

Критические свойства бинарных жидких смесей при различных температурных режимах

С. Г. Ильина^а, К. А. Кейвсар, А. В. Никулин

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра молекулярной физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^аilinasg@mail.ru

Статья поступила 26.06.2009, подписана в печать 07.10.2009

Измерены кривые сосуществования (КС) двух бинарных смесей метанол–гептан (М–Г) и перфтордекалин–гептан (ПФД–Г) при двух температурных режимах — нагревании и остывании. Установлены различия в поведении систем при разных температурных режимах, что для системы М–Г, по-видимому, объясняется влиянием поверхностных процессов, а для системы ПФД–Г — возникновением микроэмульсионной структуры. Обнаружен и измерен дополнительный сигнал, отнесенный к вкладу менискового слоя.

Ключевые слова: фазовые переходы, кривая сосуществования, показатель преломления, граница жидкость–пар, адсорбция.

УДК: 541.121, 123.2.532. PACS: 64.60.–i, 42.25.Gy.

Введение

Одним из направлений изучения фазовых переходов (ФП) в бинарных жидких смесях является в настоящее время исследование влияния границ раздела на ФП. Согласно теории [1, 2, 3], в идеализированном случае полупространства при учете влияния границы раздела в бинарных жидких смесях объемный ФП при критической температуре T_c сопровождается еще тремя поверхностными ФП, где упорядочение происходит при температурах как выше, так и ниже температуры объемного ФП. Для реальных систем конечных размеров теоретически определены только тенденции [3]. В работе [4] сообщалось об обнаружении в системе метанол–гептан фазовых переходов смачивания на границе верхняя фаза — стенка кюветы при $T_w = 44.2^\circ\text{C}$ и ФП предсмачивания. Наблюдались также гистерезисные явления — длительное удерживание (несколько часов) смачивающего слоя на границе верхняя фаза — стенка при температурах, значительно более низких, чем температура смачивания. В системе М–Г обнаружена также деформация КС при увеличении площади поверхности жидкость–пар [5]. Эти наблюдения стимулировали проведение систематического исследования поведения этих систем при разных температурных режимах.

Кривые сосуществования

Методы измерения

Метод измерения показателя преломления в трапециевидальной кювете (ТК) подробно описан нами в работе [5]. В цилиндрической кювете одно окно впаило перпендикулярно оси цилиндра, а второе — под углом около 60° . При измерении луч He-Ne лазера падает нормально на перпендикулярное окно, преломляется на скошенном окне, угол выходящего луча измеряется гониометром ГС-5. Показатель преломления вычисляется по формуле $n = \cos(\alpha - \varphi) / \cos \alpha$, где φ — измеренный угол преломления, α — угол наклона выходного окна кюветы.

Метод измерения предельного угла преломления (ПУ) также был описан ранее в работах [4, 6]. Он основан на разделении преломленных лучей в вертикальной плоскости. Та же цилиндрическая кювета с бинарной системой, помещенная в термостатирующий кожух, устанавливается на столике рефрактометра Пульфриха. На внешнее окно кюветы на оптическом контакте прикрепляется стеклянный измерительный кубик с известным показателем преломления N . Свет от лампы падает на исследуемый раствор вертикально вдоль окна кюветы, преломляясь в стеклянный кубик из каждой фазы под предельным углом преломления (рис. 1). Углы выхода преломленных лучей φ_i из кубика измеряются по лимбу прибора. Измеряемый показатель преломления

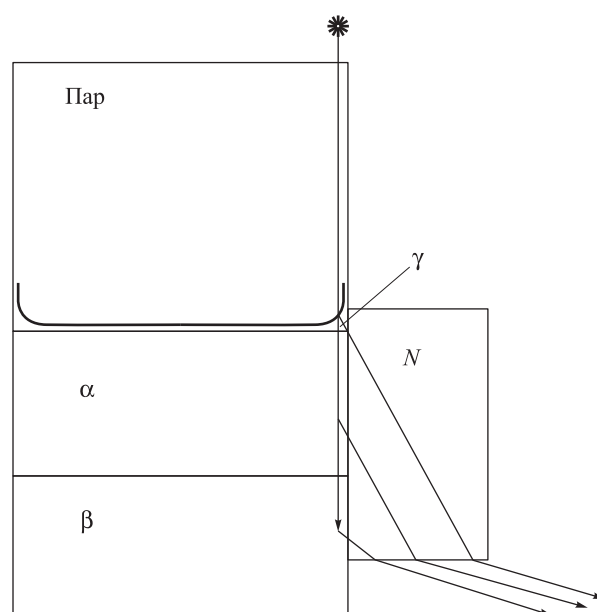


Рис. 1. Схема хода лучей в кювете при измерении ПП методом предельного угла: α, β — жидкие сосуществующие фазы, γ — мениск, N — измерительный кубик

вычисляется по формуле $n = N \sin(\arccos(\cos \varphi / N))$. Измерения проводятся при длине волны падающего света $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, выделяемого интерференционным фильтром. Все используемые методы были опробованы сначала на чистых веществах. Погрешность измерений показателя преломления при этом составляла $2-3 \cdot 10^{-4}$, не более $5 \cdot 10^{-4}$.

Температурные режимы

Измерения показателя преломления сосуществующих фаз производилось при нагревании и остывании. Измерения в режиме нагревания ведутся следующим образом. Первое измерение делается при комнатной температуре ($T_r \approx 20^\circ\text{C}$), затем система нагревается до $T_r + \Delta T$, термостатируется достаточное время при новой температуре, перемешивается встряхиванием и снова термостатируется. После установления прозрачности в кювете измеряется показатель преломления сосуществующих фаз. В режиме остывания система предварительно нагревается до температуры выше критической $T > T_c$ и перемешивается встряхиванием. Затем температура в термостате опускается на величину ΔT , система термостатируется при этой температуре столько времени, чтобы в кювете произошло помутнение и затем установилась полная прозрачность фаз, после чего измеряется показатель преломления.

Система метанол–гептан

В предыдущих работах [4, 5] сообщалось об обнаружении в системе метанол–гептан фазовых переходов (ФП) смачивания на границе верхняя фаза — стенка кюветы при $T_w = 44.2^\circ\text{C}$ и ФП предсмачивания. Представленные здесь результаты получены также для смеси метанол–гептан критической концентрации. Использовались реактивы заводской очистки марки «х.ч.», метанол дополнительно обезвоживался. При приготовлении образцов применялась процедура многократного (4 раза) перемораживания для обеспыливания системы. В результате мы работали с образцом в запаянной кювете. Измерения проводились методом предельного угла на рефрактометре Пульфриха. С помощью горизонтального перемещения светового потока получена

большая «светосила» прибора, что позволило получить дополнительные сигналы, не наблюдаемые ранее. На рис. 2 представлены КС системы М–Г, измеренные при режимах нагревания и остывания. На рис. 2 (и на всех других рисунках) темными ромбами обозначены точки, соответствующие показателю преломления (ПП) объемных сосуществующих фаз, полыми квадратами и соединяющими их линиями отмечены расчетные КС для системы М–Г [4]. Полыми треугольниками изображены дополнительные полученные сигналы пока неизвестного происхождения. На рис. 2, б изображена температурная зависимость ПП, измеренная в режиме охлаждения. Сравнивая основные данные на рис. 2, а и б, отмечаем, что в обоих случаях основные экспериментальные точки, составляющие кривую сосуществования, практически совпадают с расчетной КС, а дополнительные различаются.

На рис. 1 представлен ход лучей в кювете при измерении ПП методом ПУ. По нашей версии, кроме лучей, поступающих в измерительный кубик из сосуществующих фаз, возможно попадание света, преломившегося в веществе мениска. При этих предположениях линии, изображенные точками в виде полых треугольников на рис. 2 представляют ПП поверхностной (менисковой) фазы. По расположению дополнительных точек видно, что при режиме нагревания мениск имеет два слоя, как и объемные фазы, при режиме нагревания мениск становится однослойным, с преимущественным содержанием метанола. Выше критической температуры наблюдается одна линия для объемного раствора и отдельно — линия поверхностной фазы.

Система перфтордекалин–гептан

На рис. 3 представлены КС для системы ПФД–Г критического состава, измеренные при разных температурных режимах. В режиме нагревания экспериментальные значения ПП расположены очень близко к расчетным данным. Имеется также кривая, составленная из дополнительных сигналов, относящаяся, по нашему предположению, к менисковому слою. Она имеет две ветви, что указывает на двухслойное строение менискового слоя, и сдвинута в сторону низких значений ПП.

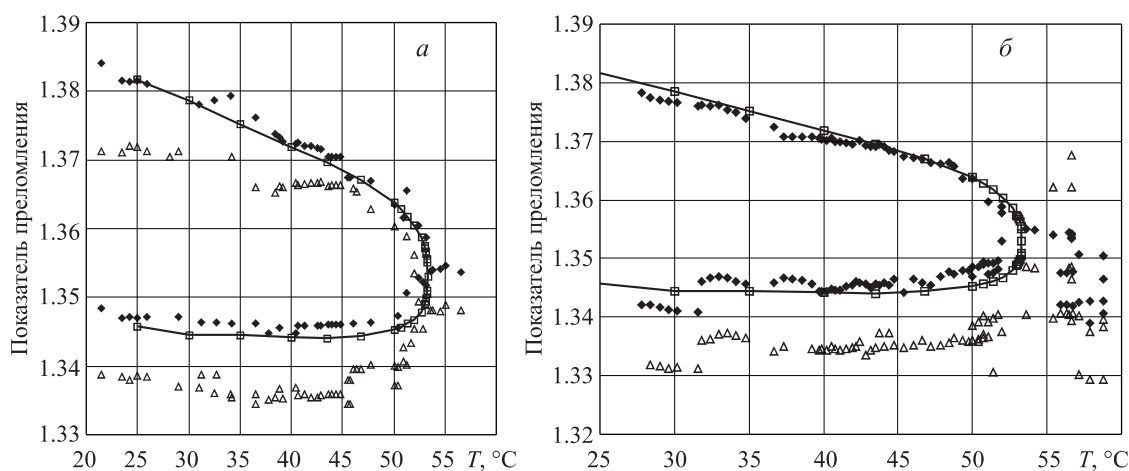


Рис. 2. Кривая сосуществования системы метанол–гептан: а — в режиме нагревания, б — в режиме остывания

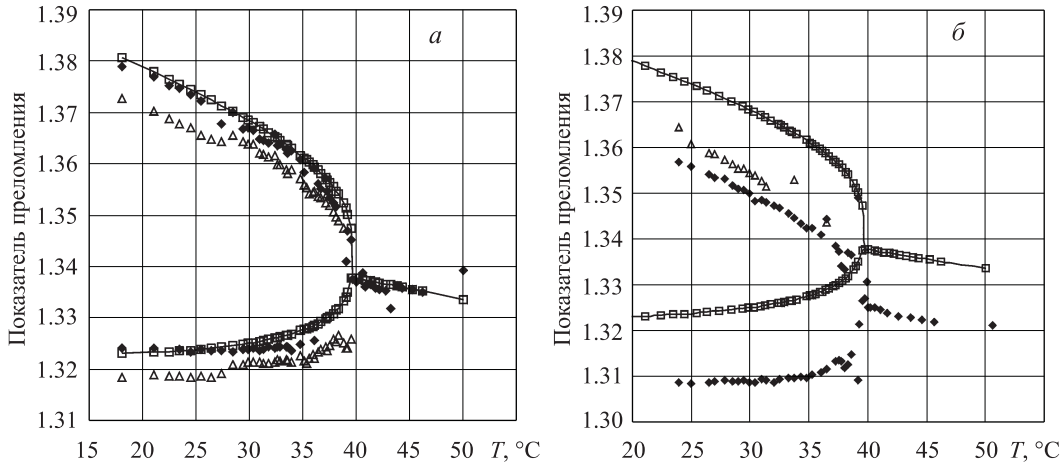


Рис. 3. Кривая сосуществования системы перфтордекалин–гептан: *а* — в режиме нагревания, *б* — в режиме остывания

При измерениях в режиме остывания система первоначально нагревалась до 50°С (в отличие от системы М–Г, где нагревание не фиксировалось), термостатировалась, затем перемешивалась и охлаждалась до заданной температуры, после достаточного по времени термостатирования при этой температуре подвергалась измерению. Кривая сосуществования фаз при этом оказывается сильно сдвинутой в сторону низких значений ПП.

Сигналы от мениска присутствуют только при достаточном остывании, менисковый слой близок по составу к верхней фазе (обогащенной гептаном).

Обсуждение результатов

Отметим сначала общую для двух систем закономерность: в режиме нагревания в обеих системах наблюдаются два сигнала, возникающие в менисковом слое (рис. 2, 4), что можно интерпретировать как наличие двухслойной структуры на границе раздела жидкость–пар. При измерениях ПП в режиме охлаждения системы ведут себя иначе, но по-разному.

Рассмотрим сначала систему метанол–гептан. Как видно из рисунков, в обоих случаях измеренные КС

объемных фаз мало отклоняются от расчетных значений. Этот факт противоречит результату, установленному нами в работе [4], где КС той же системы измерялась методом трапецидальной кюветы (ТК). В методе ТК зондирующий луч лазера проходит параллельно границе раздела жидкость–жидкость. Установлено [4], что измеренная КС совпадает с расчетной только в том случае, когда площадь поверхности жидкость–пар минимальна ($S = 0.3 \text{ см}^2$) — кювета заполнена «под горло». При $S = 11 \text{ см}^2$, а также при измерениях ПП, когда в кювету помещали шарики из молибденового стекла, а площадь свободной поверхности сохранялась минимальной ($S = 0.3 \text{ см}^2$), измеренные КС существенно отличались от расчетной: КС сдвигалась в сторону меньших значений ПП и как следствие изменялись значения критических индексов параметра порядка и критической температуры смещения системы [4]. Похожие изменения КС возникали при добавлении в смесь метанола, т.е. при заданном отклонении системы от критического состава.

Однако согласно представленным в настоящей работе КС (рис. 2), хотя они измерялись в кювете с большой площадью свободной поверхности ($\sim 10 \text{ см}^2$), отклоне-

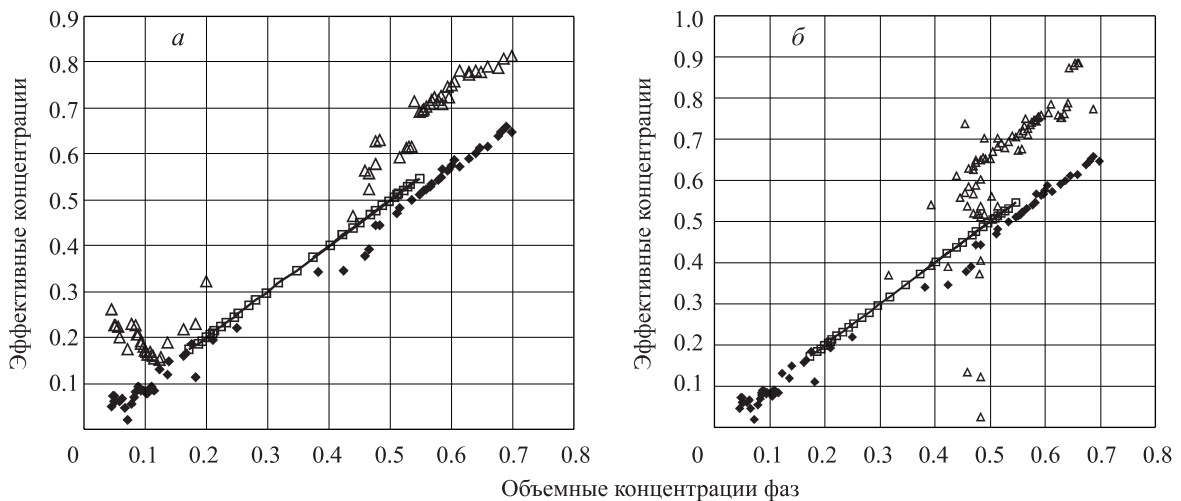


Рис. 4. Эффективные концентрации сосуществующих фаз в системе метанол–гептан: *а* — в режиме нагревания, *б* — в режиме остывания

ние их от расчетных значений практически отсутствует, т. е. показатели преломления участков объемных фаз, прилежащих к стенке кюветы, имеют значения, близкие к расчетным. Следовательно, в кювете существуют области различных локальных значений ПП, и, согласно [4], значения ПП объемных фаз по обе стороны границы жидкость–жидкость оказываются очень чувствительны к размеру площади свободной поверхности. Тогда можно предположить, что причиной отклонения от расчетных значений является адсорбция на свободной поверхности, которая отнимает из раствора тот или иной компонент и переводит систему в не критическое состояние. Кроме того, на примере [4] можно говорить о разной чувствительности рефрактометрических методов к градиенту ПП.

Полученные экспериментальные кривые были обработаны стандартным образом [4] для получения скейлинговой формулы для показателя преломления сосуществующих фаз в соответствии с изменением концентрации в них в окрестности критической точки

$$n = n_c \pm B\tau^\beta + E\tau, \quad (1)$$

где n_c — значение ПП в критической точке, $\tau = (T_c - T)/T_c$, β — критический индекс параметра порядка, B — амплитуда, E учитывает изменение ПП с температурой. Для системы М–Г уравнение (1) имеет вид

$$n = 1.3531 \pm 0.0396\tau^{0.321} + 0.1212\tau. \quad (2)$$

Результаты анализа измеренных КС для исследуемых бинарных систем собраны в таблице. Из рассмотрения данных в таблице можно выделить значение $\beta = 0.669$ для поверхностной фазы и изменение значений T_c при измерениях системы М–Г. Значения для двух систем не сравниваются, так как процессы в них различны, что будет видно дальше.

В работе [6] была измерена КС системы ПФД–Г критического состава двумя описанными ранее методами ПУ и ТК. Полученный результат аналогичен описанному выше для системы М–Г в той части, что значения ПП на КС, измеренные методом ПУ, совпадают с расчетными, а данные, полученные методом ТК, сдвинуты в сторону более низких значений ПП, так как измерения проводились в неполной кювете с большой площадью свободной поверхности ($S \sim 10 \text{ см}^2$). Из полученных экспериментальных данных вычисляются $c_1^{(i)}$, $c_2^{(i)}$ [7], концентрации компонентов 1 и 2 в сосуществующих фазах системы $i = 1, 2$:

$$\frac{n^{(i)2} - 1}{n^{(i)2} + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}c_1^{(i)} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}c_2^{(i)}, \quad (3)$$

$$c_1^{(i)} + c_2^{(i)} = 1, \quad (4)$$

$$c^{(i)} = \frac{K^{(i)} - K_2}{K_1 - K_2}, \quad (5)$$

где $K = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, $c^{(i)} \equiv c_1^{(i)}$.

Формула (3) представляет собой правило смешения для показателя преломления двухкомпонентного раствора, полученное из соотношений Лорентц–Лоренца, если концентрации выражаются в объемных долях. Формула (4) есть условие аддитивности объемов, т. е. предположение об отсутствии избыточного объема при растворении. По формуле (5), вытекающей из (3) и (4), вычисляются значения концентрации первого компонента — ПФД в каждой фазе из измерений показателя преломления фаз. Полученные таким образом концентрации фаз бинарной системы аналогичны концентрациям, выраженным в объемных долях. Будем называть их эффективными концентрациями.

Указанные вычисления были применены к измеренным при разных температурных режимах КС исследуемых бинарных систем. На рис. 4 и 5 по оси абсцисс отложены объемные концентрации Φ первого компонента системы в каждой фазе. В системе М–Г критическое значение концентрации в объемных долях составляет $\Phi_c = 0.3179$, т. е. $\Phi(T)$ определяется для каждой системы специальными измерениями [8]. По оси ординат откладываются значения эффективных концентраций. В результате на рис. 4, а линия из крестов ($x = y$) соответствует расчетным значениям объемных концентраций фаз. В левом нижнем углу — верхняя фаза, обогащенная гептаном, $\Phi = 0.3179$ — критическая точка, в верхнем правом углу — нижняя фаза, обогащенная метанолом. На концах линий лежат точки, соответствующие самым низким температурам, при которых производилось измерение. Линия из темных ромбов представляет концентрации фаз по экспериментальным точкам КС (рис. 2). Видно, что она практически совпадает с расчетной. Линии полых треугольников соответствуют менисковому слою. Из рис. 4, а видно, что при комнатных температурах в мениске присутствуют два слоя, при повышении температуры мениск содержит только обогащенную метанолом фазу, причем концентрация метанола здесь больше, чем в объемной фазе. На рис. 4, б представлены измерения при режиме остывания. Концентрации объемных фаз также практически совпадают с расчетными, а в мениске содержится только одна фаза, сильнее обогащенная метанолом, чем объемная фаза. На основании этого результата можно предположить наличие у данной системы поверхностной критической температуры, расположенной выше объемной T_c , где происходит переход двухфазного поверхностного слоя в однофазный, как это предсказывает теория [9]. Однако это только качественный вывод.

Параметры кривых сосуществования систем М–Г, ПФД–Г при разных температурных режимах

Система	Метанол–гептан				Перфтордекалин–гептан			
	$T_c, ^\circ\text{C}$	n_c	B	β	$T_c, ^\circ\text{C}$	n_c	B	β
Расчет	53.3	1.353	0.040	0.321	39.7	1.338	0.076	0.36
Р. нагревания. Объемная фаза	53.1	1.355	0.041	0.354	39.7	1.34	0.057	0.278
Р. нагревания. Мениск	52	1.348	0.19	0.669		1.336	0.055	0.297
Р. остывания. Объемная фаза	51.9	1.353	0.031	0.263	39.7	1.3264	0.059	0.263

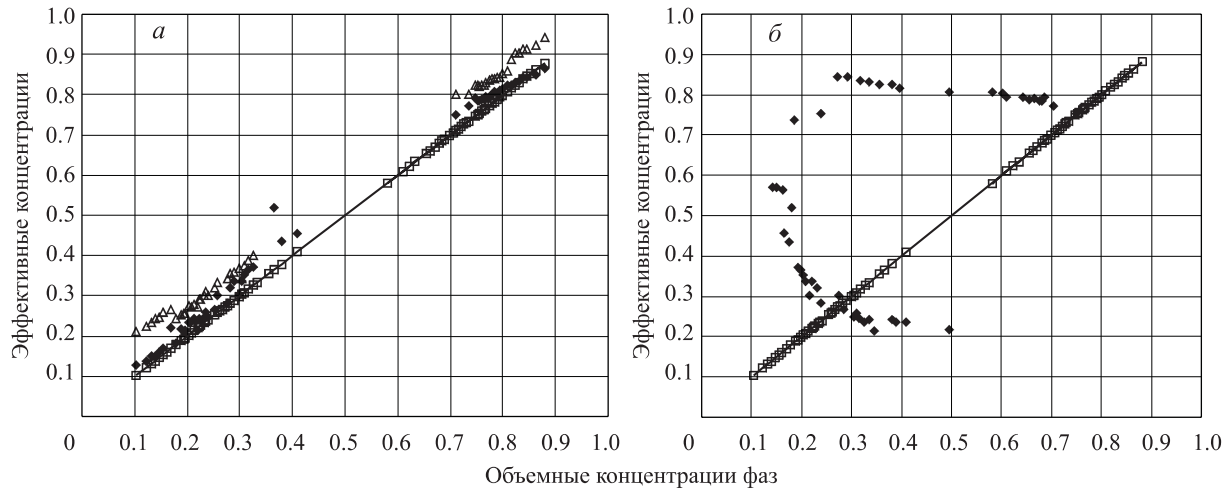


Рис. 5. Эффективные концентрации сосуществующих фаз в системе ПФД–Г: а — в режиме нагревания, б — в режиме остывания

Аналогичные расчеты были проведены для КС системы ПФД–Г, они изображены на рис. 5. Критическая концентрация для этой системы в объемных долях $\Phi_c = 0.4945$. Для данной системы в режиме нагревания (рис. 5, а) значения эффективных концентраций, вычисленных из ПП кривой сосуществования, напоминают поведение этих величин в системе М–Г (рис. 4, а). Расчеты, проведенные по единой схеме, т. е. по формулам (3)–(5), дали для режима охлаждения системы ПФД–Г зависимости, изображенные на рис. 5, б. Комментировать их с изложенных выше позиций не удастся. Как указывалось, при режиме остывания система предварительно нагревалась всегда до 50°С. Пробные измерения показали, что при предварительном нагревании системы до более низкой температуры наблюдается меньший сдвиг КС относительно расчетной (рис. 3), поэтому будет интересно в дальнейшем проследить динамику возникновения зависимости, изображенной на рис. 5, б, и попытаться найти интерпретацию. С другой стороны, согласно [9], при достаточно низких значениях межфазного натяжения σ и достаточной концентрации одного компонента может происходить самопроизвольное превращение макронеоднородных систем в термодинамически равновесные лиофильные коллоидные системы, т. е. может возникнуть микроэмульсия. Известно, что значение поверхностного натяжения фторуглеродов имеет порядок $\sigma(20^\circ\text{C}) = 9\text{--}11$ дин/см, и, как отмечалось в работе [10], в бинарных системах фторуглероды ведут себя как поверхностно-активные вещества (ПАВ). Следовательно, в рассматриваемой бинарной системе ПФД–Г имеются условия образования микроэмульсии при некоторой температуре, когда σ снижается настолько, что запускает процесс самопроизвольного диспергирования макрофазы как энергетически более выгодный [9]. Такие системы характеризуются равновесным распределением частиц дисперсной фазы по размерам. Важнейшим представителем лиофильных дисперсных систем являются мицеллярные дисперсии некоторых ПАВ, в которых наряду с отдельными молекулами присутствуют коллоидные частицы (мицеллы) — ассоциаты молекул ПАВ с числом агрегации (число молекул в мицелле) $m = 20\text{--}100$ и более.

Если реализуется такой сценарий, надо оценить

масштабы адсорбции, которая значительно возрастает в дисперсной среде и может радикально изменить соотношения концентраций в сосуществующих фазах, т. е. необходимы дополнительные эксперименты.

Заключение

Результатами проведенного исследования двух бинарных систем при двух температурных режимах стало, во-первых, обнаружение в обеих системах сигнала от мениска наряду с сигналами от объемных фаз. Установлено различное поведение поверхностного сигнала при измерениях в режиме нагревания и остывания. Более подробное изучение этих сигналов вблизи критической температуры окажется полезным для выяснения свойств слоя критической адсорбции [3]. Во-вторых, по-видимому, целесообразно выделить бинарных систем, содержащих фторуглероды, в отдельный класс со специфическими свойствами. При дальнейшем исследовании необходимо найти метод экспериментального определения температуры T_m образования микроэмульсии и рассмотреть свойства бинарной системы при различном расположении T_m и T_c . Возможно, описанное в работе [11] резкое возрастание эллиптичности отраженного от свободной поверхности света только в интервале 38–55°С при критической температуре смещения $T_c = 90^\circ\text{C}$ в системе перфторметилциклогексан–изопропанол объясняется образованием мицеллярной дисперсии при указанных температурах.

Список литературы

1. Nakanishi H., Fisher M.E. // Phys. Rev. Letters. 1982. **49**. P. 1565.
2. Brey A.J., Moore M.A. // J. Phys. A: Math. Gen. 1977. **10**, N 11. P. 1927.
3. Долинный А.И., Огарев В.А. // Успехи химии. 1988. **57**, № 11. С. 1769.
4. Ильина С.Г., Ионова Э.А., Павлыгина О.Г. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1999. № 4. С. 28.
5. Ильина С.Г., Ревина Е.Н. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2003. № 3. С. 22.
6. Ильина С.Г., Ревина Е.Н., Таешникова Р.Н. // Журн. физ. химии. 1999. **73**, № 6. С. 1033.

7. Houessou C., Guenoun P., Gasnand R. et al. // Phys. Rev. A. 1965. **32**. P. 1818.
8. Чернова Н.И., Самохин С.П. // Журн. физ. химии. 1988. **62**, № 5. С. 1390.
9. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М., 2004.
10. Стойлов Ю.Ю. // УФН. 2000. **170**, № 1. С. 41.
11. Moldover M.R., Schmidt J.W. // Physica D. 1984. **12**. P. 351.

Critical properties of binary liquid mixtures at different temperature modes

S. G. Ilina^a, K. A. Keivсар, A. V. Nikulin

Department of Molecular Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia.

E-mail: ^a ilinasg@mail.ru

Coexistence curve of two binary mixtures methanol-heptane and perfluorodekalin-heptane is measured at two temperature modes, heating and cooling. Distinctions in behaviour of systems are established at different temperature modes that for system methanol-heptane, visible, speaks influence of superficial processes, and, for system perfluorodekalin-heptane, occurrence colloidal structures. The additional signal carried to the contribution of a meniscal layer has been found out and measured.

Keywords: phase transitions, coexistence curve, refractive index, liquid-vapor interface, adsorption.

PACS: 64.60.-i, 42.25.Gy.

Received 26 June 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2009).

Сведения об авторах

1. Ильина Светлана Гарриевна — канд. физ.-мат. наук, ассистент; e-mail: ilinasg@mail.ru.
2. Кейвсар Камилл Андреевич — студент.
3. Никулин Алексей Викторович — студент.