

Ю. М. СТУЛА

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65082; e-mail: stool1994@gmail.com)**ФІЗИЧНА ПРИРОДА ЧАСУ
РЕЛАКСАЦІЇ ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНІВ**

УДК 532.7

Вивчено кінетику встановлення рівноваги водних розчинів спиртів. Запропоновано модель нерівноважного стану водно-спиртового розчину, згідно з якою повільну релаксацію розчину пов'язано з руйнуванням зародків нової фази. Процес руйнування описано за допомогою лагранжевого формалізму і теорії нуклеації. Зроблено розрахунки коефіцієнта самодифузії молекул з поверхні зародка, за допомогою якого проведено оцінку часу руйнування зародків і часу їх життя залежно від розміру. Встановлено зв'язок між коефіцієнтом дифузії у просторі зародків і коефіцієнтом молекулярної самодифузії з поверхні зародків. Проведено порівняння з наявними експериментальними даними.

Ключові слова: кінетика встановлення рівноваги, водно-спиртовий розчин, утворення зародків нової фази, дисипація зародків нової фази, коефіцієнт самодифузії молекул з поверхні зародка.

1. Вступ

Дослідження динамічного розсіяння світла водних розчинів гліцерину і трет-бутанолу [1–5] показали, що встановлення рівноваги в них відбувається впродовж одного-двох тижнів. Раніше схожий результат було отримано в роботі [6] при вивченні інтенсивності молекулярного розсіяння світла в спиртових розчинах електролітів. Використовуючи методи кореляційної спектроскопії в [7] було визначено характерний розмір r мікронеоднорідностей та характерний час згасання флуктуацій τ . Показано, що у водних розчинах етилового спирту $r \sim 10^{-4}$ см, а $\tau \sim 10^{-3}$ с. Застосування кореляційної спектроскопії при дослідженні водних розчинів трет-бутилового спирту [8] показує, що часова еволюція флуктуацій визначається двома характерними часами: $\tau_1 \sim 10^{-5}$ с і $\tau_2 \sim 10^{-2}$ с. Перший з них відповідає згасанням внаслідок процесів дифузії у розчині. Інтерпретація другого часу релаксації допоки не з'ясована. Фізична природа релаксаційних процесів водно-спиртових розчинів обговорюється в [9]. У цьому огляді на основі аналізу великої кількості експериментальних фактів було показано, що спостерігаються закономірності, які природно пояснюються при залученні гіпотези про мікронеоднорідну будову розчинів [9–12]. На це вказують: 1) особливості розсіяння

світла при проходженні через водно-спиртові розчини; 2) зменшення інтенсивності молекулярного розсіяння світла при наблизенні стану розчину до рівноважного; 3) характер кутової асиметрії розсіяння світла.

Усі факти дозволяють зробити висновок про зародження в рівноважній фазі зародків метастабільної фази. Руйнування останніх відбувається завдяки дифузії молекул з поверхні зародків. Цей процес дифузії є повільним і залежить від розміру зародків.

З цього випливає, що стає актуальним детальне теоретичне дослідження процесу еволюції зародків, що зумовлений дифузиею речовини з їх поверхні. Цьому і присвячена ця робота. У ній розраховано коефіцієнт самодифузії молекул з поверхні зародків, а також проведено оцінку часу їх життя в залежності від розмірів. Зроблено ретельне порівняння з експериментальними даними.

2. Кінетика еволюції зародків нової фази у водних розчинах спиртів

Згідно з роботами [1–8], що обговорювались вище, у водно-спиртових розчинах утворюються зародки метастабільної фази. При цьому, в розчинах відбувається безперервне утворення і руйнування зародків. В роботі розглянуто тільки процес руйнування зародків. Передбачається, що цей процес зумовлений таким механізмом: внаслідок

теплових флуктуацій початкова сферична поверхня зародків слабо змінюється. Сформована таким чином слабо несферична поверхня в початковий стан повертається не повністю. Цьому перешкоджає витрата енергії на подолання в'язких ефектів. Речовина, що відокремилась від початкового сферичного зародка, при наступних флуктуаціях поверхні все більше захоплюється гідродинамічними потоками і віддаляється від поверхні зародка. Передбачається, що безпосередня дифузія молекул з поверхні зародків приводить до істотно більш повільного процесу їх руйнування.

Нижче ми побудуємо просту модель, що дозволяє реалізувати описаний механізм руйнування зародків. Нехай відхилення поверхні зародка від вихідної сферичної форми задається радіусом r_s :

$$r_s = r_0 + \delta r(\theta, \alpha), \quad |\delta r(\theta, \alpha)| \ll r_0, \quad (1)$$

де r_0 – радіус сферичного зародка. Функцію $\delta r(\theta, \alpha)$ природно розкласти за сферичними функціями:

$$\delta r(\theta, \alpha) = \sum_{mn} \lambda_{mn} Y_{mn}(\theta, \alpha). \quad (2)$$

Коефіцієнти розкладу λ_{mn} , а також їх похідні за часом $\dot{\lambda}_{mn}$, будемо використовувати далі як узагальнені координати і швидкості функції Лагранжа: $L = L(\lambda_{mn}, \dot{\lambda}_{mn}, t)$. Для того, щоб врахувати в'язкі ефекти, введемо дисипативну функцію: $R = R(\lambda_{mn}, \dot{\lambda}_{mn}, t)$. Відповідне рівняння Лагранжа має структуру:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\lambda}_{mn}} - \frac{\partial L}{\partial \lambda_{mn}} = \frac{\partial R}{\partial \dot{\lambda}_{mn}}. \quad (3)$$

Кінетична енергія, що входить до функції Лагранжа, є сумою внесків, що створюється гідродинамічними потоками всередині і поза поверхнею зародка:

$$T = \frac{1}{2} \int_{V_{\text{int}}} \rho \mathbf{v}^2 dV + \frac{1}{2} \int_{V_{\text{ext}}} \rho_n \mathbf{v}_n^2 dV, \quad (4)$$

де V_{int} , V_{ext} позначають області всередині і поза поверхнею зародка, а ρ_n і ρ – густина зародка і розчину відповідно.

Для визначення поля швидкостей \mathbf{v}_{int} , \mathbf{v}_{ext} будемо вважати, що зародок можна моделювати краплиною нестисливої рідини. У цьому випадку поле швидкостей має потенціальний характер: $\mathbf{v} =$

$= -\text{grad}\varphi$, а сам потенціал задовольняє рівняння Лапласа:

$$\begin{aligned} \Delta \varphi_{\text{ext}} &= 0, \quad \text{при } r > r_s, \\ \Delta \varphi_{\text{int}} &= 0, \quad \text{при } r < r_s, \end{aligned} \quad (5)$$

а також граничні умови:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{ext}}(r_s) &= \varphi_{\text{int}}(r_s), \\ \frac{\partial \varphi_{\text{ext}}}{\partial r} \Big|_{r=r_s} &= \frac{\partial \varphi_{\text{int}}}{\partial r} \Big|_{r=r_s}. \end{aligned} \quad (6)$$

Підставляючи вирази для потенціалів зародка φ_{int} , φ_{ext} [8], неважко переконатися, що кінетична енергія системи зародок–розчин визначається виразом:

$$T = \frac{1}{2} r_0^3 \sum_{mn} \left(\frac{\rho}{\rho_n} + \frac{\rho}{\rho_{n+1}} \right) |\dot{\lambda}_{mn}|^2. \quad (7)$$

Потенціальна енергія, що входить в функцію Лагранжа, зумовлена наявністю поверхневого натягу зародка σ :

$$U = \sigma \delta S, \quad (8)$$

де δS – приріст площі поверхні зародка внаслідок її деформації. Неважко переконатися, що потенціальна енергія зародка дорівнює:

$$U = \frac{1}{2} \sigma \sum_{mn} (n-1)(n+2) |\dot{\lambda}_{mn}|^2. \quad (9)$$

Дисипативні сили при руйнуванні зародка виникають внаслідок в'язкого тертя. Згідно з [13], відповідний вираз для дисипативної функції R нестисливої рідини має структуру:

$$\begin{aligned} R &= \frac{\eta_n}{2} \int_{V_{\text{int}}} \left(\frac{\partial v_i^{(1)}}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k^{(1)}}{\partial x_i} \right)^2 dV + \\ &+ \frac{\eta}{2} \int_{V_{\text{ext}}} \left(\frac{\partial v_i^{(2)}}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k^{(2)}}{\partial x_i} \right)^2 dV. \end{aligned} \quad (10)$$

Враховуючи вираз для компонентів швидкостей через похідні від потенціалів швидкостей [14], знаходимо:

$$R = 2r_0 \sum_{mn} [\eta(n+2) + \eta_n(n-1)] |\dot{\lambda}_{mn}|^2, \quad (11)$$

де η і η_n – коефіцієнти в'язкості зсуву для розчину і зародка відповідно. Рівняння Лагранжа для змінної λ_{mn} має структуру:

$$\ddot{\lambda}_{mn} + \frac{1}{\tau_n} \dot{\lambda}_{mn} + \omega_n^2 \lambda_{mn} = 0. \quad (12)$$

Тут $\omega_n = \omega_0 \sqrt{(n^2 - 1)(n + 2)}$, де $\omega_0 = \frac{\sigma}{r_0^3(\rho_1 + \rho_2)}$ – частота незатухаючих коливань початкової коливальної моди, ω_n – частота незатухаючих коливань наступних коливальних мод; $\tau_n = \frac{\tau_0}{n^2}$, де $\tau_0 = \frac{r_0^2(\rho + \rho_n)}{2(\eta + \eta_n)}$ – час релаксації початкової коливальної моди, τ_n – час релаксації наступних коливальних мод.

Розв'язок рівняння (12), яке задовольняє початкові умови:

$$\lambda_{mn}(t) \rightarrow \lambda_{mn}(0), \dot{\lambda}_{mn}(0) = 0,$$

має вигляд

$$\lambda_{mn}(t) = \lambda_{mn}(0) e^{-\frac{t}{2\tau_n}} \cos \omega_n t. \quad (13)$$

3. Автокореляційна функція зсувів точок поверхні та коефіцієнт самодифузії

Для знаходження коефіцієнта самодифузії молекул з поверхні зародка використано тимчасову кореляційну функцію радіальних складових швидкостей точок поверхні:

$$D_s = \int_0^\infty \langle v_r(t), v_r(0) \rangle dt.$$

Підставивши в цю формулу значення для $v_r(\text{int})$ і використовуючи такий вираз для рівноважних флуктуацій $\langle |\lambda_{mn}(0)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{\sigma(n-1)(n+2)}$, отримаємо:

$$D_s \approx \frac{\kappa}{3} D_0, \quad D_0 = \frac{2k_B T (\eta + \eta_n)}{\sigma r_0^2 (\rho + \rho_n)}, \quad (14)$$

де k_B – стала Больцмана, $\kappa = \sum_{n=0}^{n_{\max}} \frac{1}{n^4}$.

Суму в (14) обмежено зверху ($n \leq n_{\max}$), оскільки враховано тільки ті доданки, для яких відстань між двома сусідніми максимумами відхилень буде більше за розмір молекул a ($\lambda_n \gg a$). Оскільки $\lambda_n \sim \frac{2\pi r}{n}$, для n_{\max} знаходимо: $n_{\max} = \frac{2\pi r}{a}$.

Також, очевидно, що час встановлення рівноваги залежить від розміру зародка. Припускаючи те,

що зародок руйнується тільки внаслідок незворотних поверхневих коливань його форми, час його життя τ_l оцінено за формулою:

$$\tau_l \sim \frac{r^2}{4D_s}, \quad (15)$$

або

$$\tau_l \sim \frac{3r^2}{2\kappa D_0}. \quad (16)$$

Тепер обговоримо характерні значення всіх параметрів, що входять у формули (15) і (16). Характерний розмір зародка r у водних розчинах етанолу, згідно з [6–8], має порядок $r \sim 10^{-4}$ см. Розмір молекул етанолу становить приблизно $a \sim 4,5 \cdot 10^{-8}$ см, тому $n_{\max} = 6 \cdot 10^4$ і $\kappa \approx 1$. Коефіцієнт поверхневого натягу σ зародка, об'ємні властивості якого близькі до властивостей навколишнього розчину, задовольняє нерівності: $\sigma \ll \sigma_W, \sigma_{Et}$, де σ_W і σ_{Et} – коефіцієнти поверхневого натягу води і етанолу. Це дає нам право прийняти оцінку: $\sigma \sim 10 \frac{\text{ерг}}{\text{см}^2}$. З тієї ж причини значення η і η_n також повинні бути близькі між собою. Вважаємо, що $\eta, \eta_n \sim 10^{-3}$ г/(см·с). Вважаючи, що $\rho \sim 1$ г/см³, для D_0 отримуємо оцінку: $D_0 \sim 10^{-8}$ см²/с.

Нижче, в табл. 1, наведено значення коефіцієнта самодифузії молекул і часу руйнування зародків різних розмірів.

Обговоримо отримані результати. Згідно з роботами [3–8] час релаксації флуктуаційних процесів у водних розчинах спиртів має порядок $\tau \sim 10^{-3}$ – 10^{-5} с. Таким чином, згідно з нашою теорією оптимальний розмір зародка становить $r \sim 10^{-5}$ – 10^{-4} см.

4. Порівняння отриманих результатів з тими, що впливають з теорії нуклеації

Цей розділ присвячується порівнянню отриманих нами результатів з тими, які впливають зі стандартної теорії нуклеації [14–16]. Перш за все мова іде про порівняння часів руйнування зародків.

Таблиця 1. Результати теоретичних розрахунків коефіцієнта самодифузії і часу руйнування зародків різних розмірів

r , см	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
D_s , см ² /с	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}
τ_l , с	10^2	10^{-2}	10^{-6}

Згідно з [14–16] функція розподілу $f(r, t)$ зародків за їх розмірами задовольняє рівняння:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 J_r), \quad (17)$$

де $J_r = -D(r) \left[\frac{\partial f(r, t)}{\partial r} + \frac{\Delta\Phi(r)}{k_B T} f(r, t) \right]$ – густина потоку в просторі розмірів зародків, $D(r)$ – коефіцієнт дифузії, а $\Delta\Phi$ – зміна термодинамічного потенціалу системи при виникненні зародка. Останній має структуру [14, 15]:

$$\Delta\Phi(r) = 4\pi r^2 \sigma - \frac{8\pi r^3 \sigma}{3r^*}, \quad (18)$$

де r^* – критичний радіус зародка. В околі точки максимуму термодинамічного потенціалу, стаціонарна функція розподілу має вигляд:

$$f_0(r) = f_0(r^*) e^{\frac{4\pi\sigma}{k_B T} (r-r^*)^2}, \quad (19)$$

де $f_0(r^*) \approx e^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3k_B T}}$ – функція розподілу зародків за розмірами в критичній точці.

Для знаходження характеру зміни розміру зародка з часом, зробимо такі спрощення: 1) $\Delta(r^*) < (\ll) k_B T$, оскільки в системі, відповідно до результатів експериментів [8], безперервно відбувається процес виникнення і руйнування зародків; 2) коефіцієнт дифузії слабо залежить від розміру зародка. У цьому випадку функція розподілу, яка задовольняє граничні умови:

$$\begin{aligned} f(r, 0) &= \delta(r - r_0), \\ f(r, \infty) &= 0, \end{aligned}$$

де r_0 – початковий розмір зародка нової фази, має вигляд:

$$f(r, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_0 t}} \left(e^{-\frac{(r-r_0)^2}{4D_0 t}} + e^{-\frac{(r+r_0)^2}{4D_0 t}} \right). \quad (20)$$

Зазначимо, що це є розв’язок рівняння дифузії на піввісі ($r > 0$). Середній розмір зародка оцінюється стандартним чином і дорівнює:

$$r(t) = r_0 \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right], \quad (21)$$

де

$$\tau \approx \frac{r_0^2}{4D} \quad (22)$$

– час життя зародка, а D – коефіцієнт дифузії у просторі розмірів. Згідно з [11] коефіцієнт дифузії дорівнює:

$$D = \frac{k_B T}{\eta r_0}. \quad (23)$$

Як бачимо, він має той самий характер залежності від зсувної в’язкості та розміру зародка, як і коефіцієнт самодифузії броунівської частинки. Інакше кажучи, коефіцієнт дифузійного спадання радіуса зародка збігається з коефіцієнтом поступальної дифузії частинки. Цей результат є не зовсім зрозумілим. Більш того, коефіцієнт дифузії речовини з поверхні зародка повинен бути тим більшим, чим більшим є відношення теплової енергії ($\sim k_B T$) до енергії поверхневого натягу зародка ($\sim \sigma r_0^2$). В граничному випадку ($\frac{k_B T}{\sigma r_0^2} \rightarrow 0$) дифузія з поверхні зародка повинна прямувати до нуля (в цьому випадку відбуваються коливання зародка, які не супроводжуються переносом речовини). Те саме можна сказати і про залежність від зсувної в’язкості.

5. Обговорення отриманих результатів

В роботі розглянуто модель еволюції нерівноважного стану водно-спиртових розчинів, згідно з якою встановлено, що повільна релаксація розчинів пов’язана з руйнуванням зародків нової фази. Процес руйнування зародків відбувається завдяки незворотним флуктуаціям форми їх поверхні. При цьому, випадкова форма поверхні, яка виникає внаслідок флуктуації, під дією сил поверхневого натягу намагається повернутись до вихідної сферичної форми. Але внаслідок існування в’язкості повне відтворення вихідної поверхні не відбувається. Таким чином, частина речовини переходить від зародка до розчину. Цей процес описується в рамках лагранжевого формалізму, який дозволяє врахувати як осциляції форми поверхні зародка, так і процеси загасання флуктуацій внаслідок в’язких ефектів.

Запропонована картина еволюції зародків задовільно узгоджується з експериментальними даними. Використовуючи методи динамічного розсіяння світла [4, 5, 8], а також ультразвукової спектроскопії [18, 19], встановлено, що радіальні коливання зародків приводять до виникнення піка поглинання ультразвуку. При цьому, характерна частота

положення піка задовільно узгоджується з частотами коливань поверхні зародків. Дійсно, згідно з нашими оцінками основна частота коливань поверхні зародка, а також гідродинамічних рухів в його об'ємі, дорівнює $\omega_0 = \sqrt{\frac{\sigma}{r_0^3(\rho+\rho_n)}} \sim 10^7$ Гц за розміру зародка $r \sim 10^{-5}$ см. Для зародків інших розмірів значення ω_0 наведено в табл. 2. Існування коливальних процесів у водних розчинах спиртів 2-пропанолу досліджується в експериментальній роботі [18]. Було виявлено, що на частотах $\omega \sim 10^7-10^8$ Гц спостерігається пік ультразвукового поглинання, чому відповідають розміри кластерів $\xi \sim 10^{-5}-10^{-4}$ см. Походження цього піка можна пов'язувати з коливаннями зародка, а також з характерними частотами процесів кластеризації.

Отже, в роботі показано, що оптимальний розмір зародка становить $r \sim 10^{-5}$ см. Цей результат добре узгоджується з даними кореляційної спектроскопії і молекулярного розсіяння світла [3–6]. В цих роботах було встановлено, що 1) характерні масштаби флуктуацій, які спричинюють розсіяння світла, становлять $r \sim 10^{-5}-10^{-4}$ см, та 2) характерні часи їх дисипації становлять $\tau_1 \approx 10^{-5}$ с і $\tau_2 \approx 10^{-2}$ с.

Додаткові аргументи на користь запропонованого підходу до проблеми дифузії речовини з поверхні зародка у розчин можна отримати із міркувань розмірності. З цієї точки зору коефіцієнт самодифузії (див. (14)) повинен конструюватись з енергії теплового руху молекул, коефіцієнта зсувної в'язкості, розміру зародка та коефіцієнта поверхневого натягу. Несуттєвими величинами можуть бути також густини розчину та зародка. Залежність коефіцієнта дифузії від енергії теплового руху молекул є прямо пропорційною, оскільки при підвищенні температури повинно спостерігатись зростання амплітуди коливань поверхні зародка ($D \sim k_B T$). Щодо коефіцієнта в'язкості, то ступінь незворотності поверхневих коливань, який також приводить до зростання коефіцієнта дифузії, повинен бути також пропорційним динамічній в'язкості си-

Таблиця 2. Спектр частот для коливань зародка різного радіуса

r , см	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
ω_0 , Гц	10^6	$3 \cdot 10^6$	10^7

стеми чи її степеням ($D \sim \eta$). Величина коефіцієнта дифузії повинна бути тим більшою, чим меншим буде поверхневий натяг ($D \sim 1/\sigma$), або, точніше, поверхнева енергія зародка ($D \sim 1/\sigma r_0^2$). З міркувань розмірності, густина зародка повинна бути у знаменнику. Остаточо: $D \sim \frac{k_B T \eta}{\sigma r_0^2 \rho}$, де $[D] = \frac{L^2}{T}$.

Автор висловлює подяку д.ф.-м.н., проф. М.П. Маломужу за детальне обговорення результатів роботи та корисні поради, а також д.ф.-м.н., проф. В.Я. Гоцульському за консультацію стосовно процесів встановлення рівноваги у водно-спиртових розчинах. Мені також дуже приємно подякувати академіку Леоніду Булавину за підтримку роботи і за зроблені зауваження.

1. В.Є. Чечко. Розсіяння світла у водних розчинах гліцерину. *УФЖ* **46** (9), 920 (2001).
2. V.E. Chechko, V.Ya. Gotsul'skiy, V.G. Zarembo. On the nature of relaxation processes in dilute water-glycerol solutions. *J. Mol. Liq.* **105/2** (3), 211 (2003).
3. Ф. Вукс, М.Б. Винниченко. Рефрактометрические исследования структуры водных растворов третичного бутилового спирта. *Физика жидкого состояния* **14**, 63 (1986).
4. S. Banerjee, J. Furtado, B. Bagchi. Fluctuating microheterogeneity in water-tert-butyl alcohol mixtures and lambda-ba-type divergence of the mean cluster size with phase transition-like multiple anomalies. *J. Chem. Phys.* **140**, 194502 (2014).
5. D. Subramanian, M.A. Anisimov. Resolving the mystery of aqueous solutions of tertiary butyl alcohol. *J. Phys. Chem.* **115**, 9179 (2011).
6. Г.П. Рошина. Исследование флуктуаций в неводных растворах электролитов методом светорассеяния. *УФЖ* **9** (2), 512 (1964).
7. V.Eu. Chechko, T.V. Lokotosh, N.P. Malomuzh, V.G. Zarembo, V.Ya. Gotsul'skiy. Clusterization and anomalies of fluctuations in water-alcohol solutions of low concentrations. *J. Phys. Stud.* **7** (2), 175 (2003).
8. В.Я. Гоцульський, В.Є. Чечко, Ю.А. Мельник. Природа розсіяння світла водними розчинами спиртів в околі їх особливих точок. *УФЖ* **60** (8), 782 (2015).
9. Л.А. Булавин, В.Я. Гоцульський, Н.П. Маломуж, В.Є. Чечко. Релаксационные и равновесные свойства разбавленных водных растворов спиртов. *Изв. Акад. наук. Серия хим.* **4**, 851 (2016).
10. F. Franks, D.J.G. Ives. The structural properties of alcohol water mixtures. *Q. Rev. Chem. Soc.* **20**, 1 (1966).
11. В.Є. Чечко, В.Я. Гоцульський, М.П. Маломуж. Особенности температурных и концентрационных зависимо-

- стей контракции водных растворов этанола. *Журнал физической химии* **87**, 10 (2013).
12. M.S. Ghoraishi, J.E. Hawk, Arindam Phani, M.F. Khan, T. Thundath. Clustering mechanism of ethanol-water mixtures investigated with photothermal microfluidic cantilever deflection spectroscopy. *Scient. Reports* **6**, 23966 (2016).
 13. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика* (Наука, 1986).
 14. Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей* (Ленинград, 1975).
 15. М. Фольмер. *Кинетика образования новой фазы* (Наука, 1986).
 16. Я.Б. Зельдович. Теория взаимодействия фтома и металла. *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
 17. R. Ghosh, B. Bagchi. Enhanced density fluctuations in water-ethanol mixtures at low ethanol concentrations: Temperature dependent studies. *J. Phys. Chem.* **120** (49), 12568 (2016).
 18. L.A. Bulavin, A.V. Chalyi, O.I. Bilous. Anomalous propagation and scattering of ultrasound in 2-propanol water solution near its singular point. *J. Mol. Liq.* **235**, 24 (2017).
 19. L.A. Bulavin, O.I. Belous, O.S. Svechnikova. Anomalous ultrasound attenuation near the critical point of n-pentanol-nitromethane solutions stratification. *Ukr. J. Phys.* **5**, 383 (2016).
Одержано 05.12.17

Yu. Stula

PHYSICAL NATURE OF RELAXATION
TIME IN AQUEOUS ALCOHOLIC SOLUTIONS

S u m m a r y

The kinetics of relaxation processes in aqueous alcoholic solutions has been studied. A model for the nonequilibrium state of those solutions is proposed, in which the slowest relaxation process is associated with the destruction of new phase nuclei. The process of their destruction is described in the framework of both the Lagrangian formalism with low dissipation and the nucleation theory. The self-diffusion coefficients of molecules from the nucleus surface are calculated and used to estimate the lifetime of nuclei and its dependence on the nucleus size. A relation between the diffusion coefficient of nuclei in the nucleus-size space and the coefficient of molecular self-diffusion from the nucleus surface is found. A comparison with available experimental data is made.