

АНОМАЛИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ВОЗМОЖНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ТИПА УПОРЯДОЧЕНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*М.А. Анисимов, Н.С. Заугольникова, Г.И. Оводов,
Т.М. Оводова, А.Л. Сейфер*

Обнаружена λ -аномалия теплоемкости в жидком растворе вода – третичный бутанол. Предлагается механизм фазового перехода, ответственного за эту аномалию: упорядочение молекул спирта в квазикристаллической структуре воды.

Единственным примером фазовых переходов второго рода в простых жидкостях и их растворах являются критические точки равновесия жидкость – газ и жидкость – жидкость [1]. Общеизвестно, что в жидкостях, в отличие от кристаллов, невозможны фазовые переходы типа порядок – беспорядок. Ситуация может оказаться принципиально иной для жидкостей, имеющих квазикристаллическую структуру (когда ближний кристаллический порядок, захватывает по меньшей мере несколько межмолекулярных расстояний)¹⁾. Не исключено, что в таких жидкостях на масштабах, соответствующих кристаллическому порядку, будут возможны фазовые переходы, характерные для твердых тел. В этом отношении наиболее многообещающим объектом является вода вблизи кристаллизации [2]. М.Ф. Вукс обратил внимание на раствор третичного бутанола (C_4H_9OH) в воде, который обнаруживает ряд аномальных свойств, в частности сильную опалесценцию, при малых (< 10 мол.%) концентрациях спирта [3].

Нами проведены подробные измерения теплоемкости этого раствора в области концентраций < 10 мол.% от точек кристаллизации ($T \approx 262 + 273K$) до $T \approx 330K$. Методика измерений аналогична той, которая применялась при исследовании чистой воды вблизи кристаллизации [2] и критической точки равновесия жидкость – жидкость [4]. Погрешность при измерении температурной зависимости теплоемкости составляла величину $\sim 0,1\%$. При измерениях зависимости от концентрации вносятся дополнительные ошибки за счет перемонтажа и заполнения калориметра, и, поэтому, погрешность здесь доходит до $\sim 0,5\%$. В процессе измерения образец непрерывно перемешивался [4]. При этом время установления термодинамического равновесия после нагрева не превышало нескольких минут. При температуре $274 + 275K$ и концентраций $\sim 7\%$ бутанола (см. рис. 1 и 2) наблюдается резко выраженный максимум теплоемкости. Является ли этот максимум достаточно острым, чтобы говорить о λ -аномалии и, следовательно, о фазовом переходе? В реальных образцах фазовые переходы всегда размыты и интервал "размазки" – уплощения максимума на эксперимен-

¹⁾ Мы не имеем в виду жидкие кристаллы, обладающие, как и твердые тела, дальним кристаллическим порядком.

тальной кривой – часто определяется самим объектом и не зависит от условий опыта [1]. В особенности это характерно для твердых тел. Единственным реалистическим критерием наличия фазового перехода является малость интервала "размазки" по сравнению с областью температур, в которой наблюдается аномалия. В нашем случае область аномального поведения теплоемкости $t = \frac{|T - T_c|}{T_c} \approx 2 \cdot 10^{-1}$ и $x = \frac{|X - X_c|}{X_c} \approx$

≈ 1 (здесь за T_c и X_c приняты температура и концентрация максимума C_p), а область размытия $t_0 \approx x_0 \approx 10^{-2}$. О "λ-аномалии" мы можем говорить, конечно, лишь с такой степенью уверенности, с какой выполняются условия $t_0 \ll t$ и $x_0 \ll x$. Характерным для раствора вода – третичный бутанол является существенная зависимость свойств от предыстории образца. Так опалесценция вообще не наблюдается, если смешение компонентов производить при низких температурах, а последующие измерения вести без перемешивания [5]. Чувствительность к предыстории, на наш взгляд, также свидетельствует о наличии фазового перехода.

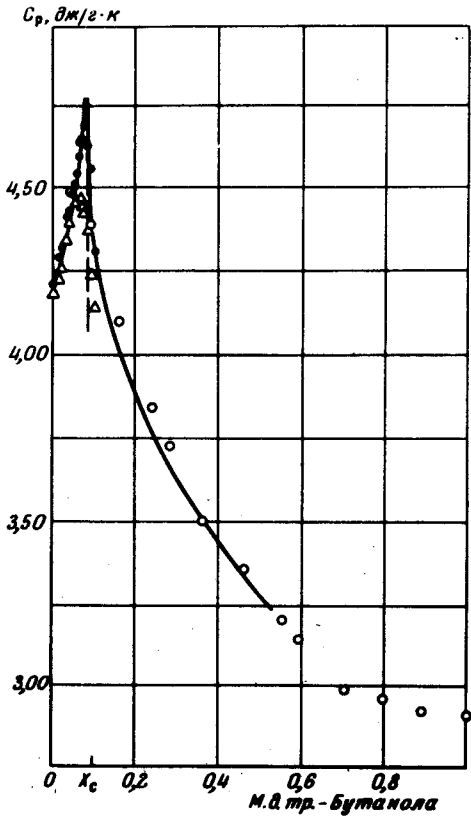


Рис. 1. Зависимость удельной теплоемкости раствора вода.– третичный бутанол от концентрации: ● $T = 275\text{K}$, $\Delta T = 305\text{K}$, ○ – результаты измерений [6] при $T = 305\text{K}$

Детальный анализ механизма предполагаемого фазового перехода будет предметом специальной работы. Здесь же мы ограничимся лишь несколькими замечаниями принципиального характера. Прежде всего отметим, что переход этот не имеет отношения к критической точке

равновесия жидкость – жидкость. Измерения давления насыщенного пара [6] показывают, что при малых ($< 10\%$) концентрациях бутанола "осмотическая сжимаемость" раствора $(\partial X / \partial \mu)_{p,T}$ (μ – химический потенциал), характеризующая стремление раствора к расслоению, не имеет никакой аномалии (см. также [3]). Более того, взаимное растворение компонентов раствора в этой области концентраций сопровождается выделением энергии [6]. Эти факты наводят на мысль, что здесь мы имеем дело с фазовым переходом типа упорядочения, хорошо известным для кристаллических бинарных сплавов.

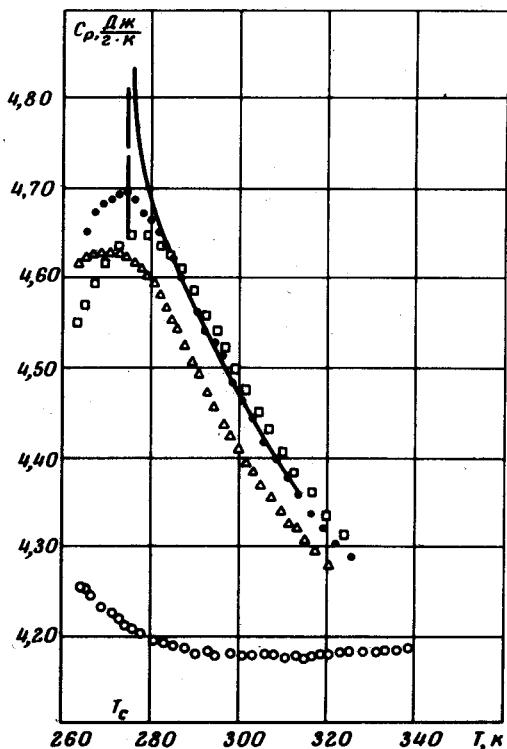


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости раствора вода – третичный бутанол от температуры: \circ – чистая вода, переохлажденная до $T = 264 \text{ К}$ [2], \square – 6,6% бутанола, \bullet – 7,4% бутанола, Δ – 8% бутанола

Если обычная критическая точка раствора – переход "ферромагнитного" типа (молекулы одного сорта эффективно "притягиваются"), то упорядочение в бинарном сплаве – переход "антиферромагнитного" типа (эффективно "притягиваются" молекулы разных сортов) [7]. В нашем случае молекулы бутанола по-видимому упорядочиваются в "решетке" воды. Поскольку такой фазовый переход характерен для кристаллических тел, в жидкости он будет размыт в той мере, в какой кристаллическая структура размыта тепловым движением молекул. Как только радиус корреляции флуктуаций соответствующего "параметра порядка", растущий по закону $r_c = r_0 t^{-\nu}$ (r_0 – радиус прямого взаимодействия, ν – положительное число) [1,7], достигнет характерной длины ближнего кристаллического порядка, λ -аномалия начнет размываться. Оценим, исходя из величины интервала "размазки", масштаб ближнего кристаллического порядка в жидком растворе вода – третичный бутанол.

Принимая $r_0 = 2 + 3\text{Å}$, $\nu \approx 2/3$ [1], получаем при $t \approx 10^{-2} \cdot r_c \approx 50\text{Å}$.

В "кристаллике" такого размера содержится $10^3 + 10^4$ молекул воды и $10^2 + 10^3$ молекул бутанола, количество вполне достаточное для проявления коллективных эффектов.

Авторы благодарны Е.Е.Городецкому, В.С.Есипову, В.М.Запрудскому и В.Л.Покровскому за полезное обсуждение.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
физико-технических
и радиотехнических измерений

Поступила в редакцию
24 января 1975 г.
После переработки
13 марта 1975 г.

Литература

- [1] М.А.Анисимов. УФН, 114, 249, 1974.
 - [2] М.А.Анисимов, А.В.Воронель, Н.С.Заугольникова, Г.И.Оводов. Письма в ЖЭТФ, 15, 449, 1972.
 - [3] M. F. Vuks, L. V. Shurupova. Opt. Comm. 5, 277, 1972; М.Ф.Вукс. Молекулярная физика и биофизика водных систем, вып. 1, изд. ЛГУ, 1973, стр. 3.
 - [4] М.А.Анисимов, А.В.Воронель, Т.М.Оводова. ЖЭТФ, 61, 1092, 1971; 62, 1015, 1972.
 - [5] Ch.W.Beer, D.J.Jolly. Opt. Comm. 11, 150, 1974.
 - [6] J.Kenttamaa, E.Tommila, M.Martti. Ann. Acad. Scien. Fenn. AII (Chem), 93, 1959.
 - [7] М. Фишер. Природа критического состояния М., изд. Мир, 1968.
-