

УДК 541.8

ОСОБЕННОСТИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА В СИСТЕМЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – ТРЕТ-БУТАНОЛ

Д. Б. Каюмова, М. Н. Родникова

Растворы трет-бутанола в этиленгликоле были исследованы методом рассеяния света в интервале концентраций 0 – 15 мол% трет-бутанола при двух температурах 25 и 50°С. На концентрационной зависимости интенсивности рассеянного света были обнаружены два максимума при 4.05 и 10.7 мол% трет-бутанола с разной температурной зависимостью. Максимум при 10.7 мол% увеличивается с повышением температуры и имеет термодинамическое объяснение. Малоконцентрационный максимум является аномальным. Его интенсивность уменьшается с повышением температуры и не находит термодинамического объяснения.

Исследование ряда особенностей растворов даёт незаменимый материал для построения теории жидкости. Одним из мощных инструментов такого исследования является изучение рассеяния света.

Рассеяние света в растворах происходит на флуктуациях показателя преломления, вызванных термодинамическими флуктуациями трех величин: плотности (энтропии и давления), анизотропии и концентрации [1], причём основной вклад в интенсивность рассеянного света вносят флуктуации концентрации. Максимум концентрационной зависимости интенсивности наблюдается обычно при средних концентрациях, т.к. именно эта область соответствует максимуму флуктуаций концентрации. Этот максимум описывается термодинамически через производную химического потенциала по концентрации или парциальные давления паров компонент раствора. Интенсивность рассеяния в этой области концентраций естественно повышается с увеличением температуры.

Но в ряде водных растворов некоторых неэлектролитов был обнаружен дополнительный малоконцентрационный максимум интенсивности светорассеяния, величина которого уменьшалась с увеличением температуры [2]. Эта величина и само существование такого максимума не описываются термодинамически. Исследования аномального максимума и различные противоречивые объяснения его существования проводились, в основном, на системе вода – третичный бутиловый спирт (*t*-BuOH) [3]. Существенным вопросом является закономерность наличия такого аномального максимума в растворах с водоподобными растворителями и широта класса компонентов растворов, им обладающих. Было интересно исследовать растворы *t*-BuOH в другом растворителе, по ряду свойств напоминающем воду, в этиленгликоле [4]. Заметим, что аномальный максимум интенсивности рассеянного света был ранее получен в системе этиленгликоль – тетраметилмочевина [5].

Цель настоящей работы – определить, существует ли в растворе *t*-BuOH в этиленгликоле второй малоконцентрационный максимум интенсивности рассеяния света и является ли он аномальным.

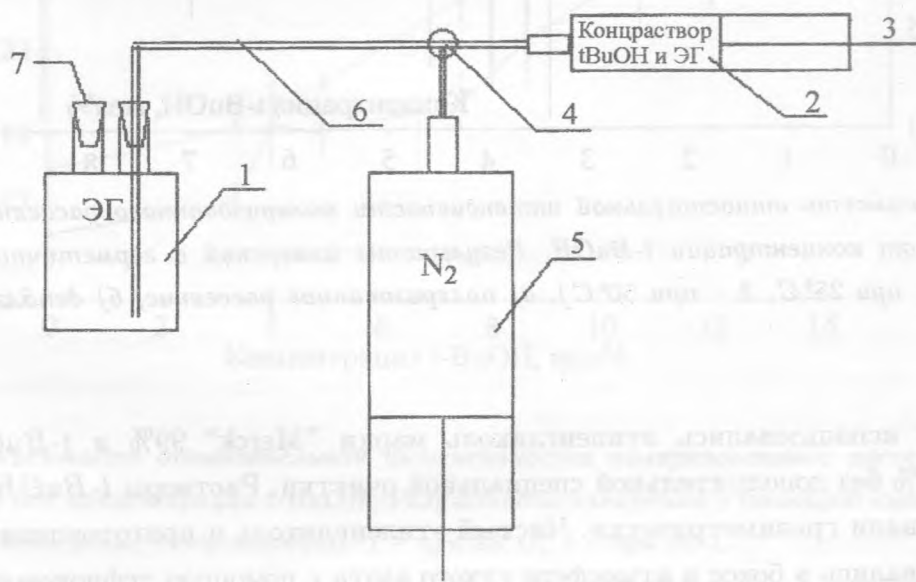


Рис. 1. Система изменения концентрации *t*-BuOH в кювете без изменения юстировки: 1 – кювета; 2 – шприц с концентрированным раствором *t*-BuOH; 3 – винт; 4 – тефлоновый тройник; 5 – ручной насос; 6 – тефлоновая трубка внутренним диаметром 0.7 мм; 7 – клапан для выпуска азота.

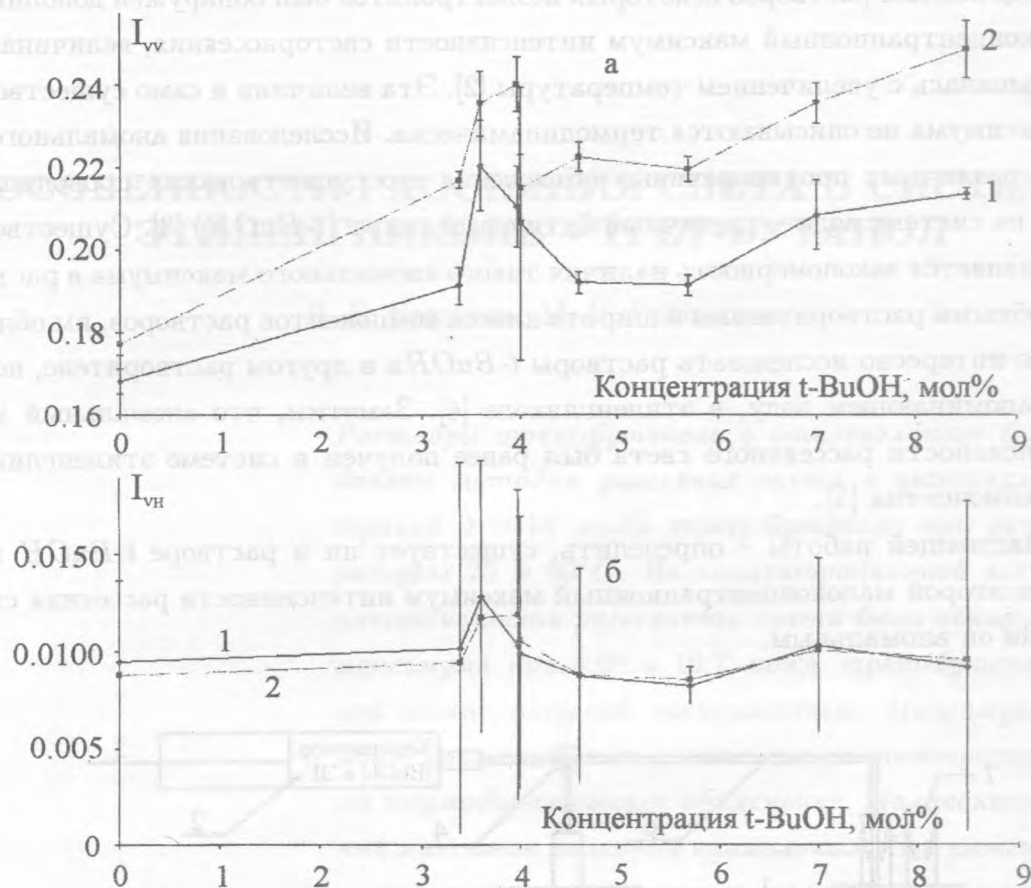


Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности поляризованного рассеянного света (формула 1) от концентрации t -BuOH. Результаты измерений в герметично закрытых кюветах (1 – при 25°C, 2 – при 50°C). а) поляризованное рассеяние, б) деполаризованное рассеяние.

В работе использовались этиленгликоль марки "Merck" 99% и t -BuOH марки "Merck" 99.5% без дополнительной специальной очистки. Растворы t -BuOH в этиленгликоле готовили гравиметрически. Чистый этиленгликоль и приготовленные растворы обеспыливались в боксе в атмосфере сухого азота с помощью тefлонового фильтра FLUOROPORE с порами диаметром 0.2 мкм. Образцы подготавливали для исследования двумя методами. В первом случае готовились растворы нужной концентрации и собирались в цилиндрическую кювету с боковыми стенками из кварцевой трубки оптического качества. Кювета ополаскивалась и вновь заливалась отфильтрованным раствором 10–15 раз, пока полностью не обеспыливалась, и герметично закрывалась. Во втором случае аналогичным образом обеспыленный этиленгликоль помещался в кю-

вету 1 (см. рис. 1.), а концентрированный раствор $t\text{-BuOH}$ ($\sim 80 \text{ мол}\%$) – в герметичный шприц 2. Вся система предварительно обеспыливалась. Концентрацию раствора в кювете можно было менять, добавляя определенное количество концентрированного раствора. Для этого поршень шприца 3 смещался с помощью винта на заданное расстояние. При этом через тройник 4 с помощью ручного насоса 5 (шприц объемом 200 мл) продувался обеспыленный азот под небольшим давлением. $t\text{-BuOH}$ по трубке 6 поступал в кювету, после чего происходило перемешивание получившейся смеси пузырьками азота. Всплытие самых мелких пузырьков продолжалось до 20 минут, после чего становилось возможным проведение измерений.

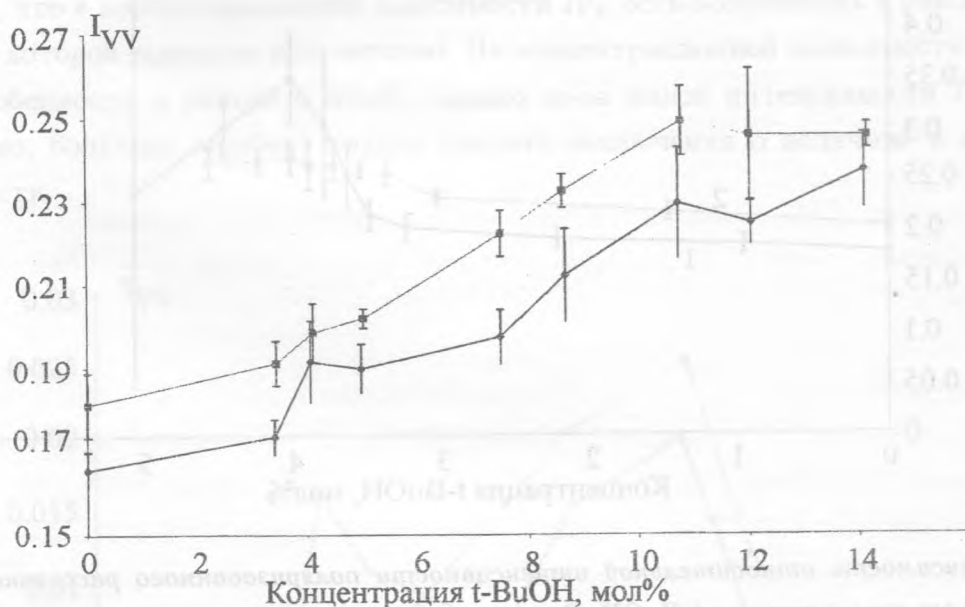


Рис. 3. Зависимость относительной интенсивности поляризованного рассеянного света (формула 1) от концентрации $t\text{-BuOH}$. Результаты измерений с помощью системы (рис. 1) в широком интервале концентраций. 1 – при 25°C, 2 – при 50°C.

Установка для измерения интенсивности рассеянного света достаточно подробно описана в [6]. Вертикально поляризованный луч одномодового He-Ne -лазера мощностью до 40 мВт фокусировался линзой с $f = 300 \text{ мм}$ в цилиндрическую кювету с внутренним диаметром 2.1 см , наполненную раствором. Кювета располагалась на столике гониометра соосно с осью вращения алидады, на алидаде помещался фотоумножитель с оптической системой.

Перед катодом ФЭУ помещалась диафрагма диаметром 0.189 мм. На эту диафрагму объективом с фокусным расстоянием $f = 50$ мм отображался возбуждающий луч, проходящий через центр кюветы. На объективе располагалась апертурная диафрагма $\varnothing 1$ мм, перед объективом – поляризатор. Часть возбуждающего луча ответвлялась на фотоэлемент для контроля мощности лазера во время измерений. Это позволяло определять отношение измеренной интенсивности рассеяния в растворе к интенсивности рассеяния в толуоле.

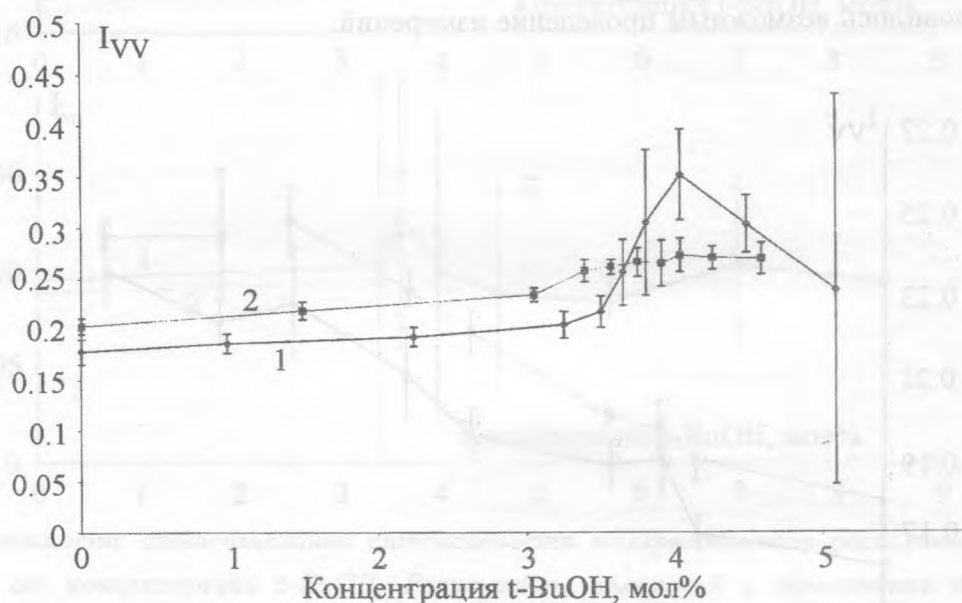


Рис. 4. Зависимость относительной интенсивности поляризованного рассеянного света (формула 1) от концентрации $t\text{-BuOH}$. Результаты измерений с помощью системы (рис. 1) вблизи 4 мол%. 1 – при 25°C, 2 – при 50°C.

Интенсивность рассеянного света, поляризованного вертикально и горизонтально, при каждой температуре измерялась под 6 – 8 различными углами рассеяния в диапазоне от 30 до 90°С.

Погрешность термостатирования и измерения температуры составляла 0.1°С.

В настоящей работе измерялась не абсолютная интенсивность рассеяния, а отношение интенсивности света, рассеянного раствором, к интенсивности света, рассеянного толуолом. В дальнейшем эти результаты представлены в виде относительных интенсивностей рассеянного света I_{VV} (поляризованный свет) и I_{VH} (деполяризованный свет), которые определялись из отношения

$$I_{VV, VH} = \frac{I_{p-p} \cdot I_{LT}}{I_{mol} \cdot I_{Lp}} \quad (1)$$

Здесь I_{p-p} – интенсивность рассеяния в растворе, I_{mol} – интенсивность рассеяния в толуоле, I_{Lp} , I_{Lm} – мощность возбуждающего лазерного луча при измерениях в растворе и толуоле соответственно.

Результаты измерений интенсивности света, рассеянного в кюветах с растворами различной концентрации, приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что относительная интенсивность поляризованного рассеяния I_{VV} имеет плавный максимум в районе 10 мол%. Это нормальный максимум, имеющий термодинамическое описание. Кроме того, видно, что в концентрационной зависимости I_{VV} есть особенность в районе 4 мол%, характер которой выражен нечетливо. На концентрационной зависимости I_{VH} также видна особенность в районе 4 мол%, однако из-за малой интенсивности I_{VH} (и, следовательно, больших ошибок) трудно сделать заключения о величине и форме этой зависимости.

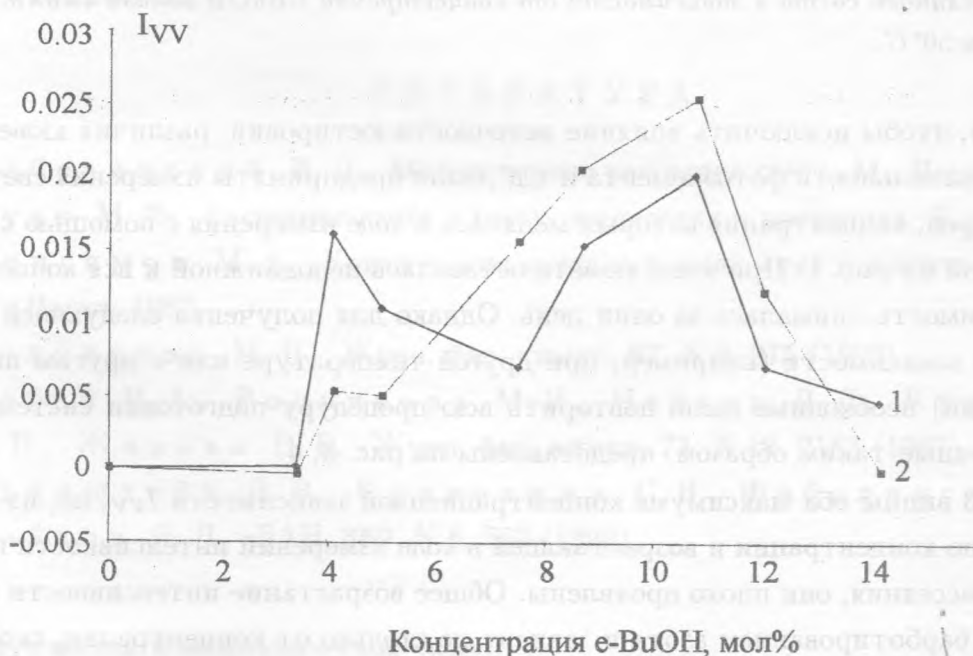


Рис. 5. Приведенная (за вычетом паразитной) относительная интенсивность поляризованного рассеянного света в зависимости от концентрации *t*-BuOH. Данные для широкого интервала концентраций. 1 – при 25°C, 2 – при 50°C.

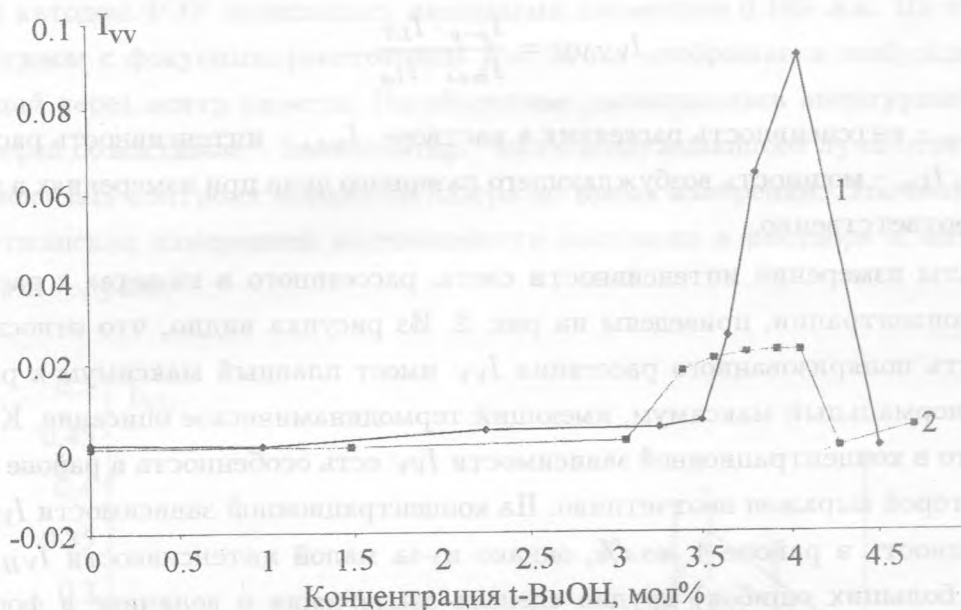


Рис. 6. Приведенная (за вычетом паразитной) относительная интенсивность поляризованного рассеянного света в зависимости от концентрации $t\text{-BuOH}$ вблизи 4 мол%. 1 — при 25°C, 2 — при 50°C.

Для того, чтобы исключить влияние неточности юстировки, различия кювет, сползания чувствительности фотоэлемента и т.д., были предприняты измерения светорассеяния растворов, концентрация которых менялась в ходе измерения с помощью системы, изображенной на рис. 1. При этом кювета оставалась неподвижной и вся концентрационная зависимость снималась за один день. Однако для получения следующей концентрационной зависимости (например, при другой температуре или с другим шагом по концентрации) необходимо было повторить всю процедуру подготовки системы. Данные, полученные таким образом, представлены на рис. 3, 4.

На рис. 3 видны оба максимума концентрационной зависимости I_{VV} , но, из-за большого шага по концентрации и возрастающей в ходе измерений интенсивности паразитного светорассеяния, они плохо проявлены. Общее возрастание интенсивности связано, вероятно, с барботированием азота и зависит не столько от концентрации, сколько от числа барботаций. Более подробно первый (аномальный) максимум представлен на рис. 4.

Мы попытались аппроксимировать паразитную интенсивность полиномом и вычесть ее из результатов для более наглядного представления результатов. Полученные дан-

ные представлены на рис. 5 и 6. Поскольку пик при 4 мол% аномальный, нормировка результатов на температуру не делалась. На рисунке 5 четко видна нормальная зависимость интенсивности рассеяния света от температуры при 10 мол%. На рис. 6 подробно приведена область аномального максимума. На рис. 4 и 6 отчетливо видно, что I_{VV} при 50°C везде, кроме области 4 мол%, примерно на 9% превосходит I_{VV} при 25°C , что соответствует обычной температурной зависимости интенсивности рассеяния, а в области 4 мол% максимум I_{VV} (50°C) заметно меньше I_{VV} (25°C), т.е. здесь поведение I_{VV} явно аномально.

Приведенные результаты демонстрируют наличие малоконцентрационного максимума интенсивности рассеянного света в системе ЭГ – *t-BuOH* и убедительно показывают его аномальную природу. Небольшая интенсивность обнаруженного максимума объясняется нами наличием в системе азота, пропускаемого через раствор для его перемешивания. Во всех опытах положение малоконцентрационного максимума фиксировано при 4 мол% *t-BuOH*.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ N 03-03-32836 и ОХНМ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фабелинский И. Л. Молекулярное рассеяние света. М., Наука, 1965.
- [2] Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л., ЛГУ, 1977.
- [3] Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М., Наука, 1987.
- [4] Родникова М. Н. Журн. физ. химии, **67**, N 2, 275 (1993).
- [5] Чабан И. А., Родникова М. Н., Чайков Л. Л., Кривохижа С. В., Жакова В. В. Журн. физ. химии, **71**, N 12, 2183 (1997).
- [6] Вайнштейн Л. В., Кривохижа С. В., Фабелинский И. Л., Чайков Л. Л. ДАН, **369**, N 6, 752 (1999).

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Печатается по рекомендации
группы НОРС

Поступила в редакцию 9 декабря 2003 г.