

# Фазовые равновесия и термические свойства органических и фторорганических систем вблизи критических точек кривых сосуществования «жидкость–пар» и «жидкость–жидкость»

Р. А. Хайрулин, С.В. Станкус<sup>1</sup>

Методом гамма-просвечивания проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей концентраций сосуществующих фаз на линии равновесия жидкость–жидкость расслаивающихся бинарных систем п-гексан–перфторгексан ( $C_6H_{14}$ – $C_6F_{14}$ ) и п-гептан–перфторгексан ( $C_7H_{16}$ – $C_6F_{14}$ ), а также температурные зависимости плотности жидкости и пара на линии насыщения чистого перфторбензола ( $C_6F_6$ ), пентафторбензола ( $C_5F_5H$ ), перфторгексана, перфтороктана ( $C_8F_{18}$ ) и фторзамещённого фреона R-236ea ( $CF_3$ -CHF-CHF<sub>2</sub>). Измерения выполнены в интервале температур от 293 К до критических точек испарения или расслоения. С высокой точностью определены критические параметры (температура, плотность, концентрация) и критические индексы кривых сосуществования. Анализ полученных результатов подтверждает отмечаемое в литературе противоречие между экспериментом и теорией скейлинга, которая предсказывает универсальность критических индексов.

*Ключевые слова:* равновесие жидкость–пар, равновесие жидкость–жидкость, критическая точка, критический индекс.

## 1. Введение

Современная флуктуационная теория фазовых переходов (скейлинг) предсказывает универсальность поведения самых различных термодинамических систем в околоскритической области. Согласно этой модели, зависимости термодинамических свойств вблизи критических точек самой разной природы описываются простыми степенными законами, причём показатели степени – так называемые критические индексы – абсолютно одинаковы для изоморфных величин [1, 2].

В частности, температурная зависимость разности мольных концентраций  $\Delta X$  сосуществующих фаз на линии равновесия жидкость–жидкость и температурная зависимость разности плотностей  $\Delta \rho$  жидкости и пара на линии насыщения описываются выражениями [1]:

$$\Delta X \sim \varepsilon^\beta \quad \Delta \rho \sim \varepsilon^\beta, \quad (1)$$

где  $\varepsilon = 1 - T/T_{кр}$  ( $T_{кр}$  – критическая температура). Универсальный критический индекс  $\beta$  (критический показатель кривой сосуществования) согласно скейлингу близок к 0.3, однако его

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-08-01173) и СО РАН (грант ИГ-06-№ 81).

точное значение на настоящий момент не вычислено. Поэтому значительный интерес представляет экспериментальное определение этого параметра.

Целями данной работы являлись: получение новых прецизионных экспериментальных данных по форме кривой сосуществования жидкость–жидкость для двойных расслаивающихся систем вблизи критической точки расслоения и по форме кривой равновесия жидкость–пар для ряда однокомпонентных органических и фторорганических веществ вблизи критической точки испарения; определение и уточнение критических параметров и критических индексов исследованных систем; проверка предсказания современной флуктуационной теории критических явлений об универсальности критических индексов для объектов с одинаковой размерностью параметра порядка.

## 2. Экспериментальная техника

Экспериментальные исследования термических свойств и фазовых превращений жидкостей и плотных газов вблизи критических точек выполнены на гамма-плотномере П-1М Института теплофизики СО РАН [3]. Метод основан на измерении коэффициента ослабления интенсивности узкого пучка гамма-квантов в слое исследуемого материала известной толщины и последующем расчёте из полученных данных плотности, а для бинарных систем – и концентрации, в месте прохождения пучка. Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

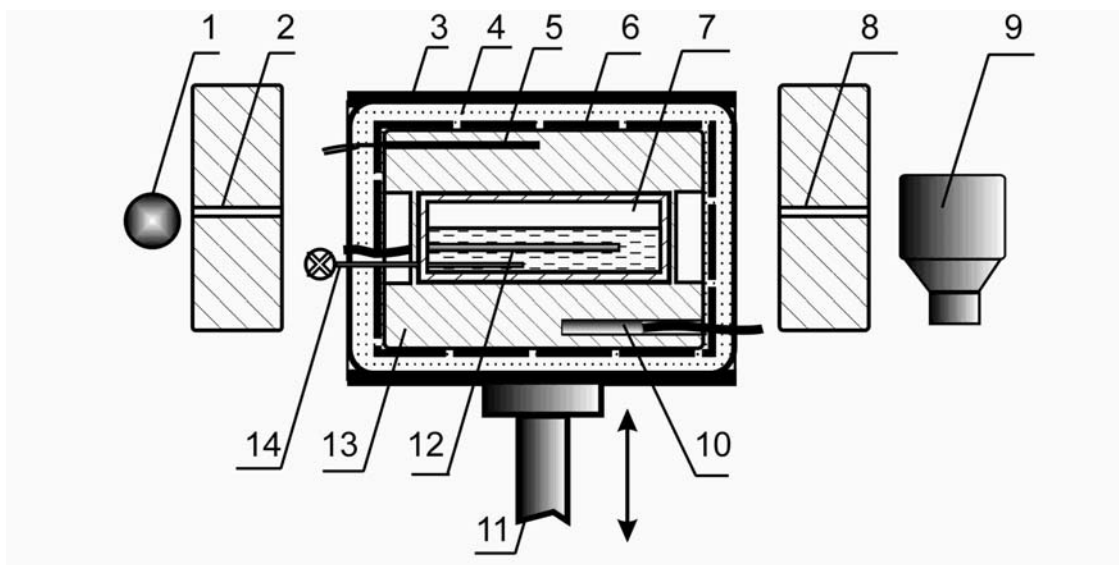


Рис. 1. Гамма-плотномер П-1М

1 – источник излучения ( $^{137}\text{Cs}$ ); 2, 8 – коллиматоры; 3 – корпус; 4 – теплозащита; 5 – термопара; 6 – нагреватель; 7 – измерительная ячейка; 9 – сцинтилляционный детектор; 10, 12 – платиновые термометры сопротивления; 11 – подъемное устройство; 13 – сухой термостат; 14 – трубка

В качестве источника излучения использовалась ампула с изотопом цезий-137, активностью 50 ГБк и энергией фотонов 662 кэВ. Узкий пучок гамма-квантов проходит через ячейку, содержащую двухфазную систему. Интенсивность проходящего излучения измеряется сцинтилляционным счётчиком. Измерительная ячейка представляет собой толстостенный титановый цилиндр с внутренним диаметром 30 мм и длиной 115 мм. Торцы цилиндра герметично закрыты титановыми крышками. Ячейка помещена в сухой дюралюминиевый термостат. В ходе измерений температура термостата поддерживается постоянной в пределах

$\pm 3$  мК. С помощью подъёмного устройства установка может перемещаться в вертикальном направлении относительно пучка гамма-квантов. Это позволяет проводить попеременные измерения коэффициента ослабления излучения в обеих фазах, находящихся в равновесии. В частности, возможно в одном опыте проводить измерения плотности находящихся в равновесии жидкости и пара или концентрации равновесных фаз расслоившегося жидкого раствора. Температура ячейки измеряется по шкале МТШ-90 с помощью 100-омного платинового термометра сопротивления, калиброванного в Сибирском НИИ метрологии. Погрешность определения абсолютной температуры в интервале 283–520 К не превышает  $\pm 0.05$  К, включая ошибки калибровки и градиенты температуры по ячейке. Разница температур в этом интервале измеряется с ошибкой не более  $\pm 5$  мК. Погрешность измерения плотности жидких и паровых фаз – 1 – 1.5 кг/м<sup>3</sup>, а концентрации – 0.1 – 0.2 мол. % во всем интервале измерений. Подробно методика проведения измерений и обработки результатов описана в [4].

### 3. Результаты и обсуждение

Некоторые результаты измерений представлены на рис. 2–4.

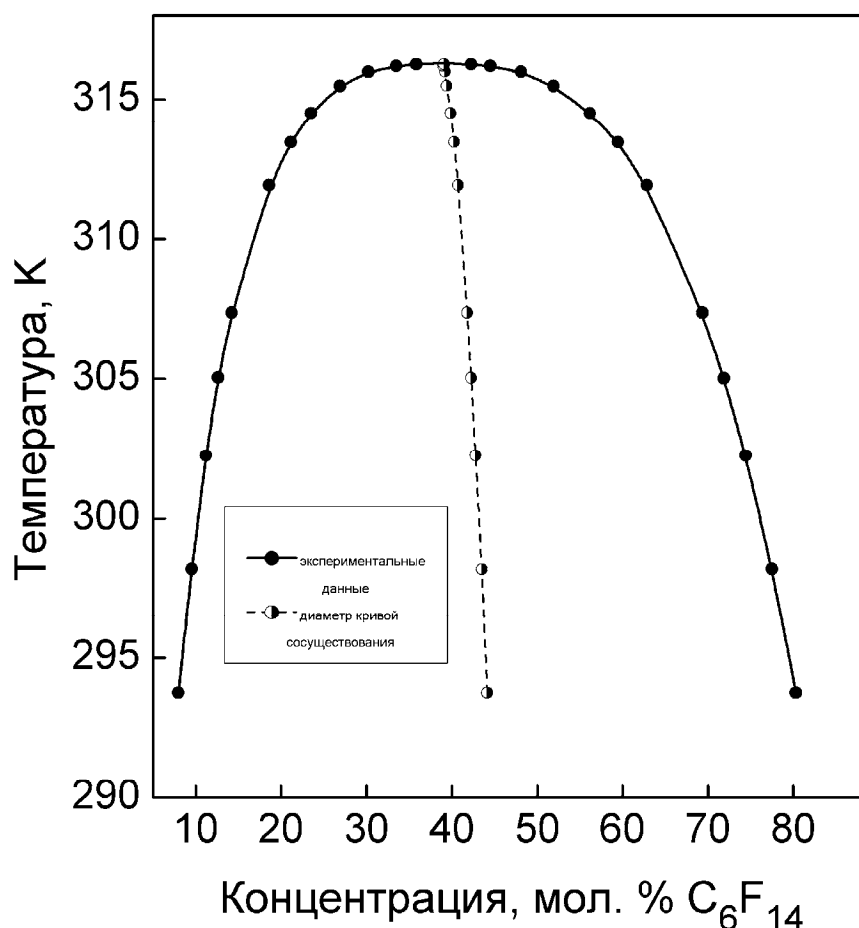


Рис. 2. Линия равновесия жидкость–жидкость расслаивающейся бинарной системы n-гептан–перфторгексан (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> – C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>)

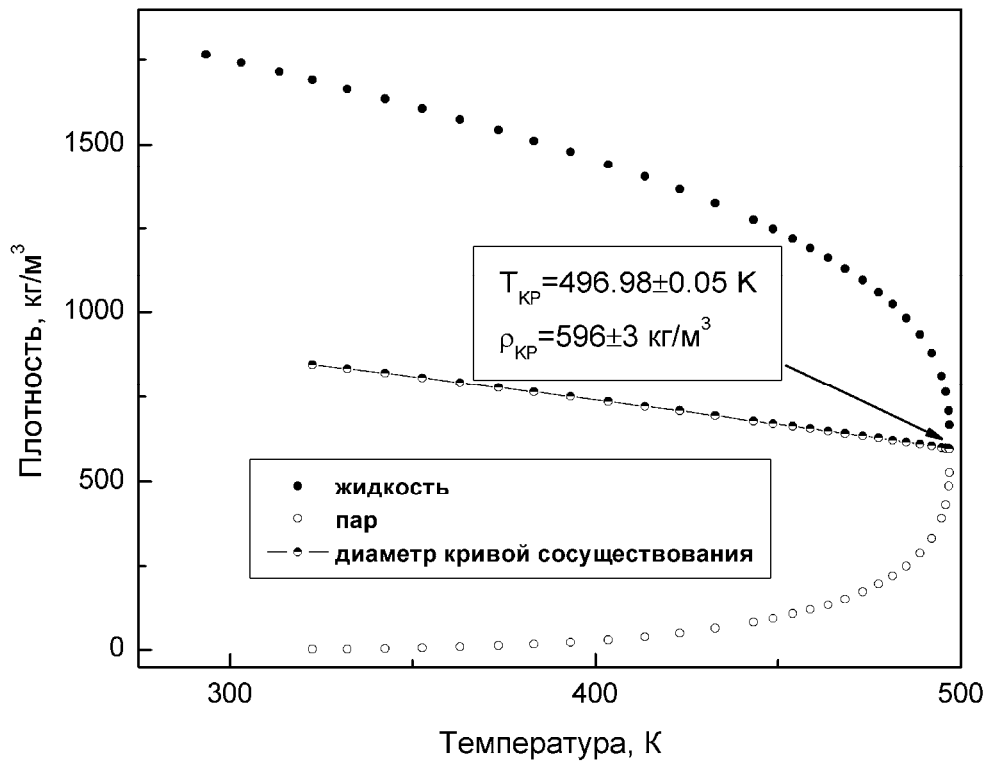


Рис. 3. Температурные зависимости плотности жидкого и газообразного перфтороктана ( $\text{C}_8\text{F}_{18}$ ) на линии насыщения

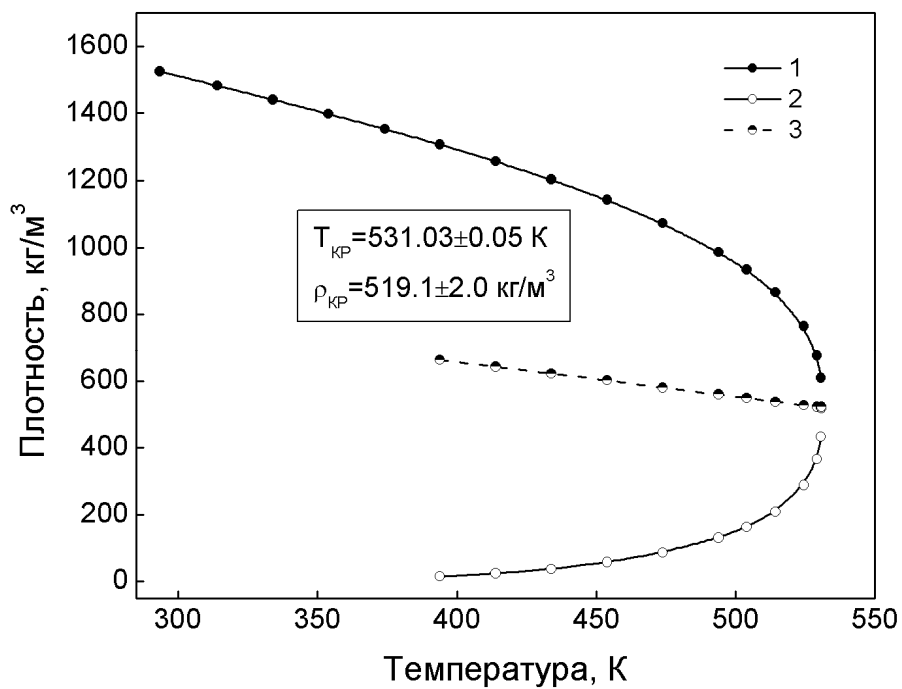


Рис. 4. Линия равновесия жидкость–пар пентафторбензола ( $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}$ ).  
 1, 2 – экспериментальные данные для жидкой и паровой фаз, соответственно.  
 3 – диаметр кривой сосуществования

Для того чтобы определить критические температуры и критические индексы линий равновесия жидкость–пар и жидкость–жидкость, экспериментальные данные были аппроксимированы зависимостями (1) в интервале  $\varepsilon$  от  $3.7 \times 10^{-5}$  до  $2.5 \times 10^{-3}$  (при более высоких значениях  $\varepsilon$  асимптотические зависимости (1) перестают быть справедливыми). Для определения критической плотности или концентрации проводилась экстраполяция температурной зависимости диаметра кривой сосуществования к критической температуре.

Экспериментальные зависимости  $\Delta X(\varepsilon)$  и  $\Delta \rho(\varepsilon)$  для исследованных нами систем (в логарифмических координатах) представлены на рис. 5.

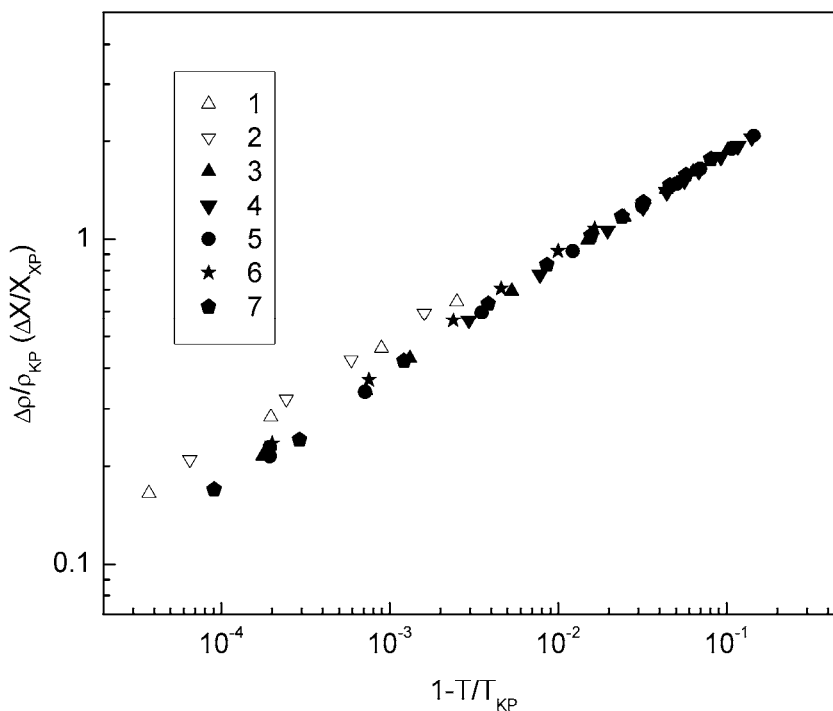


Рис. 5. Температурные зависимости разности концентраций сосуществующих фаз вдоль линий равновесия жидкость–жидкость для систем n-гептан–перфторгексан (1) и n-гексан–перфторгексан (2) и разности плотностей сосуществующих фаз вдоль линий равновесия жидкость–пар для перфторбензола (3), фреона R236ea (4), пентафторбензола (5), перфтороктана (6) и перфторгексана (7)

Наклоны зависимостей (экспериментальные критические индексы) близки к теоретическому значению критического показателя для модели Изинга: согласно различным методам расчёта теоретическое значение лежит в пределах 0.31–0.34 [1, 2]. Однако величина  $\beta$  для расслаивающихся жидких систем составляет  $0.322 \pm 0.005$ , а для чистых фторорганических соединений (равновесие жидкость – пар) среднее значение  $\beta = 0.344 \pm 0.008$ . Это согласуется с отмечаемым в литературе [1] фактом, что для расслаивающихся растворов экспериментальные значения этого показателя (0.31–0.33), как правило, получаются несколько ниже по сравнению с чистыми веществами (0.34–0.35). Таким образом, результаты данной работы, а также наших предыдущих исследований расслаивающихся жидкометаллических систем [4] подтверждают существование некоторого противоречия между экспериментом и теорией скейлинга, которая предсказывает универсальность критических индексов.

## Литература

1. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука. 1987. 272 с.
2. Фишер М. Природа критического состояния: Пер. с англ. М.: Мир. 1968. 221 с.
3. Stankus S.V., Khairulin R.A. Properties of perfluorobenzene near the critical point // International Journal of Thermophysics. 2006. V. 27, № 4. P. 1110-1122.
4. Хайрулин Р.А. Плотность, тепловое расширение и фазовые превращения жидких металлов, сплавов и соединений редкоземельных элементов: Дисс... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.14. Новосибирск, 2003. 283 с.

*Статья поступила в редакцию 08.06.2009*

### **Хайрулин Рашид Амирович**

д.ф.-м.н., гл.н.с. ИТ СО РАН (630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1)  
тел. (383) 3-356-231, e-mail: kra@itp.nsc.ru

### **Станкус Сергей Всеволодович**

д.ф.-м.н., замдиректора ИТ СО РАН (630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1)  
тел. (383) 3-360-706, e-mail: stankus@itp.nsc.ru

## **Phase equilibria and thermal properties of organic and fluoroorganic systems near the critical points of the liquid–vapor and liquid–liquid coexistence curves**

**R. Khairulin, S Stankus**

We performed experimental investigation of the temperature dependences of concentrations of the coexisting phases along liquid–liquid equilibrium lines of n-hexane–perfluorohexane ( $C_6H_{14}$ – $C_6F_{14}$ ) and n-heptane–perfluorohexane ( $C_7H_{16}$ – $C_6F_{14}$ ) binary systems with a miscibility gap. Furthermore, we investigated the temperature dependences of liquid and gas densities along saturation lines for pure perfluorobenzene ( $C_6F_6$ ), pentafluorobenzene ( $C_6F_5H$ ), perfluorohexane ( $C_6F_{14}$ ), perfluorooctane ( $C_8F_{18}$ ), and refrigerant R-236ea ( $CF_3$ -CHF-CHF<sub>2</sub>). The measurements were performed in the temperature interval from 293 K up to the gas–liquid critical point or to the critical mixing point. The gamma-ray attenuation technique was used. The critical parameters (temperature, density, concentration) and critical indexes of the coexisting curves were determined with a high precision. An analysis of the obtained results confirms the existence of the contradiction mentioned in the literature between the experiments and scaling theory, which suggests universality of the critical exponents.

*Keywords:* liquid–vapor equilibrium, liquid–liquid equilibrium, critical point, critical exponent.