

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ СМЕЩЕНИЯ

Н.В.Кускова, Э.В.Матвизен

Для понимания многих кинетических процессов вблизи критической точки двухфазного равновесия, связанных с существенным вкладом длинноволновых флуктуаций и увеличением радиуса корреляции флуктуаций [1–3], необходимы данные по вязкости критических систем. Однако до настоящего времени не существует единой точки зрения о поведении вязкости вблизи критической точки. Это относится как к теоретическим [4–6], так и к экспериментальным работам [7–12].

Настоящая работа представляет собой исследование температурной зависимости вязкости раствора метанол-циклогексан методом колеблющегося диска [8], когда характерные размеры возмущений в растворе в данном экспериментальном методе (например, глубина затухания осцилляций жидкости от поверхности диска) много больше, чем радиус корреляций флуктуаций (в отличие, например, от [13]).

Кривая сосуществования фаз этого раствора в координатах $T - C$ изучалась по методу исчезновения мениска для определения критических параметров, которые оказались равными $T = 45,33^\circ\text{C}$; $C = 70,8 \text{ вес.}\%$ циклогексана [14]. Чистота метанола характеризовалась содержанием примесей не больше $0,01\%$, а циклогексана не более $0,1\%$. Растворы тщательно предохранялись от растворения в них атмосферной влаги.

Для измерения вязкости была изготовлена кювета из нержавеющей стали с двумя окнами, через которые можно было наблюдать амплитуду колебаний диска на внешней подметровой шкале. Диск диаметром 20 мм и толщиной 1 мм подвешивался на подвесе из бериллиевой бронзы. Период колебаний составлял ≈ 10 сек. Температура кюветы, погруженной в водяной термостат поддерживалась постоянной с точностью до $0,001^\circ\text{C}$. В кювете было предусмотрено интенсивное перемешивание раствора. Концентрации растворов были определены с погрешностью $0,5\%$. Плотность раствора, которая почти не меняется с температурой в исследуемом интервале, измерялась пикнометрически.

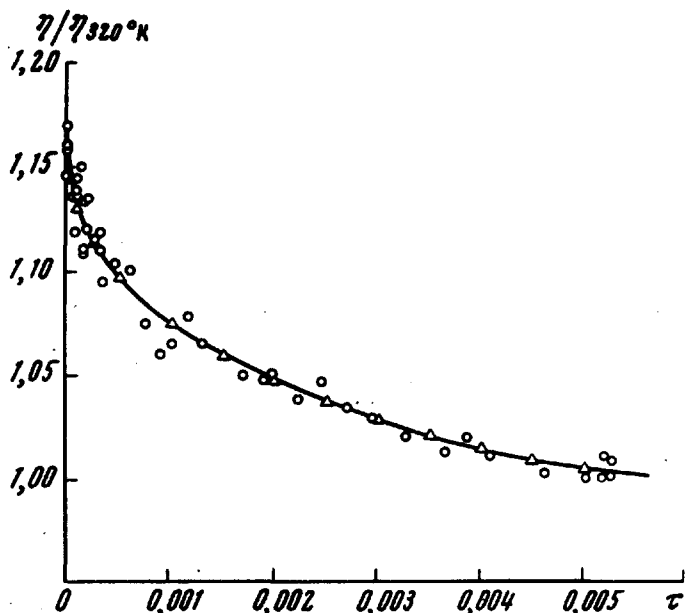


Рис. 1. Вязкость в однофазной области раствора метанол-циклогексан вблизи критической точки смешения: O — экспериментальные точки, Δ — значения, вычисленные по уравнению $\eta/\eta_{47^\circ\text{C}} = A - B\tau^\alpha$

В предположении справедливости уравнения Навье — Стокса для несжимаемой жидкости, постоянства давления и малых колебаний диска, имеющего бесконечно малую толщину, было получено выражение для декремента затухания двух последующих амплитуд диска [15]

$$\ln \frac{\theta_n}{\theta_{n+1}} = \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{2}} R \sqrt[4]{\frac{\rho \eta}{T_0}}, \quad (1)$$

где R – радиус диска, T_0 – период колебаний, ρ – плотность раствора. В связи с тем, что эксперимент отличается от идеальной схемы, положенной в основу вывода (1), вискозиметр был проградуирован по дистиллированной воде при разных температурах. Градуировочный график представлялся в координатах $\eta, (T_0/\rho) (\ln \theta_n/\theta_{n+1})^2$. Надежность прибора проверялась по измерению чистых компонент исследуемого раствора, вязкость, которых известна. Погрешность в измерении вязкости составляла 0,5%.

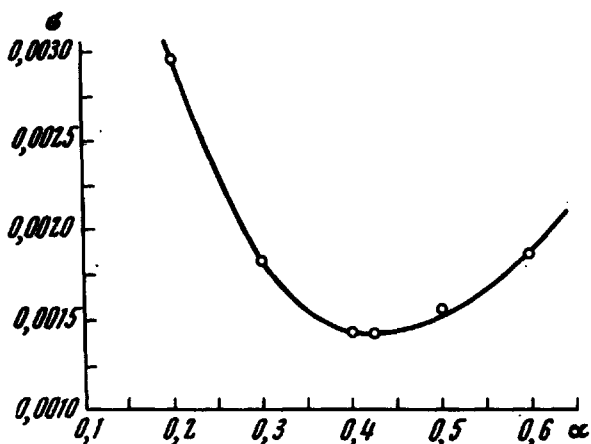


Рис. 2. Зависимость средне квадратичной ошибки аппроксимации функции $\eta/\eta_{47^\circ\text{C}} = A - Br^\alpha$, описывающей вязкость вблизи критической точки смешения в зависимости от α

На рис.1 представлена экспериментальная зависимость вязкости от температуры в гомогенной области растворов с критической концентрацией. Критическая температура перехода в двухфазное состояние этих растворов разного приготовления отличалась в пределах $0,02^\circ\text{C}$, и потому данные приведены в относительных координатах. Для аппроксимации этой зависимости были использованы следующие функции

$$\eta/\eta_{47^\circ\text{C}} = B \ln r + A, \quad (2)$$

$$\eta/\eta_{47^\circ\text{C}} - 1 = Br^\alpha, \quad (3)$$

$$\eta/\eta_{47^\circ\text{C}} = A - Br^\alpha, \quad (4)$$

где $\eta/\eta_{47^\circ\text{C}}$ – вязкость вдали от критической точки при 47°C , $r = (T - T_k)/T_k$.

С наименьшей среднеквадратичной ошибкой экспериментальные данные аппроксимируются функцией (4). Коэффициенты A и B при данном α находились методом наименьших квадратов. Для уравнения (4) $A = 1,158$; $B = 1,530$. Зависимость ошибки аппроксимации от α в случае функции (4)

дана на рис.2. Из этого рисунка видно, что наименьшая ошибка аппроксимации приходится на $\alpha = 0,43$. Принимая для α это значение, приходим к заключению, что в критической точке не сама вязкость обращается в бесконечность, а ее производная по температуре по закону

$$d\eta/dt \sim t^{\alpha-1}, \text{ причем } \alpha \approx 0,4 - 0,5.$$

Это находится в согласии с теоретической работой [6].

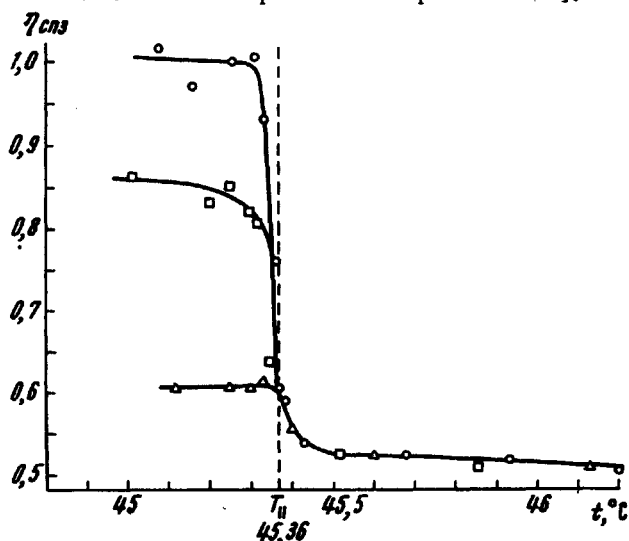


Рис. 3. Вязкость вблизи критической точки смешения. Данные в двухфазной области получены после интенсивного перемешивания раствора: \circ — сразу после перемешивания, \square — через 1 мин после перемешивания, Δ — через 5 мин после перемешивания

Если интенсивно перемешивать раствор, перешедший в двухфазное состояние, то по мере удаления от критической температуры в двухфазную область вязкость, образующейся мелкодисперсной системы, продолжает возрастать, принимая значение, превосходящее критическое значение в 2–3 раза.

По мере укрупнения пузырьков второй фазы со временем вязкость падает до значений, соответствующих гомогенной области. Это иллюстрирует рис.3, на котором приведены экспериментальные данные по вязкости, продолженные в двухфазную область. Из этого рисунка видно также, что значения вязкости, измеренные сразу после интенсивного перемешивания двухфазного раствора и через 1 и 5 мин уменьшаются со временем по мере укрупнения пузырьков. Это наводит на представление о причинах возрастания вязкости в гомогенной области, которое

заключается в том, что флуктуационные образования с размерами порядка радиуса корреляций можно представить как некоторый коллоидный раствор, вязкость которого больше вязкости бинарной системы при той же температуре без флуктуаций. Поскольку экспериментально измеренная вязкость непрерывно переходит в двухфазную область при критической температуре, то это, как и анализ аппроксимационных функций, свидетельствует о конечном значении вязкости в критической точке.

Институт неорганической химии

Академии наук СССР
Сибирское отделение

Поступила в редакцию
5 августа 1970 г.

Литература

- [1] L.Kadanoff, J.Swift. Phys. Rev., 166, 89, 1968.
- [2] K.Kawasaki. Phys. Rev., 150, 291, 1966.
- [3] А.З.Наташинский, Т.А.Черепанова. ЖЭТФ, 57, 1290, 1969.
- [4] М.Ш.Гитерман, Е.Е.Городецкий. ЖЭТФ, 57, 637, 1969.
- [5] M.Fixman. J. Chem. Phys., 36, 310, 1962.
- [6] Т.А.Черепанова. Диссертация, Новосибирск, 1970.
- [7] В.К.Семенченко, Е.Л.Зорина. ЖЭТФ, 26, 522, 1952.
- [8] J.Kestin, J.Whitelaw, T.Zien. Physica, 30, 161, 1964.
- [9] T.M.Reed, T.F.Taylor. J.Phys. Chem., 63, 58, 1959.
- [10] D.Woermann, W.Sarholz. Ber. Bun. Physik. Chemie, 69, 319, 1965.
- [11] T.Barber, J.Champion. Phys. Lett., 29A, 622, 1969.
- [12] J.Brunet, K.Gubbins. Trans. Far. Soc., 65, 1255, 1969.
- [13] В.Г.Мартынец, Э.В.Матизен. ЖЭТФ, 58, 430, 1970.
- [14] И.В.Кускова, Э.В.Матизен. Изв. СО АН СССР, серия хим. наук, 2, 142, 1970.
- [15] Л.Д.Ландау. Механика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1953.

Письма в ЖЭТФ. том 12, стр. 259 – 262

5 сентября 1970 г.

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСИТОНОВ И СПЕКТРЫ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ГЕРМАНИЯ

Е.Ф.Гросс, А.В.Ильинский, Б.В.Новиков, Н.С.Соколов

К настоящему времени электронная структура экситона довольно хорошо изучена. Кинетика экситонов, однако, изучена гораздо меньше