

А-88

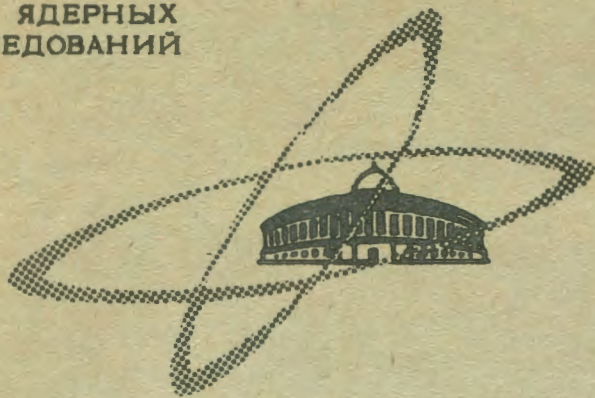
ЖЭТФ, 1969, т. 57,
в. 1(7), с. 22-26

11/II-69

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P13 - 4218



Л.К.Лыткин, В.И.Никаноров, А.Ф.Писарев,
А.П.Сумбаев, С.Ф.Чалкин

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
НА РАССЛОЕНИЕ РАСТВОРА НА ИОНАХ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ ПРОБЛЕМ

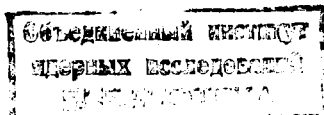
1968

P13 - 4218

**Л.К.Лыткин, В.И.Никаноров, А.Ф.Писарев,
А.П.Сумбаев, С.Ф.Чалкин**

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
НА РАССЛОЕНИЕ РАСТВОРА НА ИОНАХ**

Направлено в ЖЭТФ



4650/2 up

1. В в е д е н и е

В недавно опубликованных работах ^{/1,2,3/} обсуждалась возможность использования эффекта расслоения бинарных жидких растворов, происходящего под действием импульсного давления или температуры, для создания жидкостных трековых камер нового типа. В этих работах теоретически показано, что ионы, образуемые частицей в растворе, становятся активными центрами его расслоения при пересыщении. На таких ионах возникают микроочаги образования новой фазы, разрастающиеся затем до видимых размеров. С целью качественной проверки этого вывода был проведен специальный опыт с раствором нитробензола в гексане, облучаемом γ -квантами от кобальтового источника. В опыте было установлено ^{/4/}, что между плотностью образующихся ионов в растворе и скоростью его расслоения существует определенная зависимость. В том же эксперименте было отмечено также заметное влияние высоковольтного импульсного электрического поля на степень пересыщения раствора и быстроту его выпадения на ионах. Это обстоятельство, на наш взгляд, представляется весьма интересным, т.к. при практическом применении эффекта расслоения для регистрации частиц управление этим процессом с помощью электрического поля может оказаться наиболее простым. Возможность такой перспективы побудила авторов данной работы выполнить теоретический анализ пересыщения раствора и его расслоения на ионе, вызываемого действием внешнего электрического поля. Ниже излагаются результаты этого анализа и дана экспериментальная их проверка.

2. Влияние электрического поля на концентрацию раствора

Из общих положений неравновесной термодинамики^{/5/} следует, что наложение электрического поля на раствор меняет его термодинамические потенциалы. Одной из реакций раствора на изменение этих потенциалов является изменение его концентрации. Найдем величину этого изменения.

Термодинамический потенциал Гиббса для раствора, помещенного в электрическое поле напряженности E , равен^{/5/}:

$$\Phi = U + PV - TS - \frac{\epsilon E^2}{4\pi} V, \quad (1)$$

где U - внутренняя энергия раствора, S - его энтропия, P - внешнее давление, T - абсолютная температура, E - напряженность электрического поля в растворе, ϵ - диэлектрическая постоянная раствора, V - удельный объем раствора. Независимыми переменными в этом потенциале являются P , T и E . В точке фазового перехода первого рода - точке расслоения - должно соблюдаться равновесие между старой и новой фазами. На языке термодинамики это должно означать равенство полных дифференциалов от термодинамических потенциалов двух сосуществующих фаз^{/6/}, т.е.

$$d\Phi_1 = d\Phi_2. \quad (2)$$

Из формулы (1) следует, что

$$d\Phi = dU + d(PV) - d(TS) - d\left(\frac{\epsilon E^2}{4\pi} V\right). \quad (3)$$

В свою очередь,

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT = \\ &= \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP + [C_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P] dT, \end{aligned} \quad (4)$$

$$d(PV) = \left(\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial(PV)}{\partial T}\right)_P dT = [V + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T] dP + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT, \quad (5)$$

$$d(TS) = \left(\frac{\partial(TS)}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial(TS)}{\partial T}\right)_P dT = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP + C_P dT + S dT, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\epsilon E^2}{4\pi} V\right) &= \left(\frac{\partial\left(\frac{\epsilon E^2}{4\pi} V\right)}{\partial T}\right)_{P,E} dT + \left(\frac{\partial\left(\frac{\epsilon E^2}{4\pi} V\right)}{\partial P}\right)_{T,E} dP + \left(\frac{\partial\left(\frac{\epsilon E^2}{4\pi} V\right)}{\partial E}\right)_{T,P} dE = \\ &= \left[-\frac{E^2}{4\pi} V\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial T}\right)_{P,E} + \frac{\epsilon E^2}{4\pi} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,E}\right] dT + \left[\frac{E^2}{4\pi} V\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial P}\right)_{T,E} + \frac{\epsilon E^2}{4\pi} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,E}\right] dP + \\ &+ \left[\frac{\epsilon E}{2\pi} V + \frac{\epsilon E^2}{4\pi} \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,P}\right] dE. \end{aligned} \quad (7)$$

Подставляя теперь выражения (4) - (7) в (3) и учитывая равенство (2), будем иметь:

$$\begin{aligned} \Delta \left\{ \left[V - \frac{E^2}{4\pi} \left(V \frac{\partial\epsilon}{\partial P} + \epsilon \frac{\partial V}{\partial P} \right) \right] dP - \left[\frac{E^2}{4\pi} \left(V \frac{\partial\epsilon}{\partial T} + \epsilon \frac{\partial V}{\partial T} \right) + S \right] dT - \right. \\ \left. - \left[\frac{\epsilon E}{2\pi} V + \frac{\epsilon E^2}{4\pi} \left(\frac{\partial V}{\partial E} \right) \right] dE \right\} = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Символ Δ означает разность величин, относящихся к новой и старой фазам, например, $\Delta V = V_2 - V_1$, где V_2 - удельный объем новой фазы и V_1 - старой фазы.

Дальше будем рассматривать случай, когда внешнее давление в системе неизменно, т.е. $dP = 0$. Численными расчётами можно показать, что для слабополярных жидких растворов (мы интересуемся только ими) электрострикционное изменение объема $\frac{\partial V}{\partial E} \approx 0$. С учётом этого приближения уравнение (8) можно записать в следующем виде:

$$\Delta \left\{ \frac{E^2}{4\pi} \left(V \frac{\partial \epsilon}{\partial T} + \epsilon \frac{\partial V}{\partial T} \right) + S \right\} dT + \frac{\epsilon E}{2\pi} V dE = 0. \quad (9)$$

Это уравнение является исходным для определения смещения температуры δT расслоения раствора при наложении на него электрического поля.

Из (9) следует, что

$$\delta T = - \int_0^E \frac{\frac{E}{2\pi} (\epsilon_2 V_2 - \epsilon_1 V_1) dE}{\frac{E^2}{4\pi} \left(V_2 \frac{\partial \epsilon_2}{\partial T} - V_1 \frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} + \epsilon_2 \frac{\partial V_2}{\partial T} - \epsilon_1 \frac{\partial V_1}{\partial T} \right) + q/T} = \quad (10)$$

$$= \frac{\epsilon_2 V_2 - \epsilon_1 V_1}{V_2 \frac{\partial \epsilon_2}{\partial T} - V_1 \frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} + \epsilon_2 \frac{\partial V_2}{\partial T} - \epsilon_1 \frac{\partial V_1}{\partial T}} \ln \frac{\frac{1}{4\pi} E^2 \left(V_2 \frac{\partial \epsilon_2}{\partial T} - V_1 \frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} + \epsilon_2 \frac{\partial V_2}{\partial T} - \epsilon_1 \frac{\partial V_1}{\partial T} \right) + q/T}{q/T}$$

Здесь учтено, что $S_2 - S_1 = q/T$, где q - теплота расслоения. Смещение температуры расслоения на δT эквивалентно пересыщению раствора, которое равно:

$$\delta C = \frac{\partial C}{\partial T} \delta T, \quad (11)$$

где $\frac{\partial C}{\partial T}$ - производная вдоль кривой расслоения в точке C .

3. Величина критического поля

Поле, соответствующее верхней границе чувствительности раствора к расслоению на ионах, будем называть критическим. Из работы [1] следует, что критическое пересыщение раствора, при котором ионы становятся центрами его расслоения, равно

$$\delta C_k = \frac{3}{2} \frac{MC}{\rho RT} \sqrt{\frac{4\pi\sigma^4}{(ze)^2} \frac{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1}}, \quad (12)$$

где ρ - плотность раствора в капле, M - молекулярный вес вещества в капле, ze - заряд иона, σ - поверхностное натяжение на границе раздела между раствором и каплей, образующейся на ионе. Объединяя теперь соотношения (10) - (12) и разрешая полученное выражение относительно E_k будем иметь:

$$E_k = \left[4\pi \frac{q}{T} \frac{\exp\left(-\frac{3}{2} \frac{MC}{\rho RT} \frac{1}{\partial C/\partial T} \sqrt{\frac{4\pi\sigma^4}{(ze)^2} \frac{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}{\epsilon_2 - \epsilon_1}}\right) \frac{V_2 \frac{\partial \epsilon_2}{\partial T} - V_1 \frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} + \epsilon_2 \frac{\partial V_2}{\partial T} - \epsilon_1 \frac{\partial V_1}{\partial T}}{\epsilon_2 V_2 - \epsilon_1 V_1} - 1 \right]^{1/2} \frac{V_2 \frac{\partial \epsilon_2}{\partial T} - V_1 \frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} + \epsilon_2 \frac{\partial V_2}{\partial T} - \epsilon_1 \frac{\partial V_1}{\partial T}}{q/T} \quad (13)$$

Выражение, стоящее под знаком экспоненты в (13) для всех значений параметров, которые характеризуют расслаивающиеся растворы, по абсолютной величине значительно меньше единицы. Поэтому экспоненциальный член можно разложить в степенной ряд и ограничиться в нем первыми двумя членами. Выполнив эту операцию и сделав простые преобразования, получим:

$$E_k = \left[-4\pi \frac{q}{T} \frac{\frac{3}{2} \frac{MC}{\rho RT} \frac{1}{\partial C/\partial T} \sqrt{\frac{4\pi\sigma^4 \cdot \epsilon_1 \cdot \epsilon_2}{(ze)^2 (\epsilon_2 - \epsilon_1)}}}{\epsilon_2 V_2 - \epsilon_1 V_1} \right]^{1/2}. \quad (14)$$

Физический смысл этого уравнения заключается в следующем: при возрастании напряженности электрического поля до величины E_k в растворе на ионах будут расти зародыши, имеющие радиус $r \geq r_k$, где r_k определяется следующим выражением [1]:

$$r_k = \sqrt{\frac{3}{4\pi\sigma} \frac{(ze)^2}{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2} \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_1 \cdot \epsilon_2}}. \quad (15)$$

При дальнейшем же повышении поля ($E > E_k$) на ионах будут расти все зародыши сколь угодно малых размеров.

Здесь не рассматривается кинетика роста зародыша, так как эта задача решена в работе^{3/}.

4. Сравнение с опытом. Вывод

Для проверки справедливости формулы (14) и, следовательно, возможности управления процессом расслоения раствора на ионах путем наложения внешнего поля был выполнен опыт с раствором нитробензола в гексане с весовой концентрацией 0,2.

Вблизи точки расслоения этот раствор характеризуется следующими данными: $M = 100$ г.моль⁻¹, $\rho = 0,87$ г.см⁻³, $T = 288^\circ\text{K}$, $\epsilon_1 = 2$, $\epsilon_2 = 5$, $\sigma = 0,5$ дин.см⁻¹, $q/T = -0,24$ кал.г.⁻¹град.⁻¹, $v_1 = 1,36$ см³г.⁻¹, $v_2 = 1,16$ см³г.⁻¹, $\partial C/\partial T = 0,03$ град.⁻¹. Подставляя эти данные в формулу (14), будем иметь:

$$E_k \approx \frac{400}{z^{1/3}} \frac{\text{кВ}}{\text{см}},$$

где z принимает значения $z = 1, 2, 3, \dots$ и кратно заряду иона. При $z = 1$ $E_k \approx 400 \frac{\text{кВ}}{\text{см}}$, при $z = 2$ $E_k \approx 320 \frac{\text{кВ}}{\text{см}}$. Видно, что критическое значение поля по порядку величины близко к пробивному.

В опыте кювета с раствором облучалась γ -квантами от кобальтового источника. Величина электрического поля, которое накладывалось на раствор, была ниже его пробивного значения. При длительности импульса 10^{-3} сек оно оказалось равным 200 кВ/см. В полях же $\approx 300 - 400$ кВ/см наблюдалось сильное свечение раствора, что определенно указывало на вторичные процессы, связанные с частичным электрическим зарядом в растворе.

В этом опыте оптическим методом^{4/} определялась скорость расслоения раствора под действием электрического поля. Было установлено, что в полях 200 кВ/см расслоение раствора при облучении γ -квантами

идет примерно в 1,5 раза быстрее, чем без облучения. Этот результат можно объяснить, если допустить, что ионы, образуемые γ -квантами, ускоряют процесс зарождения капель в пересыщенном растворе. Использованное в опыте поле по величине оказалось меньше расчётного. Это количественное расхождение связано, по-видимому, с двумя обстоятельствами. Во-первых, при вычислении величины E_k по формуле (14) использовались приближенные данные для q/T и σ , что могло привести к некоторому завышению величины критического поля. Во-вторых, под действием высоковольтного поля ионы в растворе могли частично размножиться и образовывать заряженные комплексы с суммарным зарядом $z > 1$. Это явление в соответствии с выражением (16) могло уменьшить величину E_k .

Результаты данного эксперимента и выполненный теоретический анализ свидетельствуют о перспективности проведения дальнейших исследований эффекта расслоения растворов на ионах под действием электрического поля, так как эти исследования могут привести к разработке нового жидкостного трекового прибора, управляемого электрическим полем.

Л и т е р а т у р а

1. А.Ф.Писарев, В.А.Бирюков. ЖЭТФ, 54, 469 (1968).
2. А.Ф.Писарев. ЖЭТФ, 54, 463 (1968).
3. А.Ф.Писарев. Препринт ОИЯИ, Р13-4002, Дубна, 1968.
4. Л.К.Лыткин, А.Ф.Писарев, А.П.Сумбаев, С.Ф.Чалкин. Препринт ОИЯИ, Р13-3943, Дубна, 1968.
5. С. де Гроот, П.Мазур. Неравновесная термодинамика. Изд. "Мир", 1964.
6. Б.Т.Гейликман. ЖЭТФ, 8, 1135 (1938).

Рукопись поступила в издательский отдел

25 декабря 1968 года.