

УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ ПЕРЕНОСНЫХ И РАВНОВЕСНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

С.В.Казakov, Н.И.Чернова

Впервые получены универсальные функции (УФ) масштабного аргумента $z = \tau / \Delta x^{1/\beta}$ для динамических и статических свойств двойных расслаивающихся смесей в широком интервале приведенных температур τ и концентраций Δx .

Гипотеза универсальности критических явлений¹⁻³ обобщает закон соответственных состояний и предполагает, что любая физическая величина $X(x, T)$, асимптотическое поведение которой вблизи критической точки определяется критическим показателем φ , в гидродинамическом приближении описывается выражением

$$\frac{X(x, T)}{X_0 \Delta x^{\varphi/\beta} z_0^\varphi} = f_X \left(\frac{z + z_0}{z_0} \right), \quad (1)$$

где $f_X(z)$ – УФ масштабного аргумента $z = \tau / \Delta x^{1/\beta}$, β – критический показатель кривой сосуществования, X_0 – критическая амплитуда. Линия $z = -z_0$ является кривой сосуществования.

Попытки экспериментального выявления универсальных соотношений для термодинамических и кинетических свойств проводились в однокомпонентных системах^{3,4}.

В настоящей работе впервые показана справедливость (1) для описания термодинамических и диффузионных свойств двух бинарных расслаивающихся систем: нитробензол-гептан (I) и

нитробензол-декан (II). В приближении Орнштейна – Цернике получена связь УФ $f_D(z)$ и $f_J(z)$, описывающих поведение обобщенной восприимчивости $(\partial \mu_i / \partial x_i)_{p,T}$, где μ_i – химический потенциал i -го компонента смеси, и коэффициента взаимной диффузии D соответственно.

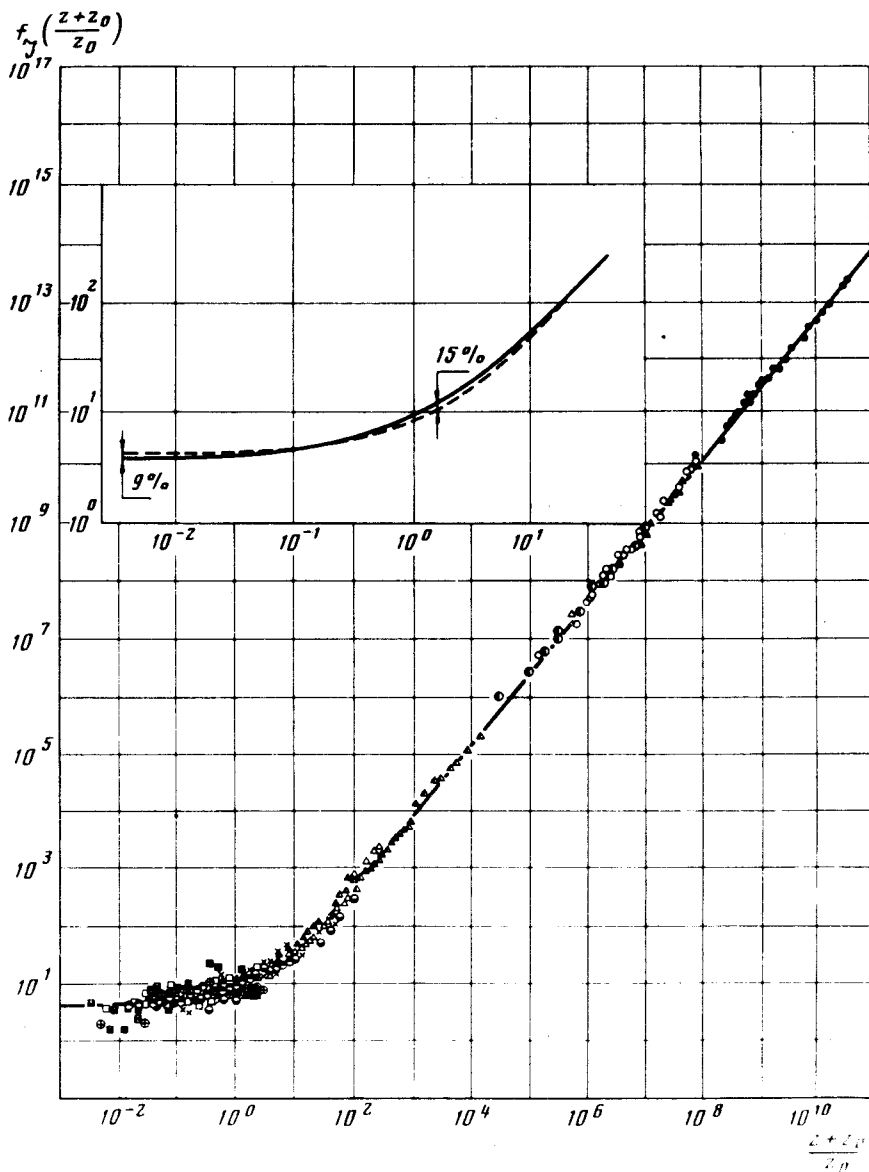


Рис.1. Масштабная функция $f_J(z)$ для $(\partial \mu_i / \partial x_i)_{p,T}$ для концентраций системы I: ● – 52,11; ○ – 52,02; ● – 52,24; ● – 44,58; ● – 36,05; ● – 60,25; ● – 78,25; системы II: ▲ – 53,71; △ – 50,92; ▲ – 55,72; X – 43,96; □ – 71,96; ▲ – 60,13; ■ – 33,07 выраженных в вес.% нитробензола

Коэффициент диффузии определялся по спектрам биения рассеянного излучения с применением техники гетеродинного детектирования⁵. Информация о $(\partial \mu_i / \partial x_i)_{p,T}$ получена из измерений относительной интенсивности рассеяния \tilde{J} . Исследования проводились в однофазной области для семи концентраций систем I и II в диапазоне $10^{-4} \lesssim \tau \lesssim 10^{-1}$, где $\tau = (T - T_p) / T_k$, T_p – температура расслаивания, T_k – критическая температура, и $2 \cdot 10^{-4} \lesssim \Delta x \lesssim 0,5$, где $\Delta x = (x_1 - x_{1,k}) / x_{1,k}$. Критические концентрации систем $x_{1,k}$ определе-

ны ранее с точностью 0,01 мас.%. Погрешности измерений коэффициента диффузии и относительной интенсивности рассеяния не превышала 3 – 5 и 10 % соответственно.

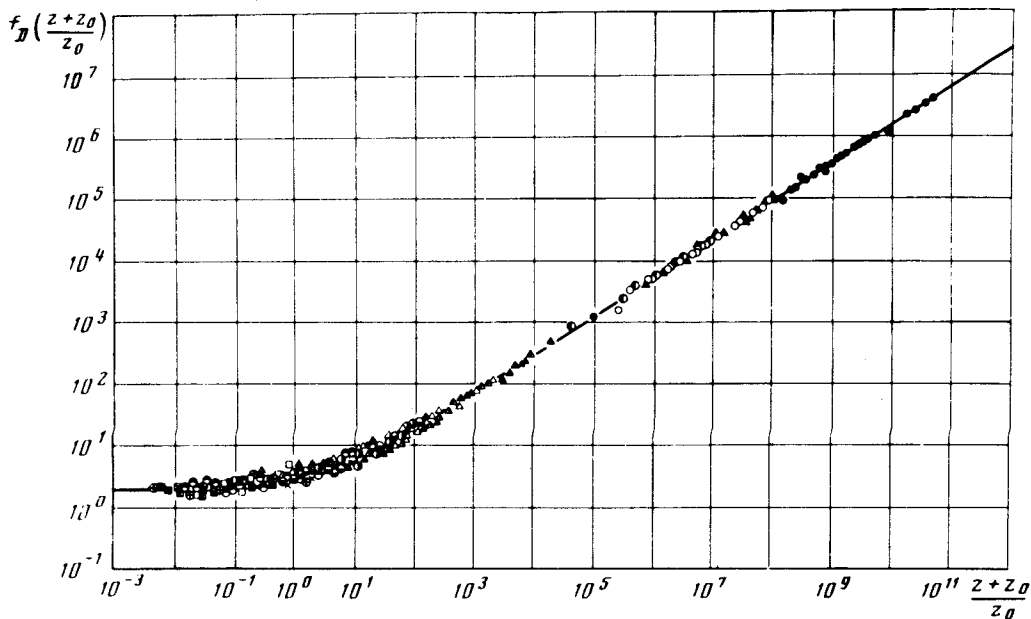


Рис.2. Масштабная функция $f_D(z)$ для коэффициента диффузии D . Концентрации систем указаны в подписи к рис.1

Для концентраций, близких к критической, получено, что температурные зависимости коэффициента диффузии и интенсивности рассеяния имеют вид

$$D(\tau) = D_0 \tau^{\nu^*}, \quad \mathcal{J}^{-1} = \mathcal{J}_0^{-1} \tau^\gamma \quad (2)$$

с критическими показателями $\gamma = 1,26 \pm 0,03$ и $\nu^* = 0,63 \pm 0,02$. Для кривых сосуществования получены значения $\beta = 0,330 \pm 0,005$, $z_0 = 0,293 \pm 0,017$.

Из рис.1, где представлены УФ (1) для $\mathcal{J}^{-1} \sim (\partial \mu_i / \partial x_i)_{p,T}$ видно, что экспериментальные точки укладываются на одну универсальную кривую в широком интервале аргумента $(z + z_0) / z_0$.

Можно предположить, что и комплекс

$$\frac{D(x, T) \sqrt{x_1/x_{1,K}}}{D_0 \Delta x^{\nu^*/\beta} z_0^{\nu^*}},$$

составленный из экспериментальных данных для коэффициента диффузии, будет УФ⁷. Это подтверждается графиком приведенным на рис.2, где экспериментальные данные зависимости вида (1) для $D(x, T)$ укладываются на универсальную кривую. Эмпирический множитель $\sqrt{x_1/x_{1,K}}$ введен для исключения асимметрии измеряемых величин относительно критической точки.

Зависимость $D(x, T)$ может быть аппроксимирована суммой степенных функций

$$D(x, T) \sqrt{\frac{x_1}{x_{1,K}}} = D_0 \tau^{\nu^*} + D_1 \Delta x^{\nu^*/\beta}, \quad (3)$$

где D_0 и D_1 критические амплитуды. Учитывая (1) и (3) функция $f_D(z)$ принимает вид

$$f_D\left(\frac{z + z_0}{z_0}\right) = \frac{D_1}{z_0^{\nu^*} D_0} + \left(\frac{z + z_0}{z_0}\right)^{\nu^*}, \quad (4)$$

где $D_1/z_0^{\nu^*} = D_0'$ — характеризует температурное поведение коэффициента диффузии вдоль кривой сосуществования при $T < T_K$. Теория не дает предсказаний величины отношения критических амплитуд D_0'/D_0 , однако его универсальность может следовать из универсальности $f_D(z)$. Для исследуемых систем получено, что $D_0'/D_0 = 2,1 \pm 0,4$.

Флуктуационный характер процессов, протекающих вблизи критической точки, обуславливает зависимость статических и динамических свойств только от радиуса корреляции r_K^{-1} . В окрестности критической точки⁸

$$D \sim r_K^{-1} \quad (5)$$

В приближении Орнштейна — Цернике для расслаивающихся систем⁹

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right)_{p, T} \sim r_K^{-2} \quad (6)$$

Отсюда следует, что $\nu^* = \nu = \gamma/2$, где ν — критический показатель радиуса корреляции. Это соотношение выполняется для полученных нами значений ν^* и γ . Предполагая справедливость выражений (5) и (6) в некотором удалении от критической точки расслаивания и принимая во внимание (4), получаем

$$f_{\mathcal{J}}(z) = f_D^2(z) = \left[2,1 + \left(\frac{z + z_0}{z_0} \right)^{\nu^*} \right]^2 \quad (7)$$

Эта зависимость показана на рис.1. сплошной линией. Она удовлетворительно совпадает с экспериментальными точками во всем интервале приведенных температур. На вставке к рис.1 представлено достаточно хорошее соответствие зависимости (7) (сплошная линия) с вычислениями по линейной модели уравнения состояния (пунктирная линия)³.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
2. Паташинский А.З., Цокровский В.Л., Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1976.
3. Анисимов М.А. УФН, 1974, 114, 248.
4. Анисимов М.А. В сб. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ, М.; ИВТАН, 1980, №5, 44.
5. Казаков С.В., Чернова Н.И. Оптика и спектроскопия, 1980 49, 404.
6. Чернова Н.И., Блинова А.В. ЖФХ, 1965, 41, 1792.
7. Hohenberg P.C., Halperin B.I. Rev. Mod. Phys., 1977, 49, 435.
8. Swift J. Phys. Rev., 1968, 173, 257.
9. Fisher M.E. J. Math. Phys., 1964, 5, 944.