

О КИНЕТИКЕ ФЛУКТУАЦИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В РАСТВОРАХ ИЗООКТАН-НИТРОЗТАН, ИМЕЮЩИХ КРИТИЧЕСКУЮ ТОЧКУ РАССЛАИВАНИЯ

*М.И.Шагпаров, Ю.Г.Шорошев, О.С.Алиев, П.К.Хабибуллаев,
Л.В.Ланшина*

Сведения о кинетике флуктуаций концентрации могут быть получены с помощью акустических измерений. С этой целью нами исследованы коэффициент поглощения α и скорость распространения звука V в растворах нитроэтан-изооктан. В этой системе имеется критическая точка расслаивания при $x_K \approx 0,4$ (x — мольная доля изооктана). Показатели преломления компонентов раствора при 20° различаются всего на 0,0005. Поэтому точное определение температуры исчезновения мениска затруднительно. Измерения, выполненные М.А.Анисимовым в нашей лаборатории, показали, что $T_K = 31,0-31,5^\circ\text{C}$. Ультраакустические измерения α производились в интервале частот 24–950 Мгц. Раствор термостатировался с точностью $\pm 0,05^\circ$. Скорость ультразвука измерялась при частотах 24–100 Мгц. Методика измерений описана в [1]. Гиперакустические измерения α и V выполнены с помощью гелий-неонового лазера и опубликованы ранее [2]. В чистом нитроэтане до частот $\sim 4 \cdot 10^9$ гц акустическая дисперсия не наблюдается. В изооктане при $f > 1 \cdot 10^9$ гц обнаруживается уменьшение α/f^2 от $62 \cdot 10^{-17}$ до $49 \cdot 10^{-17}$ сек²см⁻¹, и незначительное увеличение V . Акустическая дисперсия в изооктане объясняется поворотными-изомерными превращениями его молекул. В растворах нитроэтан-изооктан α/f^2 резко возрастает, проходя через максимум при $x = x_K$ (см. рис.1). При этом в растворах появляется новая область акустической дисперсии, связанная с присутствием флуктуаций концентрации. Подробное описание и анализ результатов измерений будут даны нами позже. Здесь мы отметим следующие особенности этой области дисперсии звука.

1. Новая область дисперсии α/f^2 и связанное с ней возрастание поглощения звука наблюдается при ультраакустических частотах. На гиперзвуковых частотах $f \approx 3 \cdot 10^9$ гц величина α/f^2 не только не возрастает при $x \approx x_K$, но даже имеет некоторую тенденцию к минимуму (см. [2] и рис.1).

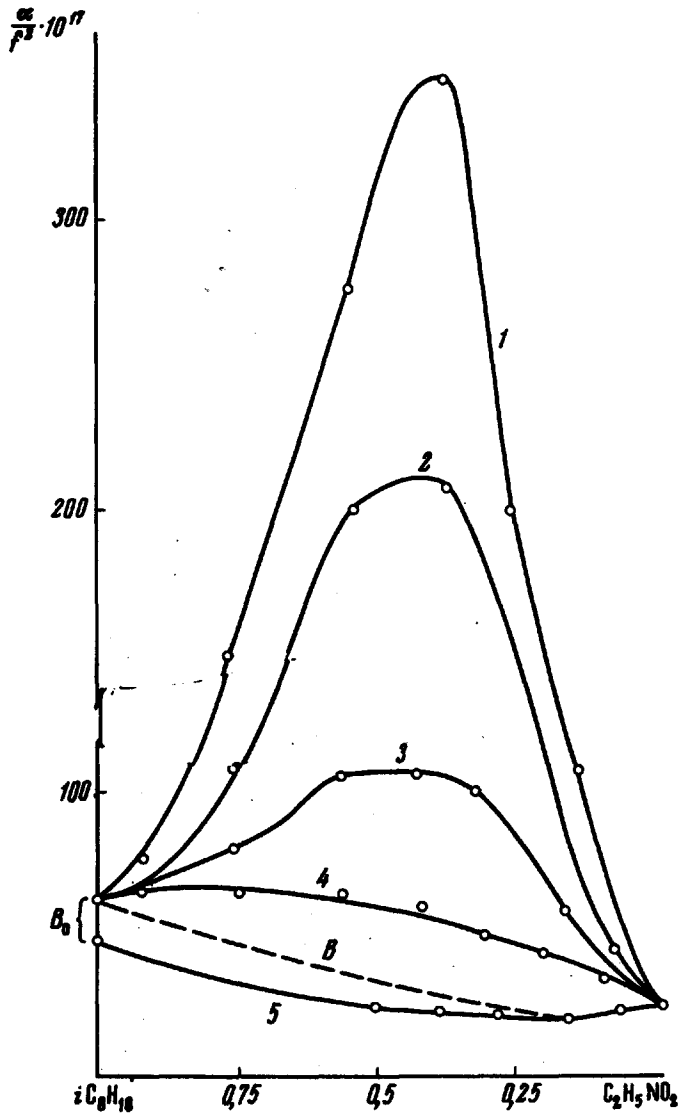


Рис. 1. Зависимость величины α/f^2 от концентрации изооктана X при различных частотах: 1 - 24 МГц, 2 - 40 МГц, 3 - 136 МГц, 4 - 950 МГц, 5 - 3500 МГц. Пунктир - параметр B (см. ур-ние (2)).

2. При всех концентрациях и во всем изученном нами интервале частот зависимость поглощения звука от частоты $\omega = 2\pi f$ выражается степенной функцией (см. рис.2):

$$\alpha' = \alpha \omega^{p+1}; \quad (1)$$

$$\frac{\alpha'}{f^2} = \frac{\alpha}{f^2} - B, \quad (2)$$

где B , α и p — эмпирические постоянные. Показатель степени лежит в интервале $0 < p < 1$. При $x \rightarrow x_K$ и $T \rightarrow T_K$ показатель степени уменьшается, коэффициент α — возрастает.

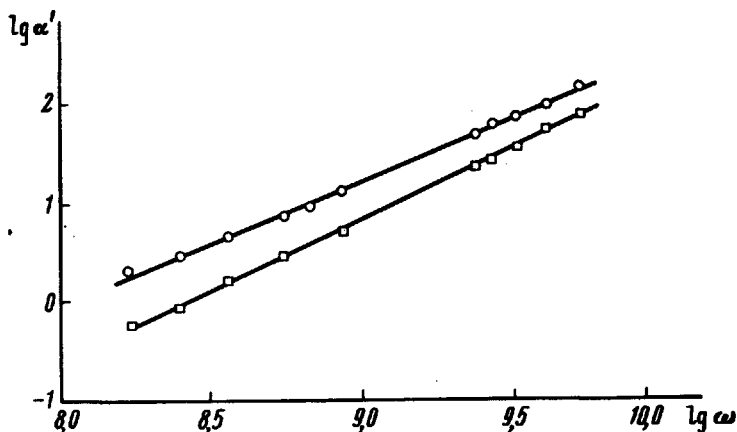


Рис.2. Зависимость $\lg \alpha'$ от $\lg \omega$: \circ — $X = 0,404$,
 $P = 0,21$, $B = 39 \cdot 10^{-17} \text{ сек}^2 \text{ см}^{-1}$; \square — $X = 0,197$,
 $P = 0,46$, $B = 33 \cdot 10^{-17} \text{ сек}^2 \text{ см}^{-1}$

3. Дисперсия α/f^2 не сопровождается существенными изменениями скорости звука V . Наблюдаемые изменения V не превышают $\sim 1-2\%$. Для описания частотной зависимости коэффициента поглощения звука необходимо ввести спектр времен релаксации. Зная плотность спектра времен релаксации, можно вычислить среднее время релаксации τ_α , которое характеризует среднюю продолжительность времени существования Фурье-компонент флуктуаций концентрации. При этом оказывается, что в окрестности критической точки τ_α резко возрастает и сохраняет весьма большие значения в довольно широком интервале концентраций и температур. Исходя из этого, можно объяснить ослабление диффузии в окрестности критической точки [3,4].

Московский
 Государственный университет
 им. М.В.Ломоносова

Поступило в редакцию
 2 января 1968 г.
 После переработки
 2 апреля 1968 г.

Литература

- [1] П.К.Хабидуллаев, М.Халиулин. Сб. Ультразвуковая техника., 3, 47, 1967.
- [2] Ю.Г.Шорощев, М.И.Шахпаронов, Л.В.Ланшина. Вестник МГУ, сер. "Химия", № 5, 147, 1967.
- [3] И.Р.Кричевский, Н.Е.Хазанова, Л.Р.Линшиц. ДАН СССР, 99, 113, 1954.
- [4] И.Р.Кричевский, Н.Е.Хазанова. Сб. Критические явления и флуктуации в растворах. М., Изд. АН СССР, 1960, стр.45.