційна залежності швидкості поширення звуку v та адіабатичної стисливості $\beta_s = 1/\rho v^2$ в досліджених розчинах. Аналіз показав, що v і β_s залежать від концентрації солі і температури. При концентрації солі меншій ніж 5,0 М температурна залежність швидкості звуку в водних розчинах, як і у воді, проходить через максимум. З підвищенням концентрації солі максимум зміщується в сторону більш низьких температур.

Для кожної солі існує така концентрація ($\phi_{\text{на}}$), біля якої v і β_s залишаються постійними в інтервалі температур (278 - 353) К. Величина інверсної концентрації змінюється при переході від HNO_3 до NaNO_3 . Незвність $\phi_{\text{на}}$ можна пояснити слідуєчим чином. Стисливість розчину електроліта складається із двох доданків: $\beta_s = \beta_{\text{гідр}} + \beta_{\text{іон}}$, де $\beta_{\text{гідр}}$ - внесок в β_s від процесу гідратації, $\beta_{\text{іон}}$ - внесок, обумовлений іон-іонною взаємодією. Кожен із цих доданків має різні по знаку температурні градієнти. Для кожної солі $\phi_{\text{на}}$, в околі якої $\beta_{\text{гідр}}$ і $\beta_{\text{іон}}$ однокровим чином змінюється з ростом температури по абсолютній величині, $\beta_s = \text{const}$ (отже, і $v = \text{const}$). Чим сильніші іонні взаємодії, тим менше $\phi_{\text{на}}$. Тому що при менших концентраціях відбувається руйнування структури води.

Вище $\phi_{\text{на}}$ вклад $\beta_{\text{іон}}$ стає переважальним. У цьому випадку практично відсутні залишки первинної структури води. При цьому розчин веде себе як звичайна рідина, що і підтверджується зменшенням швидкості звуку з ростом температури.

Амплітудний коефіцієнт поглинання звуку вимірювали в діапазоні частот від 5 до 3000 МГц. Проведені вимірювання показали, що в водних розчинах HNO_3 і LiNO_3 (крім розчинів з концентраціями 5,3М HNO_3 і 6,0 М LiNO_3) акустична релаксація не спостерігається, тобто величина αf^{-2} не залежить від частоти.

В дослідженому інтервалі концентрацій NaNO_3 , а також у водних розчинах HNO_3 при концентрації $\phi = 5,3$ М, LiNO_3 з $\phi = 6,0$ М спостерігається залежність величин поглинання звуку від частоти - акустична релаксація. Експериментальна залежність αf^{-2} від частоти апроксимувалась рівнянням з одним часом релаксації

$$\alpha f^{-2} = \frac{A}{1 + (f/f_p)^2} + B, \quad (1)$$

де параметри А, В і $\tau = 1/2\kappa f_p$ розраховувались нелінійним методом найменших квадратів з допомогою ЕОМ.

На рис.1 наведено залежності величин αf^{-2} з логарифму частоти для ряду концентрацій NaNO_3 .

Величини αf^{-2} для водних розчинів HNO_3 і LiNO_3 (крім концентрацій $\phi = 5,3$ і $\phi = 6,0$ М) при $T \leq 308$ К менші ніж для води і зменшуються з ростом температури. При $T > 308$ К спостерігається зворотня залежність. Характер температурних залежностей величин αf^{-2} і відношення об'ємної в'язкості (η_v) до зсувної (η_s) такий же як і для води. Це означає, що в цих розчинах, як і в воді, поглинання звуку пов'язане з незворотною перебудовою структури розчину.

В розчинах однакової молярності величина поглинання звуку залежить від виду катіона.

На рис.2 наведено концентраційні залежності питомого поглинання звуку $\alpha f^{-2}/\phi$ в водних розчинах LiNO_3 . Цю залежність можна умовно розділити на 3 ділянки: малі концентрації (до 4,0 М); перехідну ділянку (4,0 + 5,0 М); високі концентрації (більше 5,0 М). Такий характер залежності $\alpha f^{-2}/\phi$ пов'язаний з існуванням двох незалежних механізмів поглинання звуку. Перший з більшою

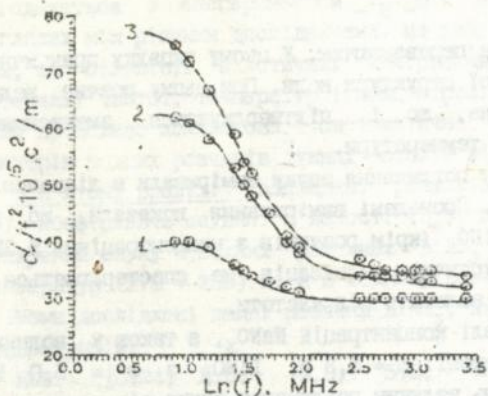


Fig. 1 Dependence of the quantity α/f^2 on the logarithm of frequency for NaNO_3 at $T = 283 \text{ K}$: 1 - 0,66 M; 2 - 2,5 M; 3 - 3,2 M;

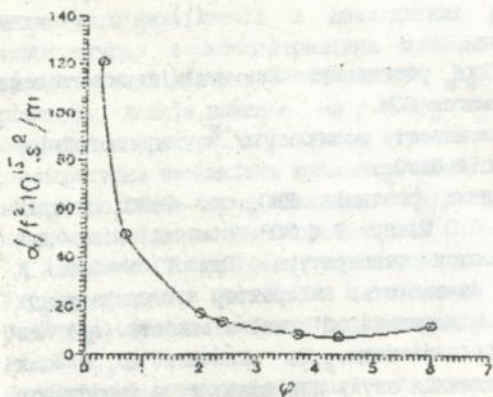


Fig. 2 Concentration dependence of the specific sound absorption coefficient in aqueous solutions of LiNO_3 .

в'язкість проявляється в області малих концентрацій і відноситься, на нашу думку, до процесів взаємодії іонів з молекулами води. З підвищенням концентрації розчину вклад його в поглинання звуку різко зменшується. Другий (низькочастотний) механізм в'язкості, очевидно, взаємодії між сольватоконплексами.

Поведінка водних розчинів NaNO_3 відрізняється від інших досліджених нами розчинів. Значення високочастотної границі області релаксації переважає поглинання звуку, обумовленого зсувною в'язкістю ($\alpha_{\text{кл}} f^{-2} = 26,3 \frac{\eta_s}{\rho v^3}$). Це дозволяє припустити, що опостережуваний редкоаційний процес не охоплює області емісії всієї об'ємної в'язкості, тому на більш високим частотам повинні протікати інші процеси, які обумовлені релаксацією як об'ємної так і зсувної в'язкості.

Час релаксації таких процесів ми розрахували за допомогою отриманого В.С.Сперкачем і М.І.Шахпароновим співвідношення

$$\tau_{ps} = 6,1 \cdot 10^{-3} \alpha f^{-2} v_0 C_p^0 \quad (2)$$

де v_0 - швидкість звуку, C_p^0 - рівноважна теплосмність при постійному тиску.

Потрібно відмітити, що розраховані нами часи релаксації τ_{ps} за допомогою співвідношення (2) в межах похибки їх визначення, співпадають із значеннями τ , які визначені в роботах Л.А.Булавіна та ін. за результатами нейтронграфічних досліджень.

Шостий розділ присвячений аналізу і з'ясуванню механізмів акустичної релаксації в досліджених розчинах. На початку розділу критично розглянуто питання про механізм акустичної релаксації в водних розчинах електролітів.

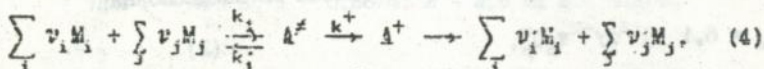
Для інтерпретації високочастотної області релаксації була обрана модель, згідно з якою будь-який довільно обраний макроскопічний об'єм розчину може розглядатись як динамічна трьохвимірна колективна система, що складається з елементарних частинок (наприклад, молекул або іонів), зв'язаних між собою. Локальні флуктуації у такій системі приводять до розриву одного або декількох зв'язків, причому за умов термодинамічної рівноваги кількості розірваних та новоутворених зв'язків дорівнюють одна одній.

Цей процес можна розглядати як результат нормальної реакції (лінійної комбінації усіх можливих мономолекулярних природних реакцій), що супроводжується зміною загального числа зв'язків у системі:

$$\sum_i v_i M_i \frac{k_1}{k_2} = \sum_i v_i M_i \quad (3)$$

де ліва і права частини рівняння являють собою деякий об'єм розчину до і після проходження звукової хвилі; k_1 і k_2 - константи швидкості прямої і зворотної реакції; v_i і v_i' - стехіометричні коефіцієнти.

При розгляді реальних систем необхідно користуватися більш складним списком механізму переходу, що враховує вплив середовища. У загальному випадку реакція, що відбувається під впливом теплового руху молекул, іонів, може бути записана у вигляді:



де індекс j відноситься до молекул середовища, A^\ddagger - активний комплекс, A^+ - перехідний стан активного комплексу, k^+ - константа швидкості вимикання перехідного стану A^+ , після чого неодмінно відбувається реакція (4), що супроводжується зміною числа зв'язків.

В роботах М.І.Шапиронова і В.С.Сперкча показано, що активний комплекс A^\ddagger складається з реакційного центру і сольватної оболонки. Молекули середовища утворюють сольватну оболонку активного комплексу і обумовлюють його активацію до перехідного стану A^+ . Коливний рух частинок (іонів, молекул води) в активному комплексі відбувається поблизу границі дисоціації зв'язків, які утримують частинки в активному комплексі. В таких умовах воно стохастичне. Реакційний центр A^\ddagger має багато коливань мікростанів, які знаходяться у вузькому інтервалі енергій. Його можна розглядати як статистичний ансамбль в термостаті, стан якого характеризується коливною температурою. Як тільки досягається стан A^+ , відбувається розпад активного комплексу.

Якщо нерівноважний процес протікає при заданих P і T , то константа швидкості k_1 слідує співвідношенню

$$\tau_{PT2}^{-1} = k_1 = \kappa \frac{4\pi e k_B T}{h} \exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right] \quad (5)$$

де k_B - константа Больцмана, e - основа натурального логарифму, T - температура в К, ΔS^\ddagger і ΔH^\ddagger - ентропія і ентальпія активації, κ - трансмісійний коефіцієнт, який дорівнює вірогідності відхилення в активному комплексі A^\ddagger перехідного станку A^\ddagger .

Припускаючи, що в рівнянні (5) $4\pi e \kappa = 1$ ми розрахували значення ентальпії $\Delta H_{O_2}^\ddagger$ і емпіричне значення вільної ентальпії ΔG_1^\ddagger і ентропії активації ΔS_1^\ddagger реакції (3). Для реакції розриву зв'язків (3) в водних розчинах HNO_3 і $NaNO_3$ спостерігається кінетичний компенсаційний ефект, тобто

$$\Delta H_{O_2}^\ddagger = A + T_x^* \Delta S_1^\ddagger, \quad (6)$$

де A і T_x^* - емпіричні постійні.

Емпірична ентропія активації ΔS_1^\ddagger пов'язана з істинним значенням ентропії співвідношенням

$$\Delta S_1^\ddagger = \Delta S_0^\ddagger - R \ln 4\pi e \kappa, \quad (7)$$

а трансмісійний коефіцієнт може бути визначений як рівняння

$$R \ln 4\pi e \kappa = -A / T_x^*. \quad (8)$$

Зв'язок між істинним значенням ентальпії та ентропії активації має вигляд:

$$\Delta H_{O_2}^\ddagger = T_x^* \Delta S_1^\ddagger. \quad (9)$$

Використовуючи наведену на рис. 3 залежність $\Delta H_{O_2}^\ddagger$ від ΔS_1^\ddagger визначили, що для водних розчинів HNO_3 $A = 18,4$ кДж/моль; $T_x^* = 317 \pm 5$ К; $\kappa = 2,7 \cdot 10^{-5}$, а для $NaNO_3$ $A = 19,0$ кДж/моль; $T_x^* = 317 \pm 5$ К і $\kappa = 2,7 \cdot 10^{-5}$. Зв'язок між $\Delta H_{O_2}^\ddagger$ і ΔS_1^\ddagger має вигляд (9). Вільна ентальпія активації реакції (3) при $T > T_x^*$ від'ємна. Це значить, що при $T > T_x^*$ провідну роль в процесі грає ентропія активації, а при $T < T_x^*$ - ентальпія.

Для водних розчинів $LiNO_3$ також спостерігається кінетичний компенсаційний ефект при $T_x^* = 282$ К і $\kappa = 1,1 \cdot 10^{-5}$.

Трансмісійні коефіцієнти у водних розчинах HNO_3 і NaNO_3 з однієї сторони відрізняються від трансмісійних коефіцієнтів LiNO_3 . Отже, перехідні стани у них різні. Вірогідність виникнення в активному комплексі A^\ddagger перехідного стану A^\ddagger у водних розчинах LiNO_3 більша, ніж в розчинах HNO_3 і NaNO_3 . Розглянуто причини таких відмінностей.

Враховуючи, що для високочастотного процесу часи релаксації в'язної і об'ємної в'язкості нерозрізняються, розраховано граничний високочастотний модуль зсуву G_∞ , низькочастотний K_∞ і високочастотний K_∞ модулі пружності. За допомогою розрахованих значень K_∞ , K_∞ і G_∞ розраховано релаксаційна сила b_{ps} і швидкість звуку для водного розчину NaNO_3 для концентрацій 0,5 М і 2,5 М. Розраховані ними значення швидкості звуку на частотах 7,77 ГГц ($\varphi = 0,8$ М) і 8,2 ГГц ($\varphi = 2,5$ М) співпадають з експериментальними значеннями, що отримані за допомогою Мандельштам-Брілленівського розсіювання світла.

Аналізуючи залежність $\ln(\tau_2 T)$ від T^{-1} було виявлено, що з ростом температури величина $\ln(\tau_2 T)$ спочатку зменшується, проходить через мінімум, а потім зростає спочатку повільно, а з підвищенням температури швидко. Робиться припущення, що в водних розчинах солей, як і у воді, при температурах вищих ніж температури мінімуму $\ln(\tau_2 T)$ неколективна реакція переходить в колективну. Розраховано фактори кореляції між елементарними подіями прямої і зворотної реакції (3).

При аналізі низькочастотної області релаксації ми використали наступний підхід. При розчиненні солі у воді в розчині утворюються сольватокомплекси (M_n^z). З підвищенням концентрації солі сольватокомплекси починають взаємодіяти між собою. В концентрованих розчинах крім сольватокомплексів існують агрегати, які складаються із таких комплексів, гідратованих контактних і неконтактних іонних пар. Агрегати - динамічні системи. Агрегація відбувається за рахунок водневих зв'язків типу $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$, $\text{O} - \text{H} \dots \text{N}$ та ін. Вид агрегату і число агрегації визначається як концентрацією солі так і фізико-хімічними властивостями іонів. Подальше збільшення концентрації солі приводить до зникнення більшої сольватації для іонів і утворенню кристалогідратів.

Процеси розриву зв'язків при поширенні звукової хвилі можна

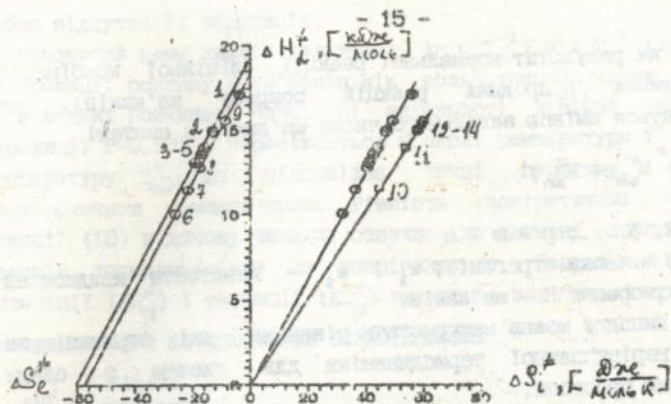


Рис.3 Кінетичний компенсаційний ефект реакції розриву міжмолекулярних зв'язків в досліджених розчинах:

- ⊙ - $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$: 1 - 6,25М, 2 - 3,9М, 3 - 2,5М, 4 - 2М, 5 - 0,625М;
- ⊖ - $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$: 6 - 5,3М; 7 - 3,0М, 8 - 2,0М, 9 - 0,25М;
- - $\text{LiNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$: 10 - 6,0М, 11 - 4,4М, 12 - 2,4М, 13 - 2,0М; 14 - 0,625М, 15 - 0,28М.

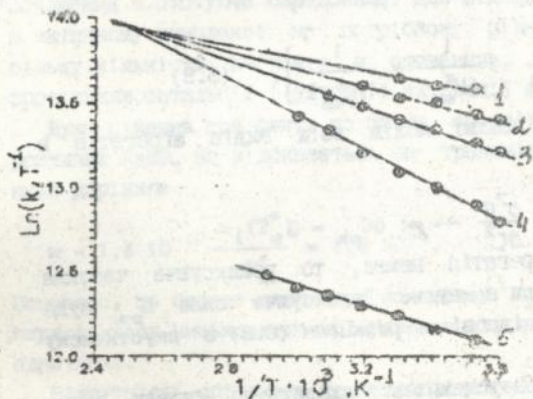


Рис.4 Залежність величин $\ln(k_1 T^{-1})$ від T^{-1} для водних розчинів:

- ⊙ - $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$: 1 - 0,625М, 2 - 2,5М, 3 - 3,9М, 4 - 6,25М;
- ⊖ - $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$: 5 - 5,3М.

розглядати як результат нормальної реакції (лінійної комбінації усіх можливих природних реакцій розриву зв'язків), що супроводжується зміною загального числа зв'язків у системі

$$M_{\text{сп}}^z = \frac{k_1}{k_1'} M_{\text{ам}}^z + M_{\text{ан}}^z \quad (10)$$

м, n = 1, 2, 3 ...; p = m + n

тут m, n, p - числа агрегації; k_1 і k_1' - константи швидкостей розриву і утворення n - зв'язків.

В цьому випадку можна використати рівняння, які отримані за допомогою нерівноважної термодинаміки для систем з одним релаксаційним процесом.

Пов'язана з реакцією (10) релаксуєча частина теплоємності визначається рівнянням

$$\Delta C_{\text{ак}} = \frac{(\Delta H^0)^2}{\rho_0 T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} \right)_{\text{PT}}} \quad (11)$$

Тут ρ_0 - число молів солі в розчині, ΔH^0 - тепловий ефект нормальної реакції (10).

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} \right)_{\text{PT}} = \frac{RT}{V} \left[\frac{1}{[M_{\text{ам}}^z]} + \frac{1}{[M_{\text{ан}}^z]} + \frac{1}{[M_{\text{сп}}^z]} \right] \quad (6.9)$$

де $[M_{\text{ам}}^z]$; $[M_{\text{ан}}^z]$ і $[M_{\text{сп}}^z]$ - число молів всіх видів агрегатів в одиниці об'єму розчину

$$\text{При } \bar{p} = 1: [M_{\text{сп}}^z] = 0; \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} \rightarrow \infty; \Delta C_{\text{ак}} = 0,$$

тобто, якщо в розчині агрегатів немає, то релаксуєча частина теплоємності перетворюється в нуль. Релаксуєча сила $\rho_{\text{рх}}$ буде рівною нулю, а смуга, що відповідає реакціям (6.2) в акустичному спектрі зникне.

В умовях, коли всі сольваткомплекси входять до складу агрегату ($\bar{p} \rightarrow \infty$) система повністю структурована і смуга поглинання в акустичному спектрі обумовлена реакціями (10) також відсутня.

Враховуючи вищевикладене, легко пояснити той факт, що в водних розчинах HNO_3 і LiNO_3 для концентрацій $\phi < 5,0$ М акустичний спектр не спостерігається. В цих розчинах концентрація сольваткомплексів мала і вони розміщені далеко один від одного -

тобто відсутня їх агрегація.

Виконаний нами аналіз залежності $\ln(k_1 T^{-1})$ від T^{-1} (див. рис. 4) для реакції розриву Н-зв'язків між сольватоконплесами показав, що в водних розчинах NaNO_3 ці залежності лінійні (коефіцієнт кореляції $r=0,99$) і пересікаються в околі температури $T_x^* \approx 400$ К. Температуру T_x^* , що відповідає точці перетину, називають ізокінетичною температурою. Рівність ізокінетичних температур реакції (10) в даному випадку означає, що активні комплекси цих реакцій термодинамічно не розрізняються. Розрахунок величин ентальпії ($\Delta H_\alpha^{\ddagger}$) і ентропії ($\Delta S_\alpha^{\ddagger}$) активації акустичної релаксації виконаний нами за допомогою співвідношень

$$\Delta H_\alpha^{\ddagger} = \frac{\partial \ln(kT^{-1})}{\partial (T^{-1})};$$

$$\Delta S_\alpha^{\ddagger} = \Delta H_\alpha^{\ddagger} / T_x^* \quad (13)$$

показав, що $\Delta H_\alpha^{\ddagger}$ і $\Delta S_\alpha^{\ddagger}$ поступово зростають з підвищенням концентрації солі. Це можливо пояснити тим, що підвищення концентрації солі приводить до збільшення розмірів агрегатів і супроводжується пошвидченням відтоку енергії коливального збудження в оточуюче середовище. Для підтримки енергії збудження в активному комплексі на потрібному рівні потрібно розірвати більшу кількість зв'язків з оточенням, а це супроводжується зростанням ентальпії і ентропії активації системи.

Дуже цікавий той факт, що зміна енергії активації в водних розчинах NaNO_3 не відбивається на трансмісійному коефіцієнті g який дорівнює

$$g = 1,4 \cdot 10^{-12} \frac{k_1(T_x^*)}{T_x^*} = 1,6 \cdot 10^{-6}. \quad (14)$$

Показано, що будова активного комплексу при часу спостереження порядку часу низькочастотної релаксації, в водних розчинах NaNO_3 однакова.

Відсутність спільного компенсаційного ефекту в водних розчинах HNO_3 , LiNO_3 і NaNO_3 вказує на те, що активні комплекси в них відрізняються і основний вклад в релаксаційні процеси, що спостерігаються в цих розчинах вносять катіони, а не аніони, які у всіх трьох системах однакові.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Проведені комплексні дослідження фізичних властивостей, вивчено і проаналізовано акустичні спектри ряду водних розчинів електросолітів.
2. На основі аналізу стриманих акустичних спектрів в використанні інших методів встановлено ієрархія характерних часів нерівноважних процесів, що протікають в досліджених розчинах. За допомогою методів нерівноважної термодинаміки і хімічної кінетики виконано аналіз імовірних механізмів релаксаційних процесів, визначено їх термодинамічні і кінетичні параметри.
3. Розраховано залежність часів структурної релаксації від температури і концентрації. Показано, що час високочастотної релаксації в інтервалі температур $T < 313$ К зменшується, а при $T > 313$ К збільшується з ростом концентрації солі. Температурна залежність часів релаксації проходить через мінімум. Це пояснюється наявністю колективних процесів в розчинах, вплив яких збільшується з підвищенням температури. Розраховано фактори кореляції між константами швидкостей колективної і неколективної реакції.
4. У водних розчинах NaNO_3 для низькочастотної області релаксації спостерігається кінетичний компенсаційний ефект. Розрахунки показали, що будова активних комплексів у водних розчинах однотипна. Відсутність компенсаційного ефекту в водних розчинах HNO_3 і LiNO_3 вказує на те, що активні комплекси в них різні і основний вклад в релаксаційні процеси вносять катіони.
5. Проаналізовано механізм в'язкої течії в досліджених водних розчинах. Описано процеси утворення активного комплексу, його розпаду і виникнення в активному комплексі перехідного стану. Розраховано константи швидкостей цих процесів. Встановлено, що перехідні стани в водних розчинах HNO_3 і LiNO_3 однакові. В водних розчинах NaNO_3 ентальпія активації в'язкої течії не залежить від концентрації солі.
6. Показано, що трансмісійні коефіцієнти в водних розчинах HNO_3 і NaNO_3 відрізняються від трансмісійних коефіцієнтів водних розчинів LiNO_3 . Імовірність виникнення в активному комплексі перехідного стану в водних розчинах LiNO_3 більша ніж в розчинах HNO_3 і NaNO_3 .

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ
В ТАКИХ РОБОТАХ.

1. Склярів Ю.П., Сперкач В.С., Булавін Л.А. Дослідження структурних розчинів хлоридів// В кн.: Тези доповіді на Першій Українській конференції "Структура і фізичні властивості неупорядкованих систем". Львів. 12-16 жовтня. 1993 р.
2. Склярів Ю.П., Булавін Л.А., Сперкач В.С. Вивчення структурно-динамічних властивостей водних розчинів лужних металів//В кн.: Тези доповіді міжнародної науково-технічної конференції "Розвиток технічної хімії в Україні". Харків. 1-3 листопада 1996р. С.85-86.
3. Сперкач В.С., Склярів Ю.П. Акустическая релаксация в водных растворах NaNO_3 // Укр.физ.журнал. 1996. Т.40. № 11-12. С.1204-1207.
4. Склярів Ю.П., Сперкач В.С., Булавін Л.А. Акустична релаксація в водних розчинах нітратів лужних металів // Київ: Рук. деп. ДНТБ України. 21.11.96. № 2449 - Ук35. - 21с.
5. Сперкач В.С., Склярів Ю.П., Свенко О.В. Исследование акустической релаксации в водных растворах некоторых хлоридов// Киев: Рук. деп. ГНТБ Украины. 22.01.88. № 362 - Ук36. - 23с.
6. Сперкач В.С., Склярів Ю.П., Свенко С.В. Акустична релаксація в розчинах хлориду кобальту// Укр. фіз. журнал. 1996. Т.41. № 4. С.433-435.
7. Сперкач В.С., Склярів Ю.П. Структурно-динаміческие свойства водных растворов HNO_3 // Журн. физ. химии. 1986. Т.79. № 4. С.855-858.

Склярюв Ю.П. Исследования акустической релаксации и вязкоупругих свойств водных растворов HNO_3 , LiNO_3 и NaNO_3

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика, Киевский университет им. Тараса Шевченка, Киев, 1996.

Защищается 7 научных работ, в которых проведены систематические исследования акустических спектров и вязкоупругих свойств водных растворов HNO_3 , LiNO_3 и NaNO_3 . Выполнен анализ вероятных молекулярных механизмов релаксационных процессов. Обнаружено наличие коллективных процессов в растворах, влияние которых увеличивается с ростом температуры. Показано, что для водных растворов HNO_3 и LiNO_3 основной вклад в релаксационные процессы вносят катионы.

Sklyarov Yu.P. An investigation of acoustic relaxation and elastoviscous properties of aqueous solutions HNO_3 , LiNO_3 and NaNO_3

A thesis applied for the scientific degree of Candidate of science in Physics and Mathematics on speciality 01.04.14 - thermophysics and molecular physics, Kyiv Taras Shevchenko University, Kyiv, 1996.

The acoustic spectra and elastoviscous properties of aqueous solutions HNO_3 , LiNO_3 and NaNO_3 are systematically investigated. An analysis of possible mechanisms of relaxation processes is carried out. The collective processes in solutions are found to be present. Their effect is increased with temperature rise. Cations are shown to make main contribution to the relaxation processes in the aqueous solutions HNO_3 and LiNO_3 .

Ключові слова: Акустична релаксація, електроліти, водний розчин, активний комплекс.

Пит. до друку *С. 07. 760*. Формат 60x34/16. Друг. офс. П'ятир. друк.
Ум. друк. арк. *1, 5* Тираж *100* Зам. *885*

Друкарня Південно-Західної поліграфічної фірми, вул. Іллінська, 6

AB 35.391