

Б.Ж. АБДИКАРИМОВ, А.А. ТУРЕТАЕВА

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО РАСТВОРА ИЗОМАСЛЯНАЯ КИСЛОТА-ВОДА ВДОЛЬ КРИТИЧЕСКИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ НАПРАВЛЕНИЙ

Аннотация

В работе на основе экспериментальных данных поведения сдвиговой вязкости двойного раствора изомасляная кислота-вода вблизи критической температуры расслоения исследованы температурные зависимости флуктуационной части вязкости вдоль термодинамических направлений критической изоконцентраты и границы раздела фаз. Впервые предложен новый метод исследования вязкости на отдельных ветвях кривой сосуществования. Показано, что поведение вязкости исследуемого раствора вдоль термодинамических направлений критической изоконцентраты и кривой сосуществования описываются уравнением, которое напрямую связано с корреляционными свойствами системы. Учет в этом уравнении пространственной дисперсии системы обеспечивает конечность вязкости в критической точке, что подтверждается экспериментально.

Тірек сөздер: сындық температура, сындық тұтқырлықтың теңдеуі, сындық изоконцентрат, бірге жасау қисығы.

Ключевые слова: критическая температура расслоения, уравнение критической вязкости, критическая изоконцентрата, кривая сосуществования.

Keywords: consolution critical temperature, equation of critical viscosity, critical isoconcentrate, coexistence curve

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, ii]. Это связано с активным практическим использованием уникальных свойств вещества в критическом состоянии в современных новейших технологиях [iii, iv, v]. Это определяет актуальность и научно-практическую значимость изучения равновесных и кинетических свойств однокомпонентных веществ и двойных растворов в окрестности КТ.

В связи с этим в работе методом капиллярного вискозиметра были проведены комплексные исследования кинетической характеристики вещества – сдвиговой вязкости $\eta(T, c)$ – в двойном растворе изомасляная кислота-вода в широком диапазоне температур и концентраций вблизи критической температуры расслоения. Данный раствор исследовался для различных массовых концентраций изомасляной кислоты в воде ($c_{m1} = 20\%$, $c_{m2} = 24\%$, $c_{m3} = 29\%$, $c_{m4} = 33\%$, $c_{m5} = 38\%$, $c_{m6} = 39\%$, $c_{m7} = 45\%$, $c_{m8} = 52\%$, $c_{m9} = 58\%$). На рис. 1 показаны полученные экспериментальные данные температурной зависимости вязкости $\eta(T, c)$ для различных концентраций исследуемого двойного раствора в широком диапазоне температур. Эти исследования позволили впервые одновременно исследовать поведение вещества вдоль различных термодинамических критических направлений: границы раздела фаз (I), критической изотермы (II), критической изоконцентраты (III).

Анализ полученных данных $\eta(T, c)$ показал, что при критических значениях концентрации $c_m = c_{mk}$ и температуры $T = T_k$, вязкость принимает конечное значение $\eta_k = \text{const}$. Этот результат подтверждается анализом многих других экспериментальных данных температурного поведения вязкости различных растворов вблизи критической температуры расслоения [vi, vii, viii, ix, x, xi]. В связи с этим полученные нами экспериментальные данные $\eta(T)$ (рис. 1) были проанализированы с помощью уравнения для критической вязкости [vi, viii], учитывающего пространственную дисперсию системы.

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

Здесь $\eta_r = A \exp B/T$ - регулярная часть вязкости; $\eta_f(t, \Delta c)$ - флуктуационная часть вязкости, учитывающая пространственную дисперсию системы. Радиус корреляции вдоль двух ветвей границы раздела фаз и вдоль критической изоконцентраты соответственно имеет вид: $R_{c1}(t) = r_1 \cdot t^{-\nu}$, $R_{c2}(t) = r_2 \cdot t^{-\nu}$, $R_{c3}(t) = r_3 \cdot t^{-\nu}$; $t = (T - T_K)/T_K$. Форма флуктуационной части вязкости (1) обеспечивает конечную вязкость системы $\eta_K(t = 0, c = 0) = C/q$ в критическом состоянии при $qR_c \Rightarrow \infty$.

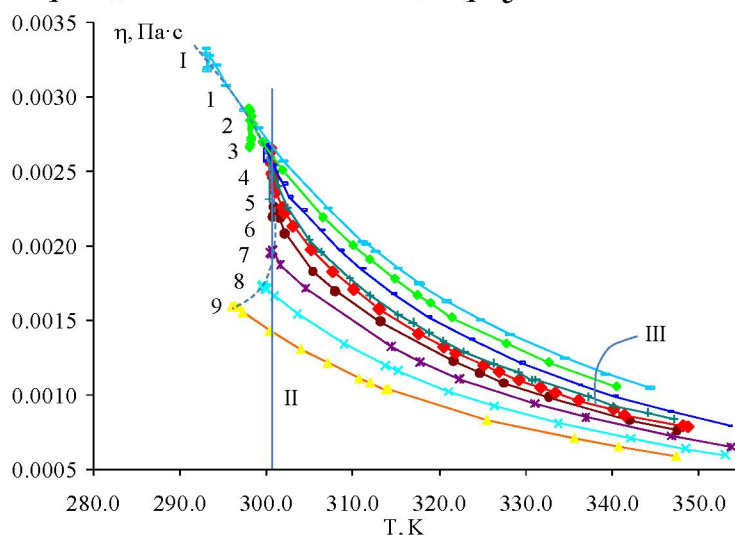
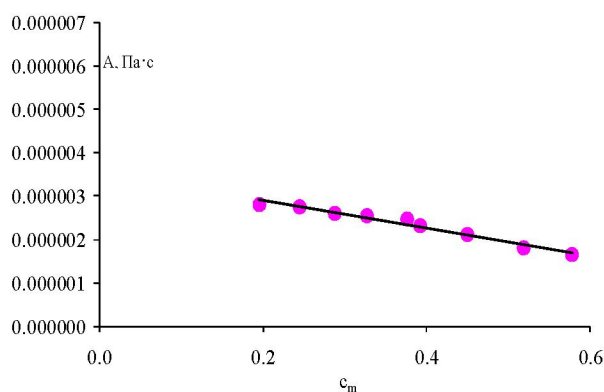
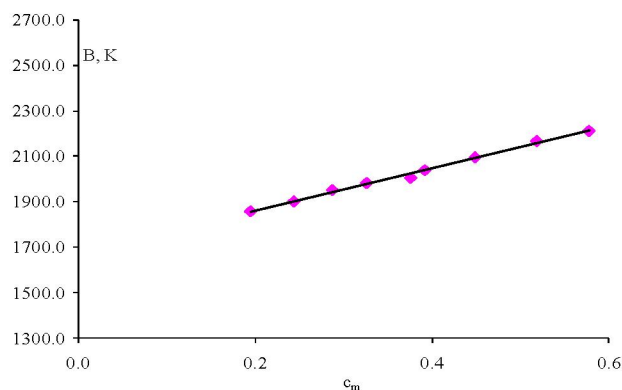
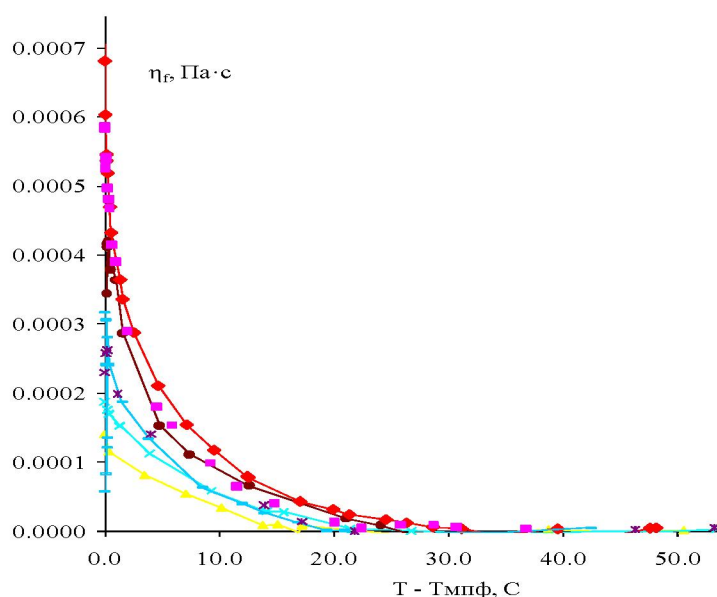


Рисунок 1-Температурная зависимость вязкости раствора изомаляная кислота-вода вблизи критической температуры расслоения для различных концентраций раствора

Для анализа полученных экспериментальных данных $\eta(T, c)$ рис. 1., при помощи экспоненциальной формулы $\eta_r(T) = A \exp B/T$ первоначально была исследована регулярная часть вязкости $\eta_r(T, c) = A(T, c) \exp B(T, c)/T$. Для этого исследования была использована область температур $\Delta T = T - T_K \geq 10$ К, далеких от критической. В этом диапазоне температур исследованы концентрационные зависимости величин параметров A и B регулярной части вязкости.



Рисунок 2 -Зависимость коэффициентов A и B регулярной части вязкости от концентрации изомаэляной кислоты в водеРисунок 3 -Температурные зависимости флуктуационной части вязкости для различных концентраций c

Как показали проведенные расчеты (рис. 2.), вдоль термодинамического направления кривой сосуществования параметр $A(c)$ линейно уменьшается при увеличении концентрации раствора c ; параметр $B(c)$ наоборот, линейно увеличивается при увеличении концентрации раствора c .

Используя значения регулярной части вязкости η_r найдена флуктуационная часть вязкости $\eta_f = \eta - \eta_r$ (1). Значения η_f для некоторых концентраций $c \leq c_k$ и $c \geq c_k$ приведены на рис. 3. Следует отметить, что наличие экспериментальных данных для температурных зависимостей регулярных частей вязкости при различных концентрациях, которые оканчиваются на кривой сосуществования (рис. 1.), позволило в работе впервые предложить метод определения вязкости на отдельных ветвях кривой сосуществования.

На основе полученных в работе экспериментальных данных (рис. 1, 3) были проведены исследования температурных зависимостей флуктуационной части вязкости η_f для критических направлений критической изоконцентраты и границы раздела фаз. Эти результаты показаны на рис. 4а. Для их анализа была исследована величина обратного значения флуктуационной части вязкости $1/\eta_f$ (рис. 4б). Температурные зависимости обратных значений флуктуационных частей вязкости η_f вдоль направлений критической изоконцентраты и границы раздела фаз приведены на рис. 4б.

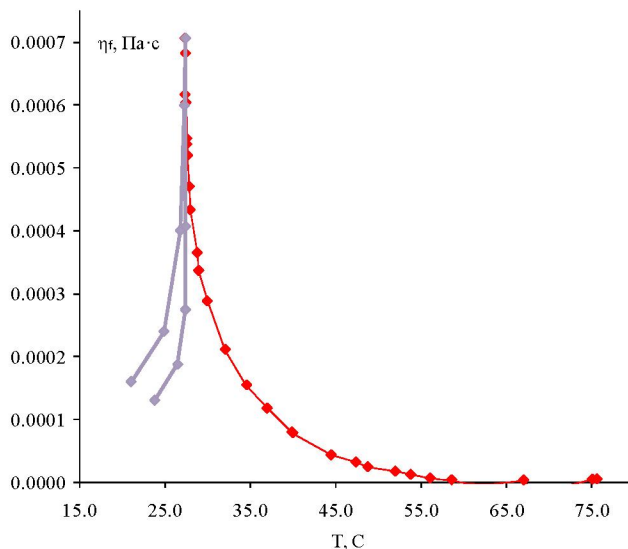


Рисунок 4а - Температурные зависимости флуктуационных частей вязкости для критических направлений критической изоконцентраты и границы раздела фаз

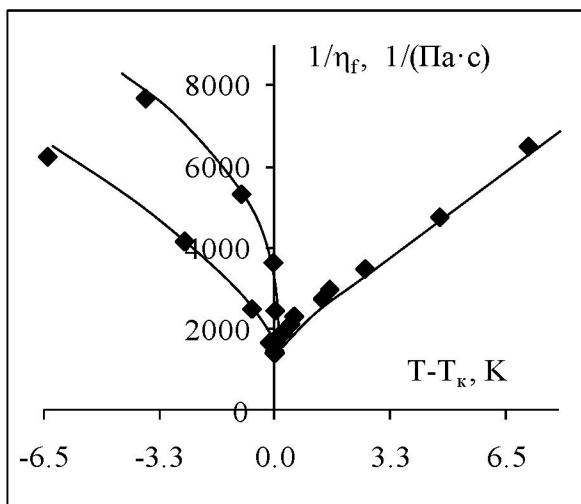


Рисунок 4б - Температурные зависимости обратных значений флуктуационной части вязкости для критических направлений критической изоконцентраты и границы раздела фаз

Как следует из рис. 4а, при приближении к критической температуре ($t \rightarrow 0$) обратная величина $\eta_f^{-1}(t)$ стремится к постоянному значению $\eta_f^{-1}(t = 0) = \eta_{f_k}^{-1} = q r / \Delta \eta$. Поэтому для анализа температурных зависимостей флуктуационной части вязкости $\eta_f(t)$ непосредственно использована формула (1).

При обработке экспериментальных данных для температурных зависимостей обратного значения флуктуационной части вязкости для критической изоконцентраты и двух ветвей кривой сосуществования определены коэффициенты формулы (1), переписанной для обратного значения флуктуационной части вязкости в форме:

$$\eta_f^{-1} = \eta_{f_k}^{-1} + q_0 \left((1 + q_1 |t|^{-2\nu}) / (q_2 |t|^{-2\nu}) \right)^{1/2} \quad (2)$$

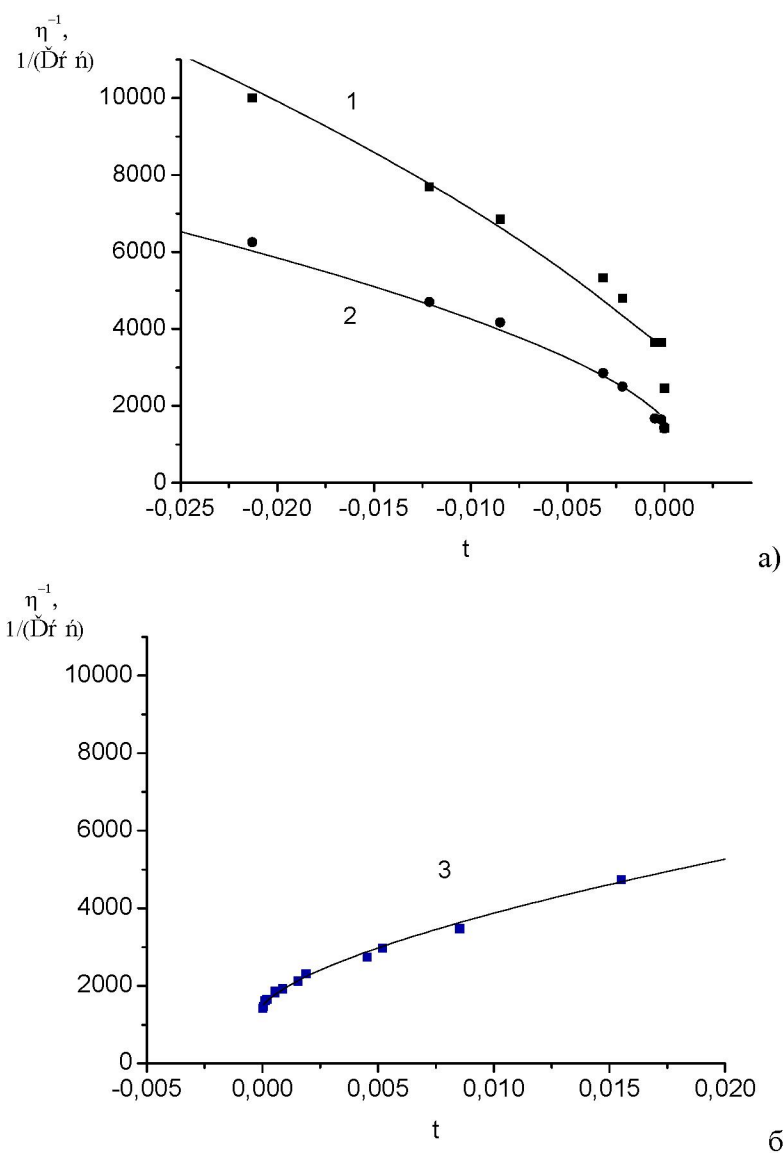


Рисунок 5- Температурная зависимость значения флуктуационной части вязкости для двух ветвей границы раздела фаз 1, 2 и для критической изоконцентраты 3.

В формуле (2) $\eta_k^{-1} = 1350$, $q_0=680$. Для первой ветви границы раздела фаз $q_1=0,0005$, $q_2=0,000047$; для второй ветви границы раздела фаз $q_1=0,00004$, $q_2=0,00016$; для критической изоконцентраты $q_1=0,00001$, $q_2=0,00021$.

Константа η_k^{-1} в формуле (2) имеет физический смысл значения обратного значения вязкости в самой критической точке. Таким образом, в работе предложен метод определения значения вязкости в критической точке на основе анализа температурных зависимостей флуктуационных частей вязкости вдоль термодинамических направлений критической изоконцентраты и границы раздела фаз.

В формуле (2) использован критический показатель $2\nu \approx 1,27$ флуктуационной части вязкости от температуры для кривой сосуществования и критической изоконцентраты. Сделан вывод, что полученные критические показатели определяются критическим показателем радиуса корреляции $\nu = 0,636$ в соответствии с выводами флуктуационной теории фазовых переходов [i].

Таким образом, в работе впервые проведено экспериментальное исследование температурных и концентрационных зависимостей вязкости $\eta(t, c)$ двойного раствора изомасляная кислота-вода одновременно вдоль трех критических термодинамических направлений: границы раздела фаз, критической изотермы и критической изоконцентраты. Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Показано, что вязкость в критической точке достигает конечного значения.

2. Предложен метод определения вязкости на отдельных ветвях кривой сосуществования.
3. Для анализа исследованных зависимостей $\eta(t,c)$ учтена пространственная дисперсия системы во флуктуационной части вязкости вдоль критической изоконцентраты и двух ветвей кривой сосуществования.
4. Полученные экспериментальные данные подтверждают вид уравнения критической вязкости; на основе этих данных получены параметры уравнения критической вязкости для кривой сосуществования и критической изоконцентраты.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Паташинский А.З. Флуктуационная теория фазовых переходов. / А.З. Паташинский, В.Л. Покровский - М.: Наука, 1982. – 381 с
- 2 Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления: Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 419 с.
- 3 Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я. Образование наночастиц Al₂O₃ при окислении алюминия водой при суб- и сверхкритических параметрах // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. Москва, 2010, Т.5, № 1. С. 12-25.
- 4 Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // “Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика” // 2006, том 1, № 1.
- 5 Горбатый Ю.Э., Бондаренко Г.В., Сверхкритической состояние воды // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2007, Т.2, № 2, 5-19.
- 6 Alekhin A.D. Equations of Critical Viscosity and Limits of their Application // Ukr. J. Phys. 2004, Vol. 49, N 2, p.138-140.
- 7 Alekhin A.D., Sporkach V.S., Abdikarimov B.Zh., Bilous O.I. Viscosity of Liquid Crystal Pentylcyanbiphenyl Close to the Point of the Nematic - Dielectric Liquid Phase Transition // Ukr. J. Phys. 2000, Vol. 45, N 9, p.1067-1069.
- 8 Alekhin A.D., Bilous O.I. Behavior of the Viscosity of Liquid Systems near the Critical Temperature of Stratification // Ukr. J. Phys. 2007, Vol. 52, N 8, p.793-797.
- 9 Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Alekhin O., Bulavin L. Viscosity of liquid In-Se-Tl alloys in the miscibility gap region // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 452. – P. 174-177.
- 10 Oleinikova A.V., Bulavin L.A., Pipich V., International Journal of Thermophysics 1999, 20(3), 870.
- 11 Wagner M., Stanga O., Schroer W., Phys. Chem. Chem. Phys. 2002, 4, 5300.

Абдикаримов Бахытхан Жунайдович
доктор физ.-мат. наук, профессор

Кызылординский государственный университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан
Туретаева Асылзат Ахметбековна
магистрант

Кызылординский государственный университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Казахстан

Б.Ж.ӘБДІКӘРІМОВ, А.А.ТӨРЕТАЕВА

СЫНДЫҚ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ БАҒЫТТАРДАҒЫ ИЗОМАЙ ҚЫШҚЫЛЫ-СУ ЕРІТІНДІСІНІҢ КОРРЕЛЯЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Жұмыста сындық температураға жақын изомай қышқылы-су ерітіндісінің ығысу тұтқырлығы үшін алынған тәжірибелік мәліметтер негізінде фазалар бөлігі шекарасы мен сындық изотерма термодинамикалық бағыттарындағы тұтқырлықтың флуктуациялық бөлігінің температуралық байланыстылығы зерттелінген. Алғаш рет бірге жасау қисығының жеке тармақтарындағы тұтқырлықты зерттеудің жаңа әдісі ұсынылды. Термодинамикалық бірге жасау қисығы мен сындық изоконцентрат бағыттарындағы зерттелінетін ерітіндінің тұтқырлығы жүйенің тікелей корреляциялық қасиетіне қатысты теңдеумен анықталынатыны көрсетілді. Бұл теңдеудегі жүйенің кеңістікті дисперсиялылығының ескерілуі сындық нүктедегі тұтқырлықтың шектеулілігін қамтамасыз етеді және ол тәжірибемен дәлелденген.

B.ZH. ABDIKARIMOV, A.A. TURETAEVA

THE CORRELATIONAL PROPERTIES OF DOUBLE SOLUTION OF THE ISOBUTYRIC ACID-WATER ALONG THE CRITICAL THERMODYNAMICAL DIRECTIONS

The temperature dependences of the fluctuation part of viscosity along the thermodynamic directions of critical isoconcentrate and phase interface have been studied in the work on the basis of experimental data of shear viscosity behavior of binary isobutyric acid-water solution near the critical consolute temperature. New method for studying the viscosity on separate branches of the coexistence curve as been proposed for the first time. It has been shown that the behavior of the viscosity of the studied solution along the thermodynamic directions of critical isoconcentrate and coexistence curve can be described by the equation, which is directly connected with the correlation properties of the system. Taking into account the spatial dispersion of the system in this equation guarantees the finiteness of the viscosity in critical point, which is confirmed experimentally.