

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. НОЗДРЕВ и Н. И. ЛАРИОНОВ

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АДИАБАТИЧЕСКОЙ
СЖИМАЕМОСТИ СМЕСЕЙ С АССОЦИИРОВАННЫМИ
КОМПОНЕНТАМИ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 3 VII 1953)

Изучение сжимаемости смесей с ассоциированными компонентами представляет не только практический, но и теоретический интерес, так как дает экспериментальный материал, необходимый для построения теории жидкого состояния. Особенно большой интерес могут представить данные, полученные в результате изучения сжимаемости смесей в широких пределах изменения температур и концентраций.

Из литературы известно, что сжимаемость смесей с ассоциированными компонентами исследовалась рядом авторов акустическим и ультразвуковым методами⁽¹⁾ преимущественно при комнатных температурах с небольшими отклонениями в сторону более высоких температур.

Исходя из изложенных соображений, мы предприняли систематические исследования зависимости скорости ультразвука от температуры водных смесей метилового, этилового, пропилового, бутилового, изобутилового и изоамилового спиртов в широких интервалах температур, вплоть до кипения. Водные смеси в первых трех спиртах были исследованы при концентрациях от 0 до 100% спирта, через каждые 10%. Для остальных смесей измерения были произведены в пределах концентраций, обусловленных взаимной растворимостью спирта и воды.

Скорость ультразвука измерялась оптическим методом, основанным на эффекте дифракции света на ультразвуковой решетке как на основной частоте ($3 \cdot 10^6$ гц), так и на третьем оберitone ($9 \cdot 10^6$ гц), с точностью до 1,5%. При конструировании рабочего сосуда ультразвуковой установки было предусмотрено сохранение постоянства состава в широкой области температур при атмосферном давлении. Кварц был вынесен наружу.

Смесь заданной концентрации приготавливалась по весу. Для составления смесей были использованы тщательно очищенные и обезвоженные спирты и вода двойной дистилляции. Качество чистых компонентов и смесей проверялось по плотности и показателю преломления. Плотность смесей, приготовленных для ультразвуковых исследований, предварительно измерялась от 20° до температур их кипения на дополнительной установке при помощи пикнометра, снабженного удлиненной капиллярной калиброванной шейкой⁽²⁾.

Зная из эксперимента скорость ультразвука в смеси v и плотность ρ , мы рассчитали коэффициент адиабатической сжимаемости β_ϕ смеси по гидродинамической формуле:

$$\beta_\phi = \frac{1}{v^2 \rho} \quad (1)$$

Графическая обработка полученных результатов экспериментов показала, что β_{ϕ} смесей изменяется с температурой по довольно сложному закону. Качественно β_{ϕ} изменяется с температурой для всех смесей одинаково.

На рис. 1 представлены кривые зависимости β_{ϕ} от температуры водных смесей метилового спирта. Кружочками на графике отмечены значения β_{ϕ} , вычисленные по нашим экспериментальным данным.

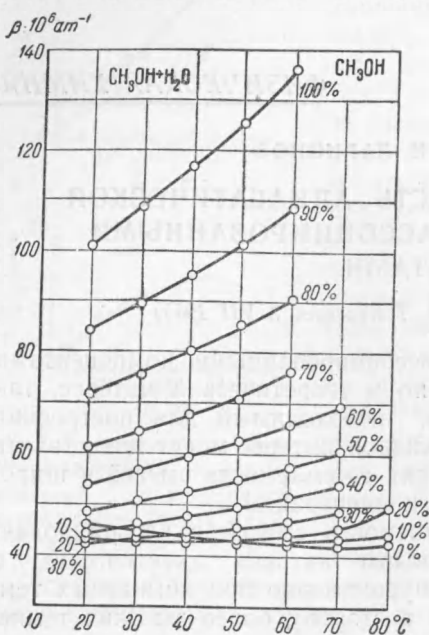


Рис. 1

Как видно на рис. 1, сжимаемость смесей $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ в пределах концентраций 30—1000 вес. % с температурой возрастает по сложному закону. Сказанное выше относится и к смесям $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ и в пределах концентраций 30—100%, к смесям $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ в пределах 20—100% и смесям $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ в пределах 80—100%. Аналогично ведут себя и водные смеси $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (изо-) и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (изо-) с концентрацией спирта 85—100% и 91—100% соответственно.

В области низких концентраций (0—10% спирта) изменение β_{ϕ} с температурой для всех исследованных водных смесей спиртов имеет еще более сложный характер.

Как видно на рис. 1, при концентрации 10% β_{ϕ} с повышением температуры слабо уменьшается, проходит через минимум и затем возрастает. Для смесей характерным является смещение минимума β_{ϕ} по сравнению с чистой водой в область низких температур. Практически β_{ϕ} смесей при концентрации $\sim 10\%$ можно считать постоянным в

пределах от 20 до 80°. Прибавление спирта к водным смесям, содержащим малые количества спирта, вызывает смещение минимума β_{ϕ} в сторону низких температур и резко оттеняет наличие минимума β_{ϕ} для воды.

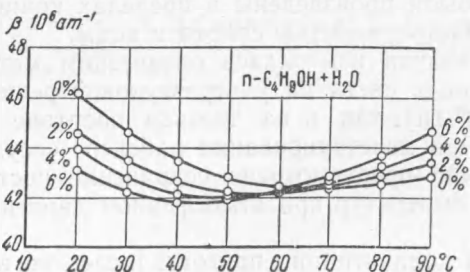


Рис. 2

пределах от 20 до 80°. Прибавление спирта к водным смесям, содержащим малые количества спирта, вызывает смещение минимума β_{ϕ} в сторону низких температур и резко оттеняет наличие минимума β_{ϕ} для воды.

В качестве иллюстрации к сказанному приводим рис. 2 и 3 для смеси бутилового и изоамилового спиртов с водой. Характер изменения сжимаемости смесей с изменением температуры (прохождение β_{ϕ} через минимум) свидетельствует о том, что в смесях малых концентраций преобладают ассоциированные процессы, типичные для воды.

В данном случае следует отметить, что прохождение смесей через минимум хорошо подтверждает результаты исследования сжимаемости воды (4), показавшие, что β_ϕ для воды при $\sim 80^\circ$ проходит через минимум.

Далее мы обнаружили, что при высоких температурах β_ϕ всех исследованных смесей плавно возрастает с концентрацией, не проходя через минимум. Так, β_ϕ не проходит через минимум для смесей $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, начиная с 60° , смесей $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ — с 70° (рис. 1) и смесей $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ — с 60° .

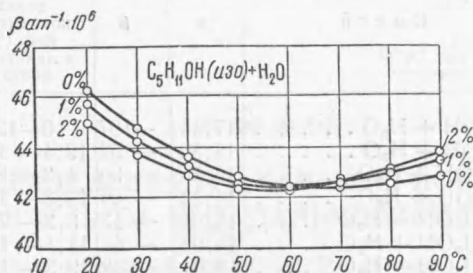


Рис. 3

П. Прозоров предложил для вычисления β_ϕ водных смесей метилового и этилового спиртов и ацетона формулу (2):

$$\beta = \beta_0 - ag + bg^2, \quad (2)$$

где β и β_0 — коэффициенты адиабатической сжимаемости смеси и воды соответственно, g — концентрация в вес. %, a и b — постоянные, определяемые из опыта. Наши экспериментальные данные показали, что на самом деле соотношение (2) является лишь грубым приближением зависимости β_ϕ смесей от концентрации. Соотношением (2) совершенно не учитывается зависимость β_ϕ от температуры.

Располагая данными наших систематических исследований, мы предприняли попытку рассчитать β_ϕ исследованных смесей с помощью соотношения Рао (5):

$$\frac{1}{v^3} \frac{M}{\rho} = R, \quad (3)$$

где v — скорость ультразвука, M — молекулярный вес, ρ — плотность, R — характерная для данной жидкости постоянная величина, независящая от температуры и называемая молекулярной скоростью.

Физическое обоснование соотношения (3) и пределы его применимости даны в работе одного из авторов этой статьи (6).

Нами было установлено, что для водно-спиртовых смесей величина R слабо, но систематически возрастает с температурой и может быть вычислена по эмпирической формуле:

$$R_t = R_{20} + 0,1\Delta t, \quad (4)$$

где R_t и R_{20} — молекулярные скорости звука при t и 20° , соответственно, Δt — приращение температуры.

Для вычисления величины R вещества данного гомологического ряда в литературе (1) приводится формула

$$R = \alpha M + \beta, \quad (5)$$

где α и β — постоянные для данного гомологического ряда, M — молекулярный вес.

Анализ наших экспериментальных результатов показал, что величина R для водно-спиртовых смесей в широких пределах концентраций может быть вычислена по формуле (5), в которой под M в данном случае нужно понимать средний молекулярный вес смеси. Значения α и β в даны в табл. 1.

Таблица 1

Смеси	α	β	Справедливо в пределах концентраций (% в молярных долях)
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	17,44	-107	0—12,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	14,80	-52	19,4—100
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	16,54	-90	4,2—8,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	14,32	-46	14,3—100
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	14,01	-42	3,2—7
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	14,03	-44	11,4—100
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	14,01	-48	49,3—100
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}(\text{изо}) + \text{H}_2\text{O}$	13,92	-46	57,9—100

Комбинируя соотношения (3), (4) и (5) с (1), получим уравнен

$$\beta_{\varphi} = \frac{M^6}{(\alpha M + \beta + 0,1\Delta t)^6 \rho^7},$$

дающее возможность рассчитать величину β_{φ} для водно-спиртовых смесей с учетом температуры и состава (среднего молекулярного веса) смеси.

Проверка показала, что для водно-спиртовых смесей численные значения β_{φ} , рассчитанные согласно соотношению (6), удовлетворительно совпадают с теми же величинами, найденными экспериментально.

Московский областной педагогический институт

Поступило
2 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Б. Кудрявцев, Применение ультразвуковых методов в практике физико-химических исследований, М., 1952. ² П. Прозоров, ЖФХ, 14, 3, 391 (1940); Кандидатская диссертация НИИФ МГУ, 1939. ³ Н. И. Ларионов, Кандидатская диссертация МОПИ, 1951. ⁴ П. Прозоров, В. Ноздрев, ЖЭТФ, 9, 5, 265 (1939). ⁵ Ramo-Rao, Ind. J. Phys., 14, 109 (1940). ⁶ В. Ф. Ноздрев, Л. Ф. Лепендин, ЖФХ, 27, в. 8, 1256 (1953).