

Leszek GOLIBROCKI
 Małgorzata ŚLIWIŃSKA-BARTKOWIAK
 Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu

BADANIA DIELEKTRYCZNE MIESZANIN Z NIEJAWNYM PUNKTEM KRYTYCZNYM METODA „NIELINIOWEGO EFEKTU DIELEKTRYCZNEGO”

W ostatnich latach po szerokiej dyskusji wyników badań eksperymentalnych i teoretycznych zjawisk przejść fazowych, przyjęto ogólne i jednolite podejście do różnych klas zjawisk związanych z punktem krytycznym.¹ Badania eksperymentalne i teoretyczne szczególnie w zakresie zjawisk nadprzewodnictwa w metalach, doprowadziły do stworzenia teorii skalowania oraz hipotezy uniwersalności. Ujęcie w jednolitą formę matematyczną asymptotycznej postaci różnych wielkości w bliskiej okolicy punktu krytycznego nazwano teorią skalowania. Teoria skalowania oraz hipoteza uniwersalności postulują ten sam opis przemian fazowych II rodzaju dla różnych klas zjawisk fizycznych.

Teoria skalowania opisuje charakterystyczną cechę według teorii skalowania zjawisk krytycznych gdzie jest nieciągłość lub zerowanie się niektórych wielkości termodynamicznych, gdy temperatura lub jeden z parametrów zewnętrznych zmierza do swej wartości krytycznej. Powyższe teorie zastosowano również do opisu osobliwości krytycznych w gazach i cieczach.

Zachowanie się wielkości w otoczeniu punktu krytycznego, gdy temperatura zredukowana $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ (T_c - temperatura krytyczna układu) dąży do zera opisane jest wzorem asymptotycznym: $f(t) \sim At^\lambda$ (1), gdzie λ jest wykładnikiem krytycznym wielkości $f(t)$, lub wskaźnikiem krytycznym.

Teorie, które postulują asymptotyczne zachowanie się różnych własności układu w okolicy punktu krytycznego (parametr uporządkowania, ściśliwość, lepkość) wiążą je z rozbieżnością zasięgu korelacji ξ w okolicy punktu krytycznego.

Jednym z modeli opisującym w prosty sposób obraz natury mikroskopowej w obszarze krytycznym jest model Oxtoby i Methiu.² Podaje on, że w skutek lokalnych fluktuacji w mieszaninie ciekłej pojawiają się obszary o wyższej i niższej gęstości średniej. Początkowo krople są niewielkie (rzędu 0,1 nm), a w miarę jak osiąga się T_c występuje tendencja do łączenia się kropli w większe tzw. klastry, a potem klastrów w superklastry. Na podstawie powyższego modelu przewidziano również eksponentalny charakter temperaturowej zależności nieliniowego efektu dielektrycznego (NDE) w okolicy punktu krytycznego.³

Nieliniowy Efekt Dielektryczny

NDE definiuje się jako zmianę przenikalności dielektrycznej dielektryka wywołaną umieszczeniem go w silnym polu elektrycznym E : $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon^E} = \frac{\epsilon^E - \epsilon^0}{E^2}$, gdzie ϵ^E - jest przenikalnością elektryczną dielektryka w polu elektrycznym E , zaś ϵ^0 - przenikalnością dielektryczną ośrodka w nieobecności pola elektrycznego. Znak i wartość NDE w cieczy zależne są od rodzaju i energii oddziaływań wewnętrznych i międzymolekularnych. Metoda ta jest wraz-

¹ L.P. Kanadloff: „Physics” 1966, nr 2, s. 263; H.E. Stanley: *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Clarendon Press, Oxford 1971

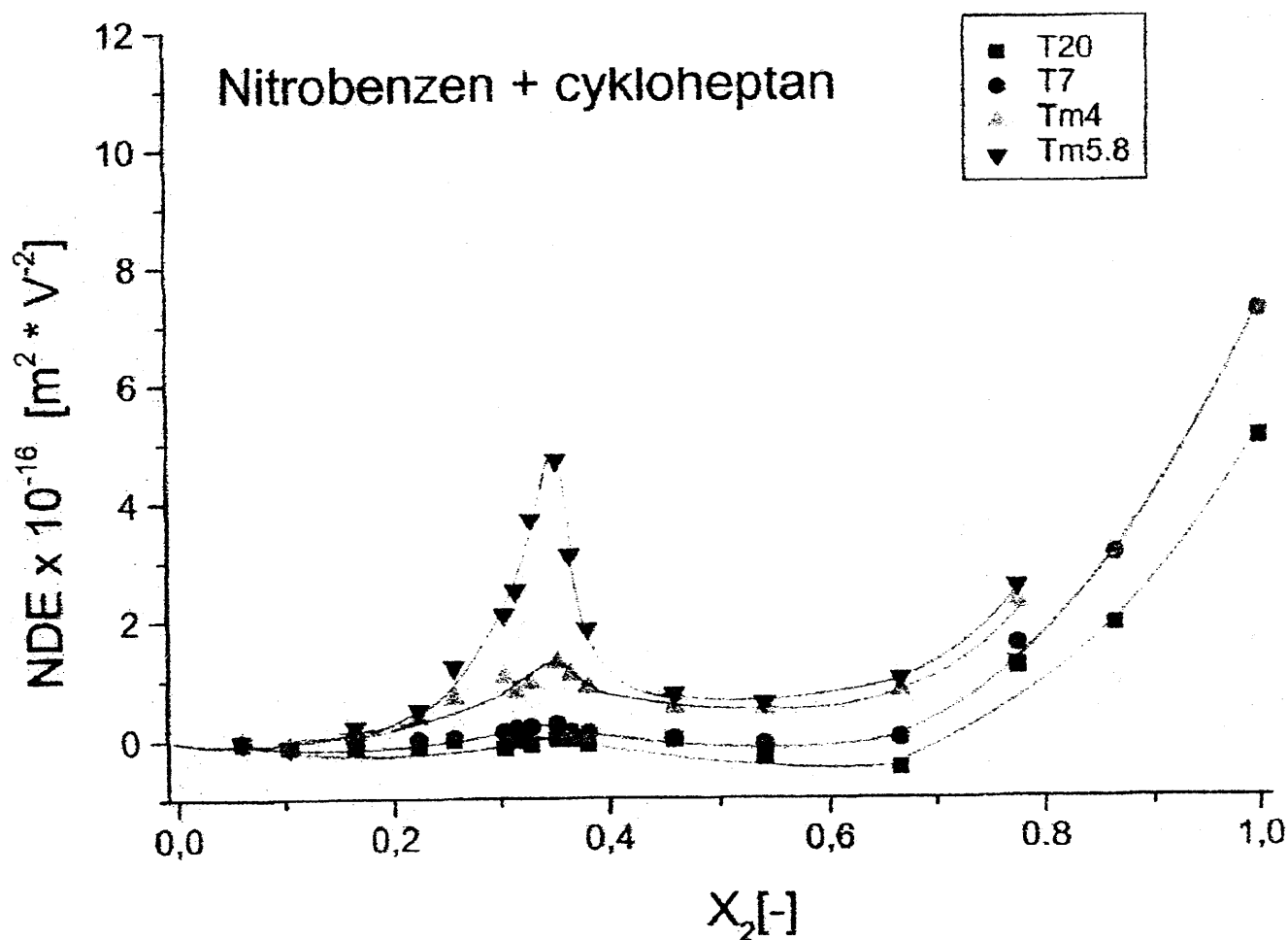
² D.W. Oxtoby, H. Methiu: „Phys. Rev. Lett.” 1976, nr 36, s. 1092; D.W. Oxtoby: „Phys. Rev.” 1977, nr A15, s. 1251

³ J. Goulon, J.L. Greffe, D.W. Oxtoby, J.Chem: „Phys” 1979, nr70, s. 4742

liwa na niejednorodność ośrodka, i dlatego stosuje się ją do badań mieszanin wykazujących zjawisko ograniczonej mieszalności z punktem krytycznym. Pierwsze badania wykonane zostały przez A. Piekare, który wykazał, że NDE osiąga w okolicy punktu krytycznego duże dodatnie wartości, w miarę, gdy temperatura zmierza do temperatury krytycznej.⁴ Zwiększanie wartości NDE obserwowano nawet w temperaturach 10-30°C powyżej temperatury krytycznej T_C w okolicy stężenia krytycznego X_C .⁵

Celem przedstawionych tu badań jest określenie zakresu wzajemnej mieszalności w mieszaninie nitrobenzenu z cykloheptanem, który w pewnym przedziale stężeń charakteryzuje się ograniczoną wzajemną mieszalnością z punktem krytycznym. Towarzyszące zjawisku rozdziału faz anomalie mierzonych wielkości NDE pozwalają wyznaczyć zakres stężeń o ograniczonej mieszalności, oraz wartość stężeń krytycznych tej mieszaniny.

Rysunek nr 1 przedstawia zależność NDE od stężenia dla układu nitrobenzen - cykloheptan w różnych temperaturach. W okolicach stężeń $x_c \sim 0,35$ uwidaczniają się duże wartości NDE, rosnące w miarę obniżania temperatury, typowe dla stężeń krytycznych w okolicy temperatury krytycznej. Dla badanego tutaj układu temperatura krytyczna wynosi: $T_c = -5,7$ C



Rysunek nr 1. Zależność NDE od stężenia x_2 nitrobenzenu w mieszaninie, dla układu nitrobenzen - cykloheptan.

⁴ A. Piekara: „Acta Phys. Polon.” 1950, nr 10, s. 37; A. Piekara, St. Kielich, A. Chełkowski: „Arch. Sci.” 1959, nr 12, s. 59

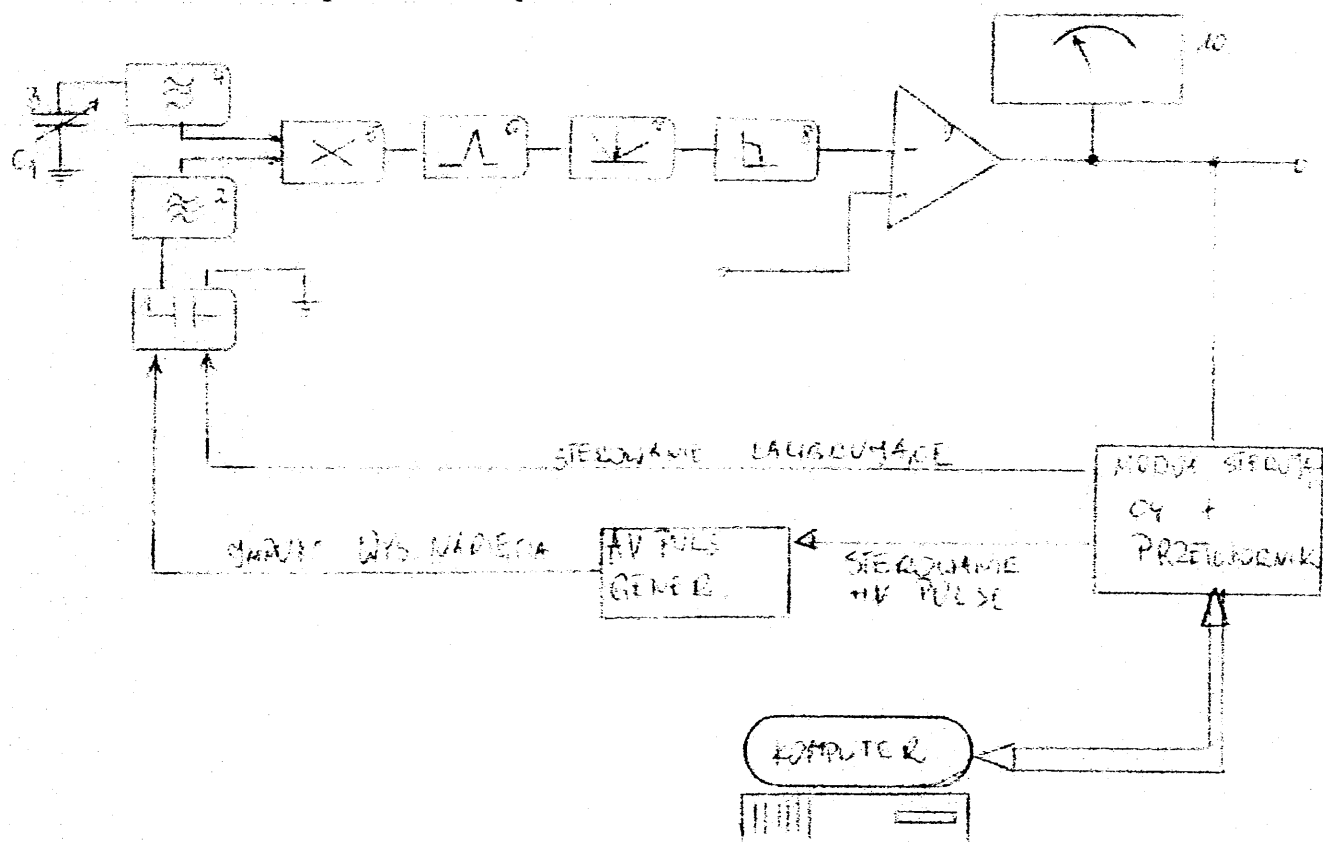
⁵ M. Śliwińska-Bartkowiak, L. Radojewska: „Ber. Bunsenges. Phys. Chem.” 1990, nr 99, s. 1187; M. Śliwińska-Bartkowiak: „Phys. Lett.” 1988, nr A128, s. 84; J. Chrapeć, S.J Rzoska, J. Ziolo: „Chem. Phys” 1988, nr 122, s. 471

Podobne zależności funkcji NDE (x_2) obserwuje się w mieszaninach nitrobenzenu z kolejnymi cykloalkanami. Jednakże, badania NDE, przeprowadzone dla układu nitrobenzen-cykłododekan wykazały, że wokolicy stężenia $x_2 \sim 0,61$ obserwuje się wzrost wartości NDE, typowy, jak dla mieszanin krytycznych w temperaturach dość odległych od punktu krytycznego, jednak dalsze obniżanie temperatury prowadzi do zakrzepnięcia układu w fazie jednorodnej.⁶ Wykonane diagramy fazowe (temperatura topnienia w funkcji koncentracji) dla tego układu wraz z wnioskami wynikającymi z badań NDE, sugerują, że w mieszaninie tej istnieje niejawni punkt krytyczny, leżący poniżej jej temperatur topnienia a wpływający na jej własności w stabilnej fazie ciekłej.

Aparatura do pomiaru NDE

Do pomiaru NDE zastosowano aparaturę impulsową, wykonaną przez zespół M. Górny, J. Ziolo, S.J. Rzoska, na Uniwersytecie Śląskim.⁷ Jest ona oparta na idei modulowania częstotliwości generatora LC, które mają postać impulsów prostokątnych o czasie trwania 2 do 32 ms. Pomiary są wykonywane w zakresie 1.1 MHz do 1.7 MHz.

Schemat układu przedstawia rysunek nr 2.



Rysunek nr 2. Schemat układu pomiarowego do badań NDE.

Widoczne na rysunku nr 2 dwa generatory: pierwszy - generator odniesienia (4), drugi generator z próbką (1,2) są połączone do miksera modulatora M (5). Na stabilność częstotliwości generatorów ma wpływ stabilność napięcia oraz stabilność temperatury otoczenia. By zapewnić poprawną pracę aparatury NDE generatory mają to samo źródło zasilania i są w obudowie termoizolacyjnej, razem blisko siebie, tak by ze zmianą temperatury otoczenia

⁶ M. Śliwińska-Bartkowiak, B. Szurkowski, T. Hilczer: „Chem.Phys.Lett.” 1983, nr 94, s. 609; M. Śliwińska-Bartkowiak: „Chem.Phys.Lett.” 1984, nr 112, s. 237; M. Śliwińska-Bartkowiak: „Ber.Bunsengess.Phys.Chem.” 1990, nr 94, s. 64

⁷ M. Górny, J. Ziolo, S.J. Rzoska: „Rev. Sci. Instrum.” 1996, nr 67, s. 4290

zmieniały się jednakowo parametry tych obu generatorów. Kolejne elementy układu to: filtr pasmowy - (6), gdzie modulacja częstotliwości jest zamieniana na modulację amplitudy; filtr niskopasmowym - (8), z którego uzyskujemy obwiednię sygnału; wzmacniacz wejścia/wyjścia sygnału - (9).

Mierzymy zmianę napięcia ΔU , którą wywołujemy zmianą pojemności ΔC w generatorze pomiarowym(2), w obwodzie którego umieszczony jest kondensator z badaną cieczą - (1). Do rejestracji sygnału wyjściowego używano przetwornik analogowo-cyfrowy 12 bitowy - (11), którego szybkość próbkowania wynosiła 256 kHz/s. Temperatura kondensatora pomiarowego stabilizowana była przy użyciu termostatu MK-70z dokładnością 0,10 C.

Wnioski

1. Na podstawie badań NDE stwierdzono, że mieszaniny nitrobenzenu z cykloalkanami tworzą mieszaniny o ograniczonej wzajemnej mieszalności. Użycie jako rozpuszczalnika kolejnych, ciekłych cykloalkanów (od cyklohexanu aż do cyklodekana) powoduje przesunięcie się obszaru ograniczonej wzajemnej mieszalności w stronę wyższych stężeń nitrobenzenu w mieszaninie i podwyższa wartość temperatury krytycznej układu.
2. W przypadku, gdy rozpuszczalnikiem jest cyklododekan nie jest już obserwowane zjawisko rozdziału faz w mieszaninie. Układ wykazuje dalekie cechy przedprzeźściowe, rejestrowane jako anomalny wzrost NDE w okolicy wyższych stężeń nitrobenzenu. Można sądzić, że punkt krytyczny leży tu w zakresie temperatur niższych niż temperatura topnienia. Celem przedstawionej pracy było wykazanie, że dla niektórych układów krytycznych: nitrobenzenu z cykloalkanami, podwyższenie temperatury topnienia układu prowadzi do zjawiska przekrywania temperatury krytycznej układu przez jej temperaturę topnienia. Wówczas, punkt krytyczny, leży w metastabilnej fazie układu, poniżej jego temperatury topnienia, a układ taki wykazuje daleki efekt przedkrytyczny. Nie dochodzi jednak do zjawiska separacji faz, ponieważ efekt ten jest zahamowany przez zakrzepnięcie układu.
3. Wyjaśnienie relacji pomiędzy temperaturami topnienia i temperaturami krytycznymi układu, pozwoliłoby wprowadzić spójny opis własności mieszanin ciekłych z punktu widzenia fizyki przejść fazowych.