

## НИЖНЯЯ КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА РАССЛОЕНИЯ ЖИДКОГО РАСТВОРА – ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ЭНЕРГИИ И ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ

Г.А.Ляхов

Институт общей физики РАН  
117924 Москва, Россия

Поступила в редакцию 4 мая 1994 г.

После переработки 9 июня 1994 г.

Показано, что немарковский процесс образования и разрыва водородных связей обеспечивает переход к расслоению раствора при высоких температурах, если произведение энергии водородной связи на время ее жизни превосходит рассчитанное пороговое значение.

Достаточно широкий круг растворов обнаруживает противоположное обычному поведению с изменением его температуры  $T$  – расслоение на две фазы, обогащенные каждая своей компонентой, происходит при нагревании, а не при охлаждении (см., например, [1]). Для фазовой диаграммы таких растворов в координатах  $T-x$  ( $x$  – концентрация одной из компонент) характерно наличие минимальной температуры расслоения  $T_L(x_L)$ , флуктуации концентрации в которой аномально растут (фазовый переход второго рода с нижней критической точкой (НКТ)). Область расслоения при этом в некоторых растворах замкнута – существует и верхняя критическая точка (ВКТ)  $T_H(x_H) > T_L(x_L)$ , над которой раствор снова становится однородно перемешанным. Есть основания предполагать, что и в том и в другом случае раствор имеет – в дополнение к области с НКТ – низкотемпературную область расслоения с ВКТ, ненаблюдаемую из-за того, что она лежит ниже температуры плавления.

Практически все растворы с НКТ составлены из молекул, которые вступают (это отчетливо демонстрируют их спектры инфракрасного поглощения) в относительно сильные межмолекулярные связи  $H...O$ ,  $H...F$ ,  $H...N$  и образуют живущие конечное время ассоциаты. Именно с этим связаны трудности построения теории растворов с НКТ; до сих пор удается строить ее только исходя из феноменологического разложения типа Ландау для термодинамического потенциала, то есть постулируя наличие НКТ [2]. Трудность построения теории ассоциированных растворов из первых принципов сейчас труднопреодолима (достаточно указать, что на пути ее построения обязательно, в частности, решение нетривиальной перколяционной задачи), актуально поэтому развитие моделей промежуточного уровня, одна из которых представлена ниже.

Исходным служит вириальное разложение свободной энергии смешивания [1]:

$$F_m = T[N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2 - (N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2)] - (u_{11}N_1^2 + 2u_{12}N_1N_2 + u_{22}N_2^2)/2(N_1 + N_2), \quad (1)$$

$N_{1,2}$  – числа молекул двух сортов,  $u_{i,j}$  – энергии взаимодействия. Вариация (1) описывает кривую расслоения с ВКТ; полагая для простоты  $u_{11} \approx u_{22} = u$ ,  $u_{12} = v$ , находим бинадаль  $\mu_1 - \mu_2 = \partial F_m / \partial N_1 - \partial F_m / \partial N_2 = 0$ :

$$\Theta_b = 1 - y^2/3, \quad (2)$$

где  $\Theta = T/T_c$ ,  $T_c = (u - v)/2$ ,  $y = 2x - 1 \ll 1$ , концентрация  $x = N_1/(N_1 + N_2)$ . Соответствующее вариации (1) релаксационное уравнение вблизи критического значения концентрации  $x_c = 1/2$  имеет вид

$$\gamma_x \dot{y} = (T_c - T)y - Ty^3/3, \quad (3)$$

константа обобщенной вязкости  $\gamma_x \sim \tau_x T_c$ , где  $\tau_x$  - диффузионное время.

Чтобы учесть влияние водородных связей, вводим дихотомический шум [3] энергии  $v$  перекрестного взаимодействия (типичный пример: связи N...N между молекулами воды и пиридиновыми соединениями); величину  $u$  для простоты считаем постоянной (полный анализ составит предмет развернутой работы). Это означает, что  $v = v_f + \xi$ ,  $v_f$  - энергия дальнего действия, а величина  $\xi$  принимает два значения,  $\xi = 0$  и  $\xi = v_b$ ,  $v_b$  - энергия связи. Среднее значение  $\langle \xi \rangle = qv_b$ ,  $q$  - вероятность образования связи (чтобы довести до конца наше приближенное аналитическое рассмотрение, считаем ее не зависящей от  $T$ ), а корреляционную функцию полагаем равной

$$\langle \xi(t)\xi(t - \tau) \rangle = q(1 - q)v_b^2 \exp(-\tau/\tau_b). \quad (4)$$

Здесь величина  $\tau_b$  имеет смысл времени жизни водородной связи (промежуток времени между ее спонтанными разрывами). Соответствующее формулам (3), (4) стохастическое уравнение имеет вид

$$2\gamma_x \dot{y} = (u - v_f - 2T)y - 2Ty^3/3 - \xi y. \quad (5)$$

Введенный здесь стохастический процесс существенно немарковский [3]: фоккер-планковское уравнение для него содержит нелинейные операторы типа  $\exp(-\partial/\partial x)$ .

Полное нестационарное фоккер-планковское уравнение, соответствующее формуле (5), строим по теории [3] (см. уравнение (9.33)). Его стационарный предел ( $t \rightarrow \infty$ ) (явное, но громоздкое выражение для стационарной функции распределения опускаем для краткости) дает кривую расслоения - уравнение, связывающее концентрацию  $y$  и температуру  $\Theta$  для экстремума стационарной функции распределения. Это уравнение содержит в качестве параметров  $q$ ,  $\epsilon = v_b/(u - v_f)$ ,  $\nu = \tau_b/\tau_x$ :

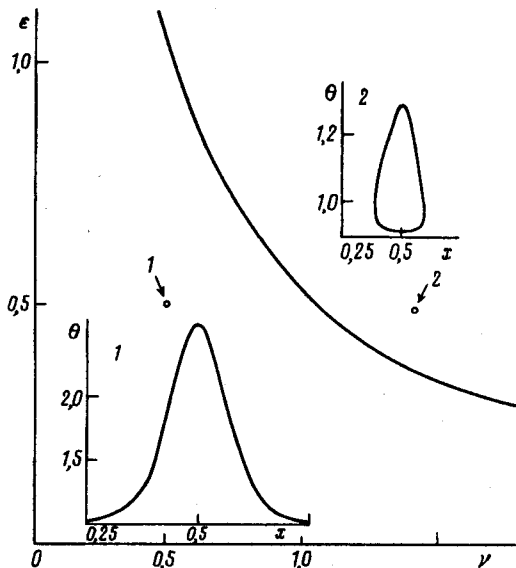
$$y^2 \cong (\nu\Theta^2 - (1 + 2\nu - \epsilon\nu)\Theta + (1 + \nu - q\epsilon - \epsilon\nu))/(\Theta(1/3 + 2\nu - \epsilon\nu - 2\nu\Theta)). \quad (6)$$

Это уравнение с разделившимися переменными явно задает квадрат концентрации  $y^2$  как легко табулируемую рациональную функцию температуры  $\Theta$ . Кривую расслоения  $\Theta(y)$  поэтому строим просто как функцию, обратную к функции  $y^2(\Theta)$  из (6).

При  $\nu \ll 1$ ,  $q \ll 1$  (переход к регулярной задаче - короткоживущая слабая связь) из (6) следует (2) - здесь реализуется область расслоения с ВКТ (см. рисунок). Характер фазовой диаграммы качественно изменяется при пороговом значении параметра  $\epsilon\nu$ : при

$$\epsilon\nu \geq 1 - 2q - 2(1 - 9q + 9q^2)^{1/2}/3 \quad (7)$$

появляется НКТ и область расслоения становится замкнутой. Еще раз обращаем внимание на немарковость процесса разрыва и образования связей -



Переход к расслоению с нижней критической точкой при увеличении параметра  $\epsilon\nu$ . Кривые расслоения на врезках построены при  $q = 0,1$ ,  $\epsilon = 0,5$  (1), 1,43 (2). Характерные области  $(\epsilon, \nu)$  разделяет кривая (7) ( $q = 0,1$ )

аналогичный проделанному с дихотомическим шумом расчет с белым шумом при всех значениях параметров белого шума дает обычную диаграмму с ВКТ.

Оценка (7) показывает, что действие описанного механизма "всплывтия" области расслоения на  $T-x$ -диаграмме вполне реально для известных ассоциированных растворов, типичные значения энергии водородной связи  $v_b$  составляют 8 – 40 кДж/моль (от относительно слабой связи Н...N до самой сильной связи Н...F) [4]. Диффузионное время для раствора составляет величину порядка  $\tau_x \sim a^2/D$ , где  $a \sim 3 \text{ \AA}$  – среднее расстояние между молекулами,  $D \sim 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  – коэффициент диффузии, то есть  $\tau_x \sim 10^{-10} \text{ с}$ . Это на 1–2 порядка больше времени жизни связей, сравнимому по величине со временем диэлектрической релаксации. Параметр  $\epsilon\nu$  поэтому практически во всех ассоциированных растворах больше единицы, что и обеспечивает появление НКТ.

1. А.А.Веденов, Физика растворов. М.: Наука, 1984.
2. А.А.Собянин, УФН 149 (2), 325 (1986).
3. В.Хорстхемке, Р.Лефевр, Индуцированные шумом переходы. М.: Мир, 1987.
4. Д.Эйзенберг, В.Кауцман, Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоздат, 1975.