

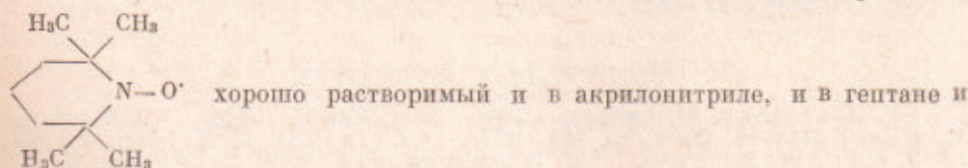
А. Ю. ШАУЛОВ, А. М. ВАССЕРМАН, А. М. БРОДСКИЙ,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ РАСТВОРИМОСТИ БИНАРНОЙ ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

Аномальные свойства вещества в критической точке растворения бинарной смеси, такие как резкое падение коэффициента диффузии⁽¹⁻³⁾, увеличение радиуса корреляции, значительно превышающей ван-дер-ваальсовский⁽⁴⁾, аномалии в температурной зависимости вязкости, теплоемкости и т. д.⁽⁵⁾ представляют значительный интерес как с точки зрения кинетики химических реакций в критической точке, так и с точки зрения теории критического состояния. Однако до настоящего времени остается неясным механизм возникновения аномалий критического состояния и физическая картина молекулярных движений в критической точке.

В данной работе проведено исследование молекулярных движений в критической точке растворимости бинарной жидкости методом э.п.р. Известно, что ширина линий спектра э.п.р. стабильных радикалов в жидкости определяется их трансляционной и вращательной подвижностью^(6,7). В то же время, согласно современным представлениям, молекулярная подвижность радикала-зонда, соизмеримого с молекулами среды, определяется кинетическими свойствами матрицы⁽⁸⁾. Таким образом, исследуя поведение радикала-зонда в критической точке, можно получить информацию как о молекулярном движении третьего компонента (радикала), так и двух основных компонентов. Такое исследование моделирует диффузионное поведение радикалов, возникающих в критической точке бинарной смеси при фотолизе и радиолизе.

В опытах использовалась двухкомпонентная смесь акрилонитрил-гептан (АН-Г), критическая точка которой была найдена нами т. кр. 18,0° С, содержание АН 39,5 вес.%. Чистота акрилонитрила 99,80 и гептана 99,9%. Смесь откачивалась от кислорода многократными циклами замораживания, откачки и размораживания, и находилась в атмосфере аргона. В качестве парамагнитного зонда использовался стабильный радикал,



устойчивый в широком диапазоне температур. Диаметр молекулы зонда $d \sim 8 \text{ \AA}$ ⁽⁹⁾. Специальными опытами показано, что в условиях эксперимента радикал не реагирует с растворителями. В процессе измерения в ампуле, находящейся в резонаторе э.п.р. спектрометра, осуществлялось перемешивание. Термостатирование образца проводилось с точностью $\pm 0,01^\circ$, температура измерялась термопарой, прикрепленной к стенке ампулы. Контрольными опытами было показано, что разница температуры внутри и снаружи ампулы лежит в пределах точности термостатирования. Перед каждым опытом контролировалась близость критического

состояния по исчезновению мениска, при этом температура определялась с точностью $\pm 0,01^\circ$. Спектры э.п.р. записывались на приборе ЭПР-2 ИХФ АН СССР; в качестве эталона использовались ионы Mn^{2+} в кристаллической решетке MgO . Спектр э.п.р. радикала в смеси акрилонитрил — гептан приведен на рис. 1.

Обычная трансляционная подвижность радикала определяется из концентрационной зависимости ширины линии спектра э.п.р. в области обменного уширения. Согласно (6, 7), величина обменного уширения

$$\delta H_0 = pKn, \quad (1)$$

где K — бимолекулярная константа скорости «встреч» радикалов, величина, определяемая трансляционной подвижностью частиц в жидкости, p — вероятность того, что встреча радикалов приведет к уширению линий спектра э.п.р., в наших опытах $p \approx 1$; n — концентрация парамагнитных частиц.

Константа скорости бимолекулярных встреч может быть связана с коэффициентом диффузии D радикала уравнением Смолуховского

$$K = 8\pi Dd.$$

На рис. 2 приведена зависимость ширины линии спектра э.п.р. от концентрации радикала в гептане, акрилонитриле и их смеси в критическом соотношении при 20° .

Значение K , рассчитанное по уравнению (1), равно $(9,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$, $(7,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$ и $(8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-12}$ см³ · молек⁻¹ · сек⁻¹ в гептане, акрилонитриле и их смеси соответственно, т.е. константы скорости встреч радикалов в этих жидкостях близки.

Для определения изменения молекулярной подвижности в критической точке были проанализированы ширины линий спектра э.п.р. радикала в смеси в «критическом» соотношении в области обменного уширения в большом интервале температур.

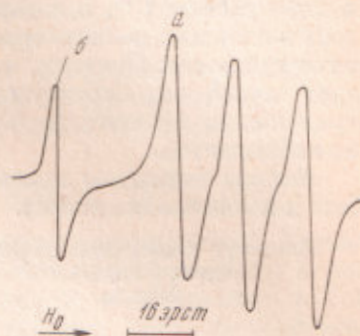


Рис. 1. Спектр э.п.р. 2,2,6,6-тетрамилпиперидин окиси азота (а) и эталона (б) в смеси акрилонитрил — гептан при $20^\circ C$. Концентрация радикала $4 \cdot 10^{18}$ спин/см³

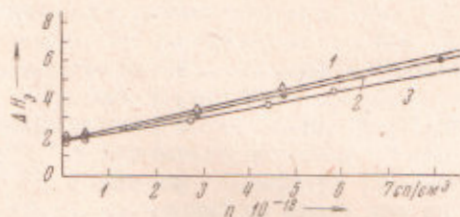


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ширины линий спектра э.п.р. от концентрации радикала-зонда. 1 — гептан, 2 — смесь акрилонитрила и гептана, 3 — акрилонитрил

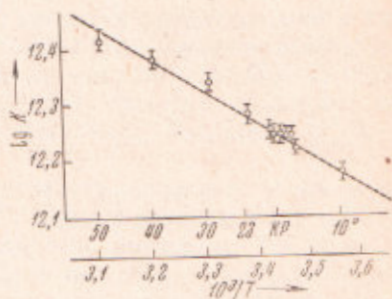


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость бимолекулярной константы скорости «встреч» радикалов в смеси акрилонитрил — гептан в «критическом» соотношении

(Концентрация радикала $\approx 4 \cdot 10^{18}$ спин/см³, 0,08 вес. %) Температурная область многократно проходила с шагом $0,02^\circ$ в пределах т.кр. $\pm 0,4^\circ$. Кроме того, снимались спектры при температурах т.кр. ± 3 с шагом 1° , а также значительно выше и ниже критической. На рис. 3 приведена температурная зависимость константы скорости встреч

радикалов в аррениусовских координатах. Резкое уменьшение коэффициента диффузии в критической точке ⁽³⁾ привело бы к падению поступательной подвижности радикала, что проявилось бы в резком сужении линии и увеличении амплитуды сигнала. Однако в окрестностях критической точки изменения амплитуды и ширины спектральной линии в пределах ошибки эксперимента не наблюдалось. Это позволяет сделать вывод, что изменение частоты трансляции в критической ($\nu_{кр}$) по сравнению с окружающей некритической областью ($\nu_{некрит}$) лежит в границах $0,9 \lesssim \nu_{кр} / \nu_{некрит} \lesssim 1,10$, т. е. с точностью до 10% аномального изменения частоты трансляции радикала в критической точке не происходит. Следовательно, можно сказать, что падение диффузии в критической точке, наблюдаемое другими методами ⁽¹⁻³⁾, не может объясняться изменением подвижности вещества на молекулярном уровне, что согласуется с выводами работы ⁽¹⁰⁾, в которой методом спинового эха также не наблюдалось изменения молекулярной подвижности в бинарной смеси вблизи критической точки. Отметим, что из анализа ширины линий спектра э.п.р. следует также, что анизотропного уширения, свидетельствующего о резком уменьшении вращательной подвижности радикала, в критической точке не наблюдается.

Авторы выражают признательность А. Л. Бучаченко за интерес к работе и полезные замечания.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 VII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, В сборн. Критические явления и флуктуация в растворах, Изд. АН СССР, 1960, стр. 45. ² H. L. Lorentzen, B. B. Hansen, Acta chem. scand., 11, 893 (1957). ³ B. Haase, M. Siry, Zs. Phys. Chem., 57, 56 (1968). ⁴ P. Berge, P. Calmettes, B. Voloshine, Phys. Lett., A 27, № 9, 637 (1968). ⁵ Critical Phenomena, Ed. by M. S. Green, J. V. Sengers, N. Y., 1966. ⁶ D. E. Pake, T. R. Tuttle, Phys. Rev. Lett., 3, 9, 423 (1959). ⁷ А. Л. Бучаченко, Стабильные радикалы (электронное строение, реакционная способность, применение), докторская диссертация, ИХФ АН СССР, 1968. ⁸ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, М., 1945. ⁹ J. Par Lajzerowitz-Bonneteau, Acta crystallographica, B 24, Part 2 (1968). ¹⁰ Ю. И. Неронов, Г. М. Драбкин, ЖФХ, 39, 2691 (1965).