

А. В. ВОРОНЕЛЬ, Н. Г. ШМАКОВ, В. Г. ГОРБУНОВА

**НАБЛЮДЕНИЕ ПЕРЕНОРМИРОВКИ КРИТИЧЕСКОГО ИНДЕКСА
ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ
ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ — ПАР БИНАРНОЙ СМЕСИ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 15 XI 1971)

Понимание влияния примесей на особенности термодинамических величин в окрестности критических точек практически равнозначно пониманию механизма возникновения этих особенностей в реальных системах. Поэтому этот вопрос остается актуальным и инициирует теоретические (1-4) и экспериментальные (5, 6) работы.

В работе (2), посвященной модели равновесно распределенных примесей, сделан вывод о том, что интервал размытия критической области необычайно узок и находится за пределами возможности эксперимента. Между тем, в работе (5) мы наблюдали заметный эффект влияния примеси на теплоемкость в окрестности критической точки жидкость — пар. В условиях, казавшихся аналогичными нашим, авторы (6) обнаружили иной характер влияния примесей на теплоемкость Ne в λ -точке, хотя интервал размытия по-прежнему оставался весьма широким.

Пользуясь результатами работы (4), мы можем оценить как интервал возможного размытия в реальных системах, так и предельный закон температурной зависимости теплоемкости загрязненного вещества (так называемую перенормировку критического индекса).

В области, далекой от критической точки, где $((T - T_K) / T_K)^{-\alpha} \equiv \equiv \tau^{-\alpha} \ll \xi$, изохорная теплоемкость при постоянной концентрации зависит от температуры так же, как и теплоемкость чистого вещества:

$$C_{v,x} / T = A' \tau^{-\alpha} + B'. \quad (1)$$

В области, близкой к критической точке, где $\tau^{-\alpha} \gg \xi$, зависимость $C_{v,x}(T)$ становится другой:

$$C_{v,x} / T = A'' \tau^{\alpha/(1-\alpha)} + B''. \quad (2)$$

В качестве критерия близости к критической точке и тем самым критерия разбавленности раствора выступает величина ξ , равная приближенно (4)

$$\xi = RT_K / (Ax (dT_K / dx)^2),$$

где A — коэффициент перед степенным членом в выражении для $C_{v,x}$ смеси (изохорной теплоемкости при постоянном химическом потенциале).

Расчет для смеси кислорода с азотом дает размытие особенности в интервале $10^{-7} - 10^{-12}$, ($dT_K / dx \simeq 30$ град), между тем как из кривой 1 (рис. 1) * видно, что искажение особенности распространяется на $\tau \sim 10^{-2}$ (5).

В настоящей работе мы выбрали систему этан — гептан, обеспечивающую заведомое попадание области перенормировки (2) в измеряемый интервал температур ($dT_K / dx \simeq 600$ град) (7). Методика (5) была

* На рис. 1—3 во избежание излишнего нагромождения представлены не все имеющиеся экспериментальные точки.

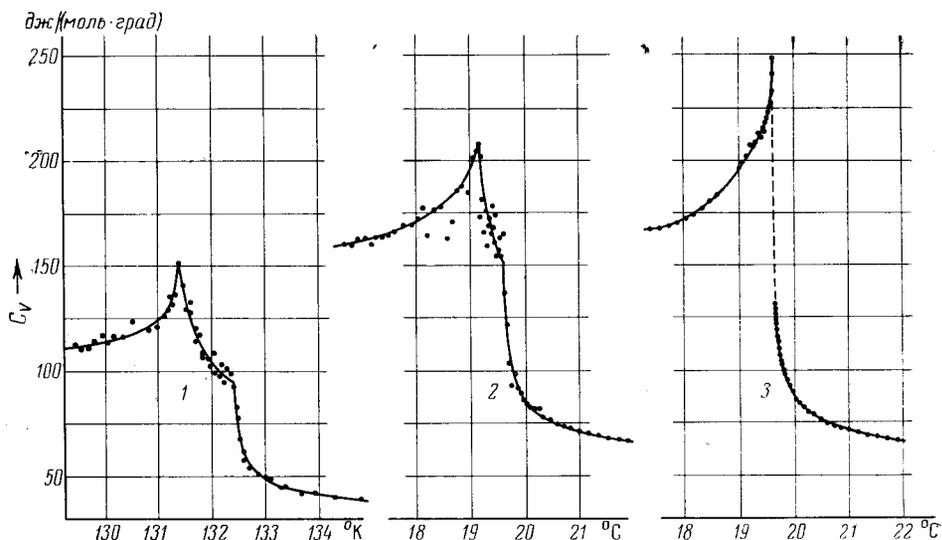


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости воздуха ⁽⁵⁾ (1) и смеси этан — двуокись углерода (2 и 3)

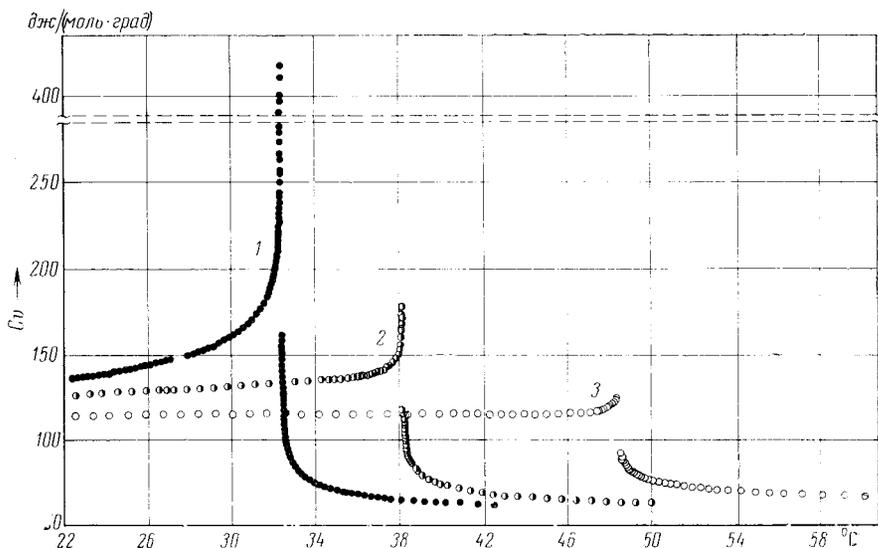


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости чистого этана (1) и смесей: 0,9906 N этана + 0,0094 N гептана (2) и 0,9684 N этана + 0,0316 N гептана (3)

усовершенствована за счет увеличения эффективности перемешивания и снижения возможных градиентов температуры и концентрации. Параметр, характеризующий эффективную высоту сосуда ⁽⁸⁾, в нашем случае не превышал 0,01 см в отличие от 2—5 см в ⁽⁵⁾.

Результаты измерений теплоемкости чистого этана и двух смесей (0,0094 N и 0,0316 N гептана) изображены на рис. 2. Ясно видно резкое уменьшение особенности с добавлением примеси. Качественное увеличение параметра (за счет dT_h/dx по сравнению с ⁽⁵⁾) приблизительно на порядок действительно привело, в соответствии с ⁽⁴⁾, к резкому уменьшению амплитуды особенности. 3% гептана почти полностью уничтожают особенность теплоемкости в этане (см. кривую 3 на рис. 2), в то время как 22% примеси азота в кислороде приводят только к сравнительно небольшому размытию (в интервале $\sim 10^{-2} T_h$).

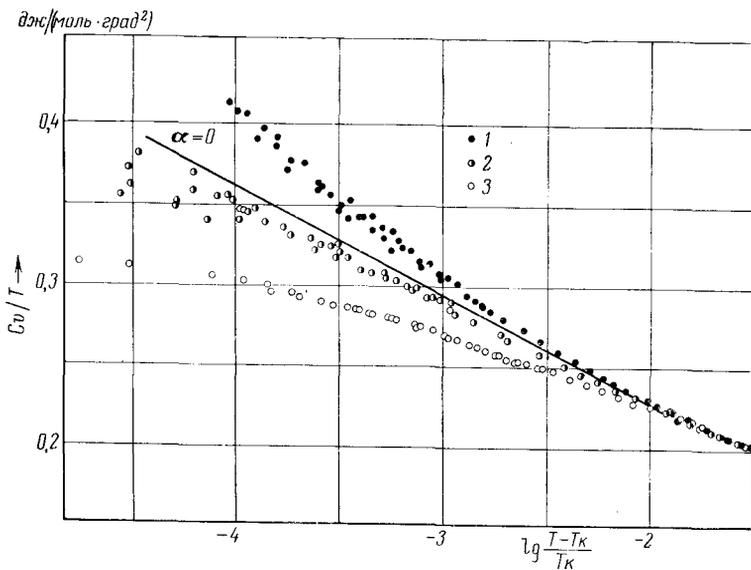


Рис. 3. Зависимость C_V / T от $\lg \tau$. 1 — чистый этан, 2 — смесь 0,0094 II гелтана, 3 — смесь 0,0316 N гелтана

Отметим, что, несмотря на сильное размытие, мы не обнаружили наблюдавшегося в ⁽⁵⁾ «расщепления» особенности на пик и скачок.

Попытаемся оценить характер наблюдаемых аномалий теплоемкости количественно. На рис. 3 данные рис. 2 изображены в полулогарифмическом масштабе. Сразу скажем, что интерпретация низкотемпературных ветвей кривых, относящихся к области гетерогенного состояния вещества, представляет значительные трудности, так как здесь нам заранее неясна сама область применимости степенных зависимостей типа (1). Поэтому дальнейшие расчеты будут относиться только к гомогенной области ($T > T_k$). Сравнение экспериментальных кривых с прямой $\alpha = 0$ показывает, что на кривых 2 и 3 имеются участки, позволяющие аппроксимировать зависимость теплоемкости от температуры формулой с положительным индексом типа (2), в то время как для кривой 1 возможен только отрицательный индекс типа (1).

Заметим, что при аппроксимации кривых выражениями типа (1) и (2) при существующей точности измерений нельзя пренебрегать отличием T в левой части от T_k уже при $\tau > 10^{-3}$. Критический индекс теплоемкости для чистого этана в интервале $10^{-2} > \tau > 10^{-4}$ оказывается $\alpha = 0,15 \pm 0,02$. Тогда перенормированный индекс в выражении (2) $\kappa = \alpha / (1 - \alpha) \approx 0,18$.

Соответствующие индексы на кривых 2 и 3 определялись на интервалах $10^{-3} > \tau > 10^{-4,5}$ и $10^{-2,7} > \tau > 10^{-4}$ соответственно. Вынужденное сокращение температурного интервала и уменьшение амплитуды аномалии теплоемкости приводят к низкой точности определения индекса. Так, на кривой 2 индекс $\kappa \approx 0,15 \pm 0,1$, а на кривой 3 $\kappa \approx 0,23 \pm 0,05$. Интервалы ошибок перекрываются, и мы можем констатировать приемлемое совпадение этих индексов между собой и с предсказанным теорией ⁽⁴⁾ значением $\kappa \approx 0,18$. Обращает на себя внимание тенденция к завышению индекса с увеличением концентрации; это явление наблюдалось и в ⁽⁶⁾.

Несомненно, что погрешность определения индекса увеличивается также за счет отклонения плотности образца от критической плотности смеси, величина которой известна лишь с точностью до процентов. Этот вопрос будет дополнительно исследован, и мы надеемся, что точность увеличится. Но в данном случае существенна возможность наблюдения перенормированного индекса предсказанной и экспериментально достижимой области температур.

Что касается результатов ⁽⁵⁾, то, согласно ⁽⁸⁾, мы оцениваем их как искаженные неоднородностью. Подобный результат был получен нами в экспериментах на системе этап — двуокись углерода (0,281 N C₂H₆ + + 0,719 N CO₂). Приблизив условия эксперимента к ⁽⁵⁾, мы получили совершенно аналогичную кривую (кривая 2 на рис. 1), однако, увеличив интенсивность перемешивания и время снятия температурного хода, мы получили кривую 3 (рис. 1) без расщепления особенности C_v на максимум и скачок. Таким образом, за время, которое выжидалось в первом случае, диффузионное равновесие не успевает устанавливаться; примеси в этом случае ведут себя как неравновесные, и система имеет теоретическим аналогом скорее модель замороженных примесей ⁽¹⁾, чем равновесных. Поэтому наблюдавшаяся в ⁽⁵⁾ аномалия теплоемкости характеризует скорее аномалии кинетических, чем термодинамических свойств системы.

Авторы выражают благодарность М. А. Анисимову, Е. Е. Городецкому и М. А. Микулинскому за обсуждение затронутых в работе вопросов, а также Г. Н. Черновой за помощь во всех измерениях.

Поступило
15 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Микулинский, ЖЭТФ, 55, 2376 (1968). ² А. А. Лушников, ЖЭТФ, 56, 215 (1969). ³ М. Е. Fisher, Phys. Rev., 176, 257 (1968). ⁴ М. А. Анисимов, А. В. Воронель, Е. Е. Городецкий, ЖЭТФ, 60, 1117 (1971). ⁵ Ю. Р. Чашкин, В. Г. Горбунова, А. В. Воронель, ЖЭТФ, 49, 433 (1965). ⁶ F. Gasparini, M. R. Moldover, Phys. Rev. Lett., 23, 749 (1969). ⁷ W. В. Kay, Industr. and Engineer Chem., 30, 459 (1938). ⁸ А. Т. Берестов, С. П. Малышенко, ЖЭТФ, 58, 2090 (1970).