

УДК 621.373:532.73

СЛЕДСТВИЕ ИЗ МОДЕЛЬНОГО ОПИСАНИЯ РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ ЖИДКОЙ СМЕСИ

Л. А. Благонравов, Д. Г. Букин

(кафедра молекулярной физики)

E-mail: blagonravovla@mail.ru

В работе [1] для описания двойной расслаивающейся жидкой смеси была использована в качестве модели система двух связанных автогенераторов, имеющих парциальные частоты ν_A и ν_B . Проверяется справедливость следующего положения: если для какой-либо расслаивающейся жидкой системы $A-B$ известно отношение ν_A/ν_B , а для системы $A-C$ — отношение ν_A/ν_C при той же температуре, то для этой температуры может быть определено отношение ν_B/ν_C , которое не будет зависеть от выбора компонента A .

В работе [1] был предложен способ описания пограничной кривой расслаивающейся жидкой бинарной смеси, в основу которого была положена аналогия между свойствами бинарной смеси и свойствами связанных автоколебательных систем. Аналогия состоит в том, что как двойные расслаивающиеся смеси, так и связанные автоколебательные системы могут находиться в двух сходных состояниях, одно из которых соответствует сосуществованию двух относительно автономных, хотя и взаимодействующих частей. Другое состояние отвечает режиму, при котором эти части ведут себя как согласованное целое. В случае автоколебательных систем первое из названных состояний представляет собой так называемый бигармонический режим, при котором каждая из двух автоколебательных систем совершает квазигармонические колебания на своей собственной частоте, близкой к парциальной. В случае двойных жидких систем первое состояние реализуется на диаграмме состояний как двухфазная область, при этом смесь представляет собой систему, распадающуюся на два слоя. Второму состоянию в случае автоколебательных систем отвечает синхронный режим автоколебаний, при котором обе связанные системы совершают колебания на одной частоте, близкой к частоте собственных колебаний того генератора, который имеет большую амплитуду. Для двойных жидких смесей состояние, при котором части ведут себя как согласованное целое, представляет собой случай полного растворения. Смесь становится однофазной системой в условиях, когда количество одного компонента (измеряемое, например, в молях) значительно превышает количество другого компонента. Для описания пограничной кривой, отделяющей однофазную область от двухфазной, в работе [1] использован математический аппарат, развитый в теории автоколебательных систем [2]. Более конкретно: используются уравнения, справедливые вблизи границы выполни-

мости условий синхронизма. Эти уравнения связывают амплитуды колебаний автогенераторов, их парциальные частоты, а также коэффициенты связи. Получаемая при этом пограничная кривая задается аналитически формулой

$$\left(\frac{\nu_a}{\nu_b}\right)^2 = \frac{1 - \alpha_1(1 - x_a)/x_a}{1 - \alpha_2 x_a/(1 - x_a)}, \quad (1)$$

которая описывает зависимость отношения парциальных частот ν_a/ν_b от мольной концентрации x_a , где ν_a и ν_b — эффективные частоты, приписываемые чистым компонентам A и B . Предполагается, что эти частоты являются однозначными функциями температуры. Величины α_1 и α_2 представляют собой безразмерные коэффициенты связи.

Пограничная кривая в переменных $\nu_a/\nu_b - x_a$ является отображением реальной пограничной кривой, записываемой обычно в переменных $T - x_a$. Физическим основанием для использования автоколебательной модели является то обстоятельство, что молекулярное тепловое движение представляет собой в известной мере автоколебательный процесс. Очевидно, что чистые компоненты до смешения имеют различающиеся спектры молекулярного теплового движения. При смешении в условиях полной растворимости фазы становятся неразличимыми, поэтому можно считать, что спектры молекулярного теплового движения будут одинаковыми. В работе [1] вместо спектров введены в рассмотрение эффективные частоты ν_a и ν_b . Формулу (1) следует рассматривать как полуэмпирическую, поскольку пока не дан способ независимого определения частот ν_a и ν_b .

В настоящей работе рассмотрена возможность проверки одного из следствий, вытекающих из предложенного в [1] модельного описания двойных жидких расслаивающихся систем. В [1] были рассмотрены системы с верхней критической точкой расслаивания. В порядке напоминания ниже приводится

еще один пример построения пограничной кривой системы, имеющей также верхнюю критическую точку расслаивания.

Пример модельного расчета пограничной кривой с верхней критической точкой

Рассмотрим систему перфтордекалин-гептан. Для этой системы имеются экспериментальные данные [3], в которых концентрации левой (x_a) и правой (x'_a) ветвей пограничной кривой представлены при одинаковых значениях температуры. Нам необходимо найти коэффициенты связи α_1 и α_2 . Они находятся из уравнения (1), точнее, используется система двух уравнений. В области температур ниже критической точки расслаивания каждому значению температуры отвечают два значения концентрации x_a и x'_a . Поскольку считается, что отношение частот ν_a/ν_b является однозначной функцией температуры, то каждому значению этого отношения также отвечают два значения концентрации. Поэтому уравнение (1) можно записать дважды для одного и того же значения ν_a/ν_b : один раз — используя x_a , второй — используя x'_a . После исключения величины ν_a/ν_b получим уравнение, связывающее x_a и x'_a . Если имеются две пары точек привязки, соответствующих двум значениям температуры T_1 и T_2 , то получим систему двух уравнений, которую решаем относительно α_1 и α_2 . Для системы перфтордекалин-гептан получается следующий результат: $\alpha_1 = -0.0118$, $\alpha_2 = 0.0312$. Далее, используя выражение (1), выразим мольную концентрацию x_a через отношение частот ν_a/ν_b :

$$x_a = \frac{1 - (\nu_a/\nu_b)^2 + 2\alpha_1 \pm \left[(1 - (\nu_a/\nu_b)^2)^2 + 4\alpha_1\alpha_2(\nu_a/\nu_b)^2 \right]^{1/2}}{2[1 - (1 + \alpha_2)(\nu_a/\nu_b)^2 + \alpha_1]} \quad (2)$$

Формула (2) позволяет найти пограничную кривую в переменных концентрация–отношение ν_a/ν_b . Эта кривая является отображением экспериментальной кривой расслаивания (в данном случае системы перфтордекалин-гептан). Приравнявая подкоренное выражение в формуле (2) к нулю, определим соответствующее критическое отношение частот для этой системы. Получаемое таким образом значение $(\nu_a/\nu_b)_{cr}$ будет равно 1.01937. Далее по формуле (2) определим критическую концентрацию x_{cr} , она равна 0.3763. Соответствующее значение, найденное в [3], составляет 0.3736. Формула (1) позволяет восстановить значения концентраций, отвечающих правой ветви пограничной кривой, если известны значения концентраций для левой ветви. На рис. 1 показано отображение кривой сосуществования системы перфтордекалин-гептан в координатах $x_a - \nu_a/\nu_b$. На рис. 2 построены экспериментальная пограничная кривая (черные квадраты) и результат восстановления правой ветви (кружки) по экспе-

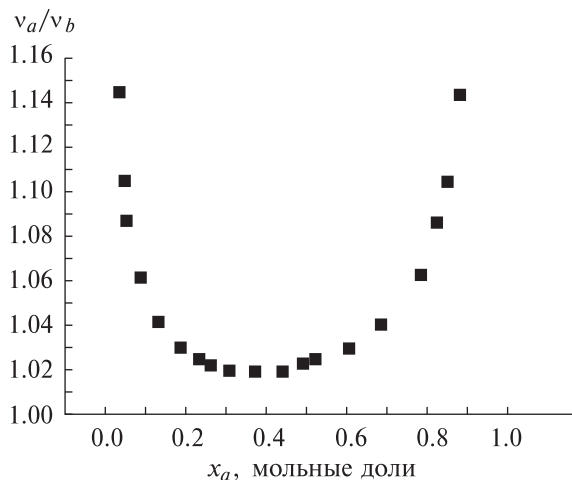


Рис. 1. Пограничная кривая системы перфтордекалин-гептан в координатах $x_a - \nu_a/\nu_b$. Компонент a — перфтордекалин

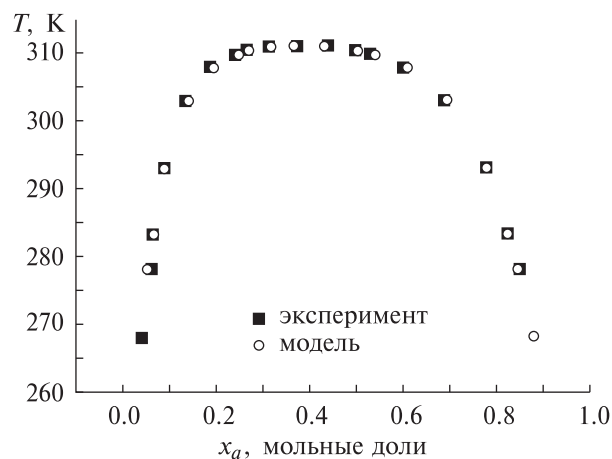


Рис. 2. Экспериментальная пограничная кривая системы перфтордекалин-гептан [3] и результат восстановления правой (левой) ветви по данным для левой (правой) ветви

риментальным данным для левой ветви, а также результат восстановления левой ветви по экспериментальным данным для правой ветви. Из рисунка видно, что экспериментальные и рассчитанные значения достаточно хорошо согласуются между собой.

Возможность прогнозирования отношения частот компонентов в отсутствие опытных данных

В статье [1] сделано важное предположение о том, что парциальные частоты ν_a и ν_b являются однозначными функциями температуры. Из этого предположения следует, что если для какой-либо системы $A-B$ известно отношение ν_A/ν_B , а для системы $A-C$ — отношение ν_A/ν_C при той же температуре, то для этой же температуры может быть определено отношение ν_B/ν_C . Если такое же отношение можно получить из комбинации других

систем, например $D-B$ и $D-C$, то значения отношения ν_B/ν_C , найденные из разных комбинаций, должны совпадать. Конечно, это все при условии, что все приведенные отношения частот известны при одинаковых температурах. Представлялось важным проверить справедливость этого заключения. Сложность проверки состояла в трудности отыскания хотя бы четырех систем, для которых были бы известны данные при одинаковых температурах. В литературе удалось найти системы, удовлетворяющие этим условиям [4]. В работе [4] приведены экспериментальные данные об участках пограничных кривых для систем, включающих в себя фторзамещенные алканы и одноатомные спирты при четырех значениях температуры. Часть данных, заимствованных из работы [4], приведена в табл. 1.

Необходимо отметить некоторые особенности двойных систем, изученных в работе [4]. Данные, приведенные в этой работе, относятся к довольно узкому температурному интервалу от 288 до 318 К. Причем эта область температур далека от критических точек расслаивания рассматриваемых систем. Об этом можно судить по тому, что точки, относящиеся к левой ветви, имели значения мольной концентрации, очень близкие к нулю (например, для системы $C_6F_{14}-C_3H_7OH$ при температуре 288 К мольная концентрация $x_{C_6F_{14}}$ равна 0.0045), а точки, относящиеся к правой ветви, имели зна-

чения мольной концентрации, близкие к единице (для упомянутой системы при той же температуре 288 К $x'_{C_6F_{14}} = 0.9956$). В статье [4] не приведены данные о критических параметрах. Возможно, критические точки в этих системах недостижимы. Поэтому небезынтересны оценки критических концентраций, которые могут быть сделаны с помощью расчетной схемы, предложенной в [1] и кратко описанной выше. Для всех рассматриваемых систем использовались точки привязки при температурах $T_1 = 288.16$ К и $T_2 = 308$ К. Соответствующие этим температурам концентрации для каждой двойной системы взяты из табл. 1. Коэффициенты связи были определены с помощью уравнения (1) по описанной выше процедуре. Рассчитанные значения критических концентраций x_{cr} и критических отношений частот приведены в табл. 2. Примечательно, что все критические значения отношений частот перфторалканов к частотам спиртов близки к единице. Это связано с тем, что для всех этих систем получаются малые коэффициенты связи порядка 10^{-3} . Далее в табл. 3 приведены результаты расчетов отношений ν_A/ν_B , где A означает перфторалкан, а B — алканол (3-я и 4-я колонки). Если взять из табл. 3 две величины, которые представляют собой отношение частот перфторгексана в одном случае и отношение перфторгептана в другом случае к частоте одно-

Таблица 1
Экспериментальные значения концентрации для смесей фторзамещенных алканов со спиртами [3] на пограничных кривых в температурном интервале 288.16–318.16 К

T, K	$C_6F_{14}-C_3H_7OH$		$C_6F_{14}-C_4H_9OH$		$C_6F_{14}-C_6H_{13}OH$	
	x_a	x'_a	x_a	x'_a	x_a	x'_a
288.16	0.0045	0.9956	0.005	0.9967	0.0054	0.998
298.16	0.0052	0.9912	0.0059	0.9944	0.0063	0.9965
308.16	0.0063	0.9865	0.007	0.9901	0.0076	0.9943
318.16	0.0072	0.9823	0.008	0.9878	0.009	0.9925
T, K	$C_7F_{16}-C_3H_7OH$		$C_7F_{16}-C_4H_9OH$		$C_7F_{16}-C_6H_{13}OH$	
	x_a	x'_a	x_a	x'_a	x_a	x'_a
288.16	0.0027	0.9957	0.0029	0.9968	0.003	0.9979
298.16	0.0034	0.9917	0.0035	0.9948	0.0037	0.9966
308.16	0.0039	0.9871	0.0044	0.989	0.0043	0.9945
318.16	0.0046	0.984	0.0051	0.9861	0.0057	0.9928

Таблица 2
Рассчитанные значения критических отношений частот и мольных концентраций

	$C_6F_{14}-C_3H_7OH$	$C_6F_{14}-C_4H_9OH$	$C_6F_{14}-C_6H_{13}OH$
$(\nu_A/\nu_B)_{cr}$	0.9918	0.9927	0.9945
x_{cr}	0.3088	0.3566	0.4374
	$C_7F_{16}-C_3H_7OH$	$C_7F_{16}-C_4H_9OH$	$C_7F_{16}-C_6H_{13}OH$
$(\nu_A/\nu_B)_{cr}$	0.9943	0.9948	0.9964
x_{cr}	0.272	0.3052	0.3829

Таблица 3

Отношение частот перфторгексана к частоте перфторгептана, полученное из отношений частот этих компонентов к частоте одного и того же спирта

T, К	Перфторалкан →	C ₆ F ₁₄	C ₇ F ₁₆	$\nu_{C_6F_{14}}/\nu_{C_7F_{16}}$	$(\nu_{C_6F_{14}}/\nu_{C_7F_{16}})_{ср}$
	Алканол ↓	отношение частот	отношение частот		
288.16	C ₃ H ₇ ОН	0.4382	0.4697	0.9328	0.9494
	C ₄ H ₉ ОН	0.4472	0.4611	0.9699	
	C ₆ H ₁₃ ОН	0.4700	0.5170	0.9090	
298.16	C ₃ H ₇ ОН	0.5489	0.6177	0.8886	0.9191
	C ₄ H ₉ ОН	0.5680	0.5899	0.9629	
	C ₆ H ₁₃ ОН	0.5769	0.6374	0.905	
308.16	C ₃ H ₇ ОН	0.6510	0.6790	0.9588	0.9532
	C ₄ H ₉ ОН	0.6555	0.6941	0.9444	
	C ₆ H ₁₃ ОН	0.6691	0.6996	0.9563	
318.16	C ₃ H ₇ ОН	0.7045	0.7372	0.9557	0.9439
	C ₄ H ₉ ОН	0.7081	0.7438	0.9521	
	C ₆ H ₁₃ ОН	0.7309	0.7845	0.9317	

го и того же спирта, то можно получить значения отношения частоты перфторгексана к частоте перфторгептана. Например, $\nu_{C_6F_{14}}/\nu_{C_3H_7OH} = 0.4382$ и $\nu_{C_7F_{16}}/\nu_{C_3H_7OH} = 0.4697$ при температуре 288.16 К; в этом случае отношение $\nu_{C_6H_{14}}/\nu_{C_7H_{16}}$ равно 0.93283. В пятой колонке табл. 3 приведены значения этого отношения, полученные из смесей перфторгексана и перфторгептана с тремя видами спиртов при различных температурах. В шестой колонке приведены результаты усреднения значений отношения $\nu_{C_6H_{14}}/\nu_{C_7H_{16}}$ по группе спиртов для каждого значения температуры. Можно констатировать отсутствие какой-либо закономерности в поведении этого отношения. Разброс значений этой величины может быть объяснен экспериментальной погрешностью, связанной с неточностью определения концентрации, учитывая, что составы всех смесей очень близки к краям концентрационного интервала.

Таким образом, на основе рассмотренного экспериментального материала можно сделать предварительный вывод о том, что это отношение $\nu_{C_6H_{14}}/\nu_{C_7H_{16}}$ не зависит от того, с участием какого промежуточного компонента оно было получено. Поскольку система перфторгексан-перфторгептан представляет собой хорошо растворимую смесь без расслоения, то нет возможности получить отношение $\nu_{C_6H_{14}}/\nu_{C_7H_{16}}$ из соответствующей ей пограничной кривой. Поэтому описанная выше процедура позволяет получить информацию о смесях в отсутствие экспериментальных данных, из которых эта информация могла бы быть извлечена непосредственно. Следует напомнить, что ν является характеристической частотой чистого компонента и, следовательно, может быть выражена через макроскопические и микроскопические свойства этого компонента.

Практическая полезность полученных результатов заключается в том, что при наличии надежных двух пар точек привязки удается получить с хорошей точностью критическую концентрацию, даже если точки привязки далеки от критической точки. Кроме того, формулы (1) и (2) дают возможность восстановить одну из ветвей пограничной кривой по экспериментальным данным, полученным для другой ее ветви. Показана возможность косвенного определения отношения частот ν_A/ν_B в отсутствие прямых экспериментальных данных для пограничной кривой системы $A-B$, если имеются экспериментальные данные для систем $A-C$ и $B-C$ при одинаковых температурах. Выше это было продемонстрировано на системах, представляющих собою смеси фторзамещенных углеводородов с алканолами. Желательно проверить этот вывод на других системах.

Постоянство отношений ν_A/ν_B , получаемое из различных комбинаций, свидетельствует о возможности анализа растворимости жидкостей на основе данных о свойствах чистых компонентов.

Литература

1. *Благонравов Л.А.* // Журн. физ. химии. 2002. **76**, № 1. С. 70.
2. *Теодорчик К.Ф.* Автоколебательные системы. М., 1952.
3. *Чернова Н.И., Самохин С.П.* // Журн. физ. химии 1988. **62**, № 5. С. 1390.
4. *Алексеева М.В., Смирнова Н.А., Соколовская Н.В.* // Журн. прикл. химии. 1984. № 7358-84 деп.

Поступила в редакцию
11.10.06