

УДК 532.536

Алехин А.Д., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г., Войтешенко А.В.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
E-mail: alekhin@univ.kiev.ua*

Температурная зависимость вязкости раствора изомасляная кислота-вода вдоль критической изоконцентрацы и границы раздела фаз

Представлены результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей регулярной и флуктуационной составляющих сдвиговой вязкости раствора изомасляная кислота-вода вблизи критической температуры расслоения вдоль критической изоконцентрацы и границы раздела фаз. Предложен новый метод исследования вязкости на отдельных ветвях кривой сосуществования. Использовано уравнение вязкости, связанное с радиусом корреляции и учитывающее пространственную дисперсию системы.

Введение. Экспериментальные и теоретические исследования свойств индивидуальных веществ и двойных растворов в окрестности критической точки (КТ), особенно кинетических свойств вещества, являются актуальной задачей физики конденсированного состояния вещества [1, 2]. Актуальность и научно-практическая значимость изучения равновесных и кинетических свойств однокомпонентных веществ и двойных растворов в окрестности КТ связана с широким практическим использованием уникальных свойств вещества в критическом состоянии в современных новейших технологиях [3, 4, 5].

В связи с отмеченным выше в работе методом капиллярного вискозиметра были проведены комплексные исследования кинетической характеристики вещества – сдвиговой вязкости $\eta(T, c)$ двойного раствора изомасляная кислота-вода в широком диапазоне температур $T > T_k$, $T < T_k$ и концентраций $c > c_k$, $c < c_k$, включая их критическое значение $c = c_k$ вблизи критической температуры расслоения.

Анализ экспериментальных данных. Данный раствор исследовался при следующих массовых концентрациях изомасляной кислоты в воде ($c_{m1} = 20\%$, $c_{m2} = 24\%$, $c_{m3} = 29\%$, $c_{m4} = 33\%$, $c_{m5} = 38\%$, $c_{m6} = 39\%$, $c_{m7} = 45\%$, $c_{m8} = 52\%$, $c_{m9} = 58\%$). Полученные экспериментальные данные температурной зависимости вязкости $\eta(T, c)$ для различных концентраций исследуемого двойного раствора в широком диапазоне температур показаны на рис. 1.

Эти исследования позволили впервые одновременно исследовать также поведение вязкости вещества вдоль различных предельных термодинамических критических направлений: границы раздела фаз (I), критической изотермы (II), критической изоконцентрацы (III).

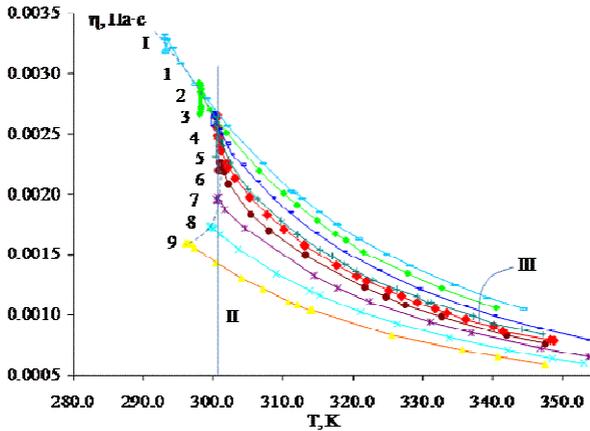


Рис.1 Температурная зависимость вязкости раствора изомасляная кислота-вода вблизи критической температуры расслоения для различных концентраций раствора $c < c_k$ (I), $c > c_k$ (II), $c = c_k$ (III) ($c_{m1} = 20\%$, $c_{m2} = 24\%$, $c_{m3} = 29\%$, $c_{m4} = 33\%$, $c_{m5} = c_k = 38\%$, $c_{m6} = 39\%$, $c_{m7} = 45\%$, $c_{m8} = 52\%$, $c_{m9} = 58\%$).

Эти экспериментальные данные $\eta(T, c)$ (рис.1) были проанализированы с помощью уравнения для критической вязкости, представленного в [6], учитывающего пространственную дисперсию системы [7]:

$$\eta(T) = \eta_r(T) + \eta_f(T) = A \exp \frac{B}{T} + \frac{CR_c(T, c)}{\left[1 + (q \cdot R_c(T, c))^2\right]^{1/2(1-\eta)}} \quad (1)$$

Здесь $\eta_r = A \exp B/T$ – регулярная часть вязкости; $\eta_f(t, \Delta c)$ – флуктуационная составляющая вязкости, учитывающая пространственную дисперсию системы $qR_c \neq 0$. Радиус корреляции R_c вдоль двух термодинамических направлений: критической изоконцентраты и границы раздела фаз соответственно имеет вид: $R_{c1}(t) = r_1 \cdot t^{-\nu}$, $R_{c2}(t) = r_2 \cdot t^{-\nu}$; $t = (T - T_k)/T_k$. Как видно из (1), при критических параметрах раствора T_k , c_k ($qR_c \Rightarrow \infty$) флуктуационная составляющая вязкости η_f (1) принимает конечное значение $\eta_{fk}(t=0, c=0) = C/q$ в критическом состоянии $q_2 R_c \rightarrow 0$.

Анализ полученных данных $\eta(T, c)$ (рис. 1) также показал, что при критических значениях концентрации $c = c_{mk}$ и температуры $T = T_k$, вязкость принимает конечное значение $\eta_{fk} = \text{const}$. Этот результат подтверждается анализом многих других экспериментальных данных поведения вязкости различных растворов вблизи критической температуры расслоения [6, 8,9,10,11].

В работе на основе полученных экспериментальных данных $\eta(T, c)$ рис. 1., были исследованы как регулярная, так флуктуационная составляющая вязкости

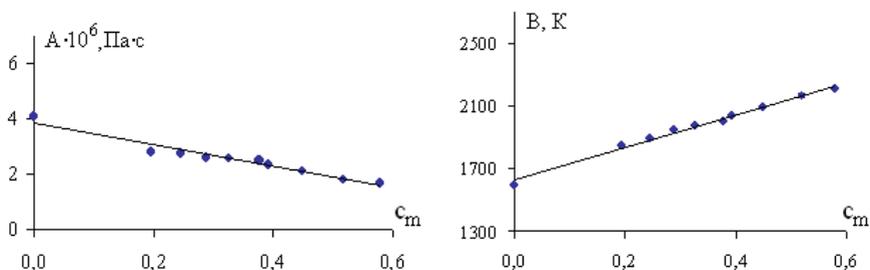


Рис. 2 Зависимость коэффициентов $A(c)$ и $B(c)$ регулярной части вязкости от концентрации изомасляной кислоты в воде вдоль термодинамического направления границы раздела фаз.

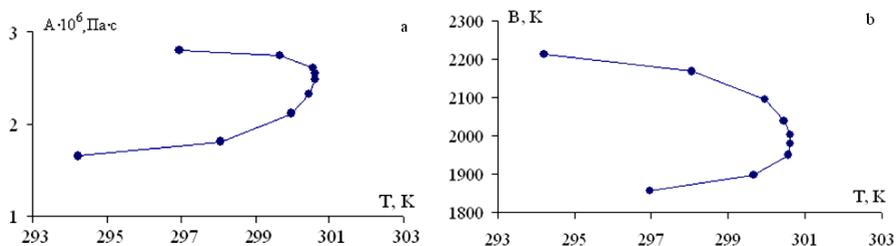


Рис. 3 Температурные зависимости величин параметров а) $A(T)$ и б) $B(T)$.

$\eta_f = \eta - \eta_r$ (1). Для этого, согласно [12], при помощи экспоненциальной формулы

$$\eta_r(T, c) = A(T, c) \exp(B(T, c)/T). \quad (2)$$

первоначально была рассчитана регулярная составляющая вязкости $\eta_r(T, c)$. С этой целью в области температур $\Delta T = T - T_k \geq 10$ К, далеких от критической, были исследованы температурные и концентрационные зависимости величин параметров $A(T, c)$ и $B(T, c)$ регулярной составляющей вязкости (2). Эти результаты показаны на рис. 2 а,б.

Как видно из этих рисунков (рис. 2 а,б), вдоль термодинамического направления границы раздела фаз величины этих параметров $A(c)$ и $B(c)$ являются линейными функциями концентрации. Параметр $A(c)$ линейно уменьшается с увеличением концентрации раствора. С другой стороны, величина параметра $B(c)$ линейно увеличивается при увеличении концентрации раствора.

На основе проведенных расчетов (рис. 2) были исследованы также температурные зависимости величины параметров $A(T, c)$ и $B(T, c)$ вдоль термодинамического направления границы раздела фаз. Эти зависимости представлены на рис. 3.

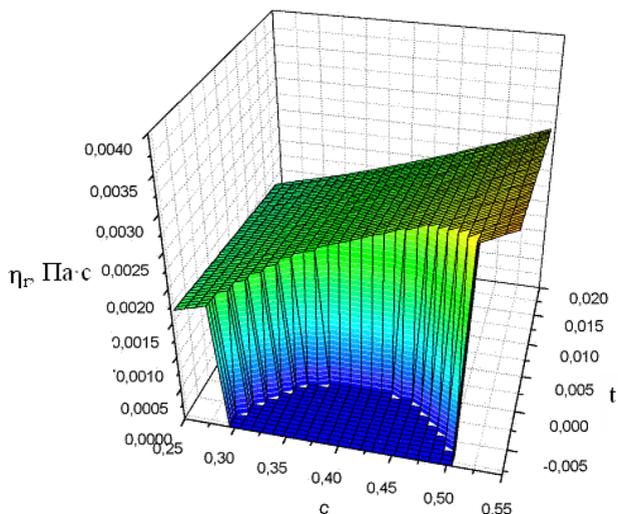


Рис. 4 Трехмерная поверхность регулярной составляющей вязкости $\eta_r(T, c)$.

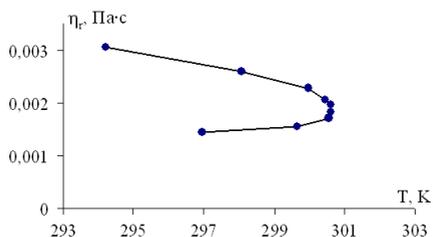


Рис. 5. Температурная зависимость регулярной составляющей вязкости вдоль термодинамического направления границы раздела фаз.

На основе рассчитанных значений концентрационной и температурной зависимости параметров $A(T, c)$ и $B(T, c)$ была построена трехмерная поверхность концентрационной и температурной зависимости регулярной составляющей вязкости раствора изомасляная кислота-вода (4).

Используя значения регулярной составляющей вязкости (рис. 4,5)

$$\eta_r(T, c) = A(T, c) \exp(B(T, c)/T),$$

найжены температурные и концентрационные зависимости флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f = \eta - \eta_r$. Температурные зависимости флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f(T)$ для некоторых концентраций раствора $c \leq c_k$ и $c \geq c_k$ приведены на рис. 6.

Следует отметить, что проведенные экспериментальные исследования температурных зависимостей регулярных составляющих вязкости при различных концентрациях раствора, которые оканчиваются на кривой сосуществования

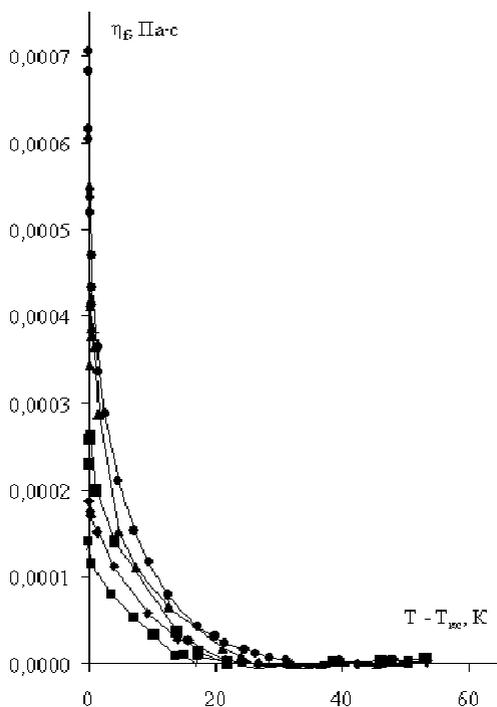


Рис. 6 Температурные зависимости флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f(T-T_{кр}(c))$ раствора для различных концентраций c ; $T_{кр}(c)$ – температура на кривой сосуществования для фиксированной концентрации c .

(рис. 1.), позволили впервые предложить метод определения вязкости вещества на отдельных ветвях кривой сосуществования.

Таким образом, на основе полученных в работе экспериментальных данных температурных и концентрационных зависимостей полной вязкости раствора $\eta(T, c)$ (рис. 1) и вида регулярной составляющей вязкости $\eta_r(T, c)$ (рис. 2-5) были проведены исследования концентрационных и температурных зависимостей флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f = \eta - \eta_r$ вдоль трех предельных критических направлений: критической изотермы $\eta_f(t = 0)$, критической изоконцентрации $\eta_f(c_k, t > 0)$ и границы раздела фаз $\eta_f(t < 0)$. Данные концентрационной зависимости флуктуационной части вязкости вдоль направления критической изотермы, представлены в работе [13]. Данные температурных зависимостей флуктуационных составляющих вязкости вдоль направлений критической изоконцентрации и границы раздела фаз представлены на рис. 7.

Для анализа температурных зависимостей были использованы величины обратных значений флуктуационной составляющей вязкости $1/\eta_f$. Эти темпе-

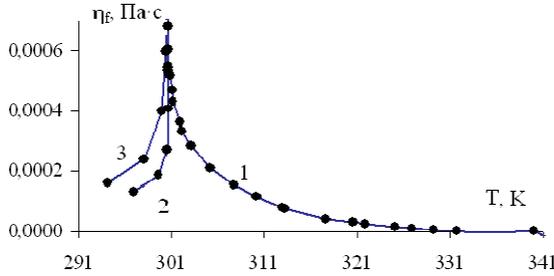


Рис. 7 Температурные зависимости флуктуационных составляющих вязкости η_f для критических направлений: критической изоконцентрации 1 и границы раздела фаз 2 ($c < c_k$) и 3 ($c > c_k$).

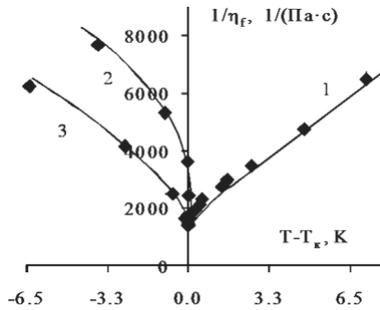


Рис. 8 Температурные зависимости обратных значений флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f^{-1}(t)$ для различных термодинамических направлений: критической изоконцентрации 1 – $\eta_f^{-1}(c_k, t > 0)$ и границы раздела фаз 2 – $\eta_f^{-1}(c > c_k, t < 0)$, 3 – $\eta_f^{-1}(c < c_k, t < 0)$.

ратурные зависимости обратных значений флуктуационных составляющих вязкости $1/\eta_f$ вдоль предельных направлений критической изоконцентрации и границы раздела фаз приведены на рис. 8.

Как видно из рис. 8, при приближении к критической температуре ($t \rightarrow 0$) обратная величина флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f^{-1}(t)$ стремится к постоянному значению $\eta_f^{-1}(t=0) = \eta_{fk}^{-1} = qr/\Delta\eta$. Поэтому для анализа температурных зависимостей флуктуационных составляющих вязкости раствора $\eta_f(t)$ согласно ФТФП [14,15], необходимо непосредственно использовать степенные соотношения вдоль направления критической изоконцентрации ($t > 0$) в виде:

$$\Delta\eta_f^{-1}(t, c = c_k) = (\eta_f^{-1}(t) - \eta_{fk}^{-1}) = at^v, \quad a = 6 \cdot 10^4. \quad (3)$$

Вдоль термодинамического направления границы раздела фаз $t < 0$

$$\overline{\Delta\eta_f^{-1}(t < 0)} = [\Delta\eta_f^{-1}(c > c_k, t < 0) + \Delta\eta_f^{-1}(c < c_k, t < 0)]/2 = b|t|^\nu, \quad b = 11 \cdot 10^4. \quad (4)$$

Здесь $\overline{\Delta\eta_f^{-1}(t < 0)}$ – симметризованное значение обратной величины флуктуационной составляющей вязкости вдоль термодинамического направления границы раздела фаз. Исследования показали, что отношение амплитуд a/b в соотношениях (3), (4), согласно уравнениям параметрического скейлинга [16] близко к отношению амплитуд радиусов корреляции $R_{c1}=r_1t^{-\nu}$, $R_{c2}=r_2|t|^{-\nu}$ для направлений критической изоконцентраты и границы раздела фаз ($a/b = r_1/r_2$). Учитывая значения величин критических показателей ФТФП $\beta = 0,338 \pm 0,005$, $\gamma = 1,233 \pm 0,005$, $\nu = 0,636 \pm 0,005$, $B^2 = (\gamma - 2\beta)/(\gamma(1 - 2\beta)) \approx 1,39$, получено, что $a/b = r_1/r_2 \approx 0,5$. Это отношение в пределах ошибок эксперимента, согласуется с теоретическими расчетами [16,17] ($\frac{r_1}{r_2} = \frac{(1 - B^2)^\nu}{1 + \nu(2\gamma B^2 - 3)/\gamma} \approx 0,5$).

Выводы. На основе представленных выше экспериментальных данных температурных и концентрационных зависимостей вязкости раствора изомасляная кислота-вода вблизи критической температуры расслоения можно сделать ряд выводов.

1. Предложенное уравнение критической вязкости (1) с учетом пространственной дисперсии системы в пределах погрешности эксперимента описывает экспериментальные данные $\eta(c, t)$ во всем диапазоне температур $|t| \approx (10^{-4} \div 10^{-1})$ и концентраций $c \leq c_k$ и $c \geq c_k$.

2. В работе впервые предложен метод определения вязкости на отдельных ветвях границы раздела фаз жидкость-жидкость ($\eta(c > c_k, t < 0)$, $\eta(c < c_k, t < 0)$).

3. Полученные экспериментально конечные значения вязкости раствора изомасляная кислота – вода при критических значениях температуры и концентрации подтверждают вид уравнения критической вязкости (2), учитывающее пространственную дисперсию системы $qR_c \neq 0$.

4. Экспериментальные данные температурной зависимости флуктуационной части вязкости вдоль термодинамических направлений критической изоконцентраты и границы раздела фаз подтверждают прямую связь этой кинетической характеристики раствора с радиусом корреляции системы $\eta_f \sim R_c \sim |t|^{-\nu}$.

Литература:

1. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 271 с.
2. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. – М.: Энергоиздат, 1990. – 190 с.
3. Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т.5. № 1.– С. 12.

4. Горбатый Ю.Э., Бондаренко Г.В. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2007.– Т.2. № 2.– С.5.
5. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2006.– том 1, № 1.– С. 27-51.
6. Alekhin A.D. Equations of Critical Viscosity and Limits of their Application // Ukrainian journal of physics. – 2004.– Vol. 49, №2.– P.138-140.
7. Fixman M. Viscosity of Critical Mixtures // Journal of Chemical Physics. – 1962 – 36. – 310-318.
8. Alekhin A.D., Sperkach V.S., Abdikarimov B.Zh., Bilous O.I. Viscosity of Liquid Crystal Pentylcyanbiphenyl Close to the Point of the Nematic - Dielectric Liquid Phase Transition // Ukrainian journal of physics. – 2000. – Vol. 45, №9. – P.1067-1069.
9. Alekhin A.D., Bilous O.I. Behavior of the Viscosity of Liquid Systems near the Critical Temperature of Stratification // Ukrainian journal of physics. – 2007. – Vol. 52, №8. – P.793-797.
- 10.10.Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Alekhin O., Bulavin L. Viscosity of liquid In-Se-Tl alloys in the miscibility gap region //Journal of Alloys and Coumpounds.– 2008. – V. 452. – P. 174-177.
- 11.Oleinikova A., Bulavin L., Pipich V. The Viscosity Anomaly near the Lower Critical Consolute Point // International Journal of Thermophysics. – 1999. – V. 20 №3. – P. 889-898.
- 12.Гурифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей, Пер. с англ. – М.: Изд-во Ин. лит. , 1961. – 929 с.
- 13.Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г., Войтешенко А.В. Концентрационная зависимость вязкости раствора изомасляная кислота-вода на границе раздела фаз и критической изотерме // Доклады Академии наук Республики Казакстан. – 2013.– № 4.– С. 65-73.
- 14.Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
- 15.Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. – М.: Мир, 1973. – 419с.
- 16.Schofield P., Lister J.D., Ho J.T. Correlation between critical coefficients and critical exponents // Physical Review Letters. – 1969.–V.23. – P.1098–1103.
- 17.Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. – Киев, Политехника, 2013. – 402 с.

Альоїн О.Д., Остапчук Ю.Л., Рудніков Є.Г., Войтешенко А.В.

Температурна залежність в'язкості розчину ізомасляна кислота-вода уздовж критичної ізоконцентрати та межі поділу фаз

АНОТАЦІЯ

Представлені результати досліджень температурних та концентраційних залежностей регулярної та флуктуаційної складових зсувної в'язкості розчину ізомасляна кислота-вода поблизу критичної температури розшарування уздовж критичної ізоконцентрати та межі поділу фаз. Запропоновано новий метод дослідження в'язкості на окремих гілках кривої співіснування. Використане рівняння в'язкості, пов'язане із радіусом кореляції та враховуюче просторову дисперсію системи.

Alekhin O.D., Ostapchuk Yu.L., Rudnikov Ye.G., Voitshenko A.V.

Temperature dependence of the viscosity of the isobutyric acid-water solution along the critical isoconcentrate and phase interface

SUMMARY

The temperature dependences of regular and fluctuation parts of viscosity along critical isoconcentrate and phase interface have been studied on the basis of data of shear viscosity behavior of isobutyric acid-water solution near the critical consolute temperature. New method for studying the viscosity on separate branches of the coexistence curve has been proposed for the first time. The viscosity equation, which is connected with the correlation length of the system and takes into account the spatial dispersion, has been used for the experimental data analysis.