

УДК 536, 538.9,

Гаврюшенко Д. А.¹, д.ф.-м.н., проф,
Дворецька В. І.², студ.

Осмотичний тиск бінарного розчину поблизу критичної точки розшарування

^{1,2}Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ,
вул. Володимирська 64/13,
e-mail: ¹dg@univ.kiev.ua, ²ms.dvorecka@mail.ru

D. A. Gavryushenko¹, Dr. Sci., Prof.,
V. I. Dvoretzka², stud.

The osmotic pressure of binary solution in the vicinity of the critical point of stratification

^{1,2}Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: ¹dg@univ.kiev.ua, ²ms.dvorecka@mail.ru

Робота присвячена дослідженню особливостей поведінки флюїдів в обмежених системах. Показано, що як хімічний потенціал бінарного розчину, так і осмотичний тиск в плоскопаралельній порі залежать від радіусу кореляції поблизу критичної точки розшарування. Побудовано вирази для розрахунку хімічного потенціалу та осмотичного тиску бінарного розчину, що дозволяють проводити обчислення цих величин в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи окіл критичної точки розшарування. Встановлено, що хімічний потенціал та осмотичний тиск бінарної суміші, викликаний наявністю зовнішнього поля, в обмеженій системі суттєвим чином залежить від геометрії та розмірів системи. Показано, що з наближенням до критичної точки розшарування в плоскопаралельній порі хімічний потенціал та осмотичний тиск суттєво змінюються.

Ключові слова: хімічний потенціал, осмотичний тиск, критична точка розшарування, радіус кореляції, бінарний розчин.

Approaching to the critical point, parameters that characterize the system (isothermal compressibility, specific heat, thermal conductivity, concentration etc) behave abnormally. This work is devoted to investigation of the behavior of fluids in confined geometry systems. The dependence of the chemical potential and osmotic pressure on the correlation radius within the flat-parallel pore have been demonstrated. The expressions for calculation of the chemical potential and osmotic pressure of binary solution, allowing to calculate this values within a wide range of thermodynamic parameters variation including the vicinity of the critical point of stratification have been obtained. The significant dependence of the chemical potential and osmotic pressure of a binary solution under an external field on the geometry and size of system as well as the correlation radius has been demonstrated. It was shown that in the vicinity of the critical point of stratification in the flat-parallel pore chemical potential and osmotic pressure change significantly.

Key Words: chemical potential, osmotic pressure, the critical point of stratification, correlation radius, binary solution.

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Результати досліджень властивостей речовин поблизу критичної точки як випаровування, так і розшарування важливі для практичного застосування. Унікальні властивості речовини в критичній області мають важливе значення для використання у новітніх сучасних технологіях. Існуючі на сьогоднішній день роботи, в яких враховано неоднорідність обмежених систем і проведено розрахунок просторового розподілу густини системи, або присвячені однокомпонентним рідинам, або базуються на

певних припущеннях, що різко звужують область застосування отриманих результатів.

В даній роботі розглядається залежність хімічного потенціалу та осмотичного тиску [7] бінарного розчину поблизу критичної точки розшарування [1] від термодинамічних змінних. Дослідження проведено для ідеальних та неідеальних пор з різними пристінковими потенціалами.

Якщо бінарний розчин відділений від розчинника напівпроникною мембраною (рис. 1), то можлива лише одностороння дифузія. У цьому

випадку осмотичний тиск стає доступною для прямого вимірювання величиною, яка дорівнює надлишковому тиску, який виникає з боку розчину для виконання умови термодинамічної рівноваги. Тенденція системи вирівнювати хімічні потенціали у всіх частинах свого об'єму та переходити до стану з мінімальним значенням відповідного термодинамічного потенціалу викликає осмотичний (дифузійний) перенос речовин.

Розглянемо випадок, коли система складається з двох підсистем, розділених напівпроникною мембраною, тобто вони можуть обмінюватись частинками лише одна з одною, при заданих (T, p_0, N) . Поведінку кожної з підсистем необхідно розглядати в рамках великого канонічного ансамблю із заданими значеннями відповідних хімічних потенціалів. Зліва від цієї мембрани знаходиться розчин компоненти b з молярною концентрацією x_b в розчиннику a з концентрацією x_a , що міститься також справа від стінки. Мембрана проникна лише для молекул розчинника. Очевидно, що $x_a + x_b = 1$. Загальна кількість молекул розчиненої речовини, які знаходяться по різні сторони мембрани становить $N = N_a + N_b$.

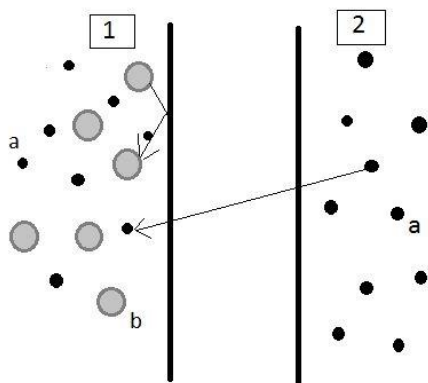


Рис. 1. Механізм виникнення осмотичного тиску при наявності напівпроникної мембрани: молекули розчинника (a) та молекули розчиненої речовини (b)

Необхідною умовою термодинамічної рівноваги між двома підсистемами в цьому випадку є рівність хімічних потенціалів розчинника зліва і справа від мембрани [4]:

$$\mu_{1a}(T, p_1, x_a) = \mu_{2a}(T, p_2), \quad (1)$$

де p_1 – тиск компонент a та b в бінарному розчині на стінку мембрани з боку підсистеми 1, p_2 – тиск компоненти a на стінку з боку підсистеми 2. Умову (1) можна задовольнити лише у випадку, коли $p_1 \neq p_2$, що і призводить до появи осмотичного тиску $\Delta p = p_2 - p_1 \neq 0$.

Розглянемо випадок, коли рідина знаходиться поблизу критичної точки розшарування. Вважаючи, що величина Δp_1 мала, виконаємо розклад $\mu_{1a}(T, p_1, x_a)$ за Δp_1 :

$$\Delta \mu_{1a} = \left(\frac{\partial \mu_{1a}}{\partial p_1} \right)_T \Delta p_1 + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 \mu_{1a}}{\partial p_1^2} \right)_T (\Delta p_1)^2 + \dots \quad (2)$$

Для конкретизації залежності хімічного потенціалу $\mu_{1a}(\Delta x_1(z))$ розглянемо випадок малих відхилень концентрації неоднорідної системи від концентрації однорідної системи. В цьому випадку можна застосувати наближення плавної неоднорідності, запропоноване [6]:

$$\mu_{1a}(\Delta x_1(z)) - \mu_0 \approx \Delta x_1(z) \left(\frac{\partial \Delta x_1}{\partial \mu_{1a}} \right)_T^{-1}, \quad (3)$$

де μ_0 – хімічний потенціал за відсутності зовнішнього поля.

Не враховуючи квадратичні члени розкладу, з виразу (2) отримаємо наближений вираз для осмотичного тиску Δp_1 :

$$\Delta p_1 = \mu_{2a}(p_2) - \mu_{1a}(p_1) \left(\frac{\partial \mu_{1a}}{\partial p_1} \right)_T^{-1}, \quad (4)$$

де $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p_1} \right)_T = v$ – молекулярний об'єм чистого

розчинника. Таким чином вираз для хімічного потенціалу відповідно можна записати:

$$\Delta \mu_{1a} = \frac{\Delta x_a(z)}{A n_0}. \quad (5)$$

Розглянемо плоскопаралельний шар. Введемо тривимірну систему координат так, щоб вісь z була перпендикулярна до площини системи, яка вздовж осей x та y прямує до нескінченності. Система обмежена вздовж осі z , тобто, z може змінюватись в межах від $-L$ до L .

Очевидно, що за відсутності поля, що діє в площині xOy концентрація розчину вздовж осей x та y не змінюється.

Поблизу стінок, що є напівпроникними, діють симетричні сили притягання (відштовхування), потенціал яких промодельюємо наступними виразами [2]:

$$\begin{aligned} u_a(z) &= 2B_a e^{-kL} \operatorname{ch} kz, \\ u_b(z) &= 2B_b e^{-kL} \operatorname{ch} kz. \end{aligned} \quad (6)$$

В цьому випадку диференціальне рівняння відносно $\Delta x_a(z)$ має вигляд [3]:

$$\frac{d^2 \Delta x_a}{dz^2} - \kappa^2 \Delta x_a = A \kappa^2 (\lambda + 2B_{ba} e^{-kL} \operatorname{ch} kz) \quad (7)$$

де $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2\xi}}$, ξ – радіус кореляції, $A = A(\xi)$ – стала, що залежить від параметрів критичної точки даного розчину, $B_{ba} = (B_b - B_a)N_l$, N_l – кількість частинок (вузлів) у шарі товщиною l . B_a та B_b – відповідні амплітуди ($B > 0$ відповідає силам відштовхування, $B < 0$ – притягання), k^{-1} – ефективний радіус дії цих сил, який вважаємо однаковим для частинок обох сортів, λ – стала, пов'язана з визначенням хімічного потенціалу обмеженої системи, значення якої може бути визначено з умові ізопериметризму. Рівняння (7) необхідно розв'язувати за умов трансверсальності та ізопериметризму [5]:

$$\vec{n}_s \cdot \vec{\nabla} \Delta x(\vec{r}) \Big|_s = 0 \quad (8)$$

$$\int_V d\vec{r}_1 \Delta x(\vec{r}_1) = 0 \quad (9)$$

Розв'язок рівняння (7) з врахуванням умов (8) та (9) в цьому випадку має вигляд:

$$\begin{aligned} \Delta x_a(z) &= 2B_{ba} e^{-kL} A \kappa^2 \times \\ &\times \left[\frac{k}{\kappa} \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \cdot \frac{\operatorname{sh} kL}{\operatorname{sh} \kappa L} \operatorname{ch} \kappa z + \right. \\ &\left. \frac{1}{k^2 - \kappa^2} \operatorname{ch} kz + \frac{1}{k \kappa^2 L} \operatorname{sh} \kappa L \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Одержаний просторовий розподіл концентрації бінарного розчину (10) дозволяє отримати залежність хімічного потенціалу μ_{1a}

від радіусу кореляції, що змінюється в межах від 10^{-7} м. до $0,999 \times 10^{-5}$ м.

$$\begin{aligned} \mu_{1a}(\xi) &= \frac{2B_{BA} e^{-kL}}{x_0} \frac{1}{k^2 \xi^2 - 1} \times \\ &\times \left[k \xi \left(\operatorname{sh} \frac{L}{\xi} \right)^{-1} \left(\operatorname{ch} \frac{L}{\xi} - \left(\frac{L}{\xi} \right)^{-1} \operatorname{sh} \frac{L}{\xi} \right) \operatorname{sh} kL + \frac{\operatorname{sh} kL}{kL} - \operatorname{ch} kL \right]. \end{aligned} \quad (11)$$

На рис. 2 наведено залежність хімічного потенціалу від радіусу кореляції модельного бінарного розчину для різних значень амплітуди B_i . Аналіз наведених на рис. 2 даних вказує на зменшення відносного хімічного потенціалу

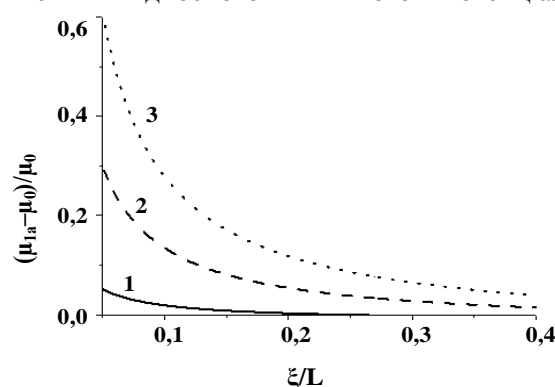


Рис. 2. Залежність відносного осмотичного тиску $(\mu_{1a} - \mu_0) / \mu_0$ бінарного розчину в плоскій порі з симетричним пристінковим потенціалом від радіусу кореляції ξ для системи з $k^{-1} = 3 \times 10^{-10}$ м, $L = 10^{-5}$ м та різних значень B : $B = 0,1 \times 10^{-24}$ Дж (1), $B = 5 \times 10^{-24}$ Дж (2), $B = 1 \times 10^{-24}$ Дж (3).

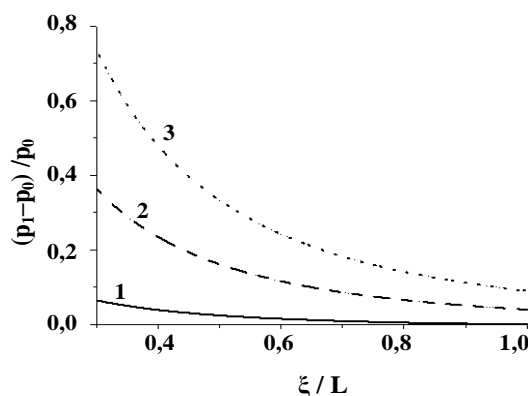


Рис. 3. Залежність відносного осмотичного тиску $(p_1 - p_0) / p_0$ бінарного розчину в плоскій порі з симетричним пристінковим потенціалом від радіусу кореляції ξ для системи з $k^{-1} = 3 \times 10^{-10}$ м, $L = 10^{-5}$ м та різних значень B : $B = 0,1 \times 10^{-24}$ Дж (1), $B = 5 \times 10^{-24}$ Дж (2), $B = 1 \times 10^{-24}$ Дж (3).

$\frac{\mu_{1a} - \mu_0}{\mu_0}$ на 20 – 60% при зростанні радіусу кореляції ξ .

Одержана просторова залежність хімічного потенціалу (11) за допомогою формули (3) дозволяє отримати вираз залежності осмотичного тиску $p(\xi)$ від радіусу кореляції ξ :

$$p_1(\xi) = \frac{2B_{BA}e^{-kL}}{Vx_0} \frac{1}{k^2\xi^2 - 1} \times \left[k\xi \left(sh \frac{L}{\xi} \right)^{-1} \left(ch \frac{L}{\xi} - \left(\frac{L}{\xi} \right)^{-1} sh \frac{L}{\xi} \right) shkL + \frac{shkL}{kL} - chkL \right] \quad (12)$$

На рис. 3 наведено залежність відносного осмотичного тиску від радіусу кореляції для систем з різними значеннями сталих B . Аналіз

наведених на рис. 3 даних вказує на те, що зі збільшенням радіусу кореляції ξ відносний осмотичний тиск для даної системи зменшується на величину порядку 30 – 50%.

Результати та висновки

Побудовано вирази для обчислення осмотичного тиску бінарного розчину, що дозволяють проводити обчислення в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів, включаючи окіл критичної точки розшарування.

Встановлено, що з наближенням до критичної точки розшарування бінарного розчину відносна зміна хімічного потенціалу та осмотичного тиску досягає величини 20 – 50 %.

Список використаних джерел

1. Булавін Л.А. Фізика фазових переходів / Л.А. Булавін, В.М. Сисоєв. – К.: ВПЦ КНУ, 2010. – 400 с.
2. Булавін Л.А. Просторовий розподіл концентрації бінарного розчину в полоском шарі поблизу критичної точки рідина-пара / Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоєв, О.О. Старовойтов. // УФЖ. – 2003. –Р. 48, №10. – С. 1072–1074..
3. Булавін Л. А.. Концентрація рідини в плоскопаралельній порі з неідеальною стінкою в гравітаційному полі / Булавін Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сисоєв В.М // Журн. Фіз. Хімії. – 2004. – Р. 78, № 11. – С. 1814–1817.
4. Иванов Д.Ю. Критические явления в чистых жидкостях / Д.Ю. Иванов. – М: Физматлит, 2003. – 248с.
5. Лаврентев М.А. Курс вариационного исчисления / М.А. Лаврентев, Л. А Люстерник. – М.–Л.: ГИТТЛ, 1950. – 133 с
6. Лакоза Е.Л. Критические флуктуации во внешних полях / Е.Л. Лакоза, В.М. Сысоев, А. В. Чалый // Журн. эксперим. и теор. физики. – 1973. – Т. 65, №2(8). – С. 605–616.
7. Семиохин И.А. Физическая химия. Учебник / И. А. Семиохин. – Москва: МГУ, 2001. –.272с.

References

1. BULAVIN, L., SYSOEV, V. (2010) *Physics of phase transitions*. K: VPC KNU.
2. BULAVIN, L., GAVRYUSHENKO, D., SYSOEV, V., STAROVOITOV, O. (2003) Spatial distribution of components of a binary mixture in a bounded System. *Ukr. Journ. of Phys.* 48(10). p.1072–1074.
3. BULAVIN, L., GAVRYUSHENKO, D., SYSOEV, V. (2004) Density profile of a fluid in a plane-parallel pore with nonideal walls in a gravitational field. *Journ. Phys. Chem.* 78(11) p.1814–1817.
4. IVANOV, D. (2003) *Critical phenomena in pure liquids*. M:Phismatlit.
5. LAVRENTEV, M., LYUSTERNIK, L. (1950) *The course of the calculus of variations*. M.–L.: HITTL.
6. LAKOZA, E., SYSOEV, V., CHALYI, A., (1973) Critical fluctuations in external fields. *Journ. Exper. and Theor. of Phys.* 2(8). p.605–616.
7. SEMIOHIN, I. (2001) *Physical chemistry*. Moskva: MHU.

Надійшла до редколегії 28.05.15