

6. Сергеев Б. Ф. Живые локаторы океана. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 160 с.

7. Гинзбург В. М. Формирование и обработка изображений в реальном времени. Методы быстрого сканирования. М.: Радио и связь, 1986. 232 с.

Всесоюзный научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

Поступило в редакцию
18.VI.1986

УДК 534.001.24:536-36

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ЗВУКА В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ НЕСКОЛЬКО РАСТВОРЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ, ПО ДАННЫМ О БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ

Денисов Д. А.

При расчете скорости ультразвука в смешанных растворах, т. е. содержащих несколько растворенных компонентов, $a_{см}$ по данным о скорости звука в бинарных растворах, т. е. содержащих лишь один растворенный компонент, в случае, когда растворенные компоненты-электролиты чаще всего используют правило ионной силы, например [1, 2]. Отклонение найденного таким образом значения от экспериментального $a_{см}^{эксп}$ рассматривается как мера изменения взаимодействия ионов при переходе из бинарного в смешанный раствор, в частности, как мера ассоциации ионов [2]. Однако, как отмечалось в [3], правило ионной силы справедливо лишь для разбавленных растворов электролитов и использование его при расчете свойств растворов с концентрациями $c > 0,5 \cdot 10^3$ моль \cdot м $^{-3}$ неоправдано.

Иная возможность расчета свойств смешанных растворов с нелетучими растворенными компонентами по данным о свойствах бинарных растворов следует из модели идеальных изоэстических, т. е. имеющих одно и то же значение химического потенциала растворителя μ_w растворов [3]. Такая модель не исключает взаимодействия между растворенными компонентами и растворителем и позволяет рассматривать растворенные компоненты смешанного раствора как идеальную смесь растворенных компонентов бинарных растворов с тем же значением μ_w , которое имеет смешанный раствор [4, 5].

Реальный смешанный раствор описывается такой моделью в том и только в том случае, если в некоторой области температур T и давлений P молярности смешанного m_i и бинарных m_i^* изоэстических растворов связаны соотношением [4-6].

$$\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{m_i^*} = 1, \quad (1)$$

где n — число растворенных компонентов, называемому правилом Здановского [4]. Из (1) следуют выражения для объема $V_{см}$ и плотности $\rho_{см}$ смешанного раствора [4, 7]:

$$V_{см} = V_1^* + V_2^* + \dots + V_n^*, \quad (2)$$

$$\rho_{см} = [1 + 10^{-3}(m_1 M_1 + \dots + m_n M_n)] \{m_1 (m_1^{*-1} + 10^{-3} M_1) \rho_1^{*-1} + \dots + m_n (m_n^{*-1} + 10^{-3} M_n) \rho_n^{*-1}\}^{-1}, \quad (3)$$

где M_i — масса моля i -го растворенного компонента, V_i^* , ρ_i^* — объем и плотность изоэстического бинарного раствора i -го компонента. Из (1) следует также формула, связывающая значения теплоемкостей смешанного $C_{рсм}$ и бинарных c_{pi}^* изоэстических растворов, отнесенных к единице массы растворителя [4, 5]

$$C_{рсм} = m_1 m_1^{*-1} C_{p1}^* + \dots + m_n m_n^{*-1} C_{pn}^*. \quad (4)$$

Дифференцируя (2) по P при $T = \text{const}$, следуя преобразованиям [8], найдем связь между изотермическими коэффициентами сжимаемости смешанного $\beta_{Тсм}$ и бинарных β_{Ti}^* изоэстических растворов

$$\beta_{Тсм} = (V_1^* \beta_{T1}^* + \dots + V_n^* \beta_{Tn}^*) V_{см}^{-1}. \quad (5)$$

Дифференцируя (2) по T при $P = \text{const}$, получим аналогичную формулу для изобарных коэффициентов расширения $\alpha_{см}$ и α_i^* , приведенную без вывода в [6]. Выражая $V_{см}$ и V_i^* через массы растворителя в смешанном $Q_{см}$ и бинарном Q_i^* растворах,

имеющих одно и тоже значение μ_w

$$V_{\text{см}} = Q_{\text{см}} [1 + 10^{-3} (m_1 M_1 + \dots + m_n M_n)] \rho_{\text{см}}^{-1},$$

$$V_i^* = Q_i^* (1 + 10^{-3} m_i^* M_i) \rho_i^{*-1} \quad (6)$$

учитывая постоянство числа молей i -го растворенного компонента при переходе его из бинарного в смешанный раствор с тем же μ_w

$$m_i Q_{\text{см}} = m_i^* Q_i^*, \quad (7)$$

получим соотношение

$$\beta_{T \text{ см}} = \left(\sum_{j=1}^n \frac{m_j}{m_j^*} \frac{1 + 10^{-3} m_j^* M_j}{\rho_j^*} \beta_{T j^*} \right) \left(\sum_{j=1}^n \frac{m_j}{m_j^*} \frac{1 + 10^{-3} m_j^* M_j}{\rho_j^*} \right)^{-1}, \quad (8)$$

которое в силу сказанного выше применимо и для расчета $\alpha_{\text{см}}$.

Учитывая известные формулы [8] $a^{-2} = \rho \beta_s$, $\beta_T = \beta_s + T \alpha^2 V (C_p')^{-1}$, где β_s — адиабатный коэффициент сжимаемости, a — скорость ультразвука, C_p' — теплоемкость всей массы вещества, занимающей объем V , а также формулы (1)–(8), справедливые в том случае, если растворенные компоненты — нелетучие, при $n=2$ найдем

$$a_{\text{см}}^{-2} = [1 + 10^{-3} (m_1 M_1 + m_2 M_2)] \left(\sum_{i=1}^2 \frac{m_i}{m_i^*} \frac{1 + 10^{-3} m_i^* M_i}{\rho_i^*} \right)^{-1} \times$$

$$\times \left\{ \sum_{i=1}^2 \frac{m_i}{m_i^*} \frac{1 + 10^{-3} m_i^* M_i}{\rho_i^{*2}} a_i^{*-2} + T \left(\sum_{l=1}^2 \frac{m_l^*}{m_l C_{pl}^*} \right)^{-1} \times \right.$$

$$\left. \times \left[\sum_{j=1}^2 \frac{(-1)^j (1 + 10^{-3} m_j^* M_j) \alpha_j^*}{\rho_j^* C_{pj}^*} \right]^2 \right\}, \quad (9)$$

где a_i^* — скорость звука в бинарном изоэстическом растворе i -го растворенного компонента. Так как (9) следует из идеального смешения бинарных изоэстических растворов, то отклонения рассчитанных по (9) значений $a_{\text{см}}$ от $a_{\text{см}}^{\text{эксп}}$ с большим основанием могут рассматриваться как мера изменения взаимодействия растворенных компонентов при переходе из бинарных растворов в смешанный при $c > 0,5 \cdot 10^3$ моль \cdot м $^{-3}$, чем отклонения значений $a_{\text{см}}$, найденных с использованием правила ионной силы. Формула (9) применима и тогда, когда один или оба растворенных компонента — неэлектролиты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vilcu R., Simion A. Acoustic and Volumetric Properties of aqueous salt solutions // Rev. Roum. Chim. 1976. V. 21. № 1. P. 3–9.
2. Satyavati A. V. Ultrasonic Behaviour in Simple and Complex Systems of Electrolytes // Acustica. 1967/68. V. 19. № 6. P. 350–354.
3. Кургинцев А. Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука. 1976. 200 с.
4. Вдовенко В. М., Рязанов М. А. Коэффициенты активности в многокомпонентных системах. II. Значение правила Здановского для расчета термодинамических свойств смешанных растворов // Радиохимия. 1965. Т. 7. № 4. С. 442–449.
5. Фролов Ю. Г., Денисов Д. А. О возможности использования закона Здановского в термодинамике смешанных растворов // Московск. химико-технологич. ин-т. 1980. Вып. 111. С. 102–115.
6. Здановский А. Б. Закономерности в изменениях свойств смешанных растворов // Тр. Солян. лабор. АН СССР. 1936. Вып. 6. С. 5–70.
7. Денисов Д. А. Расчет плотности смешанных растворов, подчиняющихся правилу Здановского // Московск. химико-технологич. ин-т. 1985. Вып. 136. С. 129–136.
8. Михайлов И. Г., Соловьев В. А., Сырников Ю. П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 514 с.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило в редакцию
19.V.1986