

УДК 54-145.2

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. Д. М. Кузнецов^{1, 2}, В. Л. Гапонов¹, Н. П. Шабельская² *

¹Донской государственный технический университет,
пл. Гагарина, 1, Ростов-на-Дону, Ростовская обл., 344000 Россия

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская обл., 346428 Россия

*e-mail: nina_shabelskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

В работе рассмотрена возможность использования метода акустической эмиссии (АЭ) для изучения процессов сольватации, проходящих в водной среде. В частности, показано, что в процессе растворения различных солей параметры акустической эмиссии определяются химическим составом соли. Полученные данные позволяют спрогнозировать сферу применения метода АЭ для изучения процесса растворения солей.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, растворение неорганических солей, методы исследования процесса растворения, кристаллические соли, кристаллогидраты

DOI: 10.31857/S0002337X2305010X, **EDN:** QBKHMK

ВВЕДЕНИЕ

Явление сольватации представляет собой сложный процесс, включающий, с одной стороны, взаимодействие растворенного вещества с растворителем, а с другой — процесс взаимодействия молекул растворителя друг с другом. В качестве наиболее значимых проявлений эффектов сольватации необходимо отметить варьирование термодинамических свойств всех компонентов системы, происходящее при изменении фазового состояния (переходе растворяемых веществ в раствор). В то же время описание термодинамических свойств высококонцентрированных растворов электролитов является одной из наиболее сложных проблем современной химии. Именно этим можно объяснить сложившуюся к настоящему времени ситуацию, когда, несмотря на многолетние теоретические и экспериментальные исследования, отсутствует единая картина структурных и термодинамических свойств водных растворов электролитов, а результаты, полученные различными методами, часто противоречат друг другу. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что задача исследования термодинамических и структурных свойств растворов продолжает оставаться актуальной и на сегодняшний день [1–3].

В этой связи достаточно актуальными с теоретической точки зрения оказываются работы, по-

священные экспериментальному определению процессов растворения ионных соединений. В отличие от статистических моделей сольватации в реальном процессе всегда необходимо учитывать динамику растворения. Создание модели сольватации крайне затруднено вследствие отсутствия комплексных экспериментальных методов, адекватно и всеобъемлюще отражающих физико-химические процессы, имеющие место при разрушении кристаллической структуры вещества, образовании сольватной оболочки, диффузии сольватов в объеме растворителя и т.д. Появление таких экспериментальных методов, позволяющих количественно описать все эти процессы, во многом определило бы также развитие теоретических представлений о механизме и кинетике сольватации.

Большой интерес представляют термодинамические методы, например метод сканирующей калориметрии [4]. Также перспективен для исследования структуры растворов метод магнитного резонанса [5]. Особенно хорошо разработана методика протонного магнитного резонанса, который в первую очередь применяют для исследования состояния водных и электролитных растворов. Для изучения структуры растворителей успешно применяют метод спинного эха [6]. Он отличается от обычного способа наблюдения сигналов ЯМР тем, что радиочастотное электромаг-

Таблица 1. Характеристики растворимости и термодинамические параметры некоторых солей и их кристаллогидратов

Соль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль К)	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
BaCl ₂	126	–844	–796
ZnSO ₄	110.5	–983	–872
MgSO ₄	91.6	–1287	–1173
BaCl ₂ ·2H ₂ O	203.3	–1446	–1283
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	388.7	–3078.5	–2563.9
MgSO ₄ ·6 H ₂ O	348	–3090	–2635

Примечание. ΔS_{298}^0 — стандартная молярная энтропия, ΔH_{298}^0 — стандартная энтальпия, ΔG_{298}^0 — стандартная молярная энергия Гиббса.

нитное поле воздействует на объект не непрерывно, а импульсами. Достоинством этого метода является то, что он позволяет относительно легко измерить абсолютное значение времен релаксации и изучать самодиффузию в воде и других жидкостях. Результаты изучения структуры растворителей методом магнитного резонанса хорошо согласуются с результатами других методов исследования. Однако ни один из существующих методов исследования не дает полной информации о структуре растворов. Достаточно определенно этот вопрос может быть решен лишь при сочетании результатов различных методов исследования и разработке инструментов, позволяющих получать принципиально новую информацию о состоянии растворов.

В течение ряда лет [7, 8] авторы настоящей работы продвигают идею использования нового метода контроля физико-химических процессов, протекающих в жидких средах, основанного на явлении генерации волн разряжения—уплотнения в ультразвуковом диапазоне частот. Эти волны, воспринимаемые в области частот от 30 до 400 кГц, можно интерпретировать как волны акустической эмиссии (АЭ), сопровождающие процесс сольватации. Строго говоря, АЭ — это излучение упругих волн, возникающее в процессе изменения внутренней структуры материала [9]. Обнаружено это явление в твердых и жидких средах. И если в случае твердых тел АЭ является достаточно изученным явлением, то, в системе жидкость—жидкость изучение акустических эффектов носит спорадический характер. Также не приходится говорить о систематическом исследовании явления АЭ в системе твердое тело—жидкость.

Информативность самого метода АЭ очень высока [10, 11]. Объективность и достоверность

наблюдаемого явления АЭ подтверждена многократными наблюдениями акустических параметров динамики растворения монокристаллов электролитов, а также других физико-химических процессов в жидких средах [9, 12, 13]. В то же время ранее не проводились работы, направленные на получение количественной связи между изменениями экстенсивных термодинамических свойств системы (прежде всего — энергии Гиббса, энтропии и энтальпии) и акустическим откликом системы в ультразвуковом диапазоне частот.

В связи с вышеизложенным основной целью исследования являлось установление корреляции термодинамических параметров (свободной энергии Гиббса, стандартной энтальпии образования, энтропии) с величиной акустического отклика на примере реакций растворения в воде ряда неорганических солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробно методика измерения сигналов АЭ была опубликована в ряде работ [7, 8]. Изучение индуцируемых сигналов АЭ в процессе растворения солей и их кристаллогидратов проводили с применением акустико-эмиссионного комплекса A-Line 32D. Частотный диапазон используемых пьезодатчиков составлял 30—400 кГц. Схема эксперимента представлена на рис. 1.

В табл. 1 представлены характеристики растворимости и термодинамические параметры [14] выбранных солей и их кристаллогидратов.

Взвешенный с точностью до ± 0.0001 г образец безводной соли или кристаллогидрата в количестве 1×10^{-3} моль помещали в сосуд конической формы с дистиллированной водой. Температура воды составляла $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Сосуд был выполнен из материала с низким коэффициентом затухания звука, в данном случае — кварцевого стекла. Сосуд был закреплен в штативе и установлен на пьезодатчик. Коническая форма сосуда необходима для усиления индуцируемого акустического сигнала. Температуру раствора контролировали дистанционно с помощью оптического пирометра марки Raytek.

Основные регистрируемые параметры АЭ:

суммарный счет АЭ (total emission) N_Σ (имп.) — число зарегистрированных превышений импульсами АЭ установленного уровня дискриминации (ограничения);

активность АЭ (acoustic emission count rate) N (имп./с) — отношение суммарного счета АЭ к интервалу времени наблюдения, диапазон изменения 0—1015 имп./с.

Помимо вышеперечисленных параметров АЭ, используемая аппаратура позволяла регистрировать и дополнительные характеристики индуцируемых сигналов, не представленные в списке

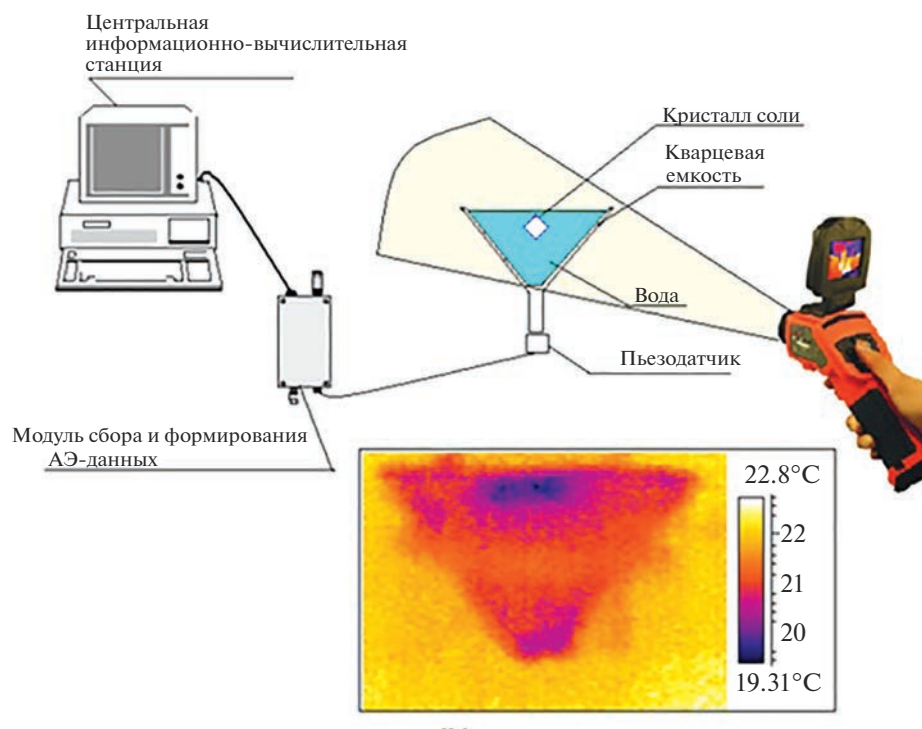


Рис. 1. Общая схема эксперимента по изучению процессов растворения неорганических соединений в воде.

стандартов АЭ по ГОСТ 27655-88. Однако эти понятия и параметры широко используются в специальной научной литературе отечественных и зарубежных авторов. К таковым относятся:

длительность электрического сигнала АЭ (с) — время нахождения огибающей электрического импульса АЭ над порогом ограничения, диапазон изменения 10^{-4} – 10^{-8} с;

энергия электрического сигнала АЭ (MARSE, Measured area of the rectified signal envelope) E_c (Дж) — измеренная площадь под огибающей электрического сигнала АЭ, диапазон изменения 10^{-19} – 10^{-5} Дж.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общий вид полученных результатов измерения параметров АЭ (на примере растворения безводной соли BaCl_2) представлен на рис. 2.

Следует отметить, что чувствительность метода АЭ позволяет идентифицировать процессы растворения кристаллов массой до 2×10^{-4} г. В двух последовательно проведенных экспериментах разница в величине суммарного счета АЭ N не превышала 1%.

Поскольку при сольватации получается большое количество разнообразных числовых данных, представляло интерес сопоставление различных параметров АЭ и известных термодинамических характеристик избранных солей.

Несмотря на то что растворимости всех солей примерно одинаковы (все выбранные соли относились к классу высоко растворимых веществ, образующих кристаллогидраты), их термодинамические характеристики процесса сольватации существенно различаются. Соответственно, различаются и акустико-эмиссионные параметры процесса растворения (табл. 2).

Так, установлено, что изменение свободной энергии Гиббса $\Delta_f G_{298.15}^\circ$ достаточно хорошо коррелирует с суммарным количеством импульсов АЭ в течение всего процесса сольватации. Для исследованных безводных солей величина достоверности этой экспериментально полученной зависимости составляет 0.96:

Таблица 2. Связь суммарного количества импульсов АЭ (N_Σ) при растворении с энтальпией образования безводной соли ($\Delta_f H_{298.15}^\circ$)

Растворяемое вещество	N_Σ , имп.	$\Delta_f H_{298.15}^\circ$, кДж/моль
BaCl_2	33000	–860.1
ZnSO_4	26000	–981.4
MgSO_4	6400	–1301.4

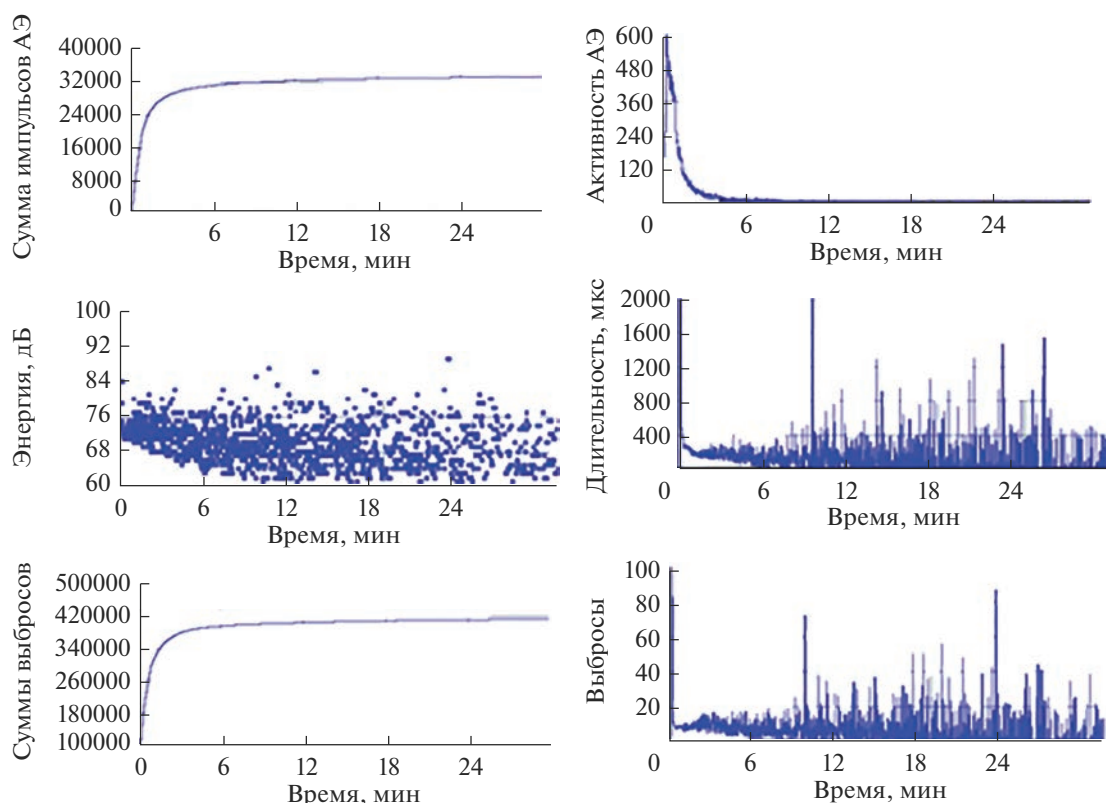


Рис. 2. Общий вид полученных результатов измерения параметров АЭ: суммы импульсов, активность, энергия, длительность, сумма выбросов, выбросы (на примере растворения безводной соли BaCl_2).

$$\Delta_f G_{298.15}^\circ = 0.0134 N_\Sigma - 1239.4, \quad (1)$$

где $\Delta_f G_{298.15}^\circ$ — изменение свободной энергии Гиббса, кДж/моль, N_Σ — суммарное количество

импульсов АЭ за весь наблюдаемый период растворения.

Поскольку изменение свободной энергии Гиббса учитывает изменение стандартной энтальпии образования H_f° и изменение энтропии реакционной системы $S_{298.15}^\circ$, следует ожидать и взаимосвязи регистрируемого суммарного количества импульсов АЭ в течение всего процесса сольватации с этими параметрами. Действительно, установлена практически функциональная связь между N_Σ и энтальпией H_f° (рис. 3 и табл. 2).

Следует предположить, что причина высокой достоверности аппроксимации между параметрами N_Σ и энтальпией образования безводной соли H_f° связана с самим определением энтальпии образования — это количество теплоты, которое поглощается или выделяется при образовании сложного вещества из простых веществ. При растворении разрушается кристаллическая решетка, на это нужна энергия, следовательно, в системе имеют место локальные участки снижения температуры, что приводит к флуктуациям плотности, а это, в свою очередь, вызывает колебания среды, имеющие гигагерцевые частоты и ничтожную амплитуду, недоступную современным

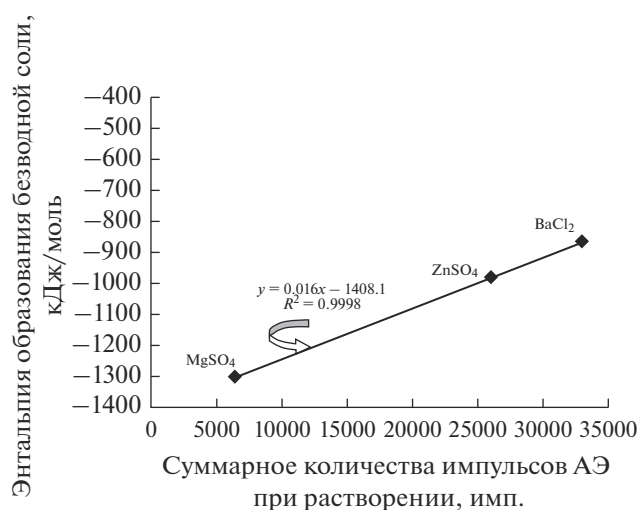


Рис. 3. Связь суммарного количества импульсов АЭ при растворении с энтальпией образования безводной соли.

регистрирующим приборам. Но, в результате наложения волн близкой частоты, суммирующие колебания генерируют волны биения уже ультразвукового спектра с амплитудой и энергией, которые способны надежно идентифицировать приборы акустического контроля.

Полученные данные отражают различную природу растворения безводных солей и их кристаллогидратов. При растворении безводных солей ионных электролитов идет разрушение кристаллической решетки, что сопровождается затратой энергии. При растворении кристаллогидратов солей уже нет необходимости затраты энергии на разрушение кристаллической решетки, поэтому их растворение носит экзотермический характер. Соответственно, наблюдается и резкое снижение количества индуцируемых импульсов АЭ (табл. 3). В табл. 3 представлены общепринятые значения стандартной энтальпии растворения для некоторых видов ионных кристаллов и их кристаллогидратов. Здесь же указано зарегистрированное количество сигналов АЭ, сопровождающих процесс сольватации.

Аналогичные изменения отмечены и в ряде других параметров акустического отклика процесса сольватации: максимальная активность АЭ также снижается в несколько раз (табл. 3). Приведенные данные наглядно свидетельствуют о том, что различия параметров АЭ при сольватации ионных соединений и их кристаллогидратов очень велики и метод АЭ с высокой степенью достоверности идентифицирует отличия в термодинамике растворения выбранных солей и их кристаллогидратов.

Одним из наиболее часто используемых параметров АЭ является активность АЭ, характеризующая количество импульсов АЭ в единицу времени (в качестве единицы времени выбрана 1 с). Так, при растворении безводной соли BaCl_2 активность АЭ меняется с 600 имп/с до единичных значений (рис. 2). При изучении динамики изменения активности АЭ видно, что в интервале от 0 до 6 мин характер кривой резко меняется. Этот интервал соответствует визуально полному растворению образца.

Проведенные эксперименты с кристаллами различных солей одинаковой величины показали, что для каждой соли имеется свой индивидуальный “акустический паспорт” процесса растворения, причем различия наблюдаются не только в величине, продолжительности и числе импульсов, но и в их частотном диапазоне. Эти данные свидетельствуют об индивидуальности каждого из процессов, причем анализ показывает меньшую энергетику процесса растворения кристаллогидратов. Полученные результаты позволяют предположить, что энергетические затраты на ис-

Таблица 3. Связь энтальпии растворения ($\Delta_f H_{298.15}^\circ$) и характеристик АЭ (суммарного количества импульсов N_Σ , максимальной активности N) при растворении ионных соединений и их кристаллогидратов

Растворяемое вещество	$\Delta_f H_{298.15}^\circ$, кДж/моль	N_Σ , имп.	N , имп./с
BaCl_2	–8.66	33000	600
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+18.49	4300	81
MgSO_4	–84.94	6400	200
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+16.11	1800	40
ZnSO_4	–77.57	26000	600
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+17.70	6800	60

пускание акустических сигналов при растворении различных материалов отличаются, что позволяет причислить явление АЭ к перспективным методам исследования химических и физико-химических процессов в жидких средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе изучения параметров акустического отклика на примере реакций растворения ряда неорганических солей установлено следующее:

параметры акустической эмиссии объективно отражают процессы сольватации реагентов, часть выделяющейся при этом энергии преобразуется в механическую работу сдвига частиц растворителя, что проявляется в образовании акустических сигналов ультразвукового диапазона;

АЭ может быть предложена для использования в качестве высокоинформативного метода исследования химических взаимодействий в жидкой среде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y., Li C., Gao X., Lv H. Nitazoxanide in Aqueous Co-Solvent Solutions of Isopropanol/DMF/NMP: Solubility, Solvation Thermodynamics and Intermolecular Interactions // J. Chem. Thermodyn. 2023. V. 176. № 106928. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106928>
2. Tayade N.T., Shende A.T., Tirpude M.P. Zwitterion to Normal Formation of L-Alanine in Water Solvation as an Ultrasonic Impact from Their Gibbs Energy Barrier: Experiment with Different Molarities and DFT Simulation for Few Basis Sets // Ultrasonics. 2023. V. 127. № 106847. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2022.106847>
3. Плехович А.Д., Росткина Е.Е., Комишина М.Е., Балужева К.В., Игнатова К.Ф., Кутыин А.М. Калорические и волюметрические свойства стеклообразующей системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ для оптических применений // Неорганические материалы. 2022. Т. 58.

- № 7. С. 763–770.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22060094>
4. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф., Галиахметова Н.А., Белецкий В.В., Денисов В.М. Высоко-температурная теплоемкость и термодинамические свойства германатов $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 432–436.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22040030>
5. Xueting D., Xiaodong Z., Yanjun C., Mei W., Wubiao C., Wenhua H. Application of Compressed Sensing Technology in Two-Dimensional Magnetic Resonance Imaging of the Ankle Joint // Chin. J. Tissue Eng. Res. 2023. V. 27. № 9. P. 1396–1402.
6. Hooghof J.T., de Vries A.J., Meys T.W.G.M., Dening J., Brouwer R.W., van Raay J.J.A.M. MRI Signal Intensity of anterior Cruciate Ligament Graft after Transtibial Versus Anteromedial Portal Technique (TRANSIG): A Randomised Controlled Clinical Trial // Knee. 2022. V. 39. P. 143–152.
<https://doi.org/10.1016/j.knee.2022.08.002>
7. Kuznetsov D.M., Smirnov A.N., Syroeshkin A.V. Acoustic Emission on Phase Transformations in Aqueous Medium // Russ. J. Gener. Chem. 2008. V. 78. № 11. P. 2273–2281.
<https://doi.org/10.1134/S1070363208110492>
8. Буйло С.И., Кузнецов Д.М., Гапонов В.Л. Акустико-эмиссионный мониторинг неравновесной стадии процесса электролиза // Дефектоскопия. 2019. № 11. С. 16–20.
<https://doi.org/10.1134/S0130308219110022>
9. Мазур М.М., Павлюк А.А., Рябинин А.В. Акустические и оптические свойства кристалла $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 4. С. 393–397.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21040096>
10. Wang X., Xie H., Tong Y., Hu H. Three-Point Bending Properties of 3D_C/C_TiC_Cu Composites Based on Acoustic Emission Technology // Mech. Syst. Signal Proceses. 2023. V. 1841 № 109693.
<https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2022.109693>
11. Piotrowski L., Sertucha J. An Adaptive Approach to Non-Destructive Evaluation (NDE) of Cast Irons Containing Precipitated Graphite Particles with the Help of Magnetoacoustic Emission // NDT E Int. 2023. V. 133. P. 102739.
<https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2022.102739>
12. Клемин В.А., Гурбатов С.Н., Демин И.Ю., Клемина А.В., Стародумова А.И., Горишкова Т.Н. Применение высокочастотного термостатируемого акустического интерферометра для исследования изменений структуры белков сыворотки крови человека // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 5. С. 607–612.
<https://doi.org/10.7868/S0367676518050174>
13. Мельников В.И., Иванов В.В., Тепляшин И.А. Методика и прибор для идентификации жидкости на основе измерения акустического импеданса // Датчики и системы. 2017. № 3 (212). С. 44–49.
14. Термодинамические характеристики веществ (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, теплоемкости) (справочная таблица) (chemhelp.ru).