

В. К. СЕМЕНЧЕНКО и Е. Л. ЗОРИНА
ВЯЗКОСТЬ БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ
В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 5 IV 1950)

Одним из нас указывалось ⁽¹⁾, что основной процесс при критических явлениях и большинстве так называемых фазовых переходах второго рода представляет собой образование дисперсной системы. Это положение позволяет сразу сделать ряд выводов, качественного характера, из которых важнейшими являются установление физической тождественности критических явлений и фазовых переходов второго рода и конечности температурного интервала, в котором разыгрываются критические явления (в обобщенном смысле, т. е. включая и фазовые переходы второго рода).

Для текучих систем переход в дисперсное состояние должен сопровождаться, как мы уже указывали ^(2, 3), прохождением вязкости через максимум и изменением знака ее температурного коэффициента. Максимум соответствует точке обращения образовавшейся эмульсии.

Эта точка и является критической точкой, в которой значения всех вторых производных термодинамических потенциалов как по температуре (теплоемкость), так и по обобщенным силам (коэффициент сжимаемости), а также смешанных (термические коэффициенты) достигают их экстремальной величины.

Для проверки одного из этих выводов нами было предпринято изучение вязкости бинарной системы нитробензол — гексан при температурах и концентрациях, близких к критическим.

Так как температурная протяженность критической области весьма мала, мы производили определения вязкости через интервалы порядка 0,02° в той области, где начиналось ее резкое возрастание. Такая точность достигалась применением обычного ультратермостата. Само определение вязкости производилось капиллярным вискозиметром Оставальда для летучих жидкостей.

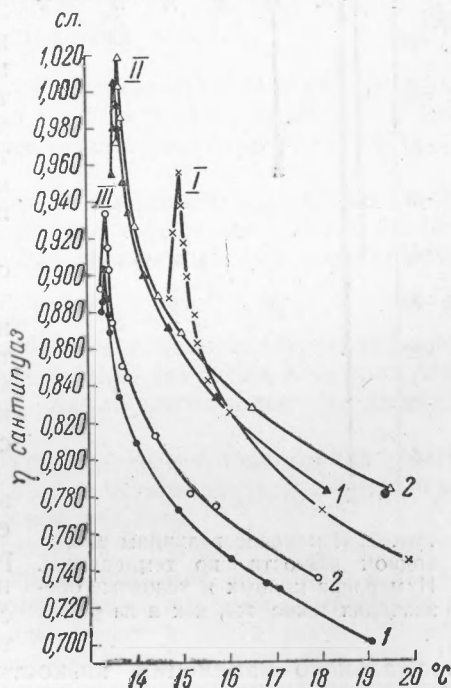


Рис. 1. Кривые зависимости вязкости от температуры для смесей нитробензол — гексан; система I — смесь, содержащая 43,0 мол. % нитробензола; II — смеси, содержащие 42,4 мол. % (I) и 43,7 мол. % (2) нитробензола; система III — смеси, содержащие 38,5 мол. % (I) и 40,2 мол. % (2) нитробензола

Измерения проводились в температурном интервале от 13 до 20° через промежутки от 2 до 0,025°. Температура поддерживалась в первых измерениях с точностью до $\pm 0,05^\circ$, затем $\pm 0,02^\circ$ и в отдельных случаях до $\pm 0,01^\circ$. Систематические ошибки в измерениях самой

вязкости не превышали 0,3%. Максимальная ошибка в определении плотности с помощью пикнометра не превышала 0,05%. Вблизи самой критической температуры определения плотности не производились.

Применявшиеся вещества характеризовались следующими константами: нитробензол: т. кип. 210° при 759 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,5520$ (табличное значение $n_D^{20} = 1,5532$); гексан, 2-я фракция: т. кип. 68,8—68,9° при 751 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1,3820$ (табличное значение $n_D^{20} = 1,3754$).

Исследованные смеси содержали 38,5; 40,2; 42,4; 43,0 и 43,7 мол. % нитробензола. Для всех исследованных нами смесей на кривых вязкость — температура были обнаружены острые максимумы вязкости, имеющие характер пика (см. рис. 1). Для различных кривых этот эффект наблюдался в температурном интервале от 1,25 до 1,75°.

Кривые рис. 1 относятся к трем системам (I, II, III), соответствующим трем фракциям гексана, использованным нами. Для каждой из систем температуры, соответствующие максимумам вязкости на кривых различных концентраций, различаются на несколько сотых градуса.

Изменение величины производной вязкости по температуре $d\eta/dt$ дает еще более наглядную картину (см. рис. 2). На основании имеющегося пока небольшого числа данных, относящихся к каждой из систем, нельзя точно указать протяженность области

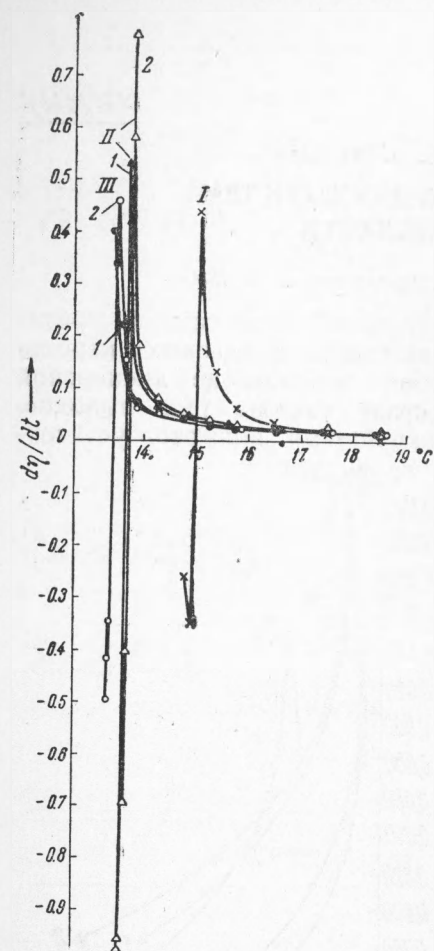


Рис. 2. Изменение величины производной вязкости по температуре. Нумерация кривых и условные обозначения такие же, как и на рис. 1

аномального изменения вязкости по температуре и концентрации. Во всяком случае, полученные результаты подтверждают предположение о переходе системы в дисперсное состояние как основном явлении в критической области и о сравнительно большой (см. рис. 2) протяженности последней.

Изменение $d\eta/dt$ выражено гораздо резче, чем изменение самой η , и при достаточном числе точек может служить для точного определения критической температуры, понимаемой как температура обращения дисперсной системы, а также и ширины критической области.

Поступило
29 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. К. Семенченко, ЖФХ, **21**, 1461 (1947). ² В. К. Семенченко, Вестн. Московск. гос. ун-та, **11**, 103 (1948). ³ В. К. Семенченко, Изв. сектора ФХА, **19**, 26 (1949).