

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
КОМИ ОРДЕНА "ЗНАК ПОЧЕТА" ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

№ 6150 - В86

УДК 548.5:055(02)I

М.Ф.Цанов, В.А.Петровский, Н.М.Токмаков

ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОТ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ РАСТВОРОВ

СЫКТЫВКАР 1986

В аналитической практике лабораторий различного профиля широко используются интерференционные методы для изучения пространственного распределения температуры и концентрации химических веществ в растворах, основанные на изменении показателя преломления [1-3, 5, 7].

При этом обычно пользуются экспериментальными данными, полученными эмпирически с помощью эталонов, применяя формулу:

$$\Delta n \approx \frac{dn}{dc} \cdot \Delta c \quad (I)$$

при постоянных температуре (Т) и давлении (Р), где Δn - изменение показателя преломления, Δc - изменение концентрации.

Формула (I) является приближенной и применима лишь для малых концентраций, так как градиент показателя преломления dn/dc не является постоянной величиной. Формулу (I) нельзя применять также для работы с насыщенными или близкими к насыщенным растворами при изменяющихся термодинамических параметрах (Т, Р).

В связи с этим, авторами была поставлена задача найти функциональную зависимость показателя преломления не только от концентрации, но и от температуры и давления ($n = n(T, P, c)$):

$$dn = \frac{\partial n}{\partial T} \cdot dT + \frac{\partial n}{\partial P} \cdot dP + \frac{\partial n}{\partial c} \cdot dc \quad (2)$$

Известно несколько уравнений [8], в которых представлена связь показателя преломления и молекулярной массы (μ), молекулярной рефракции (R) и плотности (ρ). В данной работе эта зависимость выводилась на основе формулы Лоренц-Лорентца:

© ВИНТИ, 1986 г.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\mu}{\rho} = R \quad (3)$$

В формуле (3) величины μ и R являются средними для бинарных растворов и могут быть найдены по формулам:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_p}{1 + \frac{\Delta\mu}{\mu_{np}} \cdot c} \quad (4)$$

$$\bar{R} = \frac{R_p}{1 + \frac{\Delta R}{R_{np}} \cdot c} \quad (5)$$

где μ_p , μ_{np} - молекулярная масса растворителя и примеси, R_p , R_{np} - молекулярная рефракция растворителя и примеси, соответственно.

Плотность раствора в общем случае является функцией давления и концентрации. Для бинарных растворов эту функцию можно считать квадратичной по концентрации и аппроксимировать многочленом вида:

$$\rho_{(T, P, c)} = \rho_{(T, P)} \cdot (1 + Ac + Bc^2), \quad (6)$$

где A и B - константы многочлена аппроксимации зависимости плотности раствора от концентрации примеси.

Подставляя выражения (4-6) в формулу (3) и взяв производные по переменным T , P , c находим соответствующие градиенты показателя преломления:

$$\frac{\partial n}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{y}{\sqrt{(1+2y)(1-y)^3}} \cdot \frac{1}{\rho(T)} \cdot \frac{\partial \rho(T)}{\partial T}; \quad (7)$$

$$\frac{\partial n}{\partial P} = \frac{3}{2} \frac{y}{\sqrt{(1+2y)(1-y)^3}} \cdot \frac{1}{P(P)} \cdot \frac{\partial P(P)}{\partial P} ; \quad (8)$$

$$\frac{\partial n}{\partial c} = \frac{3}{2} \frac{y}{\sqrt{(1+2y)(1-y)^3}} \left[\frac{A+2Bc}{1+Ac+Bc^2} - \frac{1}{c + \frac{R_{np}}{\Delta R}} + \frac{1}{c + \frac{\mu_{np}}{\Delta \mu}} \right], \quad (9)$$

где
$$y = \frac{\bar{R} \cdot P(T, P, c)}{\mu} . \quad (10)$$

Полное изменение показателя преломления при изменении T , P и c представляется в следующем виде:

$$\Delta n \approx \Delta n(T) + \Delta n(P) + \Delta n(c) , \quad (11)$$

$$\text{где } \Delta n(T) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial n}{\partial T} \cdot dT , \quad (12)$$

$$\Delta n(P) = \int_{P_1}^{P_2} \frac{\partial n}{\partial P} \cdot dP , \quad (13)$$

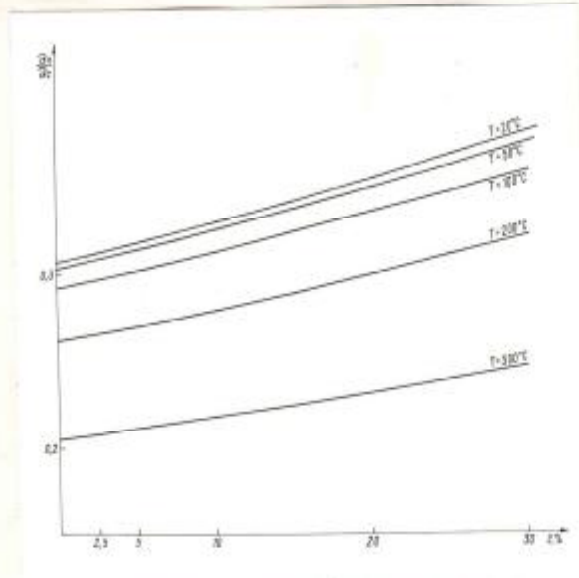
$$\Delta n(c) = \int_{c_1}^{c_2} \frac{\partial n}{\partial c} \cdot dc . \quad (14)$$

В тоже время изменение показателя преломления можно найти экспериментально (по интерферограммам):

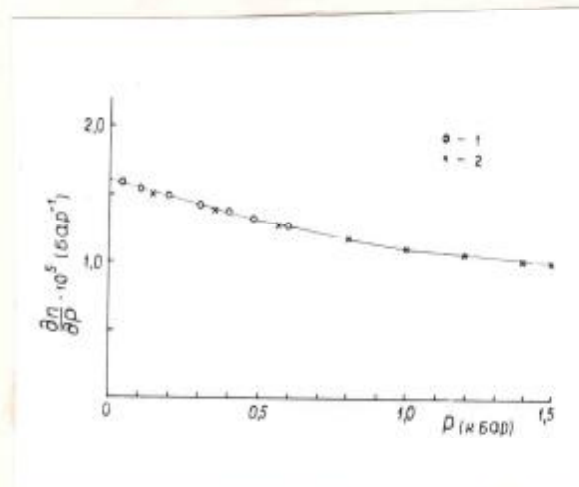
$$\Delta n = \frac{N\lambda}{l} , \quad (15)$$

где N - число интерференционных полос между двумя наблюдаемыми точками, λ - длина световой волны, l - длина оптического пути в кювете.

Приравнивая формулы (II) и (I5), по данным интерферометрии при заданных T и P находим Δc . По аналогии при соот-



а)



б)

Рис. I. а - зависимость $\frac{dn}{dc}$ от c бинарного водного раствора; б - зависимость градиента показателя преломления воды от давления (1 - наши данные, 2 - данные [8]).

ветствующих заданных величинах T , P и C можно найти ΔT и ΔP .

Экспериментальные исследования с бинарными водными растворами показали, что $\frac{\partial n}{\partial T}$ и $\frac{\partial n}{\partial P}$ (рис. I) являются монотонно изменяющимися функциями и формулы (I2) и (I3) можно представить в виде:

$$\Delta n_{(T)} \approx \frac{\partial \bar{n}}{\partial T} \cdot \Delta T, \quad (I6)$$

$$\Delta n_{(P)} \approx \frac{\partial \bar{n}}{\partial P} \cdot \Delta P. \quad (I7)$$

С учетом последнего приближения:

$$\Delta c \approx \left(\frac{N\lambda}{\ell} - \frac{\partial \bar{n}}{\partial T} \cdot \Delta T - \frac{\partial \bar{n}}{\partial P} \cdot \Delta P \right) / \frac{\partial \bar{n}}{\partial c}. \quad (I8)$$

Авторами проведено сопоставление расчетных и экспериментальных значений Δn для воды и водных растворов NaCl [6].*)

Для этого было найдено аналитическое выражение $\frac{\partial \rho(T)}{\partial T}$ и $\rho(T)$ для замкнутых систем до критической точки (647,3 К):

$$\begin{aligned} \rho(T) = & a_0 - a_1 (T - 273,1)^2 - a_3 (T - 273,1)^2 \times \\ & \times [1,62 \cdot 10^4 - 130(T - 273,1) + 0,25(T - 273,1)^2] - \\ & - \frac{a_4}{b+1} \cdot (T - 273,1)^{b+1}, \end{aligned} \quad (I9)$$

*) В данной работе выведена приближенная зависимость показателя преломления от концентрации.

5730 №

Таблице I *

Зависимость градиента показателя преломления водного раствора NaCl и воды от температуры

$t^{\circ}\text{C}$	$t^{\circ}\text{K}$	$\frac{\partial n}{\partial T}$, дистил. воды [4]	$\frac{\partial n}{\partial T}$, дистил. воды	$\frac{\partial n}{\partial T}$, водного NaCl (10%)	$\frac{\partial n}{\partial T}$, водного NaCl (25%)
I	2	3	4	5	6
10	283,15	$-0,409 \cdot 10^{-4}$	$-0,284934 \cdot 10^{-4}$	$-0,316104 \cdot 10^{-4}$	$-0,369265 \cdot 10^{-4}$
20	293,15	$-0,7936 \cdot 10^{-4}$	$-0,731383 \cdot 10^{-4}$	$-0,811346 \cdot 10^{-4}$	$-0,947707 \cdot 10^{-4}$
30	303,15	$-0,11542 \cdot 10^{-3}$	$-0,111438 \cdot 10^{-3}$	$-0,123609 \cdot 10^{-3}$	$-0,144367 \cdot 10^{-3}$
40	313,15	$-0,14788 \cdot 10^{-3}$	$-0,143947 \cdot 10^{-3}$	$-0,159654 \cdot 10^{-3}$	$-0,186424 \cdot 10^{-3}$
50	323,15	$-0,17554 \cdot 10^{-3}$	$-0,171244 \cdot 10^{-3}$	$-0,189895 \cdot 10^{-3}$	$-0,221678 \cdot 10^{-3}$
60	333,15	$-0,19720 \cdot 10^{-3}$	$-0,193888 \cdot 10^{-3}$	$-0,214975 \cdot 10^{-3}$	$-0,250882 \cdot 10^{-3}$
70	343,15	$-0,21166 \cdot 10^{-3}$	$-0,212481 \cdot 10^{-3}$	$-0,235543 \cdot 10^{-3}$	$-0,274786 \cdot 10^{-3}$
80	353,15	$-0,21772 \cdot 10^{-3}$	$-0,227585 \cdot 10^{-3}$	$-0,252233 \cdot 10^{-3}$	$-0,294166 \cdot 10^{-3}$
90	363,15	$-0,21418 \cdot 10^{-3}$	$-0,239793 \cdot 10^{-3}$	$-0,265712 \cdot 10^{-3}$	$-0,309764 \cdot 10^{-3}$
100	373,15	—	$-0,249688 \cdot 10^{-3}$	$-0,276611 \cdot 10^{-3}$	$-0,322345 \cdot 10^{-3}$
120	393,15	—	$-0,264865 \cdot 10^{-3}$	$-0,293287 \cdot 10^{-3}$	$-0,341498 \cdot 10^{-3}$

510-86

Продолжение таблицы I.*

I	2	3	4	5	6
I40	413, I5	—	-0,277773 · 10 ⁻³	-0,307433 · 10 ⁻³	-0,357661 · 10 ⁻³
I60	433, I5	—	-0,293151 · 10 ⁻³	-0,324285 · 10 ⁻³	-0,376944 · 10 ⁻³
I80	453, I5	—	-0,315916 · 10 ⁻³	-0,349285 · 10 ⁻³	-0,405622 · 10 ⁻³
200	473, I5	—	-0,351446 · 10 ⁻³	-0,388340 · 10 ⁻³	-0,450521 · 10 ⁻³
220	493, I5	—	-0,405855 · 10 ⁻³	-0,448170 · 10 ⁻³	-0,519349 · 10 ⁻³
240	513, I5	—	-0,486535 · 10 ⁻³	-0,536860 · 10 ⁻³	-0,621314 · 10 ⁻³
250	523, I5	—	-0,539562 · 10 ⁻³	-0,595114 · 10 ⁻³	-0,688212 · 10 ⁻³
300	573, I5	—	-0,995040 · 10 ⁻³	-0,109424 · 10 ⁻²	-0,125900 · 10 ⁻²
350	623, I5	—	-0,199943 · 10 ⁻²	-0,218761 · 10 ⁻²	-0,249530 · 10 ⁻²
374	647, I5	—	-0,282011 · 10 ⁻²	-0,307520 · 10 ⁻²	-0,348785 · 10 ⁻²

* Результаты в таблицах I и 2 получены путем расчета на ЭВМ "МИР-2" по формулам (7), (9). Программу расчета см. в приложении (I).

5730-86

Таблица 2.

Зависимость градиента показателя преломления водного раствора NaCl от c

$\frac{\partial n}{\partial c}$	$\frac{\partial n}{\partial c}$ при $t = 20^\circ$		$\frac{\partial n}{\partial c}$ при $t = 50^\circ$		$\frac{\partial n}{\partial c}$ при $t = 100^\circ$	
	1	2	3	4	5	6
0,000		0,307217		0,303275		0,292081
0,025		0,312853		0,308820		0,297341
0,050		0,318591		0,314456		0,302696
0,100		0,330424		0,326075		0,313720
0,150		0,342738		0,330168		0,325173
0,200		0,355582		0,350758		0,337094
0,250		0,368962		0,363883		0,349482
0,300		0,382932		0,377566		0,362397

$$\frac{\partial \rho(T)}{\partial T} = - \left[a_1 + a_2 T + a_3 (3,24 \cdot 10^4 \cdot T - 390 T^2 + T^3) + a_4 T^b \right], \quad (20)$$

где $a_0 = 999,841$; $a_1 = -6,260 \cdot 10^{-2}$; $a_2 = 6,599 \cdot 10^{-3}$;

$a_3 = 2,589 \cdot 10^{-7}$; $a_4 = 0,9999 \cdot 10^{-22}$; $b = 8,77556$;

$(b + 1) = 9,77556$.

Значения $\rho(T)$ и $\frac{\partial \rho(T)}{\partial T}$ подставлялись в формулу (7).
 Результаты сопоставления $\frac{\partial n}{\partial T}$ представлены в таблице (I).

Данные таблицы свидетельствуют об удовлетворительном согласии расчетных и экспериментальных значений $\frac{\partial n}{\partial T}$ для различных температур.

Для расшифровки зависимость показателя преломления высокопараметрических замкнутых систем необходимо было установить значения $\frac{\partial n}{\partial P}$ от P и $\frac{\partial n}{\partial c}$ от c .

Экспериментальные результаты для дистиллированной воды представлены на рис. 1 и находятся в хорошем соответствии с данными [8].

Функциональная зависимость $\frac{\partial n}{\partial c}$ от c , рассчитанная для различных температур и концентраций представлена в таблице 2. Эта зависимость имеет почти линейный характер. Последнее существенно должно облегчить расшифровку концентрации растворов по показателю преломления в высокопараметрических системах при известных значениях T и P .

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Петровский В.А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Л., 1983.-144 с.
2. Петровский В.А., Рузов В.П., Ракин В.И. Взаимодействие кристалла и среды (по данным исследования методом голографической интерферометрии). - Серия препринтов "Научные доклады", Коми филиал АН СССР, 1979, вып.48. - 48 с.
3. Ракин В.И., Щанов М.Ф., Петровский В.А. Методика расшифровки голографических интерферограмм автоклавных процессов. - В кн.: Экспериментальные модели минералообразования и рост кристаллов. - Сыктывкар, 1985, - с.51-58.
4. Техническая энциклопедия. - Справочник физических, химических и технических величин, т. VIII, 1939, стр. 42.
5. Хауф В., Григуль У. Оптические методы в теплопередаче. - М.,: Мир, 1973. - 240 с.
6. Щанов М.Ф., Петровский В.А., Колмаков И.П. Концентрационная зависимость показателя преломления растворов. Деп. 17.04.85, № 2591-85 Деп., 16 с.
- 7; Schödel G. Kombinierte Wärmeleitung und Wärmestrahlung in konvektionsfreien Flüssigkeitsschichten, Dissertation, Technische Hochschule München, Institut für Thermodynamik, 1969.
8. Vedam K. Refractive index of liquids at high pressures. - CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences? 1982, Vol.11, iss.1.- 45 p.

5750-86

Приложение I

5750.86

"ПУСТ"Н."ВМВ""ЗАГ""ТАБ"1, КОНЦ-Н, ГРАД-ТС, ГРАД-С;"ДЛ"М=1"Ш"1"ДО"2
 1"ВЫП"(Т=К[М]; РО[М]=Z);"СТЕР""ЗН"Т;"ВЗЯ"∂/∂Т(Z);"ДМФФ";"ПРИВ"!!
 ;"НАЗВАТЬ"F(T);"ДЛ"И=1"Ш"1"ДО"21"ВЫП"(Т=К[И];Х[И]=F(T));"ДЛ"И=1
 "Ш"1"ДО"21"ВМП"(РЗ[И]=1.5×RМ×(1+2×RМ×РО[И])↑(-.5)×(1-RМ×РО[И])↑
 (-1.5)×Х[И]);"ДЛ"И=1"Ш"1"ДО"8"ВМП"(С=И[И];RЧ[И]=RМ×(1+ДМД/МД×С)
 ×(1+ДР×С/РПР)↑(-1));"ДЛ"И=1"Ш"1"ДО"21"ВЫП"("ВЫВ""ЗН""СТР", [ТЕМП
 ЕРАТУРА], К[И], "ПРОБ", [ПЛОТНОСТЬ], РО[И], "ПРОБ", [ГРАД-Т], РЗ[И]
 ;"ДЛ"J=1"Ш"1"ДО"8"ВЫП"(С=И[J]; РОТС[I, J]=РО[И]×(1+А×С+В×С↑2); Р4=
 1.5×RЧ[J]×(1+2×RЧ[J]×РОТС[I, J])↑(-.5)×(1-RЧ[J]×РОТС[I, J])↑(-1.5
)×(1+А×С+В×С↑2)×Х[И]; Y=RP×(1+ДМД/МД×С)×РО[И]×(1+А×С+В×С↑2)/МОР/
 (1+ДР/РПР×С); NC=1.5×Y/(√((1+2×Y)×(1-Y)↑3))×((А+2×В×С)/(1+А×С+В×
 С↑2)-1/(С+РПР/ДР)+1/(С+МД/ДМД));"ВЫВ""ТАБ"1, С, Р4, NC)"ГД"РО[21]
 ;Х[21];РЗ[21];RЧ[8];РОТС[21,8]"КОП"◇

"ПУСТ"К[21]=283.1, 293.1, 303.1, 313.1, 323.1, 333.1, 343.1, 353.1, 363
 .1, 373.1, 393.1, 413.1, 433.1, 453.1, 473.1, 493.1, 513.1, 523.1, 573.1,
 623.1, 647.1; И[8]=0, .025, .05, .1, .15, .2, .25, .3; RМ=.2062004₁₀-3; А0=
 999.841; А1=-6.26₁₀-2; А2=6.599₁₀-3; А3=2.589₁₀-7; А4=.9999₁₀-22; ВМ=8.7
 7556; А=.71008973; В=.2003540255; РР=3.7147₁₀-6; МОР=18.015₁₀-3; РПР=8
 .5453₁₀-6; МД=58.443₁₀-3; ДМД=40.428₁₀-3; ДР=4.8306₁₀-6; Z=А0-А1×(Т-273
 .1)-А2/2×(Т-273.1)↑2-А3×(Т-273.1)↑2×(1.62₁₀4-130×(Т-273.1)+.25×(Т-
 273.1)↑2)-А4/(ВМ+1)×(Т-273.1)↑(ВМ+1)"КОН"◇

"ВЫП""НА"Н"КОН"◇

ОБОЗНАЧЕНИЯ, ПРИНЯТЫЕ В ПРОГРАММЕ :

RМ= z

A2= a₂

ВМ= b

РР= R_p

МД= μ

РОТС= β

С= c

А0= a₀

A3= a₃

A= A

МОР= μ_p

ДМД= Δμ

RЧ= z̄

РО= ρ

A1= a₁

A4= a₄

В= B

РПР= R_{pp}.

ДР= ΔR

РЗ= dn/dT

89-2515

Печатается в соответствии с решением редакционно -
издательского совета Коми ордена "Знак Почета" государст-
венного педагогического института от 25 июля 1986г.

В печать 30.06.86

Тир. 1

Цена

1-95

Зак. 32492

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ

Люберцы, Октябрьский пр., 403