

РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРОСТЫХ СПИРТОВ

М. Ф. Вукс и Л. В. Шурупова

В водных растворах этилового, изопропилового, н.-пропилового и тр.-бутилового спиртов обнаружены дополнительные максимумы рассеяния света на концентрациях $x_2=0.09, 0.06, 0.05, 0.03$ соответственно, не связанные с флуктуациями концентрации. В растворах тяжелой воды все максимумы немного смещены в сторону более высоких концентраций спирта. Обращается внимание на то, что приблизительно на тех же концентрациях имеются максимумы теплоемкости и другие особенности. Делается вывод, что все эти аномалии связаны с фазовыми переходами в растворах.

Термодинамическая теория рассеяния света в двухкомпонентных растворах дает для интенсивности рассеяния света на флуктуациях концентрации выражение [1]

$$R_k = \frac{\pi^2}{2\lambda^4 N_A} \left(2n \frac{\partial n}{\partial x} \right)^2 \times \\ \times \left(\frac{3n^2}{2n^2 + 1} \frac{3}{n^2 + 2} \right)^2 x_1 x_2 V f, \quad (1)$$

где λ — длина волны, n — показатель преломления, N_A — число Авогадро, x_1 и x_2 — молярные доли компонентов, V — молярный объем, f — термодинамическая величина, характеризующая уровень флуктуаций концентрации, которая для идеального раствора равна единице, а для растворов с положительными отклонениями от идеальности больше единицы и для растворов с отрицательными отклонениями меньше единицы, f может быть определена из упругости пара по формуле

$$\frac{1}{f} = \frac{\partial p_1}{\partial x_1} \frac{x_1}{p_1} = \frac{\partial p_2}{\partial x_2} \frac{x_2}{p_2}, \quad (2)$$

где p_1 и p_2 — парциальные давления компонентов.

Для расчета теоретических интенсивностей концентрационного рассеяния необходимо знать функцию флуктуаций концентрации f . Последнюю мы определили на основании литературных данных [2]. На рис. 1 изображены полученные нами кривые функции f для четырех систем: этиловый спирт—вода и третичный бутиловый спирт—вода и изопропиловый спирт—вода. Как видно, максимумы флуктуаций концентраций расположены в районе $x_2 \approx 0.2-0.3$

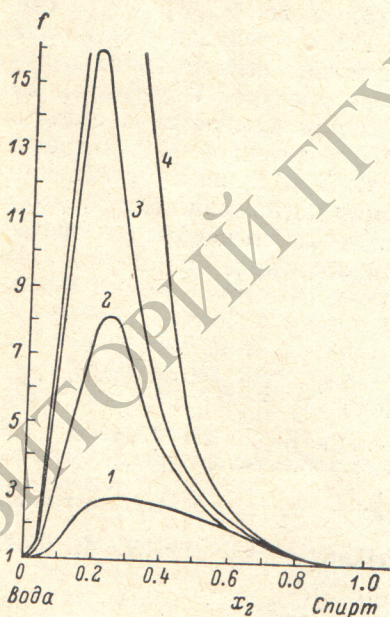


Рис. 1. Функция флуктуации концентрации в разных системах.

1 — этиловый спирт—вода, 2 — изопропиловый спирт—вода, 3 — третичный бутиловый спирт—вода, 4 — н.-пропиловый спирт—вода при 25° С.

деляли из упругости пара на основании литературных данных [2]. На рис. 1 изображены полученные нами кривые функции f для четырех систем: этиловый спирт—вода и третичный бутиловый спирт—вода и изопропиловый спирт—вода. Как видно, максимумы флуктуаций концентраций расположены в районе $x_2 \approx 0.2-0.3$

(x_2 — молярная доля спирта). Выше всего кривая поднимается у систем н.-пропанол—вода, где в максимуме $f=23$.

Полная интенсивность рассеяния света представляет собой сумму трех слагаемых — рассеяния на флуктуациях плотности, концентрации и анизотропии. Последнее можно исключить с помощью коэффициента деполяризации. Остается два слагаемых. Первое слагаемое (рассеяние на флуктуациях плотности) рассчитывается по той же формуле, что и для чистых жидкостей [3]

$$R_{пл.} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} k T \beta_T (n^2 - 1) \left(\frac{3n^2}{2n^2 + 1} \right)^2, \quad (3)$$

β_T — изотермическая сжимаемость.

Изучение рассеяния света в неводных растворах показало, что измеренные интенсивности изотропного рассеяния света $R_{пл.} + R_k$ хорошо согласуются с вычисленными по формулам (1), (3). При переходе к водным растворам спиртов мы обнаружили значительное расхождение. На рис. 2 приведены результаты исследования системы этанол—вода. Штриховая

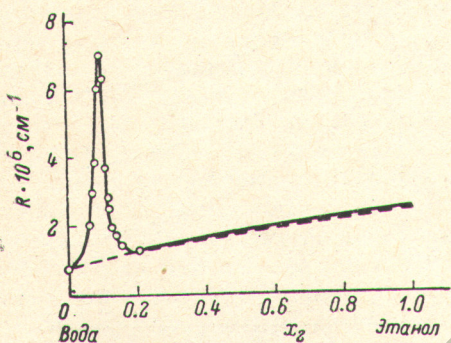


Рис. 2. Рассеяние света в системе этанол—вода.

Штриховая кривая — теоретическая, $t=20^\circ\text{C}$

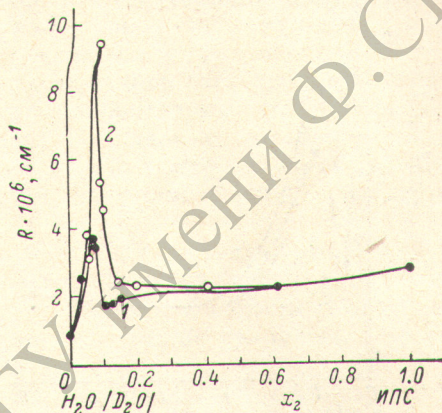


Рис. 3. Рассеяние света в разных системах.

1 — изопропиловый спирт— H_2O , 2 — изопропиловый спирт— D_2O , $t=20^\circ\text{C}$.

линия изображает рассчитанную интенсивность, а сплошная — полученную на опыте. Как видно, опытная кривая отличается от теоретической наличием узкого максимума на концентрации $x_2=0.09$. Этот максимум не имеет прямого отношения к флуктуациям концентрации. В данной системе концентрационный максимум практически отсутствует из-за того, что показатели преломления воды и этилового спирта имеют близкие значения, а потому производная $\partial n/\partial x$, входящая в формулу (1), очень мала.

Систему этанол—вода исследовали также Парфит и Вуд [4]. Наши результаты совпадают с данными [4], за исключением узкой области $x_2=0.04-0.14$, которую они не изучали и в которой как раз расположен непредвиденный дополнительный максимум. Еще раньше эту систему изучала Рощина [5]. Найденный ею максимум в районе $x_2 \approx 0.20$ приписывался флуктуациям концентрации.

Аналогичные дополнительные максимумы рассеяния света были обнаружены нами в системах изопропиловый спирт—вода, н.-пропиловый спирт—вода и третичный бутиловый спирт—вода, расположенные соответственно на концентрациях $x_2=0.06, 0.05, 0.03$. На рис. 3 и 4 изображены кривые для растворов изопропилового и н.-пропилового спиртов. У первой системы, как и у системы этанол—вода, концентрационный максимум практически отсутствует по тем же причинам, у второй системы наблюдается интенсивное концентрационное рассеяние света. Вначале, когда были пропущены малые концентрации до $x_2=0.10$, мы получили хорошее

согласие с теоретическим расчетом [6]. Все расхождения проявляются на малых концентрациях вблизи $x_2=0.05$.

Последние три спирта были изучены также в растворах тяжелой воды. Здесь сравнение с теорией невозможно из-за отсутствия термодинамических данных по упругости пара. На рис. 3 и 4 верхние кривые изображают рассеяние света в системах изопропиловый спирт— D_2O и н.-пропиловый спирт— D_2O . Как видно, общая картина рассеяния такая же, как в растворах легкой воды. У системы изопропиловый спирт— D_2O дополнительный максимум практически отсутствует, у системы н.-пропиловый спирт— D_2O он расположен на том же месте, что и у растворов в легкой воде, но поднимается выше. Что касается дополнительных максимумов, то они расположены на более высоких концентрациях спирта. Для трех систем изопропиловый спирт— D_2O , н.-пропиловый спирт— D_2O , третичный бутиловый спирт— D_2O дополнительные максимумы расположены соответственно на концентрациях $x_2=0.08, 0.06, 0.05$.

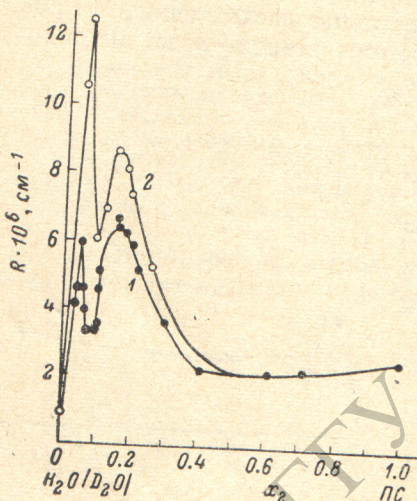


Рис. 4. Рассеяние света в разных системах.

1 — н.-пропиловый спирт— H_2O , 2 — н.-пропиловый спирт— D_2O , $t=20^\circ C$.

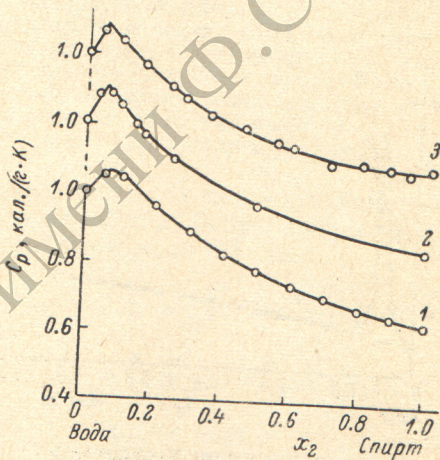


Рис. 5. Теплоемкость растворов.

1 — изопропиловый спирт—вода, $25^\circ C$, 2 — н.-пропиловый спирт—вода, $25^\circ C$, 3 — третичный бутиловый спирт—вода, $30^\circ C$.

Как можно объяснить появление добавочных максимумов рассеяния света в водных растворах спиртов? Ясно, что они не имеют прямого отношения к флуктуациям концентрации. При соответствующих малых концентрациях, как показывают кривые на рис. 1, флуктуации очень малы и функция f близка к единице. Единственно, чем их можно объяснить — это флуктуациями структуры. Подобного рода флуктуации возникают вблизи критической точки фазового перехода второго рода. Примером такого фазового перехода в растворах является раствор Ne^3 и Ne^4 , в котором фазовый переход можно наблюдать как при изменении температуры, так и концентрации.

Если это так, то на соответствующих концентрациях должны существовать характерные для фазового перехода второго рода аномалии термодинамических свойств. Такой особенностью фазового перехода второго рода является острый максимум теплоемкости. Так обстоит дело с нашими растворами. Никаких прямых указаний на эту тему мы не нашли в литературе. Анализ табличных данных, разбросанных по различным статьям и справочникам, показал, что у всех четырех приведенных здесь систем имеются максимумы теплоемкости [7, 8], расположенные на тех же или почти на тех же концентрациях, что и максимумы рассеяния света. На рис. 5 изображены соответствующие кривые для растворов изопропилового, н.-пропилового и третичного бутилового спиртов. С аналогичной кривой для рас-

творов этилового спирта можно ознакомиться по работе Ривкина и Винниковой [9]. В указанных четырех системах максимумы теплоемкости расположены на концентрациях $x_2=0.09, 0.06, 0.05, 0.04$. Сравнение с максимумами рассеяния света показывает, что они совпадают.

Как видно из рис. 5, вблизи максимумов очень мало экспериментальных точек, поэтому трудно говорить о точном положении и форме максимумов. Имеют ли они форму острых пиков с разрывами, как должно быть у фазовых переходов второго рода, или такую, как изображено на рисунках, трудно сказать. Этот вопрос требует специального исследования.

Фазовый переход второго рода обычно связан с переходом от более упорядоченной структуры к менее упорядоченной. Как можно представить себе фазовый переход в водных растворах спиртов? Известно, что лед имеет весьма рыхлую гексагональную решетку со значительными междоузлиями, куда свободно могут поместиться молекулы воды. Согласно Самойлову [10], вода отличается от льда главным образом тем, что у воды часть междоузловых полостей заполнены молекулами воды. При растворении в воде спирта вначале процесс растворения можно представить следующим образом: молекулы спирта занимают свободные междоузловые полости в льдоподобной структуре воды, не вызывая изменения ее структуры. Они лишь слегка раздвигают соседние молекулы воды для того, чтобы поместиться в междоузловых полостях. Ясно, что такой механизм растворения не может протекать до сколь угодно высоких концентраций. По достижении какой-то критической концентрации такая упорядоченная структура раствора разваливается из-за конкуренции новой, более разупорядоченной структуры. Происходит фазовый переход от упорядоченной структуры к разупорядоченной структуре.

Такая интерпретация делает также понятным, почему у растворов тяжелой воды добавочные максимумы рассеяния света располагаются на более высоких концентрациях спирта. Это можно объяснить тем, что тяжелая вода имеет более прочную структуру и для ее разрушения требуется более высокая концентрация спирта.

Какие еще опытные данные могли бы дать показания в пользу таких представлений? Прежде всего стоит обратить внимание на кривые флуктуации концентрации, изображенных на рис. 1. Как видно, вначале функция f идет прямо по оси абсцисс. Это значит, что $f=1$, т. е. флуктуации концентрации малы и находятся на таком же уровне, как в идеальном растворе. Затем после достижения некоторой критической концентрации кривая f начинает круто подниматься вверх. Эти переломные точки расположены приблизительно на концентрациях $x_2=0.09, 0.06, 0.05, 0.03$, т. е. приблизительно на тех же местах, что и максимумы светорассеяния или максимумы теплоемкости. По всей видимости, в этих точках происходит перестройка структуры раствора, после чего флуктуации концентрации начинают быстро нарастать. Это значит, что спирт и вода начинают все больше и больше изолироваться друг от друга.

В пользу высказанного здесь представления, что в отмеченных выше точках происходит какая-то перестройка структуры раствора, говорят также многие другие факты. Мы не будем приводить всех фактов, а отметим только немногие из них. Весьма показательными являются кривые поглощения ультразвука для этих систем [11, 12]. У всех четырех систем кривые поглощения α/ν^2 проходят через максимум в районе $x_2=0.12-0.25$. Несколько лет назад нами с Лиснянским было высказано предположение [13, 14], что максимумы поглощения ультразвука в растворах обязаны релаксации флуктуации концентрации. Сравнивая кривые поглощения ультразвука с кривыми флуктуации концентрации рис. 1, легко заметить, что кривые поглощения в области малых концентраций спирта удивительно похожи на кривые флуктуации концентрации. При малых концентрациях спирта добавочное поглощение отсутствует и кривые α/ν^2 идут почти параллельно оси абсцисс. Затем при достижении определенных концентраций кривые поглощения круто поворачивают вверх. Для переломных точек наших растворов Бландамер с соавторами [12] дают следующие значения концент-

рации спирта: $x_2=0.09, 0.06, 0.05, 0.035$, что достаточно хорошо совпадает с переломными точками на кривых функции флуктуации концентрации f и с максимумами теплоемкости и рассеяния света. Таким образом, кривые поглощения ультразвука также говорят за то, что при отмеченных концентрациях происходят какие-то существенные изменения в структуре водных растворов спиртов.

О том же самом свидетельствуют инфракрасные спектры поглощения воды. Сидорова, Кочнев и Халоимов [15, 16] изучали инфракрасную полосу воды 5180 см^{-1} при добавлении к воде спирта. Они нашли, что добавление спирта вызывает смещение полосы воды в сторону меньших частот, которое происходит только до тех пор, пока концентрация не достигает некоторого критического значения, после чего смещение прекращается и кривая выходит на горизонтальную прямую. Сравнение критических концентраций для полосы поглощения с положениями максимумов теплоемкости и рассеяния света показывают, что все аномальные точки находятся приблизительно на одних и тех же местах.

Рассеяние света изучалось нами при различных температурах от 10 до 80°C . Эти опыты показали, что у всех четырех систем с повышением температуры интенсивность добавочного максимума падает, так что уже при 60°C он становится едва заметным. С понижением температуры, наоборот, происходит повышение интенсивности максимумов. Здесь имеется полная аналогия с максимумами теплоемкости, которые также с повышением температуры становятся более слабыми [7, 9]. Иначе ведут себя основные максимумы, которые отчетливо можно наблюдать только у систем н.-пропилового спирт—вода и тр.-бутилового спирт—вода. У первой системы повышение температуры сопровождается небольшим понижением максимума, у второй системы, наоборот, при нагревании происходит некоторое повышение высоты максимума. Повышение наблюдалось до 80°C . Выше растворы не нагревались.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в водных растворах этилового, изопропилового, н.-пропилового и тр.-бутилового спиртов в области малых концентраций спирта существуют фазовые переходы типа порядок—беспорядок. Для выяснения всех особенностей этого перехода было бы важно в первую очередь провести детальное исследование формы максимумов теплоемкости и других термодинамических свойств.

Согласно работе [17] в растворах третичного бутилового спирта в воде в некоторых случаях при нагревании до 80°C наблюдалось очень сильное возрастание высоты максимума на концентрации $x_2=0.03$. Отсюда делается вывод, что указанный максимум обязан образованию нерастворимых продуктов в результате каких-то химических реакций, связанных с примесями или разрушением молекул спирта при нагревании. Все наши растворы готовились из хорошо очищенной воды и спирта с помощью вакуумной перегонки и обезгаживания. Мы не наблюдали аномального возрастания интенсивности максимума светорассеяния вследствие нагревания. В наших опытах интенсивность после нагревания оставалась неизменной.

Недавно авторы работы [18] провели тщательное изучение теплоемкости в системе третичный бутиловый спирт—вода. Их результаты подтверждают наше предположение о фазовом переходе.

Литература

- [1] М. Ф. Вукс. Опт. и спектр., 28, 141, 1970.
- [2] М. Ф. Вукс. Сб. «Молекулярная физика и биофизика водных систем». Изд. ЛГУ, в. 1, 3, 1973.
- [3] М. В. Вукс. Опт. и спектр., 25, 857, 1968.
- [4] G. D. Parfitt, J. A. Wood. Trans. Farad. Soc., 64, 2081, 1968.
- [5] Г. П. Рощина. Сб. «Критические явления и флуктуации в растворах». Изд. АН СССР, 109, 1960.
- [6] М. Ф. Вукс, Л. В. Шурупова. Опт. и спектр., 31, 157, 1971.
- [7] Т. Катауама. Kagaku Kagaku, 26, 361, 1962.
- [8] М. Ф. Вукс. Ж. структур. химии, 14, 730, 1973.
- [9] С. Л. Ривкин, А. Н. Винникова. Теплоэнергетика, № 6, 59, 1964.

- [10] О. Я. Самойлов. Структура водных растворов электролитов. Изд. АН СССР, М., 1957.
- [11] L. R. O. Storey. Proc. Phys. Soc., 65, 943, 1952.
- [12] M. J. Blandamer, D. E. Clarke, N. J. Hidden, M. C. R. Symons. Trans. Farad. Soc., 64, 2691, 1968.
- [13] М. Ф. Вукс, Л. И. Лиснянский. Акустич. ж., 9, 23, 1963.
- [14] М. Ф. Вукс, Л. И. Лиснянский. Сб. «Применение ультразвуки к исследованию вещества». Изд. МОПИ, 239, 1964.
- [15] А. И. Сидорова, И. Н. Кочнев. Сб. «Тепловое движение молекул и межмолекулярное взаимодействие». Изд. Самарканд. унив., 168, 1969.
- [16] И. Н. Кочнев, А. И. Халоимов. Ж. структ. химии, 14, 791, 1973.
- [17] C. W. Beer, D. J. Jolly. Optics Communication, 11, 150, 1974.
- [18] М. А. Анисимов, Н. С. Заугольникова, Г. И. Оводов, Т. М. Оводова, А. Л. Сейфер. Сб. «Молекулярная физика и биофизика водных систем». Изд. ЛГУ, в. 3, 3, 1976.

Поступило в Редакцию 24 июля 1974 г.
