

甲醇与环己烷液-液系统的临界现象研究

张渭滨

(电气技术系)

摘要 利用光子相关动态光散射技术,研究甲醇与环己烷二元液-液系统临界点附近相关长度变化,符合 Ising 模型得出的幂律发散规律.还发现该系统在临界点附近的粘滞系数变化符合经验公式,但其幂律发散指数则比相关长度的幂律发散指数小得多.

关键词 二元液-液系统,临界现象,相关长度,粘滞系数,幂律发散

0 引言

20多年来,气液系统、二三元液-液系统及其他多组分液体系统的临界现象引起广泛的研究.对这类系统来说,一个重要的发现是临界点附近的热动力学量的发散行为,比如在混溶临界温度附近,一些特征物理量按幂律发散

$$A = A_0 t^{-\alpha}, \quad (1)$$

式中, $t = |T - T_c|/T_c$ 为约化温度, T_c 为临界温度, α 为临界发散指数, A_0 为临界振幅.根据 Ising 模型,这种发散指数是普适的,即适于各种不同的体系.该理论认为,相变点的临界现象主要依赖于长距相关原理,比起这种长距作用,各别体系的粒子之间相互作用的性质差异可以忽略不计,这种理论预言指数 $\alpha = 0.63$.

我们用光子相关动态光散射技术(PCS),研究了甲醇与环己烷二元液-液系统的相关长度 ξ 在混溶临界温度附近的发散行为.发现 ξ 符合上述幂律发散关系,发散指数 $\alpha = 0.61$,基本上与理论值相符.此外,我们还利用一种新的扭转振动粘滞计,测试了低切速 (0.05 s^{-1}) 下的粘滞系数 η 随临界温度的发散关系,发现 η 符合经验公式

$$\eta = \eta_0 e^{Bt} t^{-Y}, \quad (2)$$

式中 η_0, B, Y 均为拟合参数, t 仍为约化温度.两种实验所用样品的组分比均为甲醇占 29%.

本文1992-03-14收到.

福建省自然科学基金资助课题.

1 实验技术

1.1 动态光散射实验

PCS 技术被用于测量临界温度点附近样品浓度涨落中的相关长度 ξ , 其实验装置如文[1]所述. 它通过测量一个确定散射角下自相关函数来得到浓度涨落的相关时间 τ 进而求出相关长度 ξ . 激光器发出的激光束聚焦后打到样品上, 经样品中粒子散射后, 散射光聚焦后经狭缝进入光电倍增管 PMT, PMT 与样品池的距离应满足空间相干性要求. PMT 出来的信号经脉冲放大甄别器 (PAD) 甄选放大后, 进入数字相关器 (digital correlator), 微机再与相关器相连, 以进行数据处理, 给出相关时间等参数.

相关器有 64 个通道, 前 56 个通道给出相关函数, 最后 8 个通道给出背景强度, 可用下式拟合相关函数

$$\langle I_{(0)}, I_{(0)} \rangle = B + A \exp \left[-\mu_1 t - \frac{1}{2} \mu_2 t^2 \right] \quad (3)$$

式中 I 为散射光光强, B 代表背景光强, 参数 μ_1 为相关时间 τ 之倒数, 且 $\mu_1 = 2\Gamma$, Γ 为功率谱函数的半宽度; μ_2 则反映了粒子粒度多分散性之量度; 其实, B 就是相关器最后 8 个通道的函数值, 实际上也就是延迟时间 $t \gg \mu^{-1} \text{s}$ 后的相关函数值.

PCS 实验的另一个重要问题是如何实现温度的控制. 实验中利用双层恒温控制样品池作为样品温度控制系统; 这是一个双层铜制园柱形容器, 外层容器绕上铜管, 由 RET 恒温仪输出恒温甲醇进入上述铜管, 进行循环来得到初步的温度控制. 内层铜容器则用一个电热加热器进一步控制较小范围的温度变化, 电热加热器通过热电偶与外接控温仪控制其温度. 最后, 玻璃园柱形样品池置于内层铜容器之内, 样品池里装有热电偶, 外接到 Kelvin 电桥以测量精确的温度, 这种系统可达到 1mk 的控制精度, 样品池中的温度梯度可减小到 1.3mk/cm, 这样的温度梯度对实验结果基本没有影响.

1.2 粘滞系数 η 测量

为了测量混溶温度临界点附近的粘滞系数而又不破坏特征涨落, 测量时角频率应满足 $\omega\tau < 1$ (τ 为浓度涨落的特征寿命), 同时切速也应满足 $s\dot{\gamma} < 1$. 若第一条中不满足, 则出现非牛顿的粘弹行为^[2]; 若第二条不满足, 则不但出现非牛顿的粘弹行为, 且临界温度本身也会发生变化^[3]. 因此为了更精确地测量临界点附近的粘滞性质, 我们利用一种新设计的扭转振动粘滞计, 其结构图见图 1. 它能在很小的角频率 (0.6Hz) 以及很低的切速 (0.05s^{-1}) 条件下工作, 作为比较, 毛细管粘滞计的切速高达 $100-1000 \text{s}^{-1}$. 估算甲醇-环己烷样品在 $t=10^{-5}$ 时, 满足 $\omega\tau=1$. 这种粘滞计的主体是一个由恒温器所包围的振动浮筒, 浮筒外部上方与金属扭丝相连, 浮筒内径和高度均为 38mm, 其壁厚为 5mm, 这样厚是为了增加转动惯量以适于低频测量. 浮筒上方还附有厚的竖直叶片, 叶片作为活动电极以测量电容.

振动浮筒的振幅限制在 $5 \times 10^{-4} \text{rad}$ 以内,从而可得到很低的切速,其次可减小离心效应,使得液体样品抛物面表面引起的影响减小到可以忽略.电极系统包含前述厚的竖直叶片及较低处的固定电极,固定电极由彼此相向的两半园柱面构成,振子浮筒与固定电极之间的距离为0.5mm,选择这一厚度是为了使它具有一定灵敏度又不致于引起位置与电容之间关系的非线性因素.电极间隙的电容由桥式电容仪和锁相放大器测量.

由于振动浮筒的振动受到液体样品的粘滞阻尼,其振幅按指数形式衰减,而由于振动浮筒的振动及其振幅衰减引起电容值的变化,这种变化是一种振幅逐步衰减的正弦变化.总之这是一种运动中检测电容的系统,由电容的测量来确定振动浮筒振幅的衰减,这就避免了使用窗口,从而增加了绝热性能,进而提高了温度控制精度.

对于温度临界点附近 η 测量的另一个要考虑的因素是样品的搅拌方式,通过振动浮筒下一个加热器加热样品,用对流的方式有效地搅拌样品以得到样品内部温度的均匀变化.样品内部温度的精确测量是通过热电偶外接 Kelvin 电桥而进行的

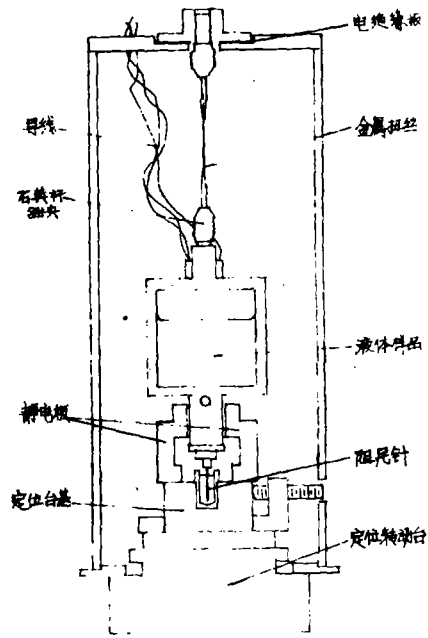


图1 扭转振动粘滞计示意图

2 计算方法与结果

2.1 相关长度 ξ 的计算与结果

利用动态光散射实验测量得到的自相关函数,从式(3)拟合出 μ_1 ,显然

$$\mu_1 = 2Dq^2, \tag{4}$$

式中 q 为散射波矢, $q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\theta/2$, n 为溶液的折射率, θ 为散射角, λ 为激光波长. D 为扩散系数,它由两部分构成,即本底部分 D_B 与临界部分 D_C ,且有 $D = D_B + D_C$,近来理论指出^[4]

$$D_C = \frac{RK_B T}{6\pi\eta\xi} \Omega_K(q\xi), \tag{5}$$

式中 R 是近于1的因子,我们取 $R = 1.0$, K_B 为玻尔兹曼常数, η 为粘滞系数, $\Omega_K(q\xi)$ 为 Kawasaki 函数^[5]

$$\Omega_K(x) = \frac{3}{4x^4} [1 + x^2 + (x^3 - x^{-1}) \arctg x] \tag{6}$$

而本底部分 D_B 为^[6]

$$D_B = \frac{K_B T}{16\eta_0 \xi} \left[\frac{1 + q^2 \xi^2}{q \xi} \right], \tag{7}$$

式中 η_0 为 η 的发散值, q_c 为截止波矢. 由于 η 的发散很弱 (见本文 η 测量部分), 且 $|T - T_c| \geq 30\text{mK}$, 故取 $\eta_0 \sim \eta$. 至于 q_c 的确定, 分析了 $q_c \rightarrow \infty (D_B = 0)$ 及 $q_c = 6 \times 10^6 \text{cm}^{-1} [7] (D_B \text{ 最大})$ 范围中 ξ 的变化, 发现 ξ 与 $|T - T_c|/T_c$ 的双对数坐标值都有相同的斜率 (即发散指数 α). 选 $q_c = 10^7 \text{cm}^{-1}$, 这样选择有一定误差, 但不影响发散指数 α 的拟合.

按上述方法拟合出相关长度 ξ , 并作出 ξ 与约化温度 t 的双对数坐标图如图2. 可以看出, 图中有较好的线性关系, 即有 $\xi = \xi_0 t^{-\alpha}$, 这儿 $\alpha = 0.61$.

2.2 η 的计算与结果

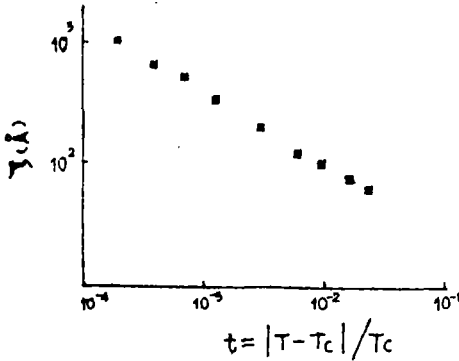


图2 相关长度 ξ 与约化温度的双对数坐标图

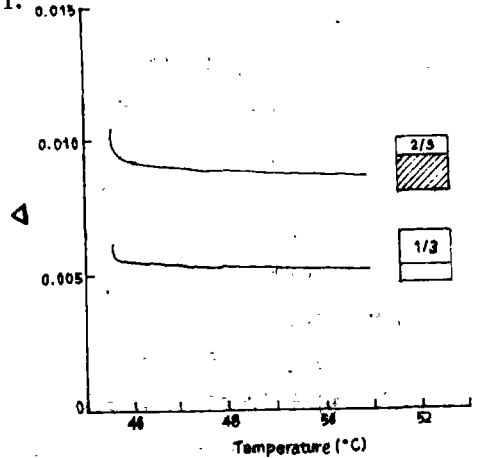


图3 振动浮筒振幅每周期衰减量随温度变化图

由电容仪测出电容值的变化换算出振动浮筒振幅的变化, 且用公式

$$A(t) = A_0 \exp[-t\Delta/T], \tag{8}$$

拟合出振动浮筒振幅每周期衰减量 Δ , 这儿 t 是实验时间, T 为振动周期. 图3给出 Δ 随温度变化的坐标图. 实验中取振幅衰减最激烈处为临界温度, 对于样品占样品池 1/3 及 2/3 的两种情况, 均有临界温度 $T_c = 45.6^\circ\text{C}$. 由于测量的不连续性, 每次测量需要 4 分钟, 使得温度测量有 $0.3 \sim 0.5\text{mK}$ 的不确定性, 所以我们没有分析 T_c 附近 20mK 以内的数据. 最后一个步骤是根据 Newell 等的理论, 由周期振幅衰减量 Δ 换算成粘滞系数 η [8]. 图4给出 η 与 t 的双对数坐标图, 对于样品占样品池 1/3 及 2/3 体积的两种情况, 均有相同结果. 把实验结果按式 (2) 拟合, 得到 $\eta_0 = 4.77 \times 10^{-4} (\text{pas})$, $B = -4.20$, $Y = 0.035$.

3 讨论

3.1 相关长度 ξ 幂律发散指数

关于 ξ 的幂律发散指数 α , 按照 Ising 模型, α 是普适的, 但近来已有 α 随不同实验条件而小范围变化的报道. 我们测得 $\alpha = 0.61$, 与理论预计值 0.63 略有区别. 这种区别可能来自如下因素引起的误差: 一是样品的纯度, 二是重力引起样品的密度梯度对结果的影响. 我们在实验

中尽量让激光束通过样品池中心,就是为了减少重力引起的密度梯度影响.

3.2 关于 η 发散指数的讨论

一般认为在临界温度 τ_c 附近,粘滞系数 η 按经验公式(2)变化.我们在拟合 η_0, B, Y 时,拟合范围为 $10^{-5} < t < 10^{-2}$,拟合误差小于1%.实际上,式(2)若用戴劳公式展开,则有 $\eta = \eta_0 t^{-Y} (1 + Bt + (Bt)^2 + \dots)$. 即对幂律发散项 t^{-Y} ,有一些幂指数修正,由于 t 的范围很小,各幂指数项均远小于1,故 $\eta \sim \eta_0 t^{-Y}$. 即粘滞系数在临界温度附近亦按幂律发散,所以图4中, η 与 t 的双对数坐标图中亦有较好的线性关系,但这种发散很弱. 指数 $Y \sim 0.035$,所以在光散射实验求相关长度 ξ 时,我们近似认为 η 基本不变.

Y 的拟合结果为0.035,这与理论预见值0.033亦有微小差别.这种误差可能来自两方的因素:一是我们没有考虑样品弯月面对振动衰减的影响;二是热膨胀、汽化等因素都会影响实验结果.此外,振动浮筒中空气部分对振动浮筒的振动也有一定阻尼作用,对于最后这个因素以及其他与样品无关的阻尼因素,我们实验中已进行了修正,即通过对空的振动浮筒进行了同样测量,即可得到样品以外各因素对阻尼的影响

在美国堪萨斯州立大学物理系完成实验工作中,得到 C. M. Sorensen 教授提供的各种帮助与指导,特此表示感谢.

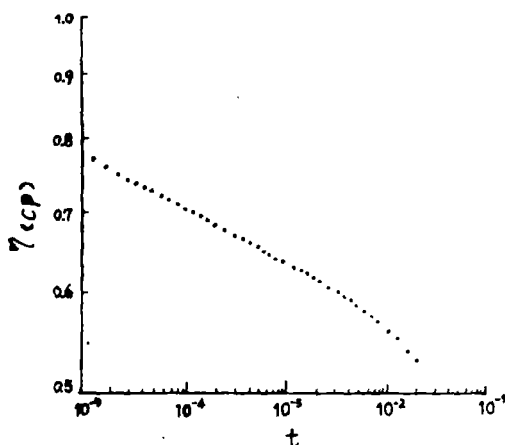


图4 粘滞系数 η 与约化温度 t 的双对数坐标图

参 考 文 献

- [1] Pecora, R., *Dynamic Light Scattering*, Plenum, New York, (1985).
- [2] Bhattacharjee, J. K. et al., *Phys. Rev. A* 27, (1983), 1544.
- [3] Oxtoby, D. W., *J. Chem. Phys.*, 62(1975), 1463.
- [4] Burstyn, H. C. et al., *Phys. Rev. A* 25, (1982), 448.
- [5] Kawasaki, K., *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Academic New York, (1978), 165.
- [6] Bhattacharjee, J. K. et al., *Phys. Rev. A* 24, (1981), 1469.
- [7] Sorensen, C. M. et al., *J. Chem. Phys.* 83, (1985), 1835.
- [8] Kestin, J., Newell, G. F. and Angew, Z., *Math. Phys.*, 8, (1957), 433. Grouvel, J. M. and Kestin, J., *Appl. Sci. Res.*, 34(1978), 427.

A Study of Critical Phenomena in a Liquid-Liquid System Composed of Methanol and Cyclohexane

Zhang Weibin

(Department of Electric Technique)

Abstract In relation to a liquid-liquid system composed of methanol and cyclohexane, the author studied the changing pattern of the correlation length close to its critical point by means of dynamic light scattering which is correlated with photon. The change in correlation length was found to be in line with the regular pattern of power law divergence obtained by Ising model. In addition, a new viscosimeter with low shear rate was applied to study the change of viscosity coefficient in this system close to its critical point. The change was found to be in line with an empirical formula, however, the exponent of its power law divergence is much smaller than that of correlation length.

Key words binary liquid-liquid system, critical phenomena, correlation length, coefficient of viscosity, power law divergence