

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ РАСТВОРА ГЛИЦЕРИН – ГВАЯКОЛ

*С.В.Кридохижа, И.Л.Фабелинский, Л.Л.Чайков*

*Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН  
117924 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 29 июня 1994 г.

Рассмотрены результаты экспериментального исследования возникновения замкнутой области расслаивания в бинарном растворе глицерин–гваякол при добавлении в него малой добавки третьего компонента, растворимого лишь в одной из компонент раствора – либо в глицерине (вода), либо в гваяколе (CCl<sub>4</sub>). Область расслаивания исчезает при добавлении спиртов, растворимых в обоих компонентах раствора. Указано на возникновение области расслаивания в этом растворе при добавлении других жидкостей, растворимых лишь в одной из компонент раствора.

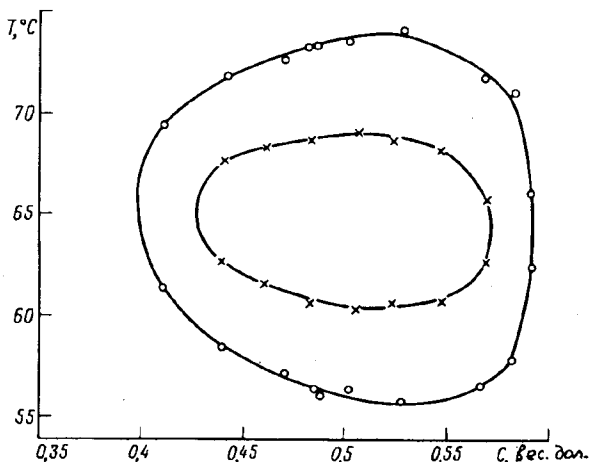
Исследование фазовых переходов в бинарных растворах, обладающих замкнутой петлей, внутри которой раствор расслоен, оказывается плодотворным во многих отношениях. К таким растворам относится глицерин–гваякол с небольшим добавлением третьей компоненты, например воды. Этот бинарный раствор обладает рядом удивительных свойств, еще требующих объяснений.

Обстоятельное теоретическое исследование таких систем и проблемы в целом принадлежат Уолкеру и Восу [1-3], которые развили современную теорию, позволившую им построить фазовые диаграммы, хорошо согласующиеся с результатами опыта. Системы, обладающие замкнутой петлей, внутри которой раствор гетерогенен, обладают сразу верхней и нижней критическими точками. При соответствующей дозировке третьей компоненты можно получить систему, в которой верхняя и нижняя критические точки сливаются в одну двойную критическую точку. В двойной критической точке критический индекс радиуса корреляции флуктуации концентрации существенно отличается от того, что наблюдается в верхней и нижней критических точках (см. [4] и цитированную там литературу). Если наличие верхней критической точки без труда можно объяснить минимумом свободной энергии системы, происходящим за счет роста температуры и энтропии, то нижнюю критическую точку так просто объяснить нельзя, и в [1] для объяснения вводится некоторая ориентирующая сила, ведущая к понижению полной энергии раствора. В качестве такой силы в [1] указывается сила водородной связи. В теории [1] образование замкнутой петли в растворе глицерин–гваякол объясняется тем, что ослабляется водородная связь между глицерином и гваяколом, а также тем, что часть молекул гваякола вступает в водородную связь с молекулами воды. В [1] выстраивается стройная система, допускающая существования даже нескольких замкнутых петель и до пяти критических точек. И все это при различных вариациях сил водородной связи в бинарном растворе.

В наших уже опубликованных и дальнейших экспериментальных исследованиях с раствором глицерин–гваякол были получены результаты и наблюдаются особенности, которые вряд ли можно объяснить имеющимися теориями.

1. Хорошо очищенные от воды гваякол и глицерин при смешении образуют гомогенный раствор для любых температур и концентраций (сухой раствор).

Добавление воды, растворяющейся только в глицерине, в количестве одной молекулы воды на 23 молекулы раствора приводит к возникновению петли расслаивания. Мы ожидали, что добавление к этому раствору этилового спирта в количестве, в 5 раз меньшем, чем воду, увеличит "ширину" петли. В действительности петля полностью исчезла, раствор стал гомогенным. Тогда мы подумали, что спирт "оторвал" воду от гваякола и замкнул ее водородные связи на себя, сделав раствор "сухим" [5]. Но это вряд ли верно.



Фазовая диаграмма области расслаивания раствора гваякол-глицерин, полученная при добавлении четыреххлористого углерода  $CCl_4$ .  $C$  - концентрация глицерина;  $x$  - при концентрации  $CCl_4$  1,65 вес.% в гваяколе,  $o$  - при концентрации  $CCl_4$  1,73 вес.% в гваяколе

2. В "сухой" раствор глицерин-гваякол добавляется не вода, а четыреххлористый углерод ( $CCl_4$ ), жидкость, не обладающая водородом и кислородом, и она еще в меньшем количестве, чем вода (одна молекула  $CCl_4$  на 180 молекул раствора), создает замкнутую петлю в растворе. Если между глицерином и гваяколом существуют сильная водородная связь, то ничтожное количество  $CCl_4$  вряд ли может изменить ситуацию. Однако петля возникает (см. рисунок). Если теперь к раствору добавить каплю этилового спирта, то петля исчезает - раствор становится гомогенным на всей плоскости фазовой диаграммы. Этот опыт показывает, что, по-видимому, дело здесь не в водородной связи, хотя и она может играть роль, а в каком-то более общем механизме молекулярных взаимодействий.

3. Наши еще пока немногочисленные опыты, по-видимому, позволяют сделать вывод, что в гомогенном растворе глицерин-гваякол замкнутую петлю может вызвать такая жидкость, которая растворяется только в одном из компонентов раствора: вода, растворяющаяся в глицерине, или  $CCl_4$ , растворяющийся в гваяколе.

По имеющимся у нас наблюдениям бензол и ацетон также образуют замкнутую петлю в растворе и оба эти вещества растворяются только в гваяколе. Жидкости, растворяющиеся в обоих компонентах, такие как спирты, замкнутой петли не образуют, но, как указано выше, образованную петлю уничтожают.

4. Из всего сказанного выше следует, что очень малые количества третьей компоненты производят радикальные изменения в свойствах раствора. Маловероятно, чтобы такие малые количества воды и особенно  $CCl_4$  могли непосредственно приводить к таким явлениям, как образование замкнутой петли.

Мы предполагаем, что третья компонента (вода,  $\text{CCl}_4$ ) играет роль спускового (Trigger) механизма. По-видимому, все эти обстоятельства необходимо учитывать при истолковании результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, код проекта 93-02-14279.

- 
1. J.S.Walker and C.A.Vause, *Phys. Lett.* **A79**, 412 (1980).
  2. J.S.Walker and C.A.Vause, *J. Chem. Phys.* **79**, 2660 (1993).
  3. J.S.Walker and C.A.Vause, *Scientific American* **256**, (1987).
  4. С.В.Кривохижа, О.А.Луговая, И.Л.Фабелинский и др., *ЖЭТФ* **103**, 115 (1993).
  5. С.В.Кривохижа, И.Л.Фабелинский, Л.Л.Чайков, *Письма в ЖЭТФ* **57**, 21 (1993).