

О ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ В БИНАРНОМ РАСТВОРЕ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ РАСТВОРЕНИЯ

Ю.П.Благой, В.И.Сохан, Л.А.Павличенко

В последние годы обсуждается вопрос о наличии, предсказываемого теорией, [1, 2] гидростатического эффекта вблизи критической точки расслаивания раствора. Согласно [1, 2] величина градиента концентрации по высоте столба жидкости $dx/dH \sim \left(\frac{d\mu}{dX}\right)^{-1}_{P,T}$. При условии, что в критической точке $(\partial^3\mu/\partial x^3)_{P,T} \neq 0$,

отсюда следует, для критической температуры изменение концентрации по высоте $x - x_k = \Delta x \sim (H - H_0)^{1/3}$, где H_0 – положение линии расслаивания раствора [2].

С помощью теневого метода Типлера [3] нами было проведено исследование распределения концентрации в бинарном растворе $\text{CH}_4 - \text{CF}_4$, имеющем верхнюю критическую точку смешения ($T_k = 94,72^\circ\text{K}$; $x_k = 43,5\% \text{CF}_4$). Связь между градиентом показателя преломления, определяемом в эксперименте, и градиентом концентрации находилась с использованием уравнения Лоренц – Лоренца. Значения показателей преломления компонентов заимствованы из работы [4]. Исследования раствора критической концентрации проводились в криостате, описанном ранее [5], с точностью терmostатирования $\pm 0,01^\circ\text{K}$.

При температурах выше T_k раствор перемешивался до полной однородности, степень которой контролировалась по теневой картине, после чего длительно термостатировался до полного прекращения изменения градиента концентрации. В результате наблюдалось возникновение неоднородности состава по высоте столба жидкости. Время достижения равновесия зависело от степени приближения к T_k , и при $T - T_k = \Delta T \sim 1^\circ\text{K}$ достигало 50 – 70 час; значительно возрастая, при уменьшении ΔT . При $\Delta T \sim 0,2^\circ\text{K}$ за время эксперимента ~ 300 час равновесие не достигалось.

Измерения проводились при наличии границы раздела "жидкость – пар" внутри камеры и с полностью заполненной жидкостью камерой, когда мениск находился в подведенном к боковой части камеры капилляре, через который проводилось ее заполнение. В первом случае, сразу же после перемешивания возникал градиент концентрации вблизи поверхности жидкости. Поверхностные слои обогащались метаном тем больше, чем ближе температура была к критической. Толщина этих слоев достигала значений 1–10 мм и также возрастила при приближении к T_k . Кроме того, из поверхностного слоя происходило выпадение капель жидкости, обогащенных тяжелой компонентой, (видимых только на теневой картине). Интенсивность каплеобразования возрастала по мере приближения к точке расслаивания и приводила к возникновению градиента концентрации также в нижней части камеры. С течением времени процесс образования капель прекращался, и концентрация в нижней части камеры выравнивалась, а градиент концентрации в поверхностном слое сохранялся. Описанные эффекты, наблюдались в интервале температур выше критической точки до $\Delta T \sim 16^\circ\text{K}$.

На рис. 1 приведена зависимость градиента концентрации от расстояния до поверхности жидкости H при разных ΔT . Как видно, максимальный градиент

концентрации соответствует поверхности жидкости и резко убывает при удалении от нее. Полученное распределение концентрации по высоте H , может быть аппроксимировано экспоненциальной зависимостью $\Delta x = \Delta x_0 \exp(-\alpha H)$, где α является функцией температуры, убывающей при приближении к T_k , что соответствует возрастанию эффективной толщины поверхностного слоя, в котором наблюдается изменение концентрации. В случае отсутствия паровой фазы

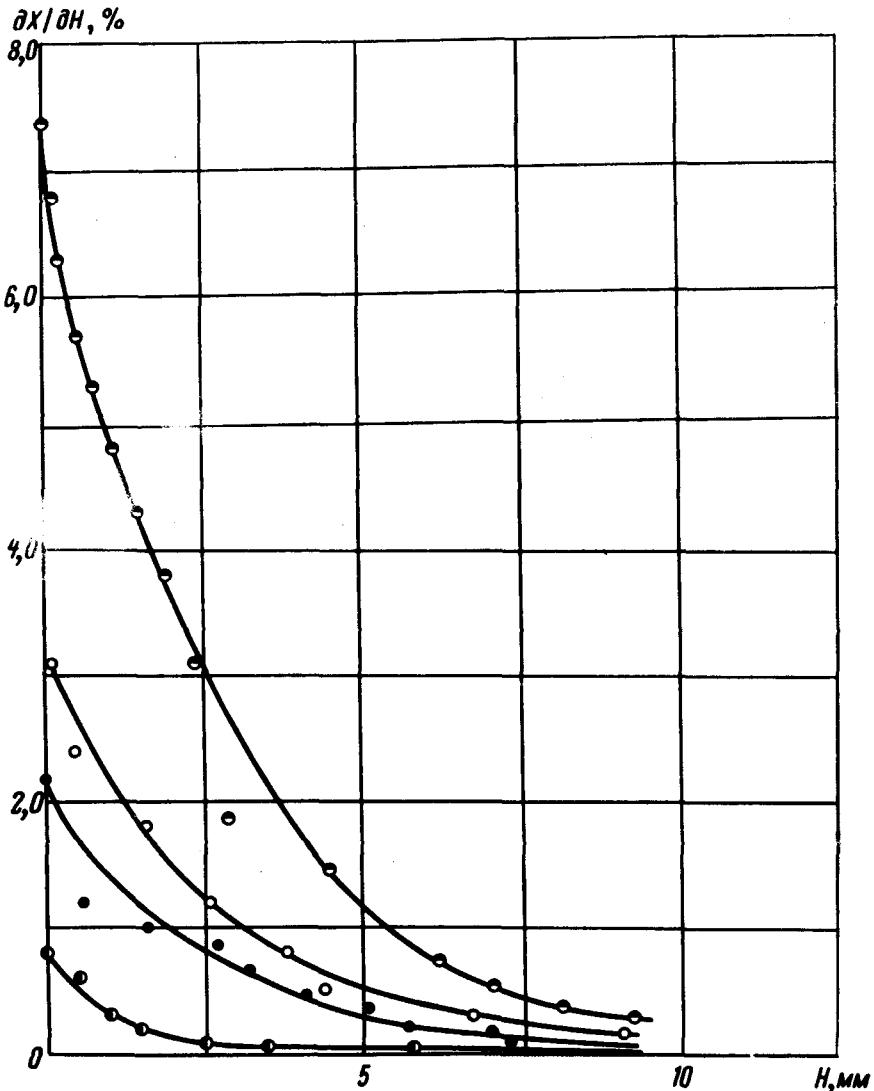


Рис. 1. Зависимость градиента концентрации dx/dH от расстояния до поверхности жидкости H при $T > T_k$: ● — $\Delta T = 0,790^\circ\text{K}$;
○ — $\Delta T = 4,785^\circ\text{K}$; ● — $\Delta T = 7,335^\circ\text{K}$; ○ — $\Delta T = 16,740^\circ\text{K}$

в камере, описанные эффекты не наблюдались, и раствор при соответствующих температурах оставался однородным.

При температурах ниже T_k после прекращения перемешивания и исчезновения помутнения, вызванного диспергированием системы, наблюдалось возникновение и рост градиента концентрации по высоте камеры. При этом мак-

симальний градиент соответствовал границе раздела двух жидких фаз. Так же, как и при $T > T_k$ в случае наличия в камере паровой фазы, возникал градиент концентрации и в поверхностном слое, однако, его величина была значительно меньшей. Время установления равновесного распределения зависело от степени приближения к критической точке и достигало нескольких десятков часов. На рис. 2 приведены полученные зависимости dx/dH от H при разных

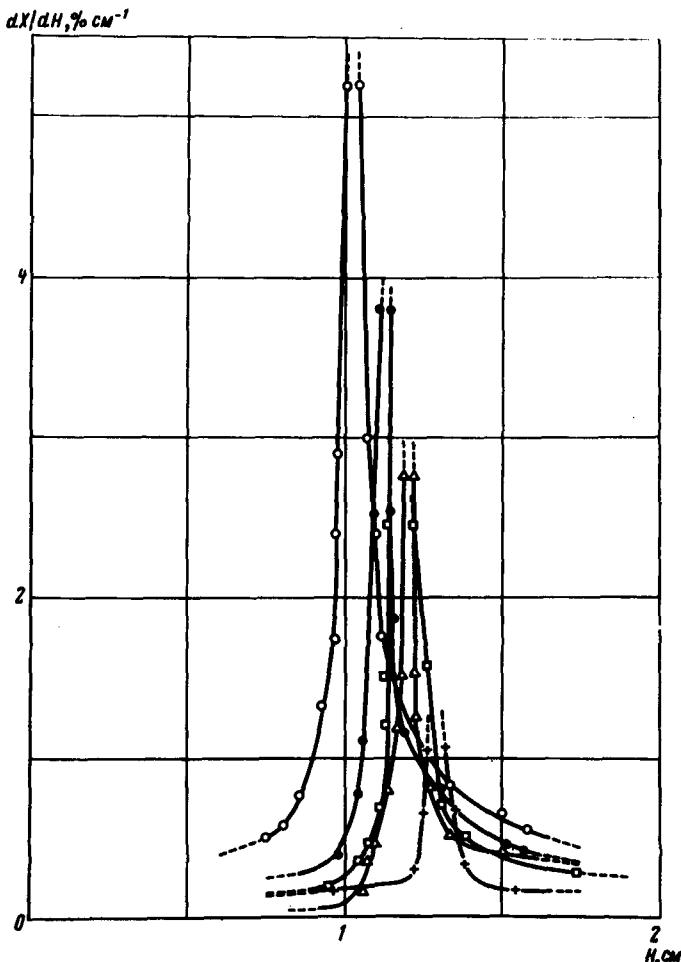


Рис. 2. Распределение градиента концентрации метана dx/dH по высоте камеры H при $T < T_k$:
 ○ — $\Delta T = 0,031^\circ\text{K}$, ● — $\Delta T = 0,038^\circ\text{K}$, □ — $\Delta T = -0,046^\circ\text{K}$, Δ — $\Delta T = 0,060^\circ\text{K}$, + — $T = 0,070^\circ\text{K}$

температурах. Граница раздела жидкых фаз для всех кривых рисунка расположена у вершин пиков. Для качественного сопоставления экспериментальных данных с теорией [2] на рис. 3 представлена зависимость dx/dh от $h = H - H_0$ для $|\Delta T| = 0,031^\circ\text{K}$ в двойном логарифмическом масштабе. Из-за заметного размытия границы фаз, величину H_0 нельзя было определить с достаточной точностью и она выбиралась так, чтобы прямые, соответствующие двум разным ветвям кривой, были параллельны. Как видно, наблюдаемая зависимость имеет вид $dx/dh = a h^{-n}$ при $n = 0,78$, тогда $\Delta x = a' h^{1-n}$, где показатель степени $1 - n = 0,22$ близок к 0,2. Последнее значение может быть получено

в рамках теории [2] при условии, что в критической точке первой отличной от нуля является пятая производная от химического потенциала по концентрации.

Таким образом, экспериментальные результаты свидетельствуют, по-видимому, о том, что полученное распределение концентрации раствора ниже T_k обусловлено действием гравитационного поля и является гидростатическим эффектом, предсказываемым в [2]. Возникает вопрос, почему эффект не наблюдался при $T > T_k$ с заполненной камерой. Возможными причинами этого является, во-первых то, что исследование проводилось в интервале температур более удаленном от T_k (минимальное $\Delta T = 0,790^{\circ}\text{K}$); во-вторых, слишком мала скорость приближения к равновесному распределению. Если этот процесс идет путем диффузии, то характерное время его $\tau \sim \ell^2 / D$, где ℓ – в данном случае, высота камеры $\sim 5\text{ см}$. Для данной системы при $\Delta T \sim 0,1 + 1^{\circ}\text{K}$ величина $D \sim 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$. Откуда получаем $\tau \sim 2,5 \cdot 10^8 \text{ сек} \sim 10 \text{ лет}$, т. е. время, значительно превышающее экспериментальные возможности. При измерениях ниже T_k основной эффект наблюдается в слое $\sim 1\text{ см}$ вблизи границы раздела, а величина D может быть выше в связи с удалением обеих фаз от критической концентрации. При $D \sim 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ мы получим $\tau \sim 10^6 \text{ сек} \sim 300 \text{ час}$, т. е. время доступное для эксперимента и согласующееся по порядку величины с временами приближения к равновесию в наших работах.

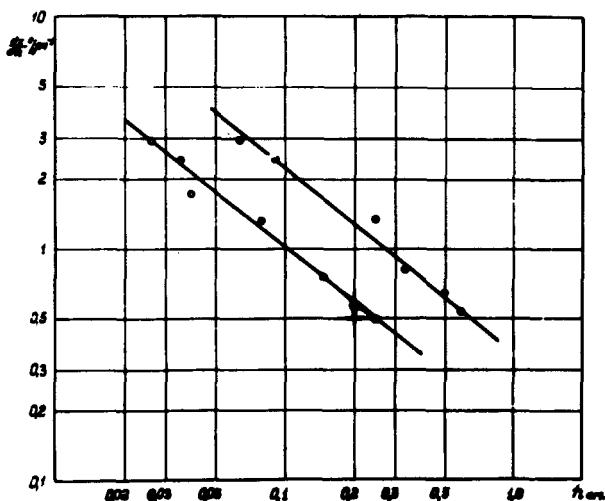


Рис. 3. Зависимость градиента концентрации метана dx / dH от расстояния до линии расслаивания h ($\Delta t = 0,031$): $\circ - H < H_0$; $\bullet - H > H_0$

Возникновение градиента концентрации в поверхностном слое при $T > T_k$ трудно объяснить простым эффектом роста адсорбционного слоя вблизи критической точки, так как толщина слоев, в этом случае, на несколько порядков превышает известные значения [6]. Возможно, что эффект является результатом одновременного воздействия гравитационных и поверхностных сил.

Наиболее естественным объяснением процесса каплеобразования в поверхностном слое является предположение о поверхностном расслаивании раствора [7], происходящем в начальный промежуток времени до установления равновесного распределения концентрации

Физико-технический институт
низких температур
Академии наук Украинской ССР

Поступила в редакцию
10 февраля 1970 г.

Литература

- [1] Р.Хаазе. Термодинамика необратимых процессов. М., Изд. Мир, 1967.
 - [2] А.В.Воронель, М.Ш.Гиттерман. ЖЭТФ, 48, 1433, 1965.
 - [3] С.Л.Абруков. Теневые методы, 1962.
 - [4] G.A.Somorjai, J.E.Lester. J.Chem. Phys., 42, 4140, 1965.
 - [5] Ю.П.Благой, В.И.Сохан. Физика конденсированного состояния, в I , АИИ УССР, ФТИИТ, 241, 1968.
 - [6] А.Н.Русанов, В.И.Лшеницын. ДАН СССР, 87, 619, 1969.
 - [7] Б.Л.Тейтельбаум. ДАН СССР, 65, 3, 1949.
-