

РАССЕЯНИЕ СВЕТА В РАСТВОРАХ С ДВУМЯ "ДВОЙНЫМИ" КРИТИЧЕСКИМИ ТОЧКАМИ

Л.А.Давидович, Э.К.Канаки, И.И.Шиндер

Представлены результаты измерений интенсивности релеевского рассеяния света в трехкомпонентном растворе с двумя двойными критическими точками. Предложена модель для описания температурной зависимости коэффициента рассеяния света, учитывающая наличие трех фазовых переходов.

Исследования фазовых переходов в системе с одной двойной критической точкой (ДКТ), выполненные в последнее время ¹⁻³ показали, что вблизи ДКТ фазовый переход характеризуется рядом специфических особенностей: изменением значений эффективных критических индексов, эффектами суперпозиции критических явлений, обусловленных близостью расположения фазовых переходов с верхней и нижней критическими точками вблизи ДКТ и др.

Вместе с тем, теоретически показано ⁴, что в растворах с водородными связями может наблюдаться более одной двойной критической точки. Причем наличие двух ДКТ в системе должно обеспечиваться тремя фазовыми переходами как с верхней $T_{КВ}$ так и с нижней $T_{КН}$ критическими температурами расслаивания.

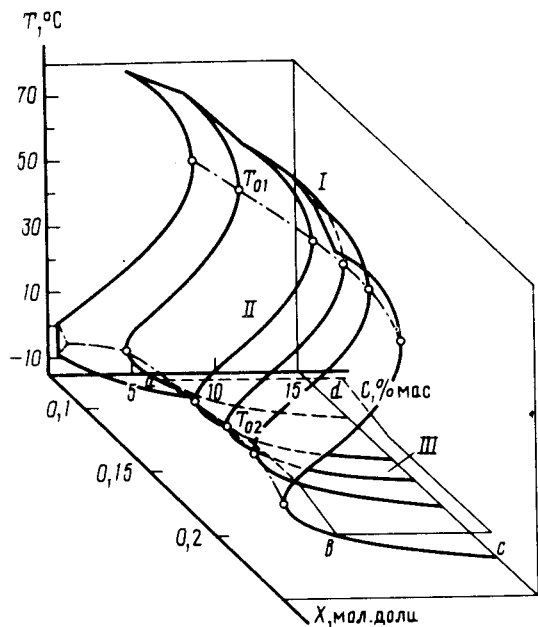


Рис. 1. Фазовая диаграмма раствора 2-бутанол-вода + пропанол. Точки T_{01} и T_{02} соответствуют верхней и нижней ДКТ. Штрих пунктирные линии – линии "двойных" точек. Плоскость $abcd$ соответствует температурам плавления

Как обнаружено нами, в системе 2-бутанол-вода с примесью пропанола наблюдаются две ДКТ. Фазовая диаграмма указанного раствора (рис. 1) в области изученных концентраций компонентов, представляет собой в пространстве TXC (X – концентрация основных компонентов, C – концентрация примеси) выпукло-вогнутую поверхность, слева и справа от которой сосуществуют гетерогенное и гомогенное состояния раствора соответственно. На поверхности сосуществования можно выделить две линии двойных точек (штрих-пунктирные линии), разделяющие всю поверхность на три части: I и III – поверхности верхних точек расслаивания, II – нижних точек расслаивания. Положение ДКТ на соответствующих линиях двойных точек выделены буквами T_{01} (верхняя ДКТ) и T_{02} (нижняя ДКТ). Параметры ДКТ ($T_0 X_0 C_0$) определялись по методу описанному в ³ и соответствовали следующим значениям:

$$T_{01} = 51,85^\circ\text{C}; \quad X_{01} = 0,1 \text{ мольных долей (м.д.)} \quad C_{01} = 9,404\% \text{ (мас);}$$

2-бутанола в воде;

$$T_{02} = 2,7^\circ\text{C}; \quad X_{02} = 0,16 \text{ м.д. 2-бутанола в воде;} \quad C_{02} = 3,797\% \text{ (мас);}$$

Верхняя ДКТ отличается от нижней ДКТ по целому ряду признаков, например, если первая является точкой возврата от гомогенного к гомогенному состоянию раствора, то вторая наоборот – от гетерогенного к гетерогенному или, если первая характеризуется щелью расслаивания с верхним расположением $T_{КВ}$ и нижним $T_{КН}$, то вторая наоборот – имеет щель смешения с нижним расположением $T_{КВ}$ и верхним $T_{КН}$. Следовательно нижнюю ДКТ можно рассматривать как обратную по отношению к верхней ДКТ. Тем не менее вблизи нижних и верхних ДКТ пограничные кривые в плоскости TC хорошо описываются скейлинговым

$$(T_K - T_0)/T_0 = M |(C - C_0)/C_0|^{\beta_0} \quad (1)$$

Для всех изученных TC -сечений значение β_0 соответствовало 0,5.

В настоящей работе ставилась задача экспериментального изучения поведения релеевского рассеяния света в рассмотренной системе содержащей две ДКТ. Измерения интенсивности углового рассеяния света проводились в кювете диаметром 5 мм, помещенной в термостат цилиндрической формы с оптическими окнами, заполненный этиловым спиртом, служившим одновременно в качестве термостатирующей и эмерсионной жидкости. Использование измерительной кюветы малого диаметра обеспечивало пренебрежимость поправок на многократное рассеяние. Температурный диапазон исследований составлял $-20 \div 70^\circ\text{C}$, с точностью $0,02^\circ\text{C}$.

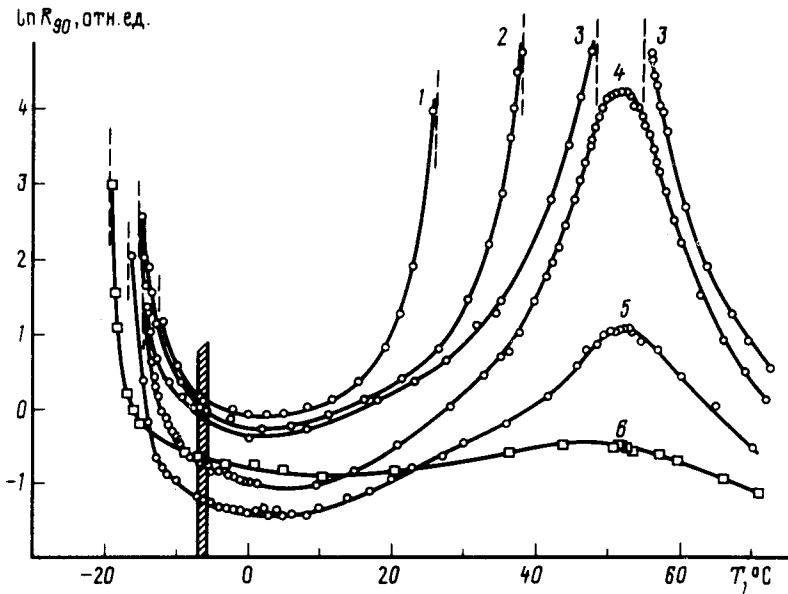


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента рассеяния света R_{90} для различных значений концентрации примеси $C\%$ (мас): 1 - 6,99; 2 - 8,691; 3 - 9,359; 4 - 9,420; 5 - 10,0; 6 - 14,0; и концентрации $X_{01} = 0,1$ м.д. 2-бутанола в воде. Точки отвечают экспериментальным данным, сплошные линии - расчету (см. текст), проведенного для следующих значений параметров: кривая 1 - $\gamma_1 = 1,21$, $\gamma_2 = 0,825$, $K = 0,55$; $T_B = -12,1^\circ\text{C}$; кривая 2 - $\gamma_1 = 1,22$, $\gamma_2 = 0,91$; $K = 0,67$, $T_B = -14^\circ\text{C}$; кривая 3 - $\gamma_1 = 1,23$, $\gamma_2 = 0,804$, $K = 0,65$, $T_B = -14,55^\circ\text{C}$; кривая 4 - $\gamma_1 = 1,23$, $\gamma_2 = 0,904$, $K = 0,37$, $T_B = -14,5^\circ\text{C}$; кривая 5 - $\gamma_1 = 1,23$, $\gamma_2 = 0,801$, $K = 0,26$, $T_B = -15,25^\circ\text{C}$; кривая 6 - $\gamma_1 = 1,23$, $\gamma_2 = 0,712$, $K = 0,62$, $T_B = -18,4^\circ\text{C}$, $M = 1,0331$

На рис. 2 представлены результаты исследования рассеяния света в температурном диапазоне охватывающем все три фазовых перехода, наблюдаемых в системе, при концентрации $X = 0,1$, соответствующей верхней ДКТ, и различных значениях содержания примеси. Как показывают результаты, на кривых R_{90} от T (R_{90} - коэффициент рассеяния света под углом 90°) наблюдаются три области аномального роста рассеяния света, каждая из которых связана с соответствующим фазовым переходом. При этом кривые 4, 5, 6, соответствующие области гомогенности (где $C > C_{01}$), имеют конечный максимум

$$R_{90} \sim |(C - C_{01})/C_{01}|^{-1,23} \quad \text{при } T \approx T_{01}.$$

Другой специфической особенностью исследованной системы является ее способность к переохлаждению на десятки градусов при кристаллизации, так что, низкотемпературный фазовый переход с верхней критической температурой T_B расплавления и связанные с ним критические явления оказываются в области переохлажденного метастабильного состояния системы. На рис. 2 заштрихованная полоса соответствует температурам плавления T_{II} для представленных систем (то же показано на рис. 1 с помощью плоскости $abcd$), кривые рассеяния света расположенные ниже T_{II} относятся к метастабильному состоянию.

Следуя предложенному в ³ принципу суперпозиции, для трех фазовых переходов в рассматриваемой системе можно записать

$$R_0 = K \left(\tau^2 - \frac{C_{01} - C}{MC_{01}} \right)^{-\gamma_1} \left| \frac{T - T_B}{T_B} \right|^{-\gamma_2}. \quad (2)$$

Здесь $\tau = (T - T_0)/T_0$; γ — критический индекс сжимаемости.

Результаты расчетов по формуле (2) представлены на рис. 2. сплошными линиями; использованные при расчете параметры даны в подписях к рисунку; приведение R_0 к R_{90} проводилось по известному соотношению Орнштейна—Цернике. Как видно, достигается весьма удовлетворительное согласие, тем более, если учесть, что наблюдаемое несоответствие полученных и изинговских значений индексов имеет место только в тех случаях, когда соответствующий фазовый переход (T_B) для данного состава системы не является критическим.

Литература

1. Собынин А.А. УФН. 1986, 149, 325.
2. Зайцев В.П. и др. Письма в ЖЭТФ. 1986, 43, 85.
3. Давидович Л.А., Шиндер И.И. ЖЭТФ, 1989, 95, 1289.
4. Wheeler J.C., Andersen G.R. J. Chem. Phys., 1980, 73, 5778.