

Л.А. БУЛАВІН,¹ В.Я. ГОЦУЛЬСЬКИЙ,¹ В.Є. ЧЕЧКО²

¹ Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, кафедра молекулярної фізики
(Просп. Глушкова, 4, Київ 03022; e-mail: vygot@onu.edu.ua)

² Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова, НДІ фізики
(Вул. Пастера, 27, Одеса)

РОЗСІЯННЯ СВІТЛА ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ СПИРТІВ ПОБЛИЗУ ЇХ ОСОБЛИВИХ ТОЧОК

УДК 538.9

Робота присвячена встановленню залежності положення низькоконцентраційного піка розсіяння світла водними розчинами спиртів x^0 мольної частки спирту від їх молекулярної маси. Знайдена відповідна концентрація x^0 для етиленгліколю при 20°C і порівняна з літературними даними для гомологічного ряду метанол. Отримана залежність є лінійною з похибкою $<2\%$.

Ключові слова: розсіяння світла, розбавлені водні розчини спиртів, низькоконцентраційний максимум, етиленгліколь.

Як відомо [1, 2], у водних розчинах спиртів окрім піка розсіяння світла на флуктуаціях концентрації при мольних долях спирту $x \sim 0,3\text{--}0,5$ при малих концентраціях мольної долі спирту спостерігається ще один, так званий низькоконцентраційний пік при $x^0 \sim 0,05$, природа якого, скоріше за все, пов'язана з структурними перебудовами в речовині [3], але остаточно не вивчена. Як правило, такі експерименти по інтегральному розсіяню світла проводяться при сталій температурі T та сталому тиску P і змінній концентрації. Тоді концентрація, при якій спостерігається аномальна поведінка фізичних властивостей розчину (наприклад, розсіяння світла) слід називати особливою, а з урахуванням сталих значень P, V, T експерименту – особливою точкою чотиривимірного термодинамічного простору $x\text{--}P\text{--}V\text{--}T$. Зрозуміло, що при зміні температури або тиску такі точки будуть утворювати лінії на поверхні, а при одночасній зміні і температури і тиску – поверхню в $x\text{--}P\text{--}T$ просторі.

Цікаво, що наявність особливих точок у розчинах спиртів відкрив ще Менделєєв [4]. Разом з тим в літературі і досі йдуть дискусії, пов'язані з природою низькоконцентраційного піка. Висказуються думки, що його наявність пов'язана з мікробульбашками [5] або з неконтрольованими домішками [6].

Метою даної роботи є встановлення залежності координати низькоконцентраційного піка x^0 водного розчину спирту від молекулярної маси спирту. Експериментальні досліді [7] були проведені на установці, блок схема якої наведена на рис. 1.

Світло від джерела 1 (гелій-неоновий лазер ЛГН-215) за допомогою системи коліматорів 2 направлялось на зразок 3, який поміщався в циліндричну кювету. Зразок знаходився в термостаті 4, температура якого підтримувалась з похибкою $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Розсіяння світла під кутом 90° реєструвалось за допомогою фотоелектронного помножувача (ФЭУ-79) з оптичною системою вибору об'єму розсіяння 5 та електронної системи підрахунку фотоімпульсів на базі персонального комп'ютера 6. Система опорного променя 7 дозволяла проводити виміри інтенсивності розсіяного сві-

© Л.А. БУЛАВІН, В.Я. ГОЦУЛЬСЬКИЙ,
В.Є. ЧЕЧКО, 2014

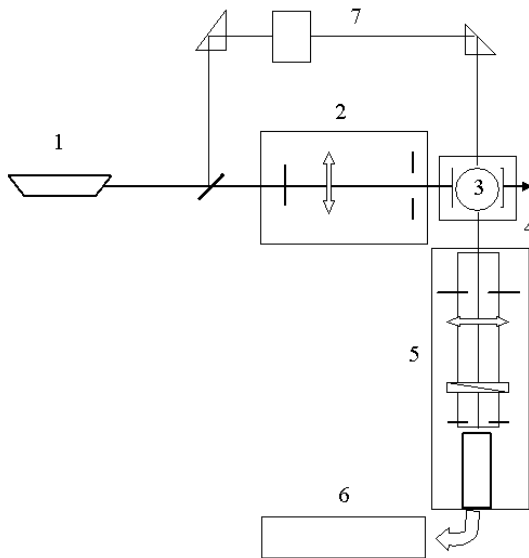


Рис. 1. Блок-схема установки: 1 – джерело світла (ЛГН-215), 2 – система коліматорів, 3 – зразок, 4 – термостат, 5 – фотоприймальна частина з фотопомножувачем ФЭУ-79 у однофотонному режимі, 6 – система реєстрації на базі персонального комп’ютера, 7 – система опорного променя

тла з компенсуванням теплового та часового дрейфу апаратури. Для чисельного визначення коефіцієнта розсіювання світла розчинами проведено калібровку установки. Для цього був використаний бензол з відомим коефіцієнтом розсіювання $R_B = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ [1], як речовина, що найбільш часто цитується. Коефіцієнт розсіювання розчинів визначався як $R_x = R_B \frac{I_x I_0}{I_0 x I_B}$, де I_x , I_0 та I_B , I_0 – відповідно інтенсивність розсіяного світла і опорного променя для розчинів концентрації x та бензолу.

На рис. 2 наведена залежність коефіцієнта розсіювання світла розчином вода–етиленгліколь від мольної доли спирту.

Аналіз рис. 2 показує, що максимальне значення інтенсивності розсіювання світла в розчині вода–етиленгліколь спостерігається при мольній концентрації спирту $x^0 = 0,055$.

Аби проілюструвати, як змінюється координата x^0 при зміні молекулярної маси розчиненого спирту, ми проаналізували літературні дані [1, 2, 8–11] і порівняли їх з отриманими нами результатами. На рис. 3 наведена залежність координати особливої точки x^0 для розчинів спиртів гомологічного ряду метанолу від молекулярної маси розчиненого

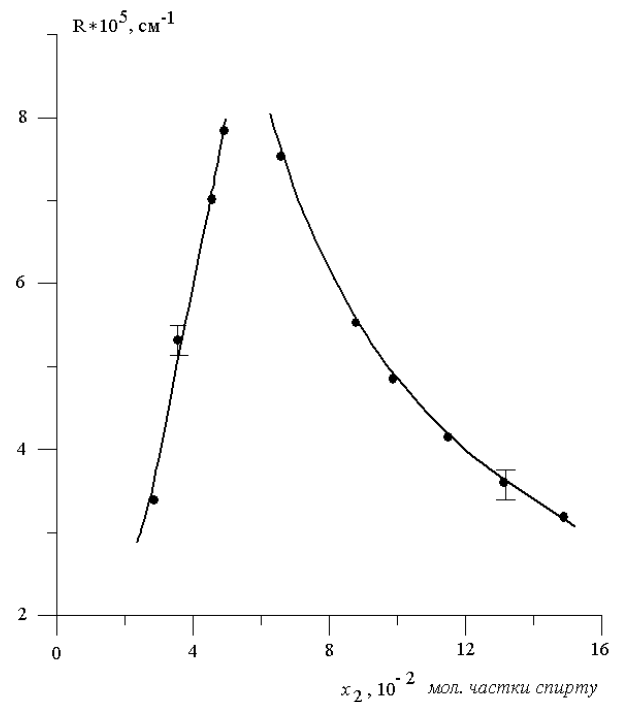


Рис. 2. Коефіцієнт концентраційного розсіювання в системі вода–етиленгліколь при 20 °С залежно від мольної доли спирту у розчині

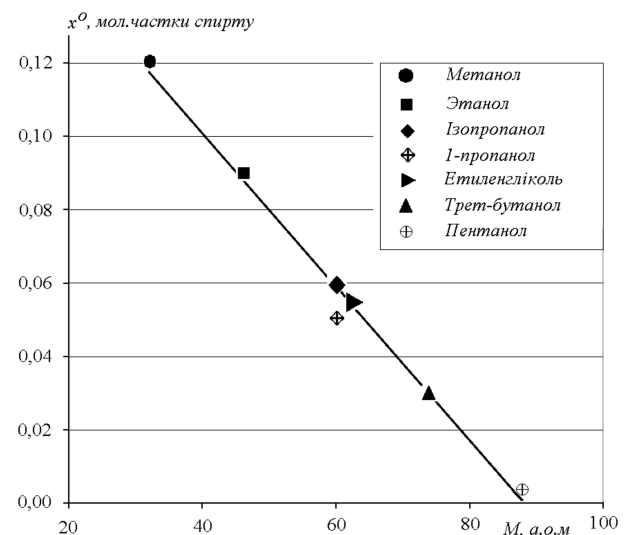


Рис. 3. Залежність координати особливої точки розчинів спиртів x^0 від молекулярної маси розчинених спиртів: метанол [8]; етанол [1, 9]; ізопропанол [10]; третинний бутанол [1, 2, 11]; пентанол. В центрі кривої точки відповідають ізомерам 1-пропанол та ізопропанол. Всі температури близькі до 20 °С

спирту. Як бачимо, експериментальні точки добре вкладаються на пряму лінію. Проведена методом найменших квадратів обробка експериментальних даних дала можливість з похибкою $<2\%$ описати цю залежність як

$$x^0 = 0,002(88 - M), \quad (1)$$

де M – молекулярна маса відповідного спирту.

Таким чином, наявність знайденої лінійної залежності між координатою по концентрації особливих точки розчинів гомологічного ряду спиртів та молекулярною масою спиртів, на нашу думку, доводить, що існування низькоконцентраційного піка розсіяння світла не пов'язано ні з домішками в серії незалежних один від одного експериментів, ні з впливом на розсіяння світла нанобульбашок. Дійсно, складно уявити собі таку ситуацію, коли в різних експериментах, проведених у різних лабораторіях, випадково створювались однакові умови для виникнення нанобульбашок, або в таких експериментах вміст розчину різних спиртів мав би одні і ті самі домішки, як з точки зору їх концентрації, так і їх природи.

На нашу думку, відкритим залишається питання, чи збігаються координати особливих точок розчинів спиртів при знаходженні їх шляхом дослідження різних фізичних властивостей (наприклад, акустичних, теплових, реологічних). Хоча у роботі [12] показано, що з дванадцяти наведених методів визначення параметрів особливих точок водних розчинів спиртів дев'ять з них дають однакові координати положення низькоконцентраційного максимуму розсіяння світла. Відкритим залишається і питання: при зміні термодинамічних параметрів, які за формою лінії утворюються особливі точки в тривимірному термодинамічному просторі. Аби відповісти на це питання слід провести серію експериментів по молекулярному розсіянню світла у вказаних розчинах при зміні їх температури та тиску.

Автори висловлюють глибоку подяку професору М.П. Маломужу за увагу до роботи і детальне обговорення всіх отриманих результатів.

1. М.Ф. Вукс, *Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах* (ЛГУ, Ленинград, 1977).
2. G.W. Beer and D.J. Jolly, *Optics Comm.* **11**, 150 (1974).
3. М.А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1987).
4. Д.И. Менделеев, *Растворы* (Издательство АН СССР, Москва, 1956).
5. Н.Ф. Бункин, Ф.В. Бункин, *ЖЭТФ* **101**, 512 (1992).
6. D. Subramanian and M.A. Anisimov, *JPC B* **115**, 9179 (2011).
7. В.Е. Чечко, В.Г. Заремба, *Химическая физика* **12**, 1036 (1993).
8. Г.П. Рощина, А.С. Каурова, *УФЖ* **9**, 512 (1964).
9. Н. Tonaka, K. Nakanishi, and H. Tonhara, *J. Chem. Phys.* **81**, 4065 (1983).
10. М.Ф. Вукс, Л.И. Лиснянский, Л.В. Шурупова, *Сб. Структура и роль воды в живом организме* (ЛГУ, Ленинград, 1968), Вып. 2, с. 39.
11. М.Ф. Вукс, Л.В. Шурупова, *Журнал структурной химии* **12**, 712 (1971).
12. В.М. Бяков, Л.В. Ланшина, О.П. Степанова, С.В. Степанов, *ЖФХ* **83**, 280 (2009).

Одержано 13.06.14

Л.А. Булавин, В.Я. Гоцульський, В.Е. Чечко

РАССЕЯНИЕ СВЕТА
ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СПИРТА
ВБЛИЗИ ИХ ОСОБЫХ ТОЧЕК

Резюме

Работа посвящена установлению зависимости положения низькоконцентрационного пика рассеяния света водными растворами спиртов x^0 мольной доли спирта от их молекулярной массы. Найдена соответствующая концентрация x^0 для этиленгликоля при $20\text{ }^\circ\text{C}$ и сопоставима с литературными данными для гомологического ряда метанол. Полученная зависимость является линейной с погрешностью $<2\%$.

L.A. Bulavin, V.Ya. Gotsulskiy, V.E. Chechko

LIGHT SCATTERING BY AQUEOUS SOLUTIONS
OF ALCOHOLS NEAR THEIR SINGULAR POINTS

Summary

The dependence of the position x^0 of the low-concentration peak on the curves of light scattering by aqueous solutions of alcohols on their molecular masses has been found. The relevant concentration for ethylene glycol at $20\text{ }^\circ\text{C}$ is determined and compared with the literature data for the homologous series of methanol. The obtained dependence is linear to an error less than 2%.