

Л.М. САБІРОВ,¹ Ф.Р. ІСМАЇЛОВ,¹ Ш.Е. КАРШИБАЄВ,¹ Ш.А. КАДИРОВ²

¹ Самаркандський державний університет

(Вул. Університетський бульвар, 15, Самарканд 140104, Узбекистан;

e-mail: leonard.sabirov@gmail.com)

² Ургенчський державний університет

(Вул. Х. Алімжана 14, Ургенч 220100, Узбекистан)

ІЗОТЕРМІЧНА СТИСЛИВІСТЬ В ОКОЛІ ОСОБЛИВОЇ ТОЧКИ РОЗЧИНУ

УДК 535.36, 536-3, 538.95

За допомогою мандельштам-бріллоєнівського спектра розсіяного світла визначено швидкості гіперзвуку на частотах 6,2, 4,8 та 2,6 ГГц для трьох водних розчинів неелектролітів у широкому інтервалі температур. Також визначено відношення Ландау-Плачека, а саме відношення інтенсивностей центральної лінії триплету до компонентів Мандельштама-Бріллоєна. За допомогою отриманих даних побудовано температурні залежності адабатичної та ізотермічної стисливості і коефіцієнта об'ємного розширення. Виявлено залежність адабатичної стисливості від кута спостереження розсіяного світла.

Ключові слова: мандельштам-бріллоєнівське розсіювання світла, відношення Ландау-Плачека, ізотермічна та адабатична стисливості, коефіцієнт об'ємного розширення.

1. Вступ

Існує такий клас розчинів, який за будь-яких концентрацій його складових змішується тільки при певному тиску або додаванні третього компонента. Прикладом можуть слугувати розчини метилпіридину з водою, які при нормальному атмосферному тиску $P_H = 10^5$ Па знаходяться у змішаному стані [1]. Однак, якщо тиск P стає набагато меншим або більшим за P_H ці розчини демонструють тенденцію до розшарування. Інші типи сумішей, подібні до розчинів гліцерину з гваяколом [2], утворюють замкнену область розшарування при додаванні третього компонента.

Водні розчини метилпіридину характеризуються особливою температурною поведінкою. Ця особливість полягає в тому, що в гомогенному стані

розчини перебувають у термодинамічній рівновазі тільки при нормальному тиску P_H за температури t_0 . Таку температуру прийнято називати температурою особливої точки t_0 . Зазвичай t_0 для всіх концентрацій має одне і те саме значення, яке можна оцінити знаючи верхню і нижню температури замкненої області розшарування.

Для водних розчинів метилпіридину температура особливої точки розташовується у діапазоні (45–55) °С. На рис. 1 наведено залежність інтенсивності лінії релеївського розсіяння світла у водному розчині γ -піколіну від температури та концентрації: 0,2, 0,1, 0,06 м.д. γ -піколіну. З рисунка видно, що максимум інтенсивності для верхньої критичної температури (ВКТ) за концентрації 0,06 м.д. γ -піколіну знаходиться при $t \sim 35$ °С, відповідний максимум для нижньої критичної температури (НКТ) знаходиться при $t \sim 62$ °С. Особлива точка t_0 розташовується близько до температури 50 °С.

© Л.М. САБІРОВ, Ф.Р. ІСМАЇЛОВ,
Ш.Е. КАРШИБАЄВ, Ш.А. КАДИРОВ, 2021

Одним із важливих параметрів, що характеризують структуру рідини, є стисливість, пов'язана зі швидкістю поширення звуку. У той час як адіабатична стисливість визначається в основному швидкістю поширення звукових хвиль, ізотермічна стисливість є пов'язаною зі співвідношенням Ландау–Плачека. Експериментальні результати вимірювань швидкостей поширення ультра- і гіперзвуку в рідинах, розчинах, у тому числі таких, що розшаровуються [3, 4], показали, що адіабатична стисливість, так само як і швидкість звуку, не мають специфічних відхилень, більших за $\sim 3\text{--}4\%$, навіть поблизу критичних і особливих точок рідин і розчинів.

Ізотермічна стисливість β_T пов'язана з адіабатичною стисливістю β_S відомим виразом:

$$\frac{\sigma^2 T}{\rho C_P \beta_S} = \frac{\beta_T}{\beta_S} - 1, \quad (1)$$

де σ – коефіцієнт об'ємного розширення, T – абсолютна температура, ρ – густина, C_P – теплоємність за постійного тиску,

$$\beta_S = 1/\rho V^2, \quad (2)$$

де V – швидкість звуку. Разом з тим

$$L \frac{\sigma^2 T}{\rho C_P \beta_S} = \frac{I_C}{2I_{MB}}, \quad (3)$$

де L – константа, яка в багатьох випадках мало відрізняється від 1, I_C – інтенсивність центральної лінії релєйського триплету, I_{MB} – інтенсивність компонент Манделшштама–Бріллоена [5].

Таким чином, має місце співвідношення:

$$\frac{I_C}{2I_{MB}} = \frac{\beta_T}{\beta_S} - 1. \quad (4)$$

У випадку рідин і розчинів, далеких від температур фазових переходів, величина β_T є такого ж порядку, як і β_S . Поблизу температур фазового переходу, особливих точок розчинів, а також температур розшаровування бінарних рідин величина $\frac{I_C}{2I_{MB}}$ зростає і це визначає зростання значень β_T . Однак дуже часто зростання I_C зумовлюється і багаторазовим розсіянням світла. Останній внесок важко виділити із загального зростання I_C .

При цьому, оцінюючи значення β_T необхідно адекватно враховувати можливі спотворення значень I_C внесками багаторазового розсіяння світла.

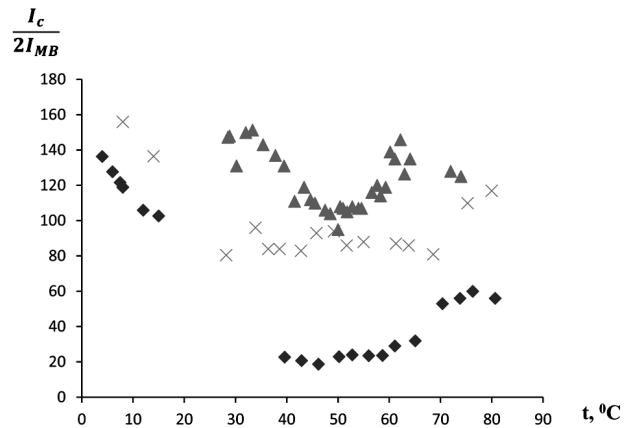


Рис. 1. Залежність інтенсивності співвідношення Ландау–Плачека $\frac{I_C}{2I_{MB}}$ від температури і концентрації у водному розчині γ -піколіну: ◆ – 0,2 м.д., × – 0,1 м.д., ▲ – 0,06 м.д.

Співвідношення Ландау–Плачека дає можливість розрахувати не тільки величину β_T , а також і величину коефіцієнта об'ємного розширення σ , пов'язаного з ним. Дійсно, позначаючи $\frac{I_C}{2I_{MB}} = I$ і використовуючи (2), отримуємо: $\beta_S = \frac{1}{\rho V^2}$ і

$$\sigma = \sqrt{\frac{I C_P}{V^2 T}}. \quad (5)$$

У [4] наведено результати експериментів з вивчення адіабатичної стисливості β_S на частоті гіперзвуку $\sim(4\text{--}5)$ ГГц у розчинах γ -піколін-вода малих концентрацій. Було зафіксовано виразний мінімум величини β_S в околі концентрації 0,06 м.д. γ -піколіну, як при $t = 25$ °C, так і при $t = 65$ °C, для частоти звуку $\sim 4,7$ ГГц. За величиною β_S у [4] розраховано характерний масштаб мікронеоднорідностей.

Разом з тим, велике значення має і температурна поведінка величини β_T у розчинах з малими концентраціями. Оскільки величини β_S і β_T пов'язані між собою співвідношенням Ландау–Плачека (див. (4)), то наша основна увага фокусуватиметься на експериментальних вимірюваннях величини $\frac{I_C}{2I_{MB}}$ у водному розчині γ -піколіна (0,06 м.д.).

Отримані дані дозволяють нам встановити також частотну залежність величини β_S в околі особливої точки розчинів.

В представленій роботі планується оцінити величини адіабатичної β_S та ізотермічної β_T стисливостей, а також коефіцієнта об'ємного розширення

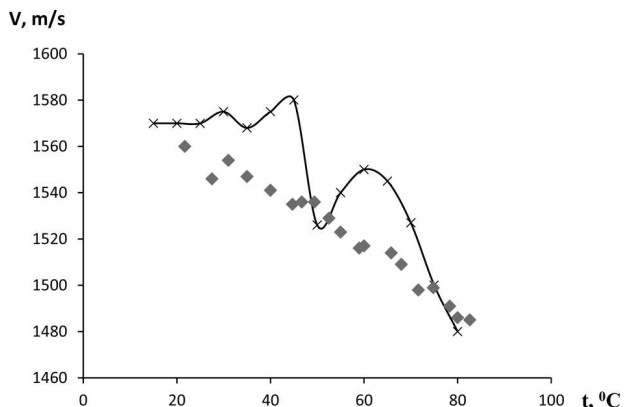


Рис. 2. Залежність швидкості гіперзвуку у водному розчині γ -піколіну (0,06 м.д.) від температури: ◆ – 6,2 ГГц, × – 2,5 ГГц

σ за температурними залежностями співвідношення Ландау–Плачека $\frac{I_C}{2I_{MB}}$ в околі особливої точки водних розчинів γ -піколіну. Детальне значення цих характеристик сприятиме встановленню фізичної природи особливих точок водних розчинів γ -піколіну.

2. Експеримент

Експериментальна установка і її характеристики описані в [6]. Спектри поляризованого розсіяння світла вивчалися за допомогою двопрорідного інтерферометра Фабрі–Перо. Кут розсіювання світла становив $\sim 45^\circ$. Помилка в установці кута не перевищувала $0,2^\circ$. Область дисперсії інтерферометра дорівнює $0,417 \text{ см}^{-1}$. Контраст інтерференції картини досягав $4 \cdot 10^5$, гострота дорівнювала 35. Джерелом світла служив He-Ne лазер з довжиною хвилі 632,8 нм і потужністю 115 мВт. Зсув компонентів Манделштама–Бріллоена (КМБ) Δv вимірювали з точністю 0,5%. Величину швидкості V гіперзвуку розраховували за формулою:

$$V = \frac{\Delta v C}{V_0 2n \sin \frac{\theta}{2}},$$

де Δv – зміщення КМБ, C – швидкість, а v_0 – частота збуджуючого світла, n – показник заломлення, θ – кут розсіяння.

Значення відношення Ландау–Плачека $\frac{I_C}{2I_{MB}}$ визначалися вимірюванням площ під піками I_C і I_{MB} відповідно. Тут точність вимірювання площ була близькою до 15–20%.

Величина β_T , яку ми вимірюємо, тісно пов'язана з інтенсивністю центральної компоненти релєвського триплету, який може спотворюватись розсіянням світла на флуктуаціях концентрації. У нашому випадку через малу концентрацію γ -піколіну у водному розчині розсіяння на флуктуаціях концентрації зведено до мінімуму (воно є незначним, навіть, за значно більших концентрацій піколіну).

На рис. 2 наведено залежності швидкості гіперзвуку на частотах (2,4–6,2) ГГц у водному розчині γ -піколіну. Як видно з рис. 2, температурні залежності швидкостей звуку на частотах 6,2 і 2,6 ГГц розрізняються суттєво. Швидкість гіперзвуку на частоті 6,2 ГГц з ростом температури поступово зменшується так, як це зазвичай відбувається в молекулярних рідинах та ідеальних розчинах. На частоті $\sim 2,6$ ГГц швидкість гіперзвуку зазнає ряд особливостей.

У порівняно вузькому температурному інтервалі спостерігаються два максимуми і мінімум швидкості гіперзвуку. Останній припадає на температуру $t = 50^\circ \text{C}$, тобто на температуру особливої точки. Звідси випливає, що термодинамічна нестабільність в околі особливої точки спостерігається на швидкості гіперзвуку з частотою $\sim 2,6$ ГГц. Природу цієї взаємодії звукових мод руху середовища з модами, які пов'язані зі структурними перебудовами, належить ще з'ясувати із залученням ряду експериментів. Однак, можна розраховувати температурну залежність стисливості і коефіцієнта об'ємного розширення, залучаючи для розрахунків нетривіальну поведінку швидкості гіперзвуку на частоті $F = 2,6$ ГГц.

Використовуючи значення швидкостей гіперзвуку і величини I , були розраховані адиабатична β_S та ізотермічна β_T стисливості за співвідношеннями (2) і (4). За формулою (5) було обчислено коефіцієнти об'ємного розширення для розчину. Величину теплоємності за постійного тиску C_P було розраховано за адитивною формулою.

У табл. 1 наведено величини β_T і β_S , розраховані з експериментально отриманих значень швидкості звуку V і відношення $\frac{I_C}{2I_{MB}}$. У табл. 2 наведено значення коефіцієнта об'ємного розширення σ , розраховані за формулою (5), а також значення величини σ_v для чистої води, розраховані за тією самою формулою.

Як і слід було очікувати, значення β_T на два порядки величини перевищує β_S з огляду на те, що

в цілому спостерігається зростання співвідношення Ландау–Плачека.

У табл. 2 за тих самих температур із залученням безпосередньо отриманих експериментальних значень $\frac{I_C}{2I_{MB}}$ наведено розраховані значення σ . Треба зазначити, що між максимумами значень $\frac{I_C}{2I_{MB}}$ за $t = 50$ °С є мінімум з величиною $100 \frac{I_C}{2I_{MB}}$. Це значення простягається на більш широку область температур і відіграє роль фону, не залежного від температури. Відсікаючи цей фон, ми отримали значення, які вочевидь характеризують величини інтенсивностей, що пов'язані з ВКТ і НКТ. Тут же, у табл. 2, представлено коефіцієнти об'ємного розширення σ_v для води, взяті нами з [7].

З табл. 2 випливає, що коефіцієнт об'ємного розширення розчину чисельно є набагато більшим, ніж σ в чистій воді. Іншими словами, незважаючи на домінування води у складі розчину, величина σ розчину не визначається величиною σ_v води. Коефіцієнт об'ємного розширення розчину перевищує значення коефіцієнта об'ємного розширення води в цьому інтервалі температур у 4,5–20 разів. З табл. 2 видно, що величина $\sigma - 0,023$, властива ВКТ і НКТ, також має максимуми, які набагато перевищують величину коефіцієнта об'ємного розширення чистої води σ_v . Зупинимося на значенні σ при 50 °С.

Згідно з рис. 1, на температурній залежності величини $\frac{I_C}{2I_{MB}}$ є ділянки, де вона зберігає постійне значення, що дорівнює 20, 80, 100 відповідно за концентрацій 0,2, 0,1, 0,06 м.д. γ -піколіну. Це відповідає значенням σ , що дорівнюють 0,01, 0,02 і 0,023.

Ці значення не залежать від температури і перевищують величину коефіцієнта об'ємного розширення води за 50 °С в $\sim 22, 43$ і 50 разів. Таке збільшення коефіцієнта об'ємного розширення, який пов'язаний тільки з концентрацією розчину і не залежить від температури, наводить на думку, що воно не пов'язано з існуванням особливої точки розчину.

Можна припустити, що така поведінка величини σ у розчині визначається процесами структурування водних розчинів. Це підкріплюється, зокрема, тим, що процес структурування посилюється із зменшенням концентрації неелектроліту у воді. Мабуть, концентрація 0,06 м.д. γ -піколіну у воді є оптимальною для структурування, оскільки зміна

Таблиця 1. Значення ізотермічної β_T та адіабатичної β_S стисливості в залежності від температури

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$\frac{I_C}{2I_{MB}} = I$	$V, \text{ м/с}$	$\beta_S = \frac{1}{\rho V^2}$	$\beta_T = (I + 1)\beta_S$
28	140	1570	$45 \cdot 10^{-12}$	$6345 \cdot 10^{-12}$
30	155	1570	$45 \cdot 10^{-12}$	$7020 \cdot 10^{-12}$
40	130	1580	$44,5 \cdot 10^{-12}$	$5829 \cdot 10^{-12}$
50	100	1525	$47,7 \cdot 10^{-12}$	$4817 \cdot 10^{-12}$
60	130	1540	$46,8 \cdot 10^{-12}$	$6131 \cdot 10^{-12}$
62	148	1550	$46,2 \cdot 10^{-12}$	$6884 \cdot 10^{-12}$
70	125	1525	$47,7 \cdot 10^{-12}$	$6010 \cdot 10^{-12}$

Таблиця 2. Значення коефіцієнта об'ємного розширення σ , а також значення величини σ_v для чистої води

$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$T, \text{ К}$	$\sigma = \sqrt{\frac{I_C}{V^2 T}}$	$\sigma - 0,023$	σ_v	$\frac{\sigma - 0,023}{\sigma_v}$
28	301	0,028	0,005	0,00028	17,8
30	303	0,029	0,006	0,0003	20
40	313	0,026	0,003	0,00039	7,7
50	323	0,023	0	0,00046	0
60	333	0,0263	0,0033	0,00052	8,3
62	335	0,0278	0,0048	0,00053	9,05
70	343	0,0257	0,0027	0,00058	4,65

концентрацій γ -піколіну у будь-яку сторону від неї призводить до його послаблення.

З викладеного вище випливає, що на частоті $f = 2,6$ ГГц в околі особливої точки розчину адіабатична і ізотермічна стисливості проявляють особливості, пов'язані, вочевидь, із взаємодією різних мод руху середовища, що визначаються цією частотою.

3. Результати роботи

На основі виконаних експериментів нами:

- Визначено температурну залежність швидкостей гіперзвуку на частотах 6,2, 4,5 і 2,5 ГГц у водному розчині γ -піколіну.
- Виявлено нетривіальний хід залежності швидкості гіперзвуку від температури на частоті $\sim 2,5$ ГГц.
- За значеннями швидкості гіперзвуку і величини співвідношення Ландау–Плачека на частоті $\sim 2,5$ ГГц оцінено адіабатичну і ізотермічну стисливість у водному розчині γ -піколіну.

• За величиною співвідношення Ландау–Плачека розраховано температурну залежність коефіцієнта об'ємного розширення σ розчину і встановлено, що він істотно перевищує коефіцієнт об'ємного розширення чистої води.

4. Висновки

Значення коефіцієнта об'ємного розширення водних розчинів γ -піколіну, що залежать тільки від концентрації, але не залежать від температури, пов'язуються з процесом структуризації, який посилюється зі зменшенням концентрації γ -піколіну.

Цілком можливо, що цей процес структуризації є тісно пов'язаним із специфічним зародкоутворенням, яке згідно з [8] має місце в околі особливої точки розчинів і відображає існування довготривалого процесу встановлення рівноваги в них.

Автори роботи щиро дякують професору В.Я. Гоцульському, а також М.В. Тимофєєву за обговорення отриманих результатів і допомогу в підготовці статті.

1. G.H. Schneider. Phase behavior and critical phenomena in fluid mixtures under pressure. *Ber. Bunsen Phys. Chem.* **76**, 325 (1972).
2. K.V. Kovalenko, S.V. Krivokhizha, I.L. Fabelinskii, L.L. Chaiikov. Propagation of hypersound and ultrasound in a liquid solution undergoing a phase transition. *Laser Phys.* **13**, 332 (2003).
3. L.M. Sabirov, D.I. Semenov, Kh.S. Khaidarov. Mandelstam–Brillouin scattering spectra of aqueous solutions of γ -picoline and manifestation of a phase transition of the structural type in these spectra at low concentrations of γ -picoline. *Opt. Spectrosc.* **105**, 369 (2008).

4. L.M. Sabirov, D.I. Semenov, H.S. Haidarov. Temperature and concentration dependences of the frequency shift of the Rayleigh line fine-structure components in aqueous solutions of γ -picoline. *Opt. Spectrosc.* **103**, 490 (2007).
5. И.Л. Фабелинский. *Молекулярное рассеяние света* (Наука, 1965).
6. Л.М. Кашаева, Л.М. Сабиров, Я. Туракулов, Т.М. Утарова. Методика одновременной регистрации компонент Мандельштама–Бриллюэна при существенно различных углах рассеяния. *Краткие сообщения по физике* **5**, 41 (1981).
7. *Справочник по гидравлическим сопротивлениям* под ред. М.О. Штейнберга (Машиностроение, 1992).
8. Л.А. Булавин, В.Я. Гоцульский, Н.П. Маломуж, В.Е. Чечко. Релаксационные и равновесные свойства разбавленных водных растворов спиртов. *Известия РАН (серия Химическая)* **4**, 851 (2016).

Одержано 19.08.20

*L.M. Sabirov, F.R. Ismailov,
Sh.E. Karshibaev, S.A. Kadirov*

ISOTHERMAL COMPRESSIBILITY NEAR THE SOLUTION'S PECULIAR POINT

Using the Mandelstam–Brillouin spectrum of scattered light, the velocities of hypersound with frequencies of 6.2, 4.8, and 2.6 GHz in three aqueous solutions of non-electrolytes have been determined in a wide temperature interval. The ratio of the central triplet line intensity to the intensity of the Mandelstam–Brillouin components (the Landau–Placzek ratio) is calculated as well. The corresponding temperature dependences of the adiabatic and isothermal compressibilities and the coefficient of volumetric expansion are plotted. The adiabatic compressibility value was found to depend on the angle of scattered light.

Keywords: Mandelstam–Brillouin light scattering, Landau–Placzek ratio, isothermal compressibility, adiabatic compressibility, coefficient of volumetric expansion.