

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НЕПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

О. Г. Бокоев

1. Вопрос о теоретическом объяснении температурной зависимости показателя преломления жидкостей до сих пор остается открытым. Обычно, исходя из известной формулы Лоренц—Лорентца, сопоставляют dn/dT с температурным изменением плотности жидкости, поскольку в этой формуле

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho}{M} R_{ж} = \rho \text{ const}, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес жидкости, $R_{ж}$ — молекулярная рефракция жидкости [1]. Согласно (1), температурный коэффициент показателя преломления равен

$$dn/dT = (\partial n / \partial \rho)_T \frac{d\rho}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n\rho} \frac{d\rho}{dT}. \quad (2)$$

Расхождение соотношения (2) с имеющимися экспериментальными данными для dn/dT и $(\partial n / \partial \rho)_T$ заставляют исследователей предполагать о существовании производной $(\partial n / \partial T)_\rho$, дающей вклад в полный температурный коэффициент dn/dT (см., например, статьи Шахпаронова и Вукса в сборнике [2]). Предположение о том, что $(\partial n / \partial T)_\rho \neq 0$, требует отказа от формулы Лоренц—Лорентца (1).

Цель настоящей работы — уточнить соотношение типа (1) для неполярных жидкостей и получить теоретические выражения для $(\partial n / \partial T)_\rho$ и dn/dT на основе учета УММВ в жидкости, согласно схеме, предложенной автором в работе [3].

2. Наличие дисперсионных сил в неполярной жидкости отражается на внутреннем поле в этой среде. Как было показано в [3], соединение модели Онзагера [4] для внутреннего поля в жидкостях с информацией о потенциале парных УММВ $\varphi(r)$ в неполярных жидкостях позволяет получить следующее выражение для эффективного дипольного момента молекулы жидкости, находящейся во внешнем поле:

$$\mu_{\text{эфф.}} = \frac{\left[1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT}\right] a g E}{1 - \frac{s a}{a^3} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT}\right]}. \quad (3)$$

Здесь a — радиус онзагеровской сферы, g и s — функции n^2 :

$$g = \frac{3n^2}{2n^2 + 1}, \quad s = \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1}.$$

Исходя из (3), нетрудно получить связь между n^2 и a

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{a}{a^3} \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT}\right]. \quad (4)$$

Таким образом, при учете дисперсионных сил $\varphi(r)$ в неполярной жидкости показатель преломления оказывается непосредственно зависящим от температуры. В обычной теории Онзагера $\varphi(r) = 0$, и зависимость от температуры в (4) исчезает.

Зависимость n от плотности жидкости ρ тоже присутствует в (4): от плотности жидкости зависит средние межмолекулярные расстояния r , которые, естественно, меняются при сжатии или расширении жидкости, т. е. изменении ее плотности.

Онзагеровский радиус молекулы a обычно тоже связывают с плотностью жидкости ρ следующим соотношением:

$$\frac{4}{3} \pi a^3 N \equiv \frac{4}{3} \pi a^3 N_A \frac{\rho}{M} = 1, \quad (5)$$

где N — число молекул в единице объема, N_A — число Авогадро. Однако соотношение (5) не может быть точным, поскольку оно предполагает возможность заполнения произвольного объема онзагеровскими сферами. Более того гораздо логичнее связывать онзагеровский радиус молекулы с ее структурой [5, 6], а не только с объемными свойствами жидкости. Другими словами, мы будем считать a^3 постоянным параметром теории Онзагера, хотя обратная пропорциональность между a^3 и ρ должна, несомненно, существовать, как это следует из размерности величины a^3 . Это означает, что при изменении плотности жидкости ее онзагеровский радиус не меняется, поскольку он определяется структурным, либо вандерваальсовским, радиусом молекулы, но при сравне-

нии двух разных жидкостей их параметры a^3 должны относиться обратно пропорционально плотностям жидкостей.

Переходя к вычислению полного температурного коэффициента показателя преломления dn/dT , заметим, что эта величина есть по существу производная $(dn/dT)_P$, поскольку на опыте измеряют обычно изменение показателя преломления, нагревая жидкость при постоянном давлении. Запишем известное термодинамическое соотношение [2]

$$(\partial n/\partial T)_P = (\partial n/\partial T)_\rho + (\partial n/\partial \rho)_T (\partial \rho/\partial T)_P. \quad (6)$$

С помощью (4) можно вычислить производные в правой части (6). Учитывая, что при $\rho = \text{const}$, т. е. когда объем жидкости остается постоянным, средние расстояния r между молекулами не могут изменяться при изменении температуры жидкости, т. е. $(\partial r/\partial T)_\rho = 0$, находим из (4)

$$(\partial n/\partial T)_\rho = \frac{\varphi(r)}{nkT^2} \frac{a/a^3}{\left[1 - \frac{a}{a^3} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT}\right)\right]^2}. \quad (7)$$

Вторую производную в правой части (6) можно вычислить, записывая

$$(\partial n/\partial \rho)_T = (\partial n/\partial r)_T (\partial r/\partial \rho)_T. \quad (8)$$

Для вычисления $(\partial n/\partial r)_T$ необходимо знать вид потенциала парных УММВ $\varphi(r)$. Так же как и в [3], воспользуемся потенциалом Леннарда—Джонса, хорошо описывающим парные УММВ неполярных молекул

$$\varphi(r) = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (9)$$

Здесь $\epsilon = -\varphi(r_0)$ — глубина потенциальной ямы, σ — диаметр молекулы в модели твердых сфер. Дифференцируя (9) по r , находим

$$\frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} = -\frac{6}{r} \varphi(r), \quad (10)$$

где мы положили $2(\sigma/r)^{12} \simeq (\sigma/r)^{12}$, ввиду того что при комнатных температурах r значительно больше σ , т. е. $(\sigma/r)^{12} \ll 1$.

Производную $(\partial r/\partial \rho)_T$ легко вычислить, исходя из следующих простых соображений. Очевидно,

$$r^3 \sim V = \frac{\text{const}}{\rho},$$

т. е.

$$r = \frac{C}{\rho^{1/3}}. \quad (11)$$

Дифференцируя (11) по ρ и используя в конечном результате снова (11), находим

$$(\partial r/\partial \rho)_T = -\frac{1}{3} \frac{C}{\rho^{4/3}} = -\frac{1}{3} \frac{r}{\rho}. \quad (12)$$

Наконец, учитывая, что

$$(\partial n/\partial r)_T = (\partial n/\partial \varphi)_T (\partial \varphi/\partial r)_T,$$

с помощью (4), (8), (10) и (12) получаем окончательно

$$(\partial n/\partial \rho)_T = -\frac{2\varphi(r)}{\rho nkT} \frac{\frac{\alpha}{a^3}}{\left[1 - \frac{\alpha}{a^3} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT}\right)\right]^2}. \quad (13)$$

Подставляя (7) и (13) в (6), находим

$$(\partial n/\partial T)_P = \frac{\varphi(r)}{nkT} \frac{\frac{\alpha}{a^3}}{\left[1 - \frac{\alpha}{a^3} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\varphi(r)}{kT}\right)\right]^2} \left[\frac{1}{T} - 2 \frac{1}{\rho} (\partial \rho/\partial T)_P \right]. \quad (14)$$

Потенциальная функция $\varphi(r)$ известна только для простейших типов молекул. Поэтому в целях упрощения проверки соотношения (14) $\varphi(r)$ можно исключить из (14), привлекая уравнение (4). Прделав это, получаем

$$(\partial n/\partial T)_P = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} \frac{\alpha}{a^3} \left(1 - \frac{a^3}{n^2 + 2}\right) \left[\frac{1}{T} - 2 \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \right]. \quad (15)$$

3. Сравним (15) с имеющимися экспериментальными данными по $(\partial n/\partial T)_P$ для бензола и четыреххлористого углерода.

Согласно данным работы [7], поляризуемость бензола равна $\alpha = 10,3 \cdot 10^{-24}$ см³. Онзагеровский радиус молекулы C₆H₆ равен согласно [5, 6], $a_{C_6H_6} = 3,5$ Å. Принимая $n_D^{20} = 1,5011$ и $(\partial \rho/\partial T)_P = -10,55 \cdot 10^{-4}$ г/см³ град., по данным [8] для бензола при комнатной температуре, находим из (15)

$$(\partial n/\partial T)_P |_{C_6H_6} = -6,395 \cdot 10^{-4} \text{ град.}^{-1}.$$

Экспериментальные данные для $-(\partial n/\partial T)_P \cdot 10^4$ приводятся следующие: 6,35 [9], 6,4 [10], 6,6 [8]. Конечно, надежность сравнения теоретической формулы (15) с экспериментальными данными по $(\partial n/\partial T)_P$ зависит от надежности сведений по таким величинам, как α , a и $(\partial \rho/\partial T)_P$. В частности, если принять, согласно работе Вукса в [2], что $(\partial \rho/\partial T)_P = 12,1 \cdot 10^{-4}$ г/см³ град., то получим

$$(\partial n/\partial T)_P |_{C_6H_6} = -6,794 \cdot 10^{-4} \text{ град.}^{-1}.$$

Вполне возможно, что это значение $(\partial n/\partial T)_P$ для бензола следует принять правильным, если учесть, что в эксперименте измеряется не сама производная первого порядка dn/dT , а отношение

$$\frac{\Delta n}{\Delta T} = \frac{dn}{dT} + \frac{d^2n}{dT^2} \Delta T + \dots$$

В то же время из (7) видно, что $(\partial^2 n/\partial T^2)$ меняет знак по сравнению с $(\partial n/\partial T)_P$, т. е. $\Delta n/\Delta T |_{\text{теор.}}$ должно быть меньше, чем $(\partial n/\partial T)_P |_{\text{теор.}}$.

Для CCl₄ примем значение $\alpha = 10,224 \cdot 10^{-24}$ см³, которое получается из данных по молекулярной рефракции R_p для CCl₄ в газе, приведенных в [1]. Онзагеровский радиус молекулы CCl₄ можно вычислить, если принять в соответствии с выше сказанным, что кубы онзагеровских радиусов двух молекул относятся обратно пропорционально концентрациям соответствующих жидкостей, т. е.

$$\frac{a_1^3}{a_2^3} = \frac{N_2}{N_1} = \frac{\rho_2 M_1}{\rho_1 M_2}.$$

Используя приведенное выше значение $a_{C_6H_6} = 3,5$ Å, а также данные по ρ и M бензола и четыреххлористого углерода, находим $a_{CCl_4} = 3,62$ Å.

Соответствующий расчет по формуле (15) дает для CCl₄ при $T = 20^\circ$ С

$$(\partial n/\partial T)_P |_{CCl_4} = -5,73 \cdot 10^{-4} \text{ град.}^{-1}.$$

Экспериментальные данные по $-(\Delta n/\Delta T)_P \cdot 10^4$ следующие: 5,5 [8] и 5,7 в работе Вукса [2], пересчитавшего данные, приведенные в [9] и других источниках.

Таким образом, согласие полученной теоретической формулы (15) для $(\partial n/\partial T)_P$ с имеющимися экспериментальными данными для бензола и четыреххлористого углерода следует признать хорошим, хотя в опытных данных имеется некоторое расхождение.

В заключение отметим, что непосредственные измерения величины $(\partial n/\partial T)_P$ были бы весьма полезны, как для принципиальной проверки формулы Лоренц—Лорентца, так и для количественной проверки предложенной здесь формулы (7).

Литература

- [1] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- [2] Современные проблемы физической химии, т. 5. Сб. статей под ред. М. И. Шахпаронова, П. А. Акишина. Изд. МГУ, М., 1970.
- [3] О. Г. Бокров. Опт. и спектр., *34*, 479, 1973.
- [4] L. Onsager. J. Amer. Chem. Soc., *58*, 1486, 1936.
- [5] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, И. В. Питерская. Опт. и спектр., *24*, 901, 1968.
- [6] Ю. Е. Забиякин, Н. Г. Бахшиев. Опт. и спектр., *26*, 189, 1969.
- [7] М. Ф. Вукс. Опт. и спектр., *20*, 644, 1966.
- [8] Краткий справочник физико-химических величин. Изд. «Химия», М.—Л., 1965.
- [9] Б. В. Иоффе. Рефрактометрические методы в химии. Госхимиздат, Л., 1960.
- [10] Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. В. М. Татевского. Гостоптехиздат, М., 1960.
- [11] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. ИЛ, М., 1961.

Поступило в Редакцию 23 декабря 1971 г.