

УДК 532.536

А. Д. АЛЕХИН, Б. Ж. АБДИКАРИМОВ, Л. А. БУЛАВИН, Ю. Л. ОСТАПЧУК

КИНЕТИКА УСТАНОВЛЕНИЯ РАВНОВЕСИЯ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕОДНОРОДНОГО РАСТВОРА В ГРАВИТАЦИОННОМ ПОЛЕ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РАССЛОЕНИЯ

Рефрактометрическим методом проведены экспериментальные исследования кинетики установления равновесия в неоднородном растворе метанол-гексан в гравитационном поле вблизи критической температуры расслоения. На основе полученных результатов были обнаружены немонотонные температурные и высотные зависимости времени установления равновесия t_p и времени релаксации τ неоднородной жидкости в гравитационном поле. Максимальные времена t_p и τ наблюдаются не при критических параметрах неоднородного двойного раствора в поле гравитации Земли. Полученные результаты проанализированы на основе флуктуационной теории фазовых переходов и теории гравитационного эффекта.

В околочитическом состоянии [1] вследствие неограниченного возрастания восприимчивости вещества под действием гравитационного поля система становится пространственно неоднородной по высоте. Это явление гравитационного эффекта [2], экспериментально наблюдается вблизи как критической точки (КТ) жидкость-газ, так и критической температуры расслоения двойных растворов T_k .

При экспериментальном исследовании этого явления первостепенное внимание необходимо уделять времени установления равновесия в такой неоднородной системе. Основываясь на выводах флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1] и динамической теории критических явлений [3], обычно полагают, что при приближении к критической точке время установления равновесия в системе $t_p \sim \tau \sim D^{-1} \sim R_c \sim \theta^\nu$ [1, 3] неограниченно возрастает (τ - время релаксации, $D \sim R_c^{-1}$ - коэффициент диффузии, R_c - радиус корреляции, $\theta = (T - T_k)/T_k$ - приведенная температура, ν - критический показатель ФТФП [1]).

Однако, этот вывод ФТФП [2] для пространственно однородных систем не может быть применен к неоднородным системам, находящимся во внешнем гравитационном поле. Это связано с тем, что на различных высотах неоднородной системы при подходе к критической температуре радиус корреляции ведет себя неоднозначно [4–6]. Исходя из [4], вблизи уровня критической изохоры $h \ll \theta^{\beta\delta}$ радиус корреляции $R_c \sim \theta^\nu$ увеличивается при $\theta \rightarrow 0$. (Здесь $h = \rho_k g z P_k^{-1}$; ρ_k, P_k -

критические плотность и давление системы; g - ускорение свободного падения; z - расстояние по высоте системы до уровня с критической плотностью вещества). Вдали от уровня критической изохоры на высотах $h \gg \theta^{\beta\delta}$, радиус корреляции неоднородной системы описывается соотношением [5, 6]

$$R_c = h^\xi (b_0 + b_1 \theta h^{-1/\delta\beta}). \quad (1)$$

Из этой формулы следует, что в неоднородной системе на этих высотах при подходе к критической температуре ($\theta \rightarrow 0$) радиус корреляции уменьшается. Таким образом, исходя лишь из корреляционных свойств вещества, предсказать температурную зависимость $t_p(\theta)$ для неоднородной системы не представляется возможным.

Для решения этой задачи в работах [7, 8] были проведены экспериментальные исследования времени установления равновесия $t_p(\theta)$ в неоднородном двойном растворе метанол-гексан в гравитационном поле вблизи критической температуры расслоения.

Для этого рефрактометрическим методом [8] изучались температурные и высотные зависимости градиентов показателя преломления $dn/dz(z, T_k)$ раствора метанол-гексан в разные моменты времени при переходе системы к равновесному состоянию.

Сначала жидкость длительное время (более суток) термостатировалась при критической температуре T_k раствора до тех пор, пока в оптической камере не устанавливалось равновесное распределение $dn/dz(z, T_k)$. Потом вещество за

малый интервал времени ($10 \div 15$ мин) нагревалось к некоторой температуре $T_i > T_k$, которая поддерживалась постоянной продолжительное время с точностью $\pm 0,005$ К [8]. При быстром нагреве неоднородной системы от критической температуры T_k к $T_i > T_k$ начальное высотное распределение $dn/dz(z, T_k)$ вещества при температуре T_i становится неравновесным. Вследствие этого неоднородная система начинает переходить к новому высотному равновесному распределению $dn/dz(z, T_i)$. При подходе системы к состоянию равновесия в течение определенного интервала времени на разных высотах системы z концентрация и градиент концентрации вещества $dc/dz(z, T_i) \sim dn/dz(z, T_i)$ непрерывно изменяются до тех пор, пока в системе снова не реализуются новые равновесные высотные распределения $dn/dz(z, T_i)$, которые соответствуют температуре T_i .

Полученные в работе экспериментальные данные временных зависимостей градиентов показателя преломления $dn/dz(z, t)$ на уровне критической изохоры $z = 0$ представлены на рис. 1а). Из этого рисунка видно, что при подходе к состоянию равновесия вещества величина $dn/dz(z = 0, t)$ постепенно изменяется до тех пор, пока система не придет в новое равновесное состояние. За время установления равновесия t_p системы принимался тот промежуток времени, после которого величина градиента показателя преломления (в пределах погрешностей опыта) переставала изменяться. Этот интервал времени на рис. 1а) обозначен крестиком. На основании этих данных была исследована температурная зависимость времени установления равновесия в неоднородном двойном растворе метанол-гексан при различных температурах нагрева $\Delta T_i = T_i - T_k$. Полученные результаты приведены на рис. 1б).

Как видно из этого рисунка, зависимость $t_p(\Delta T)$ имеет немонотонный вид. Полученные результаты подтверждают вид зависимости $t_p(\Delta T)$ в неоднородных индивидуальных веществах вблизи критической температуры парообразования [9].

При удалении от критической температуры время установления равновесия в неоднородной системе не уменьшается, а возрастает, достигая максимального значения $t_p \approx 38$ ч при $\Delta T_i = T_i - T_k \approx 10$ К. Лишь при дальнейшем удалении от критической температуры время установления

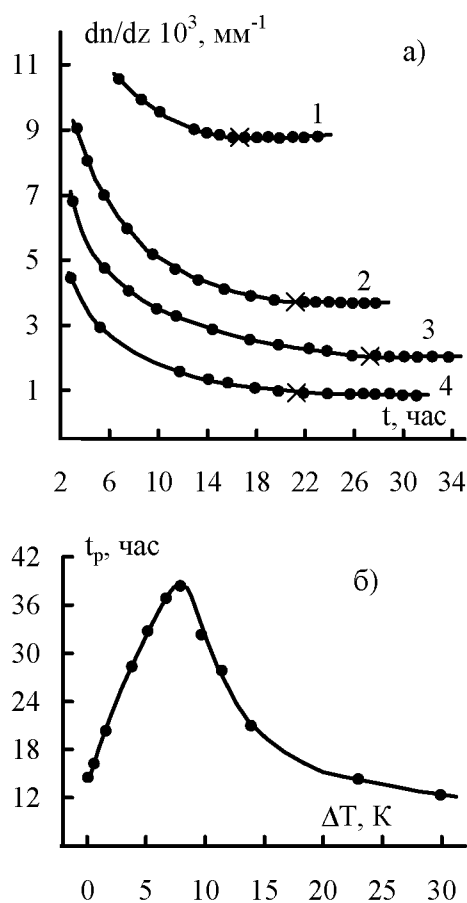


Рис. 1. а) Временные зависимости dn/dz при $z = 0$ (критическая изохора) при различных температурах $\Delta T_i = T_i - T_k$: 1 – 0,39 К; 2 – 1,76 К; 3 – 3,96 К; 4 – 14,1 К (точка \times соответствует времени установления равновесия); б) Зависимость времени установления равновесия в системе t_p от близости к критической температуре $\Delta T_i = T_i - T_k$

равновесия в неоднородной системе в гравитационном поле уменьшается, как того и требует ФТФП [1] и динамическая теория критических явлений [3] однородных систем.

Проанализируем эту зависимость $t_p(\Delta T)$ исходя из механизма образования гравитационного эффекта вблизи КТ. Согласно теории гравитационного эффекта [2, 10] и динамической теории критических явлений [3] время установления равновесия будет определяться двумя факторами: 1) уменьшением при $\theta \rightarrow 0$ коэффициента диффузии вещества на уровне критической изохоры $z = 0$ ($D(\theta) \sim R_c^{-1} \sim \theta^\nu \rightarrow 0$) и увеличением времени релаксации системы $\tau \sim D(\theta)^{-1} \sim \theta^{-\nu} \rightarrow \infty$; 2) уменьшением при $\theta \rightarrow 0$ толщины слоя неоднородного вещества $\Delta z \sim \theta^{\beta\delta}$ [10] с критической плотностью вещества ($z = 0$). Диффузи-

онные свойства других слоев вещества, расположенных вдали от уровня $z = 0$, оказывают значительно меньшее воздействие на процесс переноса компонент раствора в вертикальном направлении.

Тогда время установления равновесия в неоднородной системе вблизи критической точки может быть представлено в виде [7, 8]

$$t_p \sim \tau(z=0) \Delta z \sim \theta^{\beta\delta\nu}. \quad (2)$$

Так как показатель степени в (2) $\beta\delta\nu > 0$ ($\beta\delta = 1,59$; $\nu = 0,636$ [1]), то при возрастании θ время установления равновесия t_p также увеличивается. Этот результат подтверждается нашими экспериментальными данными (рис. 1, а, б) в области $\Delta T < 10$ К.

Однако при дальнейшем удалении от критической температуры, когда толщина слоя $\Delta z \sim \theta^{\beta\delta}$ сравнивается с полной высотой оптической ячейки $\Delta z \rightarrow L$, время установления равновесия в неоднородной системе имеет вид

$$t_p \sim \tau L \sim \theta^\nu. \quad (3)$$

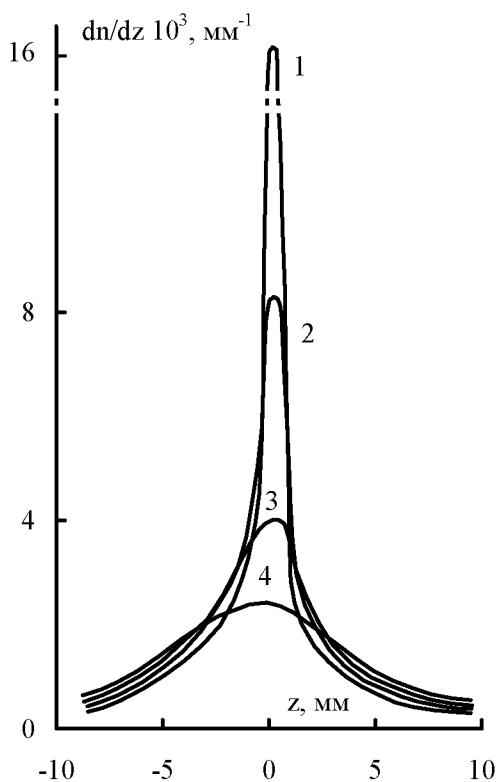


Рис. 2. Высотный профиль dn/dz неоднородного двойного раствора метанол-гексан: 1 – $\Delta T_i = 0,22$ К; 2 – $0,39$ К; 3 – $1,76$ К; 4 – $3,96$ К

Из этого соотношения следует, что при увеличении температуры θ , время установления равновесия будет уменьшаться, как того и требует флуктуационная теория фазовых переходов [2, 3]. Этот результат при $\Delta T > 10$ К также подтверждается нашими экспериментальными данными (рис. 1б).

Полученные таким образом высотные зависимости равновесных значений градиента показателя раствора метанол-гексан при различных температурах ΔT_i показаны на рис. 2.

В процессе установления равновесия в системе изучалось высотное распределение неравновесных значений градиента показателя преломления $dn/dz(z, t)$ при различных температурах $\Delta T_i = T_i - T_k$. В качестве примера на рис. 3 показана кинетика изменения симметризованных величин неравновесных значений градиента показателя преломления $dn/dz(z, t) = 1/2 (dn/dz(z > 0, t) + dn/dz(z < 0, t))$ на разных высотах неоднородного раствора при температуре $\Delta T_i = T_i - T_k = 3,96$ К. Равновесное состояние

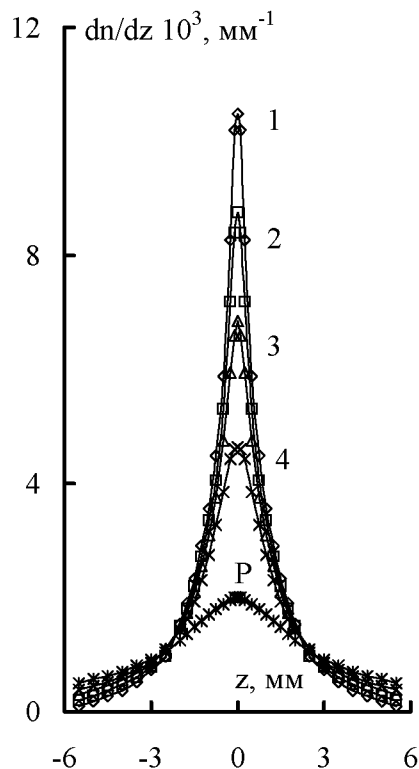


Рис. 3. Кинетика изменения высотной зависимости симметризованных значений градиента показателя преломления dn/dz неоднородного раствора метанол-гексан при температуре $\Delta T = 3,96$ К в разные моменты времени: 1 – 1,42 часа; 2 – 2,17 ч; 3 – 3,25 ч; 4 – 6,25 ч; «P» – 31,25 ч

вещества характеризуется высотной зависимостью $dn/dz(z, t_p)$, которая соответствует кривой с пометкой "Р" на этом рисунке. Для других температур ΔT_i кинетика изменения $dn/dz(z, t)$ имеет качественно похожий вид.

При подходе к состоянию равновесия величина $dn/dz(z, t)$ на уровне критической изохоры ($z = 0$) уменьшалась, а на высотах $z \leq L/2$, отдаленных от уровня $z = 0$ – возрастала. Это приводило к пересечению изотерм $dn/dz(z, t)$ между собой в окрестности некоторой конкретной высоты $0 < |z_0| < L/2$, положение которой изменялось с температурой ($z_0 \sim \Delta T^{\beta\delta}$). Вблизи этой высоты неравновесные значения величины $dn/dz(z \approx z_0, t)$ мало отличаются от своих равновесных значений ($dn/dz(z = z_0, t = t_p)$), поэтому, величина отношения

$$\Delta \frac{dn(z_0, t)}{dz} \bigg/ \frac{dn(z_0, t_p)}{dz} \ll 1.$$

В то же время на высотах $z \approx 0$ отношение

$$\Delta \frac{dn(z \neq z_0, t)}{dz} \bigg/ \frac{dn(z \neq z_0, t_p)}{dz} \geq 1. \text{ Здесь } \Delta dn/dz(z, t) = dn/dz(z, t) - dn/dz(z, t_p).$$

При изменении температуры $\Delta T_i = T_i - T_k$ в пределах величин от 0,1 К к $\Delta T \geq 10$ К уровень пересечения z_0 смещается от $z \approx 10^{-1}$ см к $z \approx 1$ см.

При помощи формулы Лоренц-Лоренца $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \rho \cdot \{c(r_1 - r_2) + r_2\}$ [11] на основании высотных зависимостей $dn/dz(z)$ (рис. 2, 3) были рассчитаны высотные зависимости равновесных и неравновесных градиентов концентрации раствора $dc/dz = dc/dn \cdot dn/dz$ ($dc/dn \approx 22$) [8].

На основе релаксационного соотношения

$$\Delta \frac{dc(z, t)}{dz} = \frac{dc(z, t)}{dz} - \frac{dc(z, t_p)}{dz} = \Delta \frac{dc}{dz}(z, t = 0) \exp(-t/\tau) \quad (4)$$

экспериментальные данные $dn/dz(t) \sim dc/dz(t)$ (рис. 3) были использованы для расчетов высотной зависимости времен релаксации $\tau(z)$ величины $dc/dz(z, t)$ к своему равновесному значению вблизи критической температуры расслоения двойного раствора. Как видно из зависимостей $\ln(\Delta dn/dz(z, t))$ (рис. 4), наклоны кривых $\frac{d}{dt} \ln(\Delta dn/dz)$ на разных высотах z системы

различны. При этом наклон кривых изменяется со временем в процессе установления в системе состояния равновесия.

Наибольшие наклоны зависимостей $\ln \Delta dn/dz(z, t)$ соответствуют высотам вблизи уровня ($z = 0$) и вдали от этого уровня ($z \approx L/2$). На уровне z_0 пересечения изотерм $dn/dz(z, t)$, где неравновесные значения градиента показателя преломления по своей величине близки к своим равновесным значениям, временная зависимость $\ln \Delta dn/dz(z, t)$ является линейной с очень малым наклоном. То есть, максимальное эффективное время релаксации $\bar{\tau}(z) = \{\ln[\Delta dn/dz(z, t_1)] - \ln[\Delta dn/dz(z, t_p)]\} / (t_p - t_1)$ соответствует не уровню $z = 0$ с критической концентрацией c_k исследуемого вещества, а высотам z_0 , вблизи которых пересекаются неравновесные изотермы $dn/dz(z, t)$ с равновесной изотермой $dn/dz(z, t_p)$ при переходе системы к состоянию равновесия. При удалении от этой высоты $z = z_0$ к уровню с критической концентрацией ($z = 0$) и к краям камеры ($z \approx L/2$) наклон кривых увеличивается, т.е. эффективное время релаксации резко уменьшается. Таким образом, высотная зависимость эффективного времени релаксации $\bar{\tau}(z)$ градиента концентрации dc/dz неоднородной жидкости к своему равновесному значению имеет немонотонный характер (рис. 4б).

В связи с тем, что при изменении температуры ΔT положение уровня z_0 пересечения изотерм dn/dz изменяется от $z_0 = 0,1$ см к $z_0 = 1$ см (рис. 3), высотная зависимость эффективного времени релаксации $\bar{\tau}(z)$ имеет качественно разный характер. При малых температурах ($\Delta T \leq 10^{-2}$ К), когда $z_0 \leq 0,1$ см, величина $\bar{\tau}(z)$ монотонно увеличивается при подходе к уровню критической изоконцентрации ($z \rightarrow 0$); при $\Delta T \geq 10$ К ($z_0 \approx 1$ см) величина $\bar{\tau}(z)$ монотонно уменьшается при $z \rightarrow 0$. В случае $\Delta T \approx 2 \div 3$ К зависимость $\bar{\tau}(z)$ носит немонотонный характер с максимальным значением $\bar{\tau}(z)$ на высоте $z_0 = 2 \div 3$ мм. Схематически эти зависимости $\bar{\tau}(z)$ показаны на рис. 4б).

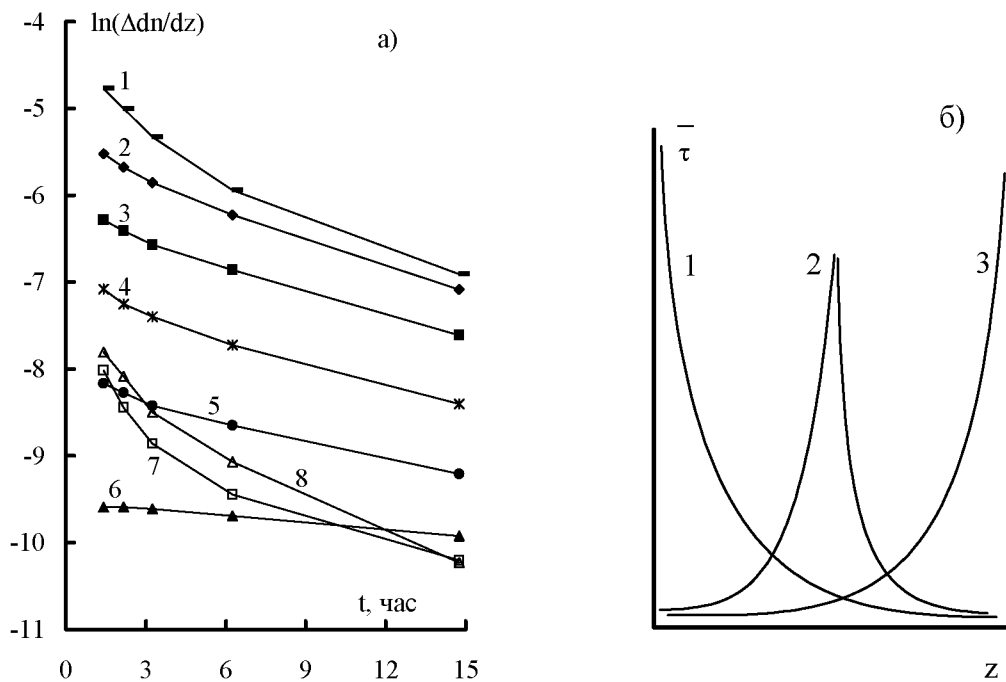


Рис. 4. а) Изменение со временем величины $dn/dz(z, t)$ неоднородного раствора метанол-гексан на разных высотах z системы относительно уровня критической изохоры для температуры $\Delta T = 3,96$ К на разных высотах системы: 1 – $z = 0,0$ мм; 2 – $z = 0,5$ мм; 3 – $z = 1,0$ мм; 4 – $z = 1,5$ мм; 5 – $z = 2,0$ мм; 6 – $z = 2,5$ мм; 7 – $z = 4,0$ мм; 8 – $z = 5,5$ мм;

б) Качественный вид высотной зависимости эффективного времени релаксации $\tau(z)$ при разных температурах ΔT : 1 – $\Delta T \sim 10^{-2}$ К; 2 – $\Delta T \sim 2 \div 3$ К; 3 – $\Delta T \gg 3$ К

Как видно, зависимость величины $\ln \Delta \frac{dn(z, t)}{dz}$ на рис. 4 а на высотах $z \neq z_0$ не является линейной функцией времени. Это свидетельствует о том, что на отдельно взятой высоте z_i релаксационные свойства неоднородной системы определяются не одним временем релаксации $\tau(z_i)$, а целым спектром времен $\sum_j \tau_j(z_i)$,

которым характеризуется вся неоднородная система в гравитационном поле вблизи критической точки. Действительно, релаксационные свойства отдельно выбранного слоя вещества непременно зависят от плотности и концентрации раствора на этой высоте, которые непрерывно изменяются со временем при переходе системы в состояние равновесия. Кроме того, нужно отметить, что кинетика установления равновесия на одной отдельной высоте z_i зависит также от релаксационных свойств всех других слоев вещества, через которые происходит перенос компонентов раствора при переходе системы к состоянию равновесия.

Как видно из рис. 4, наклон кривых $\ln \Delta \frac{dn(z, t)}{dz}$ со временем уменьшается, т.е. кинетические процессы замедляются со временем. Это объясняется тем, что при закритических температурах $T > T_k$ при подходе к равновесному состоянию концентрация и плотность системы стремятся к критическим значениям, что и обуславливает возрастание времени релаксации системы.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования кинетики установления равновесия в неоднородных системах при температурах выше критической $T > T_k$ впервые обнаружили целый ряд новых особенностей поведения неоднородных жидкостей, которые не наблюдаются в пространственно однородных системах.

Обнаружены немонотонные температурные и высотные зависимости времени установления равновесия t_p и времени релаксации τ неоднородной жидкости в гравитационном поле. Максимальные времена t_p и τ наблюдаются не при

критических параметрах исследуемого вещества в поле гравитации Земли. Полученные результаты нашли свое объяснение на основе флуктуационной теории фазовых переходов и теории гравитационного эффекта.

Впервые обнаружено, что релаксационные свойства неоднородной жидкости в гравитационном поле вблизи критической температуры на отдельно взятой высоте z_i определяются не одним временем релаксации $\tau(z_i)$, а целым спектром времен релаксации $\sum_j \tau(z_i)$, которым характеризуется вся неоднородная система в поле гравитации Земли.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 2-е изд., перераб. 1982. 382 с.
2. *Голлк А.З., Шиманский Ю.И.* и др. // В сб.: Уравнение состояния газов и жидкостей. К 100-летию уравнения Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1975. С. 189-217.
3. *Kadanoff L., Swift J.* // Phys. Rev. 1968. V. 166, N 1. P. 89-101.
4. *Алехин А.Д.* // ЖЭТФ. 1977. Т. 72, N 5. С. 1880-1884.
5. *Алехин А.Д., Шиманский Ю.И.* // Изв. вузов. Физика. 1976. Вып. 11. С. 82-87.
6. *Алехин А.Д., Рудников Е.Г.* // УФЖ. 2002. Т. 47, № 8. С. 745-750.
7. *Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Булавин Л.А.* // УФЖ. 1991. Т. 36, N 3. С. 387-390.
8. *Абдикаримов Б.Ж.* Оптические и термодинамические свойства неоднородных двойных растворов вблизи

критических точек: Дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14. Киев, 1992. 143 с.

9. *Алехин А.Д.* // УФЖ. 1986. Т. 31, №5. С. 720-723.

10. *Алехин А.Д., Крупский Н.П., Чальый А.В.* // ЖЭТФ. 1972. Т. 63, вып. 4(10). С. 1417-1420.

11. *Волькенштейн М.В.* Молекулярная оптика. М.: Мир, 1951.

Резюме

Гравитациялық өрісте сындық температура маңында біртекті емес метанол-гексан қоспасының тепе-теңдікке келу кинетикасы рефрактометрикалық әдіспен зерттелінген. Зерттеу нәтижесі бойынша гравитациялық өрісте біртекті емес сұйықтардың тепе-теңдікке келу уақыты t_p мен релаксация уақытының t біркелкі емес температуралық және биіктік бойынша байланыстылығы анықталынған. t_p және t ең жоғарғы мәндері Жердің гравитациялық өрісінде біртекті емес қоспалардың сындық емес параметрлерінде байқалған. Алынған нәтижелер фазалық алмасудың флуктуациялық теориясы мен гравитациялық эффект теориялары негізінде сараланған.

Summary

The work describes the result of the experiments on kinetics of setting balance in metonal-hexsan inhomogeneous solution in gravitational field close to critical temperature exfoliation held by means of kefractometrical method. On the basis of it's results between non-monotonic temperature and time of fixing balance t_p and time of relaxation t of inhomogeneous liquid are discovered. Maximum time t_p and t are not observed under critical parameters of homongeneous double solution in the Earth's gravitational field. The result are analysed according to the fluctuational theory of phrasal transitions and the theory of gravitational effect.

*Кызылординский госуниверситет
им. Коркыт Ата*

Поступила 10.04.08г.