

ПРЯМАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗЫ ИЗОМОРФНОСТИ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

В.П.Воронов, Е.Е.Городецкий

Институт проблем нефти и газа РАН
117971 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 октября 2000 г.

Экспериментально исследована изохорная теплоемкость смеси метан + 0.0345 моль. долей гептана в широком интервале плотностей и температур. Обнаружено, что в окрестности верхней конечной критической точки в случае, когда переход из трехфазного состояния происходит в присутствии некритической жидкой фазы, поведение теплоемкости полностью изоморфно поведению теплоемкости в окрестности критической точки жидкость – пар однокомпонентных жидкостей. Показано, что измеряемой величиной в данном эксперименте является изохорная теплоемкость при постоянном значении химического потенциала μ примесной тяжелой компоненты $C_{v,\mu}$. Таким образом, прямым измерением удалось подтвердить, что характер аномалии этой теплоемкости полностью совпадает с характером аномалии изохорной теплоемкости в окрестности критической точки жидкость – пар однокомпонентных жидкостей.

PACS: 05.70.Jk

В соответствии с концепцией универсальности критических явлений и гипотезой изоморфности сингулярная часть термодинамического потенциала растворов в окрестности их критических точек, записанная в полевых переменных (температура и химические потенциалы компонент раствора), совпадает с сингулярной частью термодинамического потенциала однокомпонентных жидкостей в окрестности критической точки жидкость – пар. При этом зависимость сингулярной части термодинамического потенциала раствора от приведенного химического потенциала μ , равного разности химических потенциалов компонент в растворе, связана исключительно с зависимостью от этой переменной критических параметров. Из этого следует, в частности, что в бинарных системах характер аномалии изохорной теплоемкости при постоянном химическом потенциале $C_{v,\mu}$ в окрестности критической точки жидкость – пар раствора совпадает с характером аномалии теплоемкости C_v в окрестности критической точки жидкость – пар однокомпонентных жидкостей: $C_{v,\mu} \sim t(\mu)^{-\alpha}$. Здесь $t(\mu) \equiv |(T - T_c(\mu))/T_c(\mu)|$, а критический показатель α совпадает с показателем изохорной теплоемкости C_v чистых веществ.

В дальнейшем речь пойдет об измерениях теплоемкости при фиксированных объеме калориметрической ячейки и средней концентрации раствора. Но какая конкретно теплоемкость при этом измеряется, зависит от фазовой диаграммы раствора. В случае, когда трехфазное равновесие в исследуемой системе отсутствует, постоянство объема и средней концентрации смеси означает, что экспериментально измеряемой величиной является изохорная теплоемкость $C_{v,x}$. Как показано в [1, 2], критический показатель теплоемкости α на этом пути перенормируется: $\alpha \rightarrow -\alpha/(1 - \alpha)$. Поэтому в эксперименте вместо бесконечного роста теплоемкости по мере приближения к критической точке наблюдается конечный пик [3]. Однако экспериментально проверить перенормировку критического показателя α довольно затруднительно из-за сложного кроссоверного поведения теплоемкости в окрестности критической

точки раствора. Измерить же изоморфную теплоемкость $C_{v,\mu}$ в таких системах невозможно, так как для этого необходимо было бы в процессе эксперимента непрерывно и определенным образом изменять концентрацию образца.

В случае, когда в системе реализуется трехфазное равновесие жидкость + жидкость + пар характер измеряемой теплоемкости зависит от того, какие именно две из трех сосуществующих фаз являются критическими. Если критическими фазами являются жидкости, то есть когда речь идет о критической точке расслоения (исследованию таких систем посвящено большое число работ [4]), постоянство объема и средней концентрации раствора означает тем не менее, что измеряется теплоемкость $C_{p,z}$, а не теплоемкость $C_{v,z}$. Это связано, во-первых, с несущественным изменением давления насыщенного пара над критическими жидкими фазами в исследуемом интервале температур и, во-вторых, с незначительным количеством вещества в паровой фазе, которое неспособно изменить концентрацию жидких фаз сколько-нибудь заметным образом.

Аналогичная ситуация могла бы иметь место, когда критическими фазами являются пар и одна из сосуществующих жидких фаз. Действительно, в этом случае химический потенциал тяжелой компоненты в окрестности критической точки жидкость – пар определяется некритической жидкой фазой и несущественно изменяется в интервале температур, при которых исследуются критические явления. То есть измерение теплоемкости будет происходить по пути, на котором $\mu = \text{const}$. Так как объем калориметрической ячейки постоянен, объем критических фаз также остается постоянным в силу незначительного изменения объема некритической жидкой фазы. Измеряемой теплоемкостью, следовательно, должна быть изоморфная теплоемкость $C_{v,\mu}$. То есть если принцип универсальности критических явлений и гипотеза изоморфности верны, в эксперименте должна наблюдаться аномалия, полностью аналогичная аномалии изохорной теплоемкости в окрестности критической точки жидкость – пар однокомпонентных жидкостей.

Для проверки этого утверждения нами была выбрана бинарная смесь метан+гептан ($C_1 + C_7$), в которой, как известно [5], существует температурная область, где сосуществуют три фазы: жидкость + жидкость + пар. Измерения теплоемкости проводились при постоянном объеме и постоянной средней концентрации смеси. Было обнаружено, что при некоторой плотности заполнения ячейки переход системы из трехфазного состояния в двухфазное сопровождается бесконечным степенным возрастанием теплоемкости с показателем, совпадающим с критическим показателем изохорной теплоемкости α однокомпонентной жидкости. В то же время переход в однофазное состояние не сопровождается сколько-нибудь заметным ростом теплоемкости на всей пограничной кривой.

Эксперимент. Измерения энтальпии и изохорной теплоемкости проведены на адиабатическом сканирующем калориметре с объемом ячейки 14.6 см^3 . Ячейка соединена тонким капилляром с тензодатчиком, служащим для измерения давления, и с системой заполнения исследуемой смесью. Принципиально конструкция калориметра не отличалась от конструкции микрокалориметра, описанной в [6]. Для поддержания адиабатических условий измерения ячейка окружена двумя медными изотермическими экранами, температура которых строго “следовала” за температурой ячейки. Чтобы отсечь теплопровод по капилляру, в непосредственной близости от ячейки капилляр соединен теплопроводом с медным изотермическим кольцом, температура которого поддерживалась равной температуре ячейки. Верхняя часть

капилляра поддерживалась на ≈ 1 К выше, чтобы исключить в нем конденсацию смеси. Температура измерялась платиновым термометром с номинальным сопротивлением 100 Ом, размещенным внутри ячейки. Перемешивание образца осуществлялось магнитной мешалкой, приводимой в действие соленоидом с периодом 10 с.

Процесс измерения энтальпии (количества тепла, поданного в ячейку), подробно описанный в [7], осуществлялся и контролировался компьютерной системой. Одновременно с энтальпией измерялись температура и давление в ячейке. Теплоемкость вычислялась численным дифференцированием энтальпии по температуре. Измерения проведены на 20 изохорах в диапазоне плотностей от 0.39 до 0.05 г/см³.

Результаты эксперимента. На рис.1 представлена температурная зависимость удельной изохорной теплоемкости $C_{V,x}$ бинарной смеси ($C_1 + 0.0345$ мол. долей

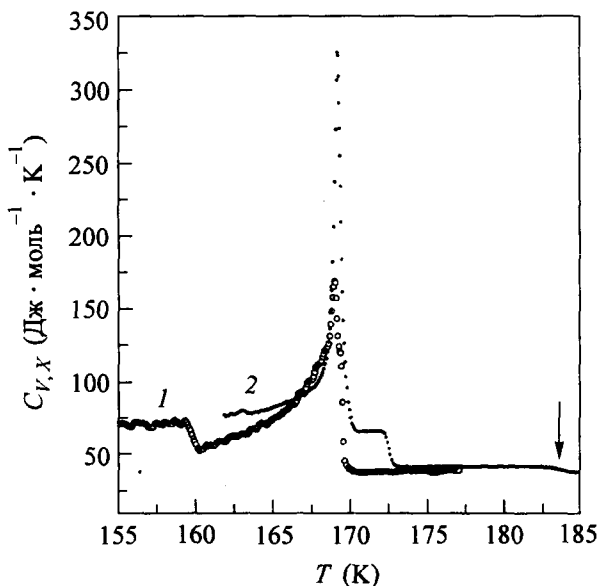


Рис.1. Температурная зависимость удельной изохорной теплоемкости смеси $C_1 + 0.0345$ мол. долей C_7 для двух плотностей: $\rho = 0.391$ г/см³ (кривая 1) и $\rho = 0.367$ г/см³ (кривая 2). Пик теплоемкости при $T \approx 169$ К соответствует плавлению фазы, обогащенной гептаном. Скачки при $T \approx 159$ К и $T \approx 172.5$ К соответствуют переходам жидкость-пар между фазами, обогащенными метаном, в присутствии фазы, обогащенной гептаном

C_7) для двух высоких плотностей $\rho = 0.391$ г/см³ (кривая 1) и $\rho = 0.367$ г/см³ (кривая 2). На обеих кривых отчетливо видны две особенности: скачок и резкий пик. Каждая из этих особенностей в поведении теплоемкости соответствует фазовому переходу. При температурах ниже температуры скачка теплоемкости на кривой 1 при $T \approx 159$ К в равновесии находятся три фазы; твердая фаза s_1 , жидкая l_2 и паровая g_2 (индекс 1 соответствует фазе, обогащенной гептаном, индекс 2 относится к фазам, обогащенным метаном). Скачок теплоемкости соответствует переходу жидкость – пар ($l_2 - g_2$) в присутствии твердой третьей фазы (s_1), в результате чего образуется двухфазное равновесие твердая фаза + пар ($s_1 + g_2$). Резкий пик теплоемкости при $T \approx 169$ К соответствует плавлению твердой фазы (s_1) (температура плавления чистого гептана $T_{пл} = 182.54$ К). Отметим, что при плавлении твердой фазы смесь для этой плотности из двухфазного равновесия ($s_1 + g_2$) переходит сразу в однофазное.

Для плотности $\rho = 0.367$ г/см³ (кривая 2) пик теплоемкости, соответствующий плавлению твердой фазы, находится при той же температуре, что и на кривой 1, что совершенно естественно, так как температура плавления твердой фазы зависит только от концентрации. Переход жидкость – пар ($l_2 - g_2$) между фазами, обогащенными метаном, которому соответствует скачок теплоемкости при $T = 172.5$ К,

происходит теперь в присутствии жидкой фазы l_1 . При $T \approx 183$ К смесь переходит в однофазное состояние (на рис.1 этот переход, сопровождающийся слабым скачком теплоемкости, обозначен стрелкой). Можно утверждать, таким образом, что при плотности $\rho = 0.367$ г/см³ в интервале температур от точки плавления ($T \approx 169$ К) до температуры скачка теплоемкости ($T = 172.5$ К) имеет место трехфазное равновесие жидкость + жидкость + пар ($l_1 + l_2 + g_2$).

С уменьшением средней плотности смеси аномалия теплоемкости, соответствующая переходу ($l_2 - g_2$), увеличивается и расширяется область трехфазного равновесия, достигая своего максимального значения при плотности $\rho = \rho^* = 0.223$ г/см³. В координатах $P - T$ эта изохора проходит через конечную точку линии трехфазного равновесия ($P^* = 4.855 \pm 0.004$ МПа, $T^* = 192.91 \pm 0.02$ К), которая является верхней конечной критической точкой (ВККТ) на линии критических точек жидкость - пар смеси метан+гептан. Особенность данного эксперимента состоит в том, что фазовый переход жидкость - пар в верхней конечной критической точке происходит в присутствии некритической жидкой фазы l_1 .

На рис.2 представлена температурная зависимость удельной изохорной теплоемкости для плотности $\rho = \rho^* = 0.223$ г/см³ в окрестности ВККТ. Видно, что λ -образный характер поведения теплоемкости похож на аномалию изохорной теплоемкости в окрестности критической точки жидкость - пар чистого вещества.

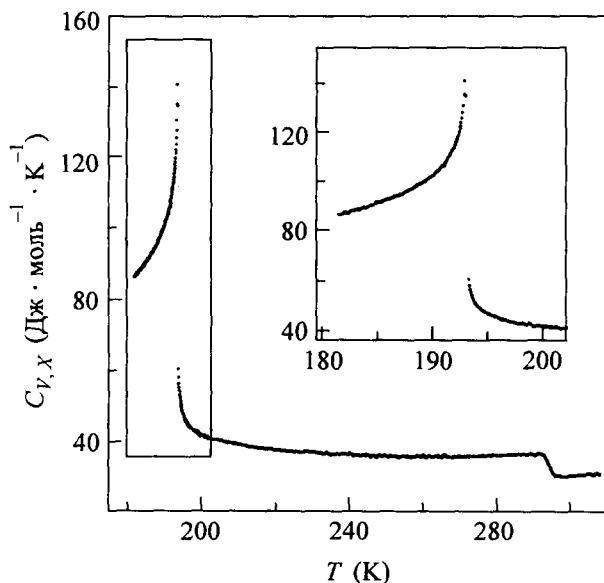


Рис.2. Температурная зависимость удельной теплоемкости смеси $C_1 + 0.0345$ мол.долей C_7 на изохоре $\rho^* = 0.223$ г/см³, проходящей через конечную точку линии трехфазного равновесия. Аномалия теплоемкости при $T = 192.91$ К соответствует верхней конечной критической точке жидкость - пар в присутствии жидкой фазы, обогащенной гептаном (на вставке показано поведение теплоемкости в окрестности ВККТ). Скачок теплоемкости при $T \approx 292$ К соответствует переходу смеси в однофазное состояние

На рис.3 представлена температурная зависимость производной $(\partial P/\partial T)_{v,x}$ для плотностей, близких к ρ^* . Для $\rho_1 > \rho^*$ и $\rho_2 < \rho^*$ производные $(\partial P/\partial T)_{v,x}$ при переходе из трехфазного равновесия в двухфазное ($l_1 + g_2$) испытывают скачки разного знака. При $\rho = \rho^*$ в производной $(\partial P/\partial T)_{v,x}$ скачок отсутствует, так же, как на критической изохоре однокомпонентной жидкости.

При переходе смеси в однофазное состояние аномалия в поведении теплоемкости отсутствует на всех исследованных изохорах (на рис.2 этому переходу соответствует скачок при $T \approx 292$ К). Скачок удельной изохорной теплоемкости плавно растет с уменьшением плотности.

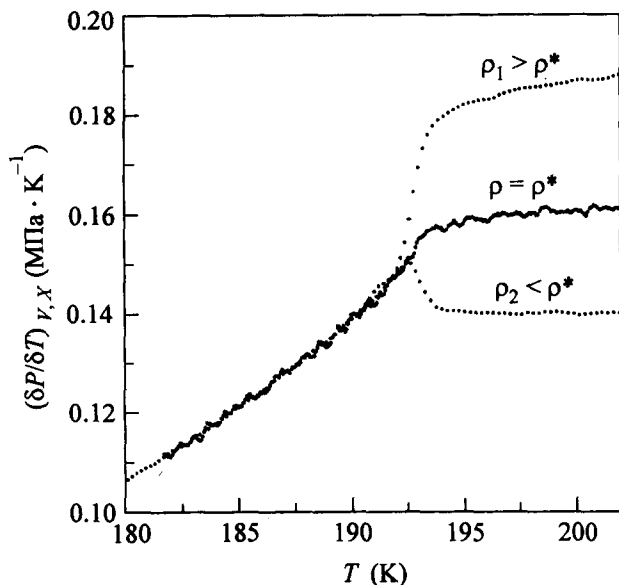


Рис.3. Температурная зависимость производной $(\delta P/\delta T)_{v,x}$ смеси $C_1 + 0.0345$ мол. долей C_7 в окрестности верхней конечной критической точки жидкость – пар для различных плотностей: $\rho^* = 0.223 \text{ г/см}^3$ – критическая плотность, $\rho_1 = 0.244 \text{ г/см}^3$, $\rho_2 = 0.203 \text{ г/см}^3$

Чтобы убедиться, что обнаруженная нами аномалия изохорной теплоемкости в окрестности верхней конечной критической точки действительно ведет себя так же, как в критической точке жидкость – пар чистого вещества, мы сравнили экспериментальные данные по энтальпии H с энтальпией, рассчитанной из выражения

$$H_{cal} = \int_{t_0}^t C dt, \quad (1)$$

где пределы интегрирования $t_0 = |T_0/T_c - 1|$ и t соответствуют температурному интервалу обработки экспериментальных данных, а удельная изохорная теплоемкость C имеет обычный скейлинговый вид:

$$C = A^\pm t^{-\alpha} + B^\pm t^{\Delta-\alpha} + C^\pm + Dt + Et^2. \quad (2)$$

Индексы плюс и минус в (2) обозначают ветви теплоемкости для $T > T_c$ и $T < T_c$, соответственно. Второй член представляет неасимптотическую поправку Вегнера с фиксированным значением $\Delta = 0.5$. Три последних члена описывают регулярную часть теплоемкости с одинаковыми коэффициентами для $T < T_c$ и $T > T_c$ в линейном и квадратичном членах.

Коэффициенты для изохорной теплоемкости ($\rho = \rho^* = 0.223 \text{ г/см}^3$) смеси $C_1 + 0.0345$ мол. долей C_7 в уравнении (2)

A^-	A^+	α	T_c	B^-	B^+	C^-	C^+	D	E
51.0	27.37	0.115	192.923	-8.86	(0)	22.87	(0)	54.3	-204
± 0.5	± 0.1	± 0.002	± 0.001	± 2	-	± 0.8	-	± 0.9	± 12

Все параметры в (2), включая критический показатель α и критическую температуру T_c , определялись из обработки экспериментальных данных по методу наименьших квадратов. В случае, когда все параметры в (2) были подгоночными, коэффициенты B^+ и C^+ оказались незначимыми и поэтому при дальнейшей обработке были положены равными нулю. Результаты совместной обработки энтальпии для $T < T_c$

и $T > T_c$ приведены в таблице. Полученные значения критического показателя α и универсального отношения критических амплитуд теплоемкости $A^-/A^+ = 1.86$ хорошо согласуются с теоретическими значениями для однокомпонентных жидкостей, которые были подтверждены многочисленными экспериментами [4].

Таким образом можно утверждать, что поведение измеренной нами изохорной теплоемкости смеси ($C_1 + 0.0345$ мол.долей C_7) в окрестности ВККТ в присутствии третьей жидкой фазы изоморфно поведению изохорной теплоемкости в окрестности критической точки жидкость – пар чистого вещества. Некритическая жидкая фаза обеспечивает выполнение условия $\mu = \text{const}$ и поэтому измеряемой в настоящем эксперименте теплоемкостью в окрестности ВККТ является изохорная теплоемкость при постоянном химическом потенциале $C_{v,\mu}$.

В заключение покажем, что если бы не критическая жидкая фаза, фиксирующая химический потенциал гептана в фазах, обогащенных метаном, отсутствовала, то измеряемая в окрестности ВККТ изохорная теплоемкость должна была бы быть конечной. Как уже отмечалось в начале работы критический показатель теплоемкости α на этом пути перенормируется: $\alpha \rightarrow -\alpha/(1-\alpha)$. Температурный интервал τ , в котором наблюдается перенормировка индекса α , определяется из выражения [1, 2]

$$\tau = X_A^{1/\alpha}, \quad X_A = A^- x(1-x) \left(\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dx} \right)^2.$$

При $X_A \ll 1$ область перенормировки очень узкая, и измеряемая теплоемкость должна быть близка к изохорной теплоемкости в окрестности критической точки жидкость – пар однокомпонентной жидкости. Легко понять, однако, что наблюдаемая в смеси метан – гептан аномалия теплоемкости не может быть связана с этим эффектом, так как для нее выполняется прямо противоположное условие: $X_A > 1$. Хотя непосредственно из нашего эксперимента оценить величину X_A для смеси метан – гептан довольно сложно, но известно [5], что для смеси метан – гексан эта величина ≈ 1.5 и при переходе к системе метан-гептан она может только увеличиться. Поэтому в отсутствие не критической жидкой фазы наблюдать аномалию изохорной теплоемкости в окрестности ВККТ смеси метан-гептан было бы невозможно. То есть фиксация химического потенциала тяжелой компоненты в окрестности критической точки жидкость – пар в фазах, обогащенных метаном, действительно приводит к сингулярному поведению теплоемкости, аналогичному ее поведению в однокомпонентных жидкостях.

Таким образом, в настоящей работе проведена прямая экспериментальная проверка изоморфности теплоемкости $C_{v,\mu}$ раствора и изохорной теплоемкости C_v однокомпонентных жидкостей.

Мы выражаем благодарность В.Куликову и В.Поднеку за полезные обсуждения и критические замечания. Работа выполнена при поддержке международной нефтегазовой компании "Schlumberger Oilfield Services".

1. M.Fisher, *Phys. Rev.* **176**, 257 (1968).
2. М.А.Анисимов, А.В.Воронель, Е.Е.Городецкий, *ЖЭТФ* **60**, 1117 (1971).
3. М.А.Анисимов, Е.Е.Городецкий, Н.Г.Шмаков, *ЖЭТФ* **63**, 2165 (1972).
4. М.А.Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*, М.: Наука, 1987.
5. Y.-N.Lin, R.J.J.Chen, P.S.Chappelaer, and R.Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* **22**, 402 (1977).
6. L.V.Entov, V.A.Levchenko, and V.P.Voronov, *Int. J. of Thermophysics* **14**, 221 (1993).
7. В.П.Воронов, *ЖЭТФ* **118**, 163 (2000).