Доклады Академии наук СССР
1960. Том 134, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. РОТТ

О РЕЛАКСАЦИОННОМ МЕХАНИЗМЕ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 27 IV 1960)

В критической точке расслаивания двойной жидкой системы скорость диффузии падает до нуля, что связано с превращением в нуль производной от химического потенциала по мольной доле ([1,2]).

В соответствии с гипотезой Онзагера в термодинамике необратимых процессов, средняя скорость затухания концентрационных флуктуаций должна быть линейным образом связана с диффузионным потоком. Если указанное предположение остается справедливым и в критической области, то исследование свойств диффузии в окрестности критической точки может служить средством изучения механизма флуктуации в многокомпонентной системе.

Изменение мольной доли концентрации компонента, как показывают расчеты ([3]), в сравнительно малых объемах, например на длине световой волны, происходит чрезвычайно медленно (для некоторых систем заметное изменение мольной доли наступает лишь через 10^3 сек.). В силу гипотезы Онзагера следует, что в критической области концентрационное равновесие должно медленно устанавливаться.

Рассматривая свободную энергию системы как функцию объема V и мольной доли компонента N_2 при постоянной температуре, найдем давление системы P в неравновесном состоянии:

$$P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V} F(V, N_{20}+\varepsilon) = -\frac{\partial F(V, N_{20})}{\partial V} - \varepsilon \frac{\partial^2 F(V, N_{20})}{\partial N_2 \partial V},$$

$$P - P_0 = -\varepsilon \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial N_2}\right)_{N_2=N_{20}}, \tag{1}$$

где $N_2 = N_{20} + \varepsilon$; N_{20} — значение мольной доли второго компонента в состоянии термодинамического равновесия.

Используя соотношение

$$\frac{\partial}{\partial N_2} = \left(\frac{\partial}{\partial n_2}\right)_{n_1} - \left(\frac{\partial}{\partial n_1}\right)_{n_2} \tag{2}$$

(n_1 и n_2 — соответственно количества молей первого и второго компонентов в растворе, $n_1 + n_2 = 1$), получим

$$P - P_0 = -\varepsilon \frac{\partial}{\partial V}(\mu_{20} - \mu_{10}). \tag{3}$$

Так как в критической точке двойной системы должны выполняться условия

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial N_2^2}\right)_{P,T} = 0, \tag{4}$$

то, ограничиваясь первыми двумя членами разложения, можно записать

$$\mu_{20} = \mu_{2,\text{к}} + \beta_2 (N_{20} - N_{2,\text{к}})^3. \tag{5}$$

С другой стороны, разность $P - P_0$ между истинным и равновесным давлением в состоянии системы с плотностью $\rho + \delta\rho$ равна [4]

$$P - P_0 = \frac{\tau\rho}{1 - i\omega\tau}(c_0^2 - \;{}^2_\infty)\operatorname{div}\mathbf{v} \tag{6}$$

(c — скорость звука, $c_0 = c$ при $\omega\tau \ll 1$; $c_\infty = c$ при $\omega\tau \gg 1$; ω — частота; τ — время релаксации).

Изменение плотности связано с движением жидкости, тем же определяется и изменение мольной доли δN_2. Тогда оно связано со скоростью жидкости $\mathbf{v}$ уравнением непрерывности

$$\frac{d\delta N_2}{\partial t} + N_2 \operatorname{div}\mathbf{v} = 0. \tag{7}$$

Основное предположение работы [3] о том, что быстрота изменения концентрации одного из компонентов определяется градиентом его химического потенциала, приводит к уравнению изотермической диффузии в критической области расслаивания

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = -\frac{D_0}{RT}\operatorname{div}(N_2 \operatorname{grad}\mu_2). \tag{8}$$

На основании разложения (5)

$$\operatorname{grad}\mu_2 = 3\beta_2 (N_2 - N_{2,\text{к}})^2 \operatorname{grad} N_2. \tag{9}$$

Используя уравнения (7) и (8), можно записать

$$-N_2 \operatorname{div}\mathbf{v} - \mathbf{v}\operatorname{grad} N_2 = -\frac{3\beta_2 D_0}{RT}(N_2 - N_{2,\text{к}})\,[(N_2 - N_{2,\text{к}})(\operatorname{grad} N_2)^2 +$$

$$+ 2N_2 (\operatorname{grad} N_2)^2 + N_2 (N_2 - N_{2,\text{к}})\,\Delta N_2]. \tag{10}$$

Если $N_{20} \to N_{2,\text{к}}$, то приближенно справедливо

$$N_2 \operatorname{div}\mathbf{v} + \mathbf{v}\operatorname{grad} N_2 = \frac{6\beta_2 D_0}{RT} N_2 (N_2 - N_{20})(\operatorname{grad} N_2)^2. \tag{11}$$

Приравняв правые части уравнений (3) и (6) и используя $\operatorname{div}\mathbf{v}$ из (11), получим выражение для определения времени релаксации τ:

$$(N_2 - N_{20})\frac{\partial}{\partial V}(\mu_{20} - \mu_{10}) =$$

$$= \frac{\tau\rho\,(c_0^2 - c_\infty^2)}{1 + \omega^2\tau^2}\left[\frac{\mathbf{v}}{N_2}\operatorname{grad} N_2 + \frac{6\beta_2 D_0}{RT}(N_2 - N_{20})(\operatorname{grad} N_2)^2\right]. \tag{12}$$

Отсюда

$$\tau = \frac{A}{2B\omega^2} + \sqrt{\frac{A^2}{4B^2\omega^4} - \frac{1}{\omega^2}}, \tag{13}$$

где

$$A = \rho\,(c_0^2 - c_\infty^2)\frac{\mathbf{v}}{N_2}\operatorname{grad} N_2, \qquad B = (N_2 - N_{20})\frac{\partial}{\partial V}(\mu_{20} - \mu_{10}).$$

Непосредственная оценка показывает, что

$$\frac{6\beta_2 D_0}{RT}(N_2 - N_{20})(\operatorname{grad} N_2)^2 \ll \frac{\mathbf{v}}{N_2}\operatorname{grad} N_2, \qquad \frac{A}{B} \gg 1.$$

Рассмотрим одномерное движение. Тогда

$$\operatorname{grad} N_2 \cong \frac{N_2 - N_{20}}{\lambda/4}$$

(λ — длина волны);

$$v = c\frac{\Delta\rho}{\rho}; \quad \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial V}\right)_{T,N_2} = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_{T,N_2}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N_2} = \overline{V}_2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N_2}.$$

Произведем оценку времени релаксации в критической области расслаивания. Для жидкостей $c \sim 10^5$ см·сек$^{-1}$, $c_0^2 - c_\infty^2 \sim 10^9$, $N_2 - N_{2,\text{к}} \sim 10^{-2}$, $\Delta\rho \sim 10^{-2}$ г·см$^{-3}$. Так как

$$\frac{\partial(\mu_{20}-\mu_{10})}{\partial V} = \overline{V}_2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N_2} - \overline{V}_1\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N_1},$$

а $\overline{V}_1 - \overline{V}_2 \sim 10$ см^3, $\partial P/\partial V \sim 10^2$ атм·см$^{-3}$, то $\partial(\mu_{20}-\mu_{10})/\partial V \sim 10^2 - 10^3$ атм. При этих данных и частоте звука $\omega = 10^7$ гц

$$\tau \sim 10^{-7} - 10^{-8} \text{ сек.},$$

что намного больше времени релаксации вне критической области. Порядок 10^{-7} для τ был получен в критической области чистого ксенона [5].

Полученное выражение (13) позволяет проследить зависимость времени релаксации от свойств системы и параметров звуковой волны, не привлекая модельных представлений.

Белорусский лесотехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
27 IV 1960

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, ДАН, 99, 113 (1954). [2] И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, ЖФХ, 30, 2315 (1956). [3] Л. А. Ротт, ДАН, 121, 678 (1958). [4] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, 1953. [5] A. G. Chynoweth, W. G. Schneider, J. Chem. Phys., 20, 1776 (1952).