

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НА УРАВНЕНИЕ КРИВОЙ  
СОСУЩЕСТВОВАНИЯ РАСТВОРОВ МЕТАНОЛ-ГЕКСАН И  
ИЗОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА-ВОДА

*А.Д. Алехин<sup>1</sup>, Б.Ж. Абдикаримов<sup>2</sup>, Л.А. Булавин<sup>1</sup>, Ю.Л. Остапчук<sup>1</sup>,  
Е.Г. Рудников<sup>1</sup>, Е.Т. Шиманская<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет, просп. Глушкова 2, корп.!. Киев 03022, Украина, e-mail: osffukr.net  
<sup>2</sup> Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата, Казахстан  
<sup>3</sup> Национальный университет "Киево-Могилянская академия". Киев, Украина

В настоящее время актуальной остается проблема изучения свойств жидкостей вблизи критической точки (КТ; под действием разнообразных внешних факторов: неоднородного поля гравитации Земли [1], действия полей заряженных ионов [2]. Так, в работе [3] показано, что добавление ионов в систему приводит к увеличению радиуса корреляции  $R_c$  и изменению флуктуационной части термодинамического потенциала  $F_0 = C_0 R_c^{-3}$  [4]. Отсюда следует, что это должно привести и к изменению параметров уравнения состояния вещества  $\Delta\phi = dF_0 / d\mu$  вблизи КТ.

В связи с этим, цель работы - изучение влияния ионов на параметры уравнения состояния растворов и другие характеристики вещества вблизи КТ. В работе рефрактометрическим методом [5] была исследована температурная зависимость показателя преломления  $n(T)$  раствора метанол-гексан вблизи критической температуры расслоения при  $\Delta T = T - T_c < 0$  и  $\Delta T = T - T_c > 0$ . Эти данные  $n(T)$  (!) показаны на рис. 1.

Затем в исследуемый раствор была добавлена соль КС!. Массовая концентрация  $e_{,к}$  этой соли в растворе метанол-гексан составляет 0,04 %. После добавления соли в раствор была проведена такая же серия измерений  $n(T)$  уже ионной системы метанол-гексан-г КС! в области температур  $T > T_c$  и  $T < T_c$ . Эти данные (2) также представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, при добавлении ионов КС! увеличилась критическая температура раствора: изменился вид кривой  $n(T < T_c)$ ; уменьшилась величина наклона температурной зависимости показателя преломления раствора вдоль направления критической изоконцентрации ( $\Delta T = T - T_c > 0$ ,  $dn / dT(m-r + KCl) < dn / dT(m-r)$ ).

На основе этих данных  $n(T)$  (рис. 1), используя формулу Лоренца-Лоренца [6] в приближении аддитивности удельных объемов и удельных рефракций компонентов раствора, по аналогии с [5] были рассчитаны температурные зависимости молярных концентраций  $c_m(t = (T - T_c) / T_c)$  данного раствора без ионов и с добавкой ионов КС!. Полученные зависимости

$\Delta c_{\mu}(t) = (c_{\mu} - c_{\mu k}) / c_{\mu k}$  показаны на рис. 2.

Анализ этих данных  $\Delta c_{\mu}(t)$  был проведен на основе предложенной в работах [1, 7] модели системы в окрестности КТ как газа флуктуации параметра порядка, который подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса [8]. Эта модель учитывает собственный объем флуктуации параметра порядка и силы взаимодействия между ними на расстоянии  $r \geq R_c$ .

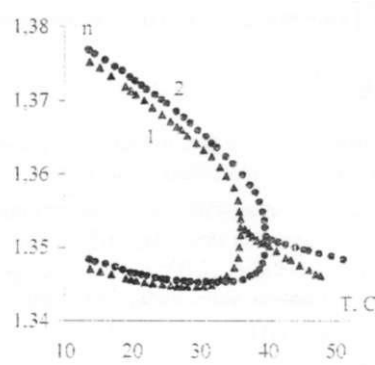


Рис. 1

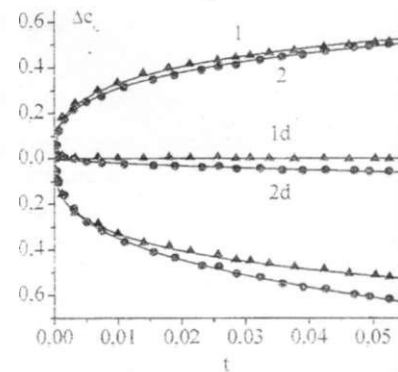


Рис. 2

В этой модели, исходя из [1,7], уравнение флуктуационной части термодинамического потенциала  $\Phi$  можно представить в виде

$$F_{\phi} = \frac{F_0}{\omega} \left( 1 + \left( \frac{1}{\omega} - 1 \right) \Delta \rho_0 \right) \left( 1 - \frac{n-1}{n} x \right) - AC_0^3 R_c^{-4} \quad (1)$$

Здесь  $F_0 = N_c k_B T_c = C_0 R_c^{-3}$  [4];  $\Delta \rho_0 = dF_0 / d\mu$ ;  $\rho_{\phi} = \rho_s / (1 - \omega)$  – плотность вещества внутри флуктуации параметра порядка; "A" – постоянная, которая характеризует силы взаимодействия между кластерами флуктуаций на расстояниях  $r \geq R_c$ ;  $C_0 \approx 10^{-22} \text{ см}^3$  [1]; параметр  $x = N_{\phi n} / N_{\phi} = x_0 \cdot t^{\Delta_s} = x_0 \cdot \frac{T - T_c}{T_c}^{\Delta_s}$  (при  $|t| \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow 0$ ) определяет степень ассоциации флуктуаций параметра порядка в системе:  $N_{\phi}$  – общее число флуктуаций в одном моле вещества, которые занимают объем  $V_{\phi} = \frac{4}{3} \pi R_c^3 N_{\phi}$ ;  $N_{\phi n}$  – число флуктуаций, которые образуют комплексы из n флуктуаций параметра порядка;  $1/\omega \approx 1/\omega_0 (1 + \text{const} \cdot \Delta S_{\mu}) = 1/\omega_0 (1 + \text{const}' \cdot t^{1-\alpha-\beta})$ ,  $\Delta S_{\mu} = S_{\mu} - S_{\mu k}$  – изменение энтропии моля вещества относительно ее значения  $S_{\mu k}$  в критической точке [9].  $\omega_0 = 1 - b/V_s$ ,  $b \sim V_{\phi}$  – эффективный собственный объем молекул одного моля вещества внутри флуктуаций параметра

ра порядка. Согласно флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [4] вдоль направления границы раздела фаз радиус корреляции

$$R_c^{-1} = |\tau|^\nu \Phi_1(Z_1^*) = \tau^\nu \sum_{n=0}^{\infty} b_n (\Delta\mu |\tau|^{-\beta\delta})^n.$$

Тогда на основе (1) находим уравнение для параметра порядка  $\Delta\varphi = \Delta c_\mu = \frac{c_\mu - c_{\text{ук}}}{c_{\text{ук}}}$  ( $c_{\text{ук}}$  – критическая мольная концентрация раствора).

$$\Delta\varphi = \frac{dF}{d\mu} = \pm B_0 |\tau|^\beta \pm B_1 |\tau|^{\beta-\Delta_0} + B_2 |\tau|^{2\beta} + B_3 |\tau|^{1-\alpha} - B_4 |\tau|^{\beta+\nu} + \dots \quad (2)$$

С помощью уравнения (2) проанализируем экспериментальные данные  $\Delta c_\mu(t)$  (рис. 2). На основе этого уравнения находим амплитуды  $B_n$ . При расчетах  $B_n$  были использованы критические показатели:  $\nu = 0,636$ ;  $\beta = 0,338$ ;  $\alpha = 0,091$ , полученные в [10] методом введения малых параметров из соотношения ФТФП [4], а также  $\Delta = 0,5$ . Анализ экспериментальных данных  $\Delta c_\mu(t)$  (рис. 2) показал, что добавление ионов приводит к небольшому увеличению амплитуд  $B_0 \sim 1/\omega_0$  и  $B_1 \sim 1/\omega_0$  симметричной части уравнения состояния раствора (2). В асимптотической области температур ( $\tau < 2 \cdot 10^{-2}$ ) амплитуда  $B^0$  незначительно увеличивается от величины 1,68 к 1.73. Согласно [3] это связано с уменьшением параметра  $\omega_0 = 1 - b/V_k = 1 - V_\phi/V_k = 1 - \frac{1}{3} \pi R_c^3 N_\phi / V_k$ .

Из рис. 2 следует, что концентрация  $\Delta c_\mu(t)$  раствора метанол-гексан без добавления ионов является почти симметричной во всем исследуемом диапазоне температур. Это можно объяснить тем, что вклад асимметричных членов  $B_2 |\tau|^{2\beta} + B_3 |\tau|^{1-\alpha}$  компенсируется членом  $-B_4 |\tau|^{\beta+\nu}$  противоположного знака ( $B_2 |\tau|^{2\beta} + B_3 |\tau|^{1-\alpha} - B_4 |\tau|^{\beta+\nu} + \dots \Rightarrow 0$ ).

Однако в ионном растворе вследствие возрастания сил взаимодействия между флуктуациями параметра порядка возрастает роль отрицательного члена  $-B_4 |\tau|^{\beta+\nu}$ , который и нарушает симметрию  $\Delta c_\mu(t)$  уравнения состояния (2) этого раствора ( $B_2 |\tau|^{2\beta} + B_3 |\tau|^{1-\alpha} - B_4 |\tau|^{\beta+\nu} + \dots < 0$ ).

Как видно из рис. 1, в закритической области температур ( $T > T_k$ ) действие ионов приводит также к уменьшению наклона кривой температурной зависимости показателя преломления  $n(T)$  данного раствора. Полученный результат можно объяснить тем, что внесение ионов в систему, увеличивая силы взаимодействия между флуктуациями параметра порядка, приводит и к уменьшению коэффициента объемного расширения такой системы.

На основе предложенной Ван-дер-Ваальсовой модели газа флуктуации параметра порядка [1, 7] были проанализированы данные кривой со-

существования раствора изомаляная кислота-вода и с добавлением ионов KCl. представленные в работах [11]. Анализ этих данных показал, что при концентрациях ионов KCl  $x_{\text{KCl}} = 10^{-4} - 10^{-2}$  параметры уравнения кривой сосуществования (2)-(4) фактически остаются постоянными. Полученный результат свидетельствует, что малые добавки ионов слабо влияют на параметры уравнения кривой сосуществования данного раствора в докритической области температур ( $T < T_c$ ). Этот результат согласуется с анализом данных, представленных на рис. 2.

Однако, анализ поведения плотности данного раствора в закритической области температур ( $T > T_c$ ) [11] (рис. 3) показывает, что добавление ионов в раствор (1 -  $x_{\text{KCl}} = 0 \text{ M}$  [KCl], 2 -  $x_{\text{KCl}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , 3 -  $x_{\text{KCl}} = 10^{-2} \text{ M}$ ) приводит к уменьшению коэффициента объемного расширения. Этот результат согласуется с представленными выше данными о температурной зависимости плотности раствора метанол-гексан (рис. 1) в закритической области температур при добавлении ионов KO.

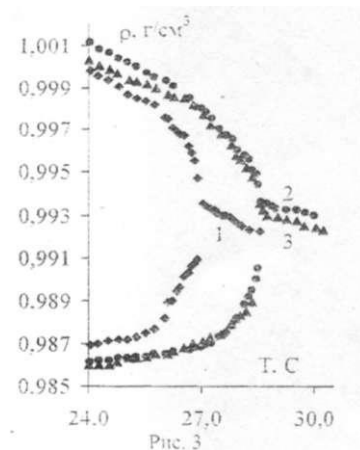


Рис. 3

- [1] А.Д.Алехин, А.К.Дорош, Е.Г.Рудников Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Политехника, Киев. (2008).
- [2] H.Dittmar, A.Butka, V.Romero Vale, W. Schroer, Journal of Molecular Liquids 145(3), 116(2009).
- [3] А.Д.Алехин, Л.А.Булавин, Б.Ж.Абдикаримов, В.П.Копыльчк, УФЖ 45(11), 1333 (2000).
- [4] А.З.Наташинский, В.А.Покровский, Флуктуационная теория фазовых переходов. Наука. Москва (1982).
- [5] О.Д.Алехин, М.Р.Крупский, Ю.Л.Остапчук, Е.Г.Рудников, Journal of Molecular Liquids 105/2-3, 191 (2003).
- [6] М.В.Золькенштейн, Молекулярная оптика. Гостехиздат. Москва. (1944).
- [7] А.Д.Алехин, Известия вузов. Физика 3, 103 (1983).
- [8] И.Д.Ван-дер-Ваальс, Ф.Констамм, Курс термостатики. Т.2. ОНТИ. Москва (1936).
- [9] А.Д.Алехин, Б.Ж.Абдикаримов, Ю.Л.Остапчук, Е.Г.Рудников, Журнал Физической Химик 84(8), 1 (2010).
- [10] А.Д.Алехин, Journal of Molecular Liquids 120, 43 (2005).
- [11] A.loumi, M.Bouanz, Eur. Phys. Journal E 2, 211 (2000!).