

ОСОБЕННОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ C_v В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ

А.В.Воронель, В.Г.Горбунова, Н.Г.Шмаков

В работе [1] было установлено, что в критической точке бинарных смесей теплоемкость C_v (более точно $C_{v,x}$, где x – состав смеси) не имеет особенностей, в отличие от критической точки чистого вещества [2]. Среди смесей особое место занимают азеотропные смеси [3]. Они ведут себя в значительной степени аналогично чистому веществу: составы парообразной и жидкой фаз в азеотропной точке такой смеси тождественны, и поэтому процесс конденсации является одновременно изобарическим и изотермическим процессом. В критической точке азеотропной смеси¹⁾ обращаются в бесконечность сжимаемость и ее производная:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0.$$

Если бы оказалось, что теплоемкость C_v азеотропной смеси в критической точке обращается в бесконечность, как это имеет место в критической точке чистого вещества, то можно было бы настаивать на связи аномалии изохорной теплоемкости с аномалией сжимаемости системы.

¹⁾ Критической точкой азеотропной смеси мы называем точку, в которой линия азеотропов выходит на критическую кривую в $T-x$ или $P-x$ диаграмме, см. работу [4].

Мы измеряли теплоемкость C_v системы двуокись углерода-этан ($0,719 - \text{CO}_2$ и $0,281 - \text{C}_2\text{H}_6$ по мольной доле). Был использован адиабатический калориметр, описанный в работе [6].

На рис. 1,а представлена фазовая диаграмма системы двуокись углерода-этан [4]. Линия азеотропов выходит на критическую кривую при концентрации этана в смеси $0,278 - 0,280$. Реальное направление наших измерений изобразится в $P-x$ диаграмме, вероятно, линией АВ (рис. 1,б).

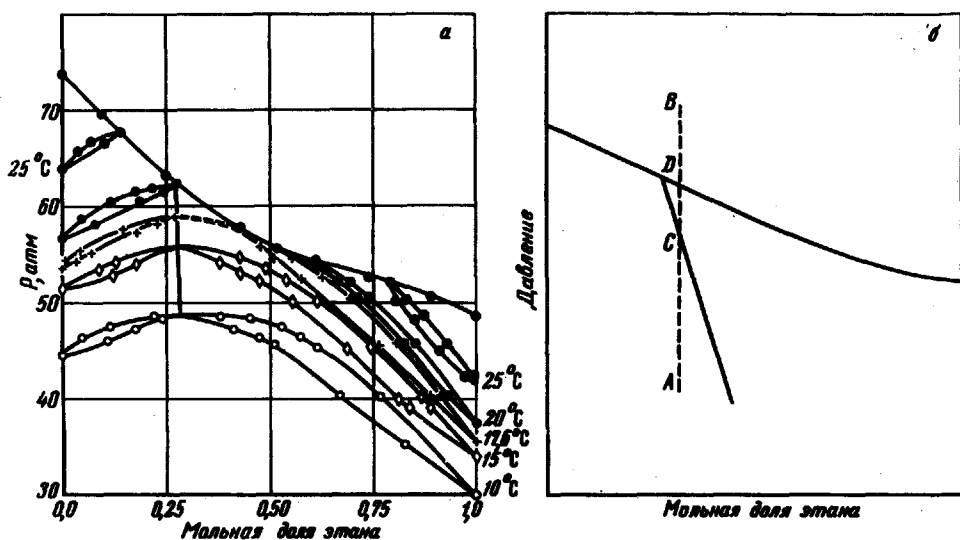


Рис. 1. а – $P-x$ диаграмма для систем этан-двуокись углерода, б – схематическое изображение участка фазовой диаграммы

Результаты измерений представлены на рис. 2 и 3. На рис. 2 кривая $C_v = C_v(T)$ сравнивается с аналогичной кривой для воздуха [2]. Воздух – неазеотропная смесь, имеющая процентное содержание компонентов примерно такое же, как в нашем случае. Для удобства сравнения температурные оси кривых сдвинуты одна относительно другой так, что температуры "скачков теплоемкости" расположены на одной вертикали.

Значение теплоемкости нашей смеси внутри температурного интервала $292,30 - 292,65^\circ\text{K}$ не нанесены на график, так как этот интервал соответствует трудно интерпретируемому участку CD на диаграмме 1,б.

В интервале температур $291,00 - 291,40^\circ\text{K}$ имеет место незначительная аномалия теплоемкости, подобная той, которая отмечалась на кривой теплоемкости кислорода [5]. Нужно отметить, что подобная аномалия при температуре на $1 - 1,5^\circ$ ниже критической наблюдается

и на кривых изохорной теплоемкости других веществ (воздух, азот, аргон). Сейчас вопрос о природе этой аномалии дополнительно изучается, однако он не имеет отношения к обсуждаемым в статье явлениям. На графике этот участок кривой проведен пунктирной линией.

C_v , Дж/моль·град

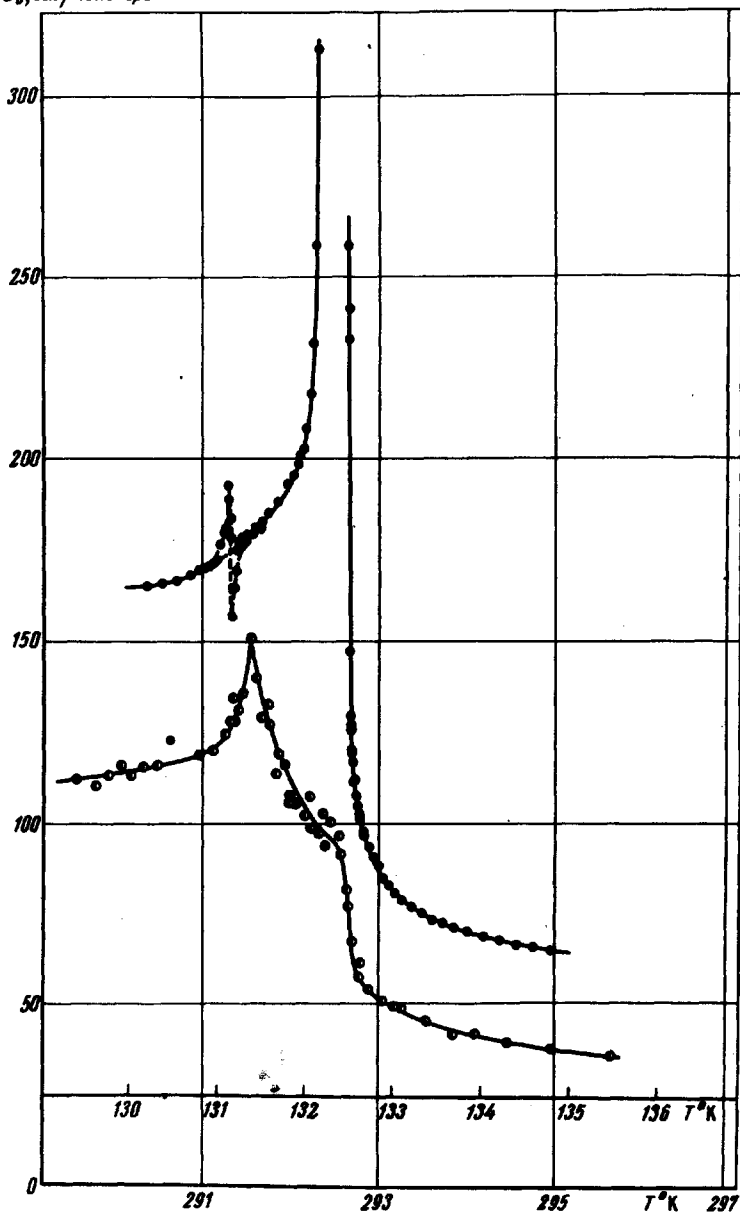


Рис. 2. Зависимость теплоемкости C_v от температуры:
 ● — азеотропная смесь; ○ — воздух

Несмотря на некоторый пробел в низкотемпературной части нашей кривой, сравнение ее с соответствующей кривой для воздуха показывает, что уже в этой части особенность теплоемкости C_v азеотропной

смеси гораздо сильнее, чем особенность C_v воздуха. Если в случае воздуха аномальное возрастание теплоемкости заканчивается при $t = 8,6 \cdot 10^{-3}$, то для азеотропной смеси аномальный рост теплоемкости продолжается во всяком случае до $t = 1,2 \cdot 10^{-3}$, где $t \equiv (T_{СК} - T)/T_{СК}$ ($T_{СК}$ — температура скачка, определена методом квазистатических термограмм) [2].

В высокотемпературной части нашей кривой отличие азеотропной смеси от воздуха проявляется еще более четко. Ясно видно сильное возрастание C_v , которое можно интерпретировать как логарифмическую особенность.

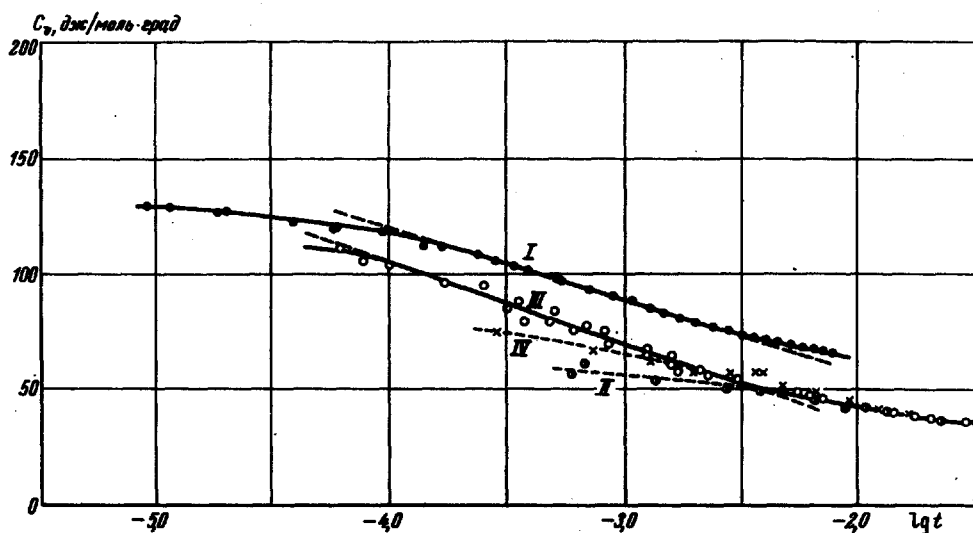


Рис. 3. Зависимость теплоемкости C_v от $\lg t$ при $T > T_{СК}$: I — азеотропная смесь, II — воздух, III — азот + 0,05 — 0,1% примесей, IV — азот + + 3,5% примесей

На рис. 3 изображена в координатах $C_v - \lg t$ ветвь нашей кривой, соответствующая гомогенному состоянию вещества. За температуру $T_{СК}$ принято значение температуры скачка $T_{СК} = 293,672^\circ\text{K}$. Здесь же приведены для сравнения построенные аналогичным образом высокотемпературные ветви кривых теплоемкости C_v чистого азота, азота с небольшим количеством примеси и воздуха [1, 2, 6].

Из рис. 3 видно, что, в то время как в обычной смеси с увеличением количества примесей закон возрастания теплоемкости C_v все больше отходит от логарифмического, азеотропная смесь ведет себя практически как чистое вещество. Небольшое отклонение от логарифмической зависимости в непосредственной близости к $T_{СК}$ ($\ln |(T_{СК} - T)/T_{СК}| < -3,8$) можно объяснить незначительными от-

клонениями состава от азеотропного. Сравнение наших данных с данными по азоту, который имел количество примеси 0,05 – 0,1% [2], показывает, что состав нашей смеси, вероятно, отличается от азеотропного на 0,1 – 0,2% по этану. Причем, эта оценка может оказаться завышенной, так как из-за недостаточной точности данных $P - V - T - x$ наша система лишь приблизительно соответствует как критическому азеотропному составу¹⁾, так и критической плотности. В ходе дальнейших экспериментов критический азеотропный состав и критическая плотность смеси будут уточнены, в результате чего можно ожидать более полного соответствия $C_v = C_v(t)$ логарифмической формуле.

Итак, азеотропная смесь, которая термодинамически ведет себя аналогично чистому веществу, имеет особенность теплоемкости такую же, как и чистое вещество и таким образом сходное поведение регулярных частей термодинамических функций сопровождается сходным поведением сингулярности.

Если здесь можно говорить о какой-то модели, то, по-видимому, поведение азеотропной смеси соответствует поведению скомпенсированного антиферромагнетика, и эта аналогия оправдывает обращение к такому, казалось бы, сугубо частному случаю.

В заключение нам очень приятно поблагодарить сотрудника ГИАП Л.С.Лесневскую за приготовление образца и Г.Н.Чернову за помощь в измерениях.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
физико-технических
и радиотехнических измерений

Поступило в редакцию
5 февраля 1969 г.

Литература

- [1] Ю.Р.Чашкин, В.Р.Горбунова, А.В.Воронель, ЖЭТФ, 49, 433, 1965.
- [2] А.В.Воронель, В.Г.Горбунова, Ю.Р.Чашкин, В.В.Шекочихина, ЖЭТФ, 50, 897, 1966.
- [3] I. S. Rowlinson, Liquids and liquid mixtures, L., 1959.
- [4] Н.Е.Хазанова, Л.С.Лесневская, ЖФХ, 41, 2373, 1967.
- [5] А.В.Воронель, Ю.Р.Чашкин, В.А.Попов, В.Г.Симкин, ЖЭТФ, 45, 828, 1963.
- [6] А.В.Воронель, Докт. диссертация, М., 1966.

¹⁾ См. диаграмму рис. 1, а и б.