

ПОВЕДЕНИЕ ВЯЗКОСТИ В КРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ ГВАЯКОЛ-ГЛИЦЕРИН С КУПОЛООБРАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ

С.В. Кривохижа, Л.Л. Чайков

УДК 536.4

Впервые выполнены исследования вязкости в растворе с куполообразной поверхностью расслаивания и проведено разделение вязкости на фоновую и критическую.

Поведение кинетических коэффициентов в критической области представляет существенный интерес и интенсивно изучается, в частности, в растворах с критической точкой расслаивания /1/.

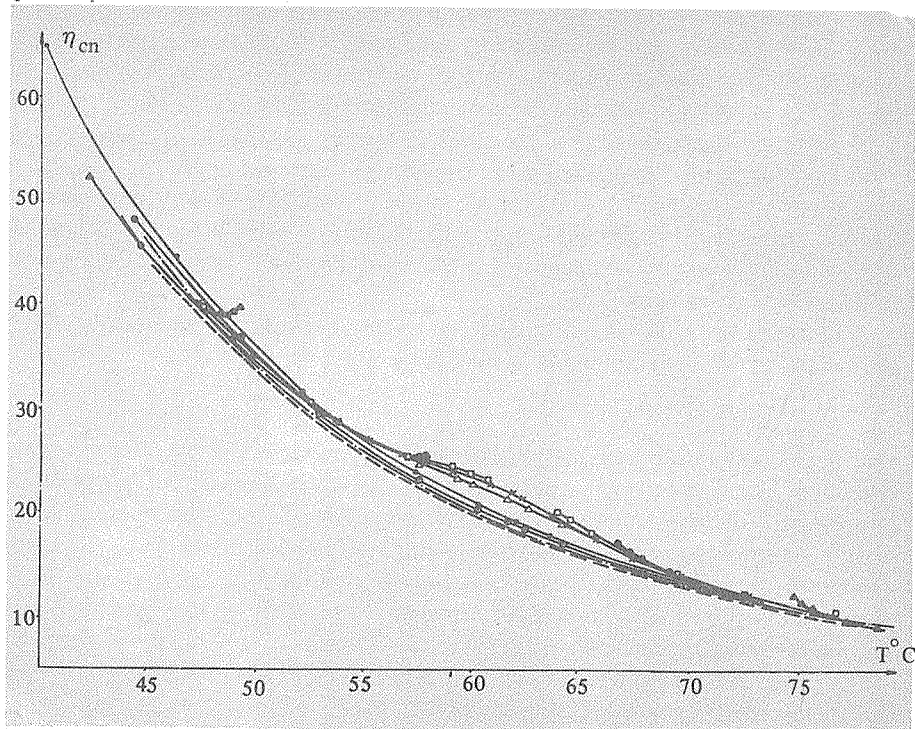
Особый интерес представляют растворы с замкнутой областью расслаивания, стягивающейся в точку под воздействием давления или при изменении малой концентрации третьего компонента. Фазовая диаграмма таких растворов представляет собой купол в координатах S, T, P или S, T, C_w , где S — концентрация основного компонента, T — температура, P — давление и C_w — концентрация малой добавки. В этом случае следует говорить не о верхних и нижних критических точках, а о верхних и нижних линиях критических точек, которые соединяются в экстремуме куполообразной поверхности сосуществования.

Поведение сдвиговой вязкости при приближении к линии критических точек и ее температурная зависимость изучаются здесь впервые.

Исследовались растворы гваякол-глицерин с малой добавкой воды. Концентрация глицерина в сухом растворе составляла 47,05 об.%, концентрация добавки воды в глицерине изменялась от 0,45 до 3,0 об.%. Трехмерная диаграмма такого раствора изучалась нами ранее /2/. Измерения вязкости проводились вискозиметром "Нерплер" марки ВН с точностью 0,2%. Температура исследуемого раствора поддерживалась постоянной с точностью 0,02 °С.

На рис. 1 приведены результаты измерений температурных зависимостей вязкости в семи растворах с различной концентрацией воды. Из рисунка следует: 1) вязкость при приближении к критической температуре возрастает примерно на 17%; 2) скорость возрастания вязкости при приближении к

критической температуре расслаивания уменьшается по мере сужения области расслаивания, т.е. по мере уменьшения концентрации воды; 3) в растворах, близких к расслаиванию, но не расслаивающихся, наблюдается максимум вязкости; 4) в далеких от расслаивания растворах наблюдается монотонная температурная зависимость вязкости; 5) величина вязкости растворов не подчиняется закону аддитивного сложения вязкостей компонентов раствора.



Р и с. 1. Температурная зависимость вязкости в растворах гваякол-глицерин с различными ширинами области расслаивания ΔT и концентрациями воды C_w ; \blacktriangle — $\Delta T = 25,81$ °C, $C_w = 2,73$ об.%; \ominus — $\Delta T = 8,73$ °C, $C_w = 2,15$ об.%; \square — $\Delta T = 3,24$ °C, $C_w = 2,085$ об.%; Δ x — $\Delta T = 0$ °C, $C_w = 2,07, 2,08$ об.%; \odot — "сухой", $C_w = 1,33$ об.%; \bullet — "сухой", $C_w = 0,45$ об.%; - - - - η^B для $\Delta T = 0$ °C; - . . . - η^B для $\Delta T = 25,81$ °C.

В ряде работ по исследованию расслаивающихся растворов с верхней или нижней критической точкой при приближении к критической точке

наблюдалось увеличение вязкости примерно на 15–20% [3, 4]. Обычно при интерпретации результатов измерений вязкость η разделялась на фоновую часть η^B и критическую η^C ($\eta = \eta^B + \eta^C$). Поскольку в критической области η^C невелико, важно точно знать фоновую часть. Ее получали путем экстраполяции температурной зависимости вязкости, измеренной вдали от критической температуры, в область критических температур. Так как исследования проводились с растворами, имеющими только одну критическую точку, и выполнялись в ограниченном температурном диапазоне, оказывалось чрезвычайно трудно определить границу критической области. Это приводило к неоднозначности в определении величины фоновой вязкости.

В данных экспериментах с растворами гваякол-глицерин оказалось возможным определять фоновую часть вязкости с меньшей погрешностью. Знание характера изменения вязкости в "сухих" растворах, не имеющих особенностей, позволяет графически определить фоновую часть вязкости для растворов с областью расслаивания по значениям вязкости, измеренным вдали от области расслаивания.

Для описания полученных таким способом значений фоновой вязкости и вязкости "сухих" растворов была использована формула [5/

$$\ln \eta^B = A + B/(T - T_K). \quad (1)$$

Она позволяет описать результаты измерений с ошибкой 0,2%. Для каждого раствора нужно было определять свои A , B , T_K . Отметим, что если расчет для сухого раствора по формуле (1) сделать только по высокотемпературным и низкотемпературным данным, исключив область, близкую к расслаиванию, то расчетные точки ложатся на экспериментальную кривую. Это говорит о том, что сухой раствор действительно дает форму кривой для фоновой части вязкости. Определенные графически величины η^B и η^C в растворах с областью расслаивания и в растворах в вершине купола мы попытались описать формулой теории взаимодействующих мод [6/.

$$\eta^C/\eta = X_\eta \ln [q_D r_c] = -X_\eta \nu \ln \epsilon + X_\eta \ln (q_D r_0). \quad (2)$$

Здесь X_η – критический показатель вязкости; q_D – постоянная с размерностью см^{-1} , зависящая от свойств раствора; $r_c = r_0 \epsilon^{-\nu}$ – радиус корреляции флуктуаций концентрации; r_0 – постоянная; $\epsilon = (T - T_c)/T_c$; ν – критический индекс радиуса корреляций. При аппроксимации по методу наименьших квадратов формулой (2) в качестве свободных параметров использовались величины $V = X_\eta \nu$ и $R_\eta = (q_D r_0)^{X_\eta}$. Была проведена подгонка для T_c , наблюдавшегося экспериментально, и для T_c , рассматривавшегося как свободный параметр. В последнем случае вычисленное T_c всегда смеща-

лось внутрь области раслаивания на величину, изменяющуюся в пределах от нескольких десятых градуса до 4γ °С относительно экспериментально наблюдавшегося T_c , что значительно превышает ошибку в экспериментальном определении T_c . Это говорит о неполном соответствии (2) эксперименту. В случае, когда T_c бралось из эксперимента, приходилось исключать из расчетов точки, удаленные от T_c менее чем на $0,4$ °С, а в вершине купола раслаивания — менее чем на 1 °С. Формула (2) предполагает слабую расходимость вязкости и, согласно расчетам, уже за $0,03$ °С до критической температуры увеличение вязкости должно быть около 40% от η^B . Однако экспериментально наблюдалось увеличение не больше 17% даже в непосредственной близости ($0,02$ °С) к критической точке. Тем не менее формула (2) хорошо описывает более удаленную от критической температуры часть температурной зависимости вязкости. Усредненные для верхней и нижней критических точек значения V и R_η при различных ширинах области раслаивания ΔT , выраженных в градусах Цельсия, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Усредненные значения подгоночных параметров при различных ширинах области раслаивания ΔT

ΔT	0	3,24	8,73	25,81
V	0,054	0,042	0,035	0,032
R_η	0,854	0,880	0,892	0,895
ξ	55,7	69,1	120	166,4
φ	0,1544	0,1442	0,1405	0,1388

Была сделана попытка описать критическую часть вязкости другим эмпирическим выражением:

$$\ln \eta^C / \eta = \ln \varphi - \xi \epsilon, \quad (3)$$

где φ и ξ — параметры. Расчет показал, что формула (3) описывает экспериментальные результаты с меньшей остаточной ошибкой, чем формула (2). Значения φ , ξ , усредненные для верхней и нижней критических температур, приведены в табл. 1. Отметим, что при аппроксимации по формуле (3) использовались все экспериментальные точки, даже самые близкие к T_c .

Исследование вязкости в растворах с куполом расслаивания показало следующее:

а) в таких растворах можно довольно точно определить фоновую вязкость η^B ;

б) вклад критической части вязкости η^C в полную величину η можно описывать как формулой теории взаимодействующих мод (2), так и эмпирической формулой (3);

в) сильного роста вязкости в непосредственной близости к T_c не наблюдается. Последнее может быть связано либо с отсутствием расходимости вязкости вблизи T_c , либо с взаимодействием флуктуаций концентрации, обладающих большим τ_c со сдвиговым течением в растворе, возникающем при измерении вязкости [7].

Авторы благодарны И.Л. Фабелинскому за постоянное внимание к работе и полезные обсуждения, а также А.А. Швецу за помощь в приготовлении образцов и в измерениях.

Поступила в редакцию 2 июля 1985 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов М.А. УФН, 114, вып. 2, 249 (1974).
2. Кривохижа С.В. и др. ЖЭТФ, 89, № 1 (7), 85 (1985).
3. Lee S.B. Chem. Phys. Lett. 57, 611 (1978).
4. Семченко В.К., Зорина Е.А. ДАН СССР, 84, № 6, 1191 (1952).
5. Гатчек Э. Вязкость жидкостей. М-Л., 1935.
6. Oxtoby D.W., Gelbart W.M. J. Chem. Phys., 61, № 7, 2957 (1974).
7. Oxtoby D.W. J. Chem. Phys., 62, № 4, 1463 (1975).
8. Pegg L., Mc. Lure A. Molecular Phys., 53, № 4, 897 (1984).