

# АНОМАЛИЯ ТЕПЛОЕМОСТИ В ОКРЕСТНОСТИ ТРИКРИТИЧЕСКОЙ И ВЕРХНИХ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК

*В. П. Воронов, Е. Е. Городецкий\**

*Институт проблем нефти и газа Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

*А. Т. Берестов*

*Московский государственный институт электронной техники  
103498, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 декабря 2002 г.

Экспериментально изучено аномальное поведение изохорной теплоемкости смеси метан + пентан + гептан в окрестности критической точки жидкость–пар в следующих случаях: а) критическая температура  $T_c$  приближается к температуре трикритической точки  $T_{TCP}$ ; б) критическая температура приближается к температуре верхней конечной критической точки  $T_U$ . Показано, что во всех указанных случаях сингулярная часть теплоемкости смеси имеет вид  $C_{sing} = A|\tau|^{-\alpha}$ , где  $\tau = (T - T_c)/T_c$  и  $\alpha \approx 0.11$ . При этом в случае, когда  $T_c \rightarrow T_U$ , амплитуда  $A$  аномалии теплоемкости оказывается приблизительно постоянной. В то же время при приближении к трикритической точке амплитуда аномалии стремится к нулю:  $A \propto |\tau_c|^\varepsilon$ , где  $\tau_c = (T_c - T_{TCP})/T_{TCP}$  и  $\varepsilon = 1.6$ – $1.7$ . Указанный характер обращения амплитуды аномалии теплоемкости в нуль неизбежно приводит к тому, что критический индекс  $\bar{\alpha}$ , характеризующий аномалию теплоемкости в трикритической точке, оказывается отрицательным, в то время как в соответствии с теорией трикритической точки и гипотезой изоморфности  $\bar{\alpha} = 0.5$ .

PACS: 05.70.Jk

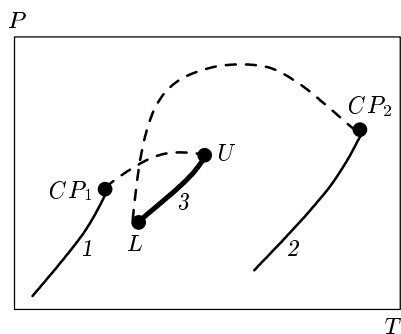
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Многообразие фазового поведения растворов позволяет использовать их для исследования аномальных свойств веществ в окрестности различных особых точек. Недавно нами было показано [1], что наличие трехфазного равновесия в смеси метан + гептан позволяет измерить теплоемкость в окрестности критической точки жидкость–пар при постоянном значении химического потенциала примеси и тем самым экспериментально проверить гипотезу изоморфности. Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению поведения теплоемкости в окрестности критической точки жидкость–пар тройных углеводородных смесей в случаях, когда указанная критическая точка приближается либо к трикритической, либо к верхней конечной критической точке. Подчеркнем, что

здесь и ниже речь идет об измерении теплоемкости в окрестности критических точек жидкость–пар в присутствии не критической жидкой фазы, обогащенной тяжелыми компонентами.

Хорошо известно [2], что высокомолекулярные углеводороды ряда  $C_nH_{2n+2}$  плохо растворимы в метане. Это приводит к появлению в смесях метана с предельными углеводородами, начиная с гексана, линий трехфазного равновесия, ограниченных верхней и нижней конечными критическими точками, а также разрывов на кривых зависимостей критических параметров смеси от концентрации тяжелого компонента (рис. 1). В верхней конечной критической точке ( $U$ ) становятся тождественными одна из жидких и газообразная фазы; в нижней конечной критической точке ( $L$ ) становятся тождественными две жидкие фазы. Наряду с верхней и нижней конечными критическими точками, которые достигаются одновременно с исчезновением не критической фазы, в системе имеются линии верхних и нижних крити-

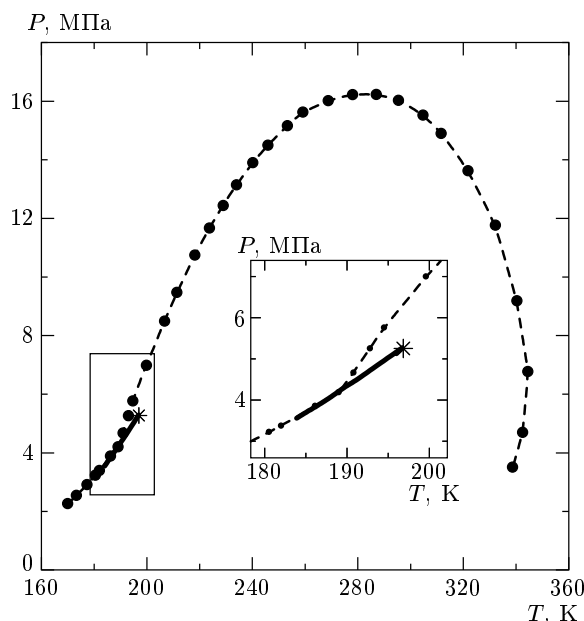
\*E-mail: gorod@ogri.ru



**Рис. 1.** Схематическая фазовая диаграмма бинарной смеси с линией трехфазного равновесия. Сплошные линии 1 и 2 — кривые сосуществования чистых компонентов;  $CP_1$  и  $CP_2$  — критические точки жидкость-пар чистых компонентов; штриховые линии — линии критических точек бинарной смеси; соответственно  $U$  и  $L$  — верхняя и нижняя конечные критические точки; сплошная кривая 3 — линия трехфазного равновесия жидкость-жидкость-пар

ческих точек, которые реализуются в присутствии не критической фазы. Типичная фазовая диаграмма с верхней критической точкой жидкость-пар в присутствии жидкой не критической фазы представлена на рис. 2.

Линия трехфазного равновесия в смеси метан + гептан, изученной нами ранее, начинается от кривой кристаллизации фазы, обогащенной гептаном, и поэтому нижняя конечная критическая точка в данном случае недостижима. Экспериментально наблюдаемый температурный интервал сосуществования трех фаз в этой смеси равен 23 К. В смеси метан + гексан температурный интервал между верхней,  $T_U$ , и нижней,  $T_L$ , конечными критическими точками  $\Delta T_{UL} = T_U - T_L = 13.45$  К [3]. В системе метан + пентан трехфазное равновесие вообще отсутствует, и поэтому линия критических точек непрерывна. Таким образом, очевидно, что в бинарных смесях метана с нормальными алканами температурный интервал  $\Delta T_{UL}$  трехфазного равновесия тем меньше, чем меньше молекулярный вес тяжелого компонента. В принципе, могла бы существовать примесь с таким молекулярным весом, что  $\Delta T_{UL} = 0$ . В такой точке все три фазы оказываются критическими, а сама эта точка является трикритической. В бинарных смесях, для которых молекулярный вес примесей меняется дискретно, трикритическая точка могла бы реализоваться только случайно. Однако непрерывное изменение молекулярного веса тяжелой компоненты может быть легко осуществлено в трехкомпо-



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма тройной смеси метан + 0.034 мольных долей пентан + 0.43 мольных долей гептан). Экспериментальные точки, соединенные штриховой линией, — пограничная кривая, ограничивающая область двухфазного равновесия. Сплошная линия представляет трехфазное равновесие; звездочкой обозначена верхняя критическая точка

нентных смесях.

Введем суммарную мольную концентрацию  $X$  высокомолекулярных примесей и концентрацию  $Z$  наиболее тяжелого компонента в растворе:

$$X = \frac{n_2 + n_3}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad Z = \frac{n_3}{n_2 + n_3}.$$

Здесь  $n_1, n_2, n_3$  — числа молей компонентов раствора, расположенные в порядке возрастания их молекулярного веса. Эффективный молекулярный вес тяжелой примеси равен

$$M_{eff}(Z) = (1 - Z)M_2 + ZM_3,$$

где  $M_2$  и  $M_3$  — молекулярные веса менее и более тяжелого компонентов. Уменьшение  $Z$  приводит к уменьшению эффективного молекулярного веса примеси, и система при разумном фиксированном значении  $X$  может оказаться достаточно близко к трикритической точке. С другой стороны, уменьшение  $X$  при фиксированном  $Z$  приводит к тому, что критическая точка жидкость-пар приближается к верхней конечной критической точке. Целью настоящей работы является исследование характера поведения теплоемкости в этих двух случаях.

В качестве объекта для исследования была выбрана тройная смесь метан +  $X$  мольных долей (пентан +  $Z$  мольных долей гептана). Выбор указанной смеси связан с тем, что при уменьшении концентрации  $Z$  от единицы до нуля система непрерывным образом переходит от бинарной смеси метан + гептан с разрывным критическим locusом к бинарной смеси метан + пентан, критический locus которой непрерывен. В работе изучены фазовое поведение и изохорная теплоемкость смеси в следующих двух случаях:

1) суммарная концентрация  $X$  тяжелых примесей фиксирована, концентрация  $Z$  гептана меняется:  $X = 0.0345$ ;  $Z = 1.0, 0.65, 0.43, 0.05, 0.019$  и  $0.0$  мольных долей гептана;

2) концентрация  $Z$  гептана фиксирована, суммарная концентрация  $X$  тяжелых примесей меняется:  $Z = 0.43$ ;  $X = 0.0546, 0.0345, 0.0195$  и  $0.0099$  мольных долей раствора.

В случае 1 выбор концентрации  $X = 0.0345$  мольных долей обусловлен тем, что ранее нами было показано [4], что характер поведения изохорной теплоемкости  $C_{p,X}$  бинарной смеси метан +  $0.0345$  мольных долей пентана оказался совершенно аналогичным поведению теплоемкости  $C_{p,X}$  в трикритической точке смеси  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$  [5]. Исходя из этого был сделан вывод о том, что критическая точка жидкость-пар смеси метан +  $0.0345$  мольных долей пентана близка к трикритической точке. В этом смысле уменьшение концентрации  $Z$  гептана в тройной смеси метан +  $0.0345$  мольных долей (пентан +  $Z$  мольных долей гептан) есть способ изучить зависимость аномалии теплоемкости от степени близости к трикритической точке.

В случае 2 выбор фиксированного значения концентрации гептана  $Z = 0.43$  мольных долей обусловлен тем, что в такой тройной смеси заведомо имеет место область трехфазного равновесия. Уменьшение концентрации  $X$  есть способ изучить зависимость аномалии теплоемкости от степени близости к верхней конечной критической точке.

## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование фазового поведения и изохорной теплоемкости углеводородных смесей проведено на прецизионном адиабатическом сканирующем калориметре с объемом ячейки  $14.9 \text{ см}^3$ . Ячейка соединена тонким капилляром с тензодатчиком, служащим для измерения давления, и с системой заполнения. Смесь нужного состава приготавливалась непосредственно в измерительной ячейке. Предварительно

система заполнения и ячейка вакуумировались, затем ячейка заполнялась приготовленным в отдельном сосуде раствором тяжелых компонентов (пентан +  $Z$  мольных долей гептан) с заданным  $Z$ . После этого добавлялось необходимое количество метана. Концентрация и плотность смеси определялись взвешиванием. Обычно процедура заполнения проводилась при температуре ячейки  $170$ – $180 \text{ К}$ .

Принципиальная схема калориметра описана в [6]. Для поддержания адиабатических условий измерения ячейка окружена двумя медными экранами, температура которых строго «следовала» за температурой ячейки. Чтобы исключить теплопровод по капилляру, в непосредственной близости от ячейки капилляр соединен теплопроводом с медным кольцом, температура которого поддерживалась равной температуре ячейки. Температура верхней части капилляра поддерживалась приблизительно на  $1 \text{ К}$  выше, чтобы предотвратить в нем конденсацию смеси. Температура измерялась платиновым термометром с номинальным сопротивлением  $100 \text{ Ом}$ , помещенным в гильзу внутри ячейки. Смесь перемешивалась магнитной мешалкой, приводимой в действие соленоидом, с периодом  $10 \text{ с}$ . Процесс измерения энтальпии (количества тепла, поданного в ячейку), описанный в [7], осуществлялся и контролировался компьютерной системой. Одновременно в эксперименте кроме энтальпии измерялись температура и давление в ячейке. Теплоемкость вычислялась численным дифференцированием энтальпии по температуре.

На рис. 2 показана типичная фазовая диаграмма для изученной нами тройной углеводородной смеси ( $X = 0.0345$ ,  $Z = 0.43$  мольных долей). Экспериментальные точки, соединенные штриховой линией, представляют пограничную кривую, которая ограничивает область двухфазного состояния. Область трехфазного равновесия в исследованных смесях оказалась очень узкой и на рисунке выглядит как сплошная линия, заканчивающаяся верхней критической точкой (на рис. 2 изображена звездочкой). Мы не исследовали окрестность нижней критической точки, поэтому в дальнейшем под температурным интервалом существования трехфазного равновесия,  $\Delta T_{3ph}$ , будем иметь в виду температурный интервал трехфазного равновесия на изохоре, соответствующей верхней критической точке. Ниже будет показано, что в окрестности трикритической точки величины  $\Delta T_{UL}$  и  $\Delta T_{3ph}$  оказываются приблизительно пропорциональными друг другу.

На рис. 3 представлены зависимости теплоемкости от температуры на различных изохорах для

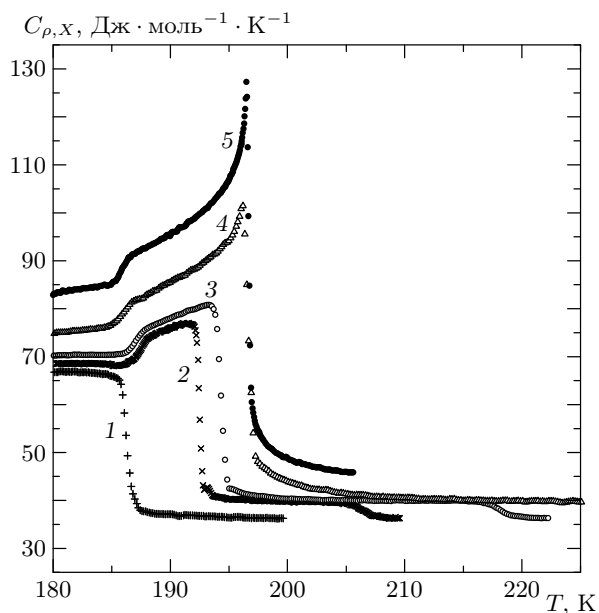


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости смеси метан + 0.034 мольных долей (пентан + 0.43 мольных долей гептана) для разных средних плотностей смеси в ячейке:  $\rho = 0.328$  (1), 0.300 (2), 0.284 (3), 0.238 (4), 0.2074 г/см<sup>3</sup>  $\approx \rho_c$  (5)

той же самой смеси, что и на рис. 2. Скачки на кривых на рис. 3 соответствуют фазовым переходам в растворе. Как видно из рис. 3, при высокой плотности (кривая 1) смесь с повышением температуры из двухфазного состояния переходит сразу в однофазное. С уменьшением плотности появляется область температур, где сосуществуют три фазы (кривые 2–5). Переходы из двухфазного состояния в трехфазное соответствуют расслоению фазы, обогащенной легкой компонентой, на жидкость и пар. Дальнейшее повышение температуры приводит сначала к переходу системы из трех- в двухфазное, а затем и в однофазное состояние (на изохорах 4, 5 переходы из двухфазного состояния в однофазное находятся за пределами температурного интервала, показанного на рисунке). На критической изохоре (кривая 5) имеет место бесконечный рост теплоемкости фазы, обогащенной легкой компонентой, при приближении температуры к температуре критической точки жидкость–пар. Указанная аномалия теплоемкости обусловлена тем, что критическая точка жидкость–пар в данном случае реализуется в присутствии третьей (некритической) фазы, которая обеспечивает постоянство химических потенциалов тяжелых примесей в критических фазах [1]. В соответствии с гипотезой изоморфности характер

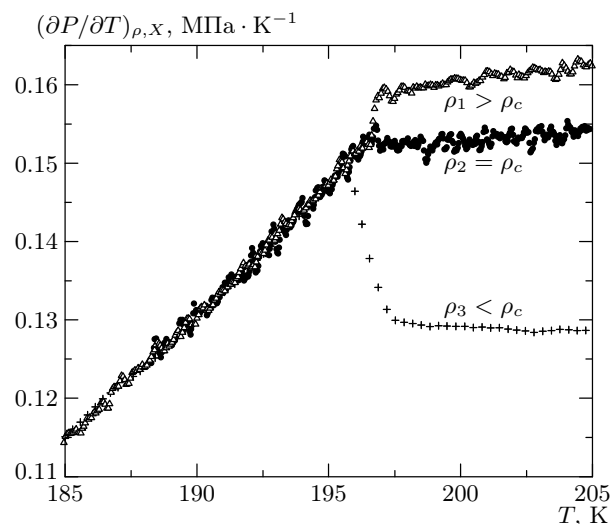


Рис. 4. Температурная зависимость производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho, X}$  на изохорах, близких к критической, в смеси метан + 0.034 мольных долей (пентан + 0.43 мольных долей гептана):  $\rho_1 = 0.2155$ ;  $\rho_2 = 0.2074 \approx \rho_c$ ;  $\rho_3 = 0.1893$  г/см<sup>3</sup>

аномалии теплоемкости при постоянных значениях химических потенциалов примесных компонентов,  $C_{\rho, \mu_2, \mu_3}$ , в критической точке жидкость–пар смеси совпадает с характером аномалии теплоемкости  $C_{\rho}$  в окрестности критической точки жидкость–пар однокомпонентных жидкостей. Именно такое поведение теплоемкости мы и наблюдаем во всех изученных смесях. Экспериментальное исследование эволюции этой критической аномалии в двух указанных в конце предыдущего раздела случаях и является основной целью настоящей работы.

Важным моментом в эксперименте было определение критической плотности для каждой из исследованных смесей. Наиболее точным, по нашему мнению, способом определения критической плотности является способ, основанный на измерении скачков производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho, X}$  на линии перехода жидкость–пар на различных изохорах. Метод основан на том, что на критической изохоре этот скачок обращается в нуль и имеет разные знаки при  $\rho > \rho_c$  и  $\rho < \rho_c$ . Поэтому критическая плотность  $\rho_c$  с хорошей точностью определяется по экстраполяции к нулевому значению скачков зависимости производной от плотности. На рис. 4 представлены зависимости производных  $(\partial P/\partial T)_{\rho, X}$  от температуры для смеси того же состава, что и на рис. 2, 3, на трех различных изохорах. Обращение скачка этой производной в нуль на средней кривой означает, что соответствующая изохора является критической.

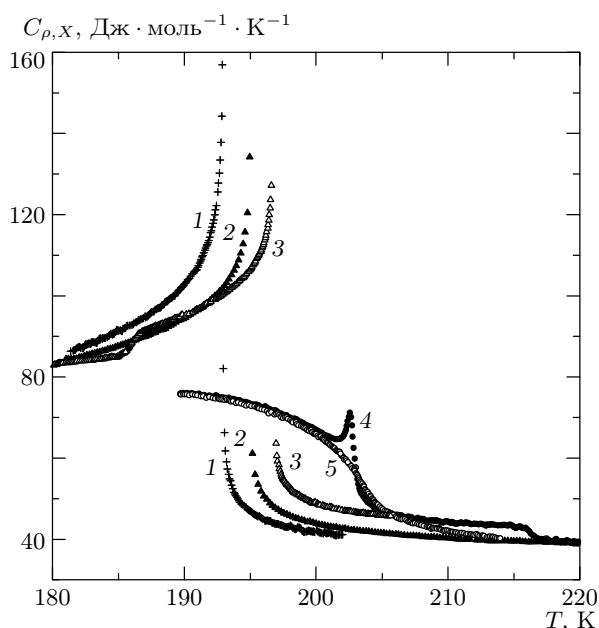


Рис. 5. Кривые температурной зависимости теплоемкости на критических изохорах смеси метан + 0.034 мольных долей (пентан + Z мольных долей гептана) для Z = 1.0 (1), 0.65 (2), 0.43 (3), 0.05 (4), 0.019 мольных долей гептана (5)

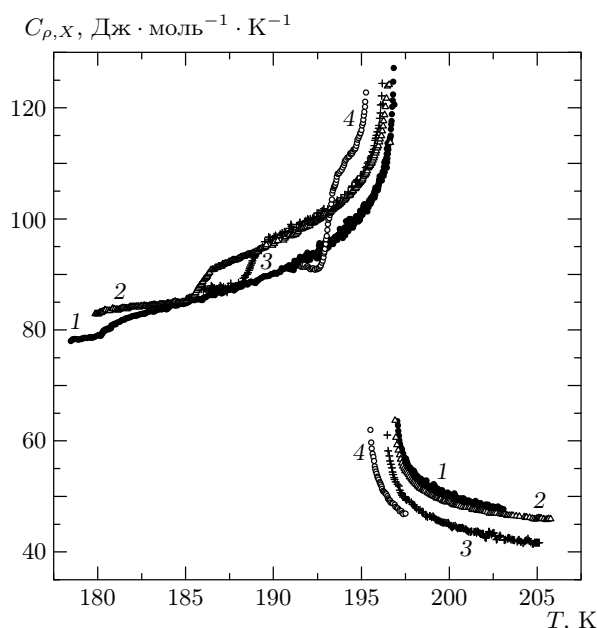


Рис. 6. Кривые температурной зависимости теплоемкости на критических изохорах смеси метан + X мольных долей (пентан + 0.43 мольных долей гептана) для X = 0.056 (1), 0.034 (2), 0.0195 (3), 0.0098 мольных долей раствора (4)

### 3. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

На рис. 5, 6 представлены результаты измерения теплоемкости на критических изохорах для случаев 1 и 2 (см. Введение). Видно существенное различие в поведении теплоемкости. В случае 1 амплитуда аномалии теплоемкости уменьшается с уменьшением Z (рис. 5) и при Z = 0.019 мольных долей гептана аномалия теплоемкости исчезает полностью. В случае 2 уменьшение суммарной концентрации X тяжелых компонентов практически не влияет на амплитуду аномалии теплоемкости (рис. 6).

Для количественного анализа полученных данных использовалась следующая процедура. Учитывая, что непосредственно измеряемой в эксперименте величиной является энтальпия H, мы сравнили реально измеряемую энтальпию с выражением, рассчитанным в соответствии с ее определением по формуле

$$H = \int_{\tau_0}^{\tau} C_{\rho, X} d\tau, \quad (1)$$

где пределы интегрирования  $\tau_0 = (T_0 - T_c)/T_c$  и  $\tau = (T - T_c)/T_c$  соответствуют температурному ин-

тервалу обработки экспериментальных данных, а изохорная теплоемкость  $C_{\rho, X}$  имеет вид

$$C_{\rho, X} = A^{\pm} |\tau|^{-\alpha} + B^{\pm} |\tau|^{-\alpha + \Delta} + C_0^{\pm} + C_1 \tau + C_2 \tau^2. \quad (2)$$

Индексы «плюс» и «минус» в этом выражении обозначают ветви теплоемкости соответственно для  $T > T_c$  и  $T < T_c$ . Второй член представляет неасимптотическую добавку Вегнера с фиксированным значением критического индекса  $\Delta = 0.5$ . Три последних члена описывают регулярную часть теплоемкости с одинаковыми коэффициентами для  $T > T_c$  и  $T < T_c$  в линейном и квадратичном членах. Определенные по методу наименьших квадратов значения критического индекса  $\alpha$  во всех изученных случаях оказались близки к теоретическому значению  $\alpha = 0.11$ . В дальнейшем, для сравнения критических амплитуд теплоемкости  $A^{\pm}$  в смесях различного состава, значение критического индекса  $\alpha$  фиксировалось и было положено равным 0.11. В табл. 1 и 2 представлены значения коэффициентов в уравнении (2) для теплоемкости, полученные из обработки экспериментальных данных с помощью модели (1) для обоих изученных случаев.

В случае 1 температурный интервал наблюдаемой трехфазной области уменьшается с уменьшением концентрации Z гептана в растворе и при

**Таблица 1.** Значения критической температуры и коэффициентов для теплоемкости на критических изохорах в уравнении (2) тройной смеси метан + 0.034 мольных долей (пентан +  $Z$  гептана) при различных  $Z$ 

$A^-$	$A^+$	$T_c$	$B^-$	$B^+$	$C_0^-$	$C_0^+$	$C_1$	$C_2$	$A^-/A^+$
$Z_1 = 1$									
56.3 $\pm 0.4$	28.0 $\pm 0.1$	192.932 $\pm 0.001$	-6.07 $\pm 1.2$	0	15.5 $\pm 0.9$	0	47.8 $\pm 0.9$	-269 $\pm 16$	2.01 $\pm 0.1$
$Z_2 = 0.65$									
39.1 $\pm 6.7$	19.7 $\pm 3.7$	195.026 $\pm 0.028$	-8 $\pm 25$	-25 $\pm 15$	37.3 $\pm 14$	14.7 $\pm 8$	68.7 $\pm 3.8$	-200 $\pm 120$	1.98 $\pm 0.5$
$Z_3 = 0.43$									
29.6 $\pm 1.1$	14.3 $\pm 0.8$	196.802 $\pm 0.007$	-21.5 $\pm 4$	-31.4 $\pm 3.5$	63 $\pm 3$	31.0 $\pm 2$	85.2 $\pm 8$	-224 $\pm 28$	2.07 $\pm 0.13$

*Примечание.* Теплоемкость смеси при  $Z = 0.056$  не обрабатывалась, из-за того что область критической аномалии оказалась узкой.

**Таблица 2.** Значения критической температуры и коэффициентов для теплоемкости на критических изохорах в уравнении (2) тройной смеси метан +  $X$  мольных долей (пентан + 0.43 мольных долей гептана) при разных  $X$ 

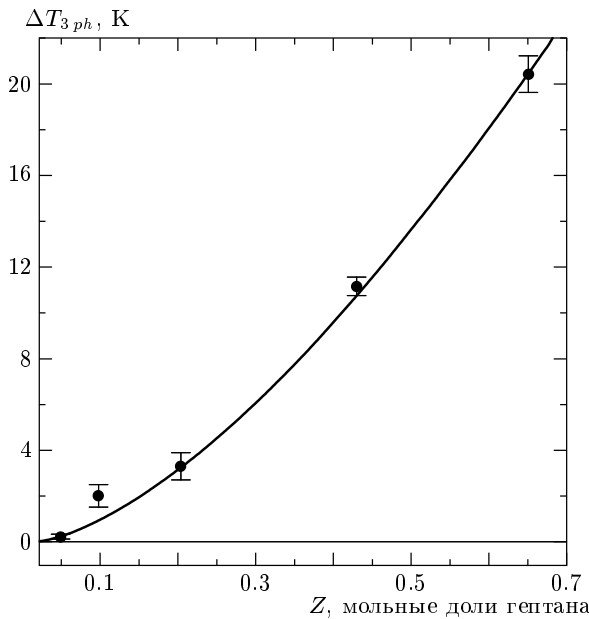
$A^-$	$A^+$	$T_c$	$B^-$	$B^+$	$C_0^-$	$C_0^+$	$C_1$	$C_2$	$A^-/A^+$
$X_1 = 0.056$									
26.5 $\pm 0.7$	12.2 $\pm 0.5$	196.991 $\pm 0.005$	-32.5 $\pm 2.2$	-27 $\pm 2$	60.3 $\pm 1.5$	33.8 $\pm 1.2$	43.5 $\pm 1.5$	88 $\pm 12$	2.17 $\pm 0.1$
$X_2 = 0.034$									
29.6 $\pm 1.1$	14.3 $\pm 0.8$	196.802 $\pm 0.007$	-21.5 $\pm 4$	-31.4 $\pm 3.5$	63 $\pm 3$	31.0 $\pm 2$	85.2 $\pm 8$	-224 $\pm 28$	2.07 $\pm 0.13$
$X_3 = 0.0195$									
29.3 $\pm 1.5$	14.7 $\pm 1.5$	196.385 $\pm 0.005$	0	-39 $\pm 8$	56.8 $\pm 3.5$	27.5 $\pm 3.5$	126.0 $\pm 22$	-228 $\pm 150$	1.99 $\pm 0.14$
$X_4 = 0.0098$									
23.4 $\pm 2.2$	12.4 $\pm 1.3$	195.467 $\pm 0.007$	24.4 $\pm 10$	-63 $\pm 5$	67.5 $\pm 5$	34.8 $\pm 5$	130.0	0	1.89 $\pm 0.26$

$Z = Z^* \approx 0.019$  мольных долей ( $T^* = 204.46$  К) область трехфазного равновесия исчезает. Строго говоря, точка  $Z^*$  соответствует верхней конечной критической точке для смеси метан + 0.0345 (пентан + 0.019 гептан). Можно показать, однако, что эта критическая точка близка к трикритической. На рис. 7 представлена экспериментальная зависимость ширины области трехфазного равновесия  $\Delta T_{3ph}$  от  $Z$ . Сплошная линия на этом рисунке соответствует

теоретической зависимости величин  $\Delta T_{UL}$  от степени близости к трикритической точке [8]:

$$\Delta T_{UL} \propto (Z - Z_{TCP})^{3/2}.$$

Близость наших экспериментальных данных к этой теоретической зависимости означает, что верхняя конечная критическая точка в этом случае действительно близка к трикритической точке. Это означает также, что величины  $\Delta T_{3ph}$  и  $\Delta T_{UL}$  прибли-



**Рис. 7.** Зависимость ширины области трехфазного равновесия,  $\Delta T_{3ph}$ , от концентрации  $Z$  гептана в смеси метан + 0.034 мольных долей (пентан +  $Z$  мольных долей гептана). Сплошная линия соответствует зависимости  $\Delta T_{3ph} = 41(Z - 0.019)^{3/2}$

зительно пропорциональны. Таким образом, можно считать установленным факт уменьшения амплитуд аномалии теплоемкости,  $A^\pm$  (см. табл. 1), при приближении системы к трикритической точке.

В случае 2 температурный интервал наблюдаемой трехфазной области стремится к нулю с уменьшением суммарной концентрации  $X$  тяжелых компонентов. Смесь приближается к верхней конечной критической точке. Экстраполяция экспериментальных данных к нулевому температурному интервалу трехфазной области дает значение концентрации  $X = \tilde{X} \approx 0.0075$  мольных долей ( $T_c = \tilde{T} \approx 194.87$  K), при этом критические амплитуды теплоемкости, как видно из табл. 2 и рис. 6, остаются практически постоянными. Заметим, что эффективный молекулярный вес смеси пентан + 0.43 мольных долей гептан равен приблизительно 86, т.е. близок к молекулярному весу гексана. С другой стороны, известно, что температура верхней конечной критической точки смеси метан + гексан равна 195.9 K [3]. Близость найденной нами температуры верхней конечной критической точки в тройной системе и соответствующей температуры в системе метан + гексан означает, что положение этих точек определяется, главным образом, эффективным молекулярным весом примесных компонентов.

Из табл. 1 и 2 видно, что отношение амплитуд аномалии теплоемкости ниже и выше критической точки, являющееся универсальной величиной, во всех случаях близко к двойке. Теоретические значения этой величины, полученные разными авторами, несколько отличаются друг от друга, и меняются от 1.92 (численный счет трехмерной модели Изинга) [9] до 2.08 ( $\epsilon$ -разложение) [10].

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В полевых переменных плотностью термодинамического потенциала системы является давление. Выражение для дифференциала давления для тройной смеси имеет вид

$$dP = s dT + \rho d\mu_1 + \rho x_2 d\tilde{\mu}_2 + \rho x_3 \tilde{\mu}_3. \quad (3)$$

Здесь  $s$  — энтропия единицы объема системы,  $\rho$  — молярная плотность,  $x_2, x_3$  — молярные концентрации соответственно пентана и гептана;  $\tilde{\mu}_2 = \mu_2 - \mu_1$ ,  $\tilde{\mu}_3 = \mu_3 - \mu_1$ , где  $\mu_1, \mu_2$  и  $\mu_3$  — химические потенциалы соответственно метана, пентана и гептана. Переходя от переменных  $x_2, x_3$  к переменным  $X$  и  $Z$ , получим

$$dP = s dT + \rho d\mu_1 + \rho X dv_2 + \rho X Z dv_3, \quad (4)$$

где  $v_2 = \tilde{\mu}_2, v_3 = \mu_3 - \mu_2$ . Определим переменные

$$\begin{aligned} \tau(v_2, v_3) &= \frac{T - T_c(v_2, v_3)}{T_c(v_2, v_3)}, \\ \tau_c &= \frac{T_c(v_2, v_3) - T_{TCR}}{T_{TCR}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Первая из этих переменных определяет близость раствора к верхней критической точке  $T_c$ , вторая переменная определяет близость верхней критической точки к трикритической точке  $T_{TCR}$ .

В рамках масштабной гипотезы сингулярная часть плотности термодинамического потенциала в окрестности трикритической точки может быть записана в виде [11]

$$\begin{aligned} P_{sing} &= |\tau(v_2, v_3)|^{2-\bar{\alpha}} f(Y) \dots, \\ Y &= \frac{|\tau_c|}{|\tau(v_2, v_3)|^\varphi} \dots, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $f(Y)$  — универсальная функция безразмерного аргумента  $Y$ , а  $\varphi$  — так называемый кроссоверный индекс. Заметим, что сингулярная часть термодинамического потенциала в (6) записана в переменных «температура и приведенные химические потенциалы примесных компонентов». В этом смысле  $P_{sing}$

является изоморфным термодинамическим потенциалом [12]. В соответствии с теорией трикритической точки и гипотезой изоморфности можно было бы ожидать, что критический индекс  $\tilde{\alpha}$  близок к 0.5. Как будет показано ниже, такое значение критического индекса  $\tilde{\alpha}$  даже качественно не согласуется с фактом обращения амплитуд аномалии теплоемкости в нуль по мере приближения верхней критической точки к трикритической точке. Поэтому критический индекс  $\tilde{\alpha}$  будем считать пока неизвестным и попытаемся в дальнейшем оценить его значение из наших экспериментальных данных.

Вблизи верхней критической точки  $\tau_c = \text{const}$ ,  $\tau(\nu_2, \nu_3) \rightarrow 0$ . Безразмерный параметр  $Y$  при этом оказывается много больше единицы. Выше отмечалось, что измерение теплоемкости в окрестности верхней критической точки в нашем эксперименте проводилось в присутствии некритической фазы, что обеспечивает условие постоянства химических потенциалов примесных компонентов в критических фазах. Измеряемой в таком эксперименте величиной является изоморфная теплоемкость  $C_{\rho, \nu_2, \nu_3}$ , характер аномалии которой в соответствии с гипотезой изоморфности совпадает с характером аномалии теплоемкости в однокомпонентных жидкостях. Поэтому сингулярная часть плотности термодинамического потенциала (в данном случае давления) в окрестности критической точки должна иметь вид

$$P_{sing} \propto |\tau(\nu_2, \nu_3)|^{2-\alpha}, \quad (7)$$

где  $\alpha = 0.11$ . Из (6) и (7) нетрудно найти, что в пределе  $Y \rightarrow \infty$  функция  $f(Y)$  равна

$$\lim_{Y \rightarrow \infty} f(Y) = \text{const} \cdot Y^{(-\tilde{\alpha} + \alpha)/\varphi}. \quad (8)$$

Это приводит к следующему виду сингулярной части давления:

$$P_{sing} = \text{const} \cdot |\tau_c|^{(-\tilde{\alpha} + \alpha)/\varphi} |\tau(\nu_2, \nu_3)|^{2-\alpha}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что теплоемкость

$$C \propto |\tau_c|^{(-\tilde{\alpha} + \alpha)/\varphi} |\tau(\nu_2, \nu_3)|^{-\alpha} \quad (10)$$

и критическая амплитуда

$$A \propto |\tau_c|^{-(\tilde{\alpha} + \alpha)/\varphi}. \quad (11)$$

В случае, когда критическая точка приближается к трикритической, т. е. при  $\tau_c \rightarrow 0$ , уменьшение амплитуды аномалии теплоемкости, наблюдаемое в эксперименте, означает, что  $(-\tilde{\alpha} + \alpha)/\varphi > 0$ .

При приближении критической точки к верхней конечной критической точке, т. е. при

$\tau_c \rightarrow (T_U - T_{TCP})/T_{TCP} = \text{const}$ , для амплитуды теплоемкости имеем

$$A \propto \left( \frac{T_U - T_{TCP}}{T_{TCP}} \right)^{(-\tilde{\alpha} + \alpha)/\varphi} = \text{const}. \quad (12)$$

Оценим значение критического индекса  $\tilde{\alpha}$  в выражениях (6)–(12). Зная величины амплитуд теплоемкости,  $A_i^\pm$ , для смесей с фиксированным значением концентрации  $X$  и различных значениях  $Z = Z_i$  ( $i = 1, 2, 3$  в табл. 1), а также соответствующие значения

$$\tau_{ci} = \frac{T_{ci} - T_{TCP}}{T_{TCP}},$$

можно найти показатель степени  $\varepsilon = (-\tilde{\alpha} + \alpha)/\varphi$  в выражениях (8)–(12):

$$\varepsilon_{ij}^\pm = \frac{\ln(A_i^\pm/A_j^\pm)}{\ln(\tau_{ci}/\tau_{cj})}. \quad (13)$$

В табл. 3 приведены значения величин, входящих в выражение (13), а также критического индекса  $\varepsilon$ , найденного из этого выражения. При определении величин  $\tau_{ci}$  в качестве трикритической температуры  $T_{TCP}$  была принята критическая температура  $T^* = 204.46$  К, соответствующая  $Z^* = 0.019$ . Именно при этом значении  $Z^*$  исчезает область трехфазного равновесия. Полагая  $\varphi = 0.5$  в соответствии с классической теорией трикритической точки, получим, что  $\tilde{\alpha} = \alpha - \varepsilon\varphi$  находится в интервале  $-0.81 \leq \tilde{\alpha} \leq -0.56$ . Другое значение  $\tilde{\alpha}$  можно получить, если допустить, что кроссоверный индекс  $\varphi$  отличается от 0.5. Приведенные в табл. 3 значения критических индексов  $\varepsilon$  и  $\tilde{\alpha}$  являются всего лишь оценкой этих величин. Однако очевидно, что критический индекс  $\tilde{\alpha}$  скорее близок к полностью перенормированному в окрестности трикритической точки индексу теплоемкости  $\tilde{\alpha} = -1$ . Такое значение  $\tilde{\alpha}$  получается, если положить  $\varphi \approx 0.65$ . Подчеркнем, что в соответствии с нашими экспериментальными данными критический индекс  $\tilde{\alpha}$  в принципе не может быть равен 0.5.

Заметим, что характер перенормировки критической аномалии теплоемкости, наблюдавшийся в смесях  ${}^3\text{He}$ – ${}^4\text{He}$  в работе [5], также свидетельствует о том, что амплитуда аномалии изоморфной теплоемкости на  $\lambda$ -линии убывает по мере приближения к трикритической точке и, соответственно, теплоемкость при постоянном значении химического потенциала  ${}^3\text{He}$  в самой трикритической точке оказывается конечной.

Если считать, что гипотеза изоморфности справедлива в трикритической точке, то из анализа



**Таблица 3.** Значения критического индекса  $\tilde{\alpha} = \alpha - \varepsilon\varphi$  в уравнении (6), вычисленные по отношению критических амплитуд теплоемкости для смеси метан + 0.034 мольных долей (пентан + Z мольных долей гептана) при разных Z ( $\alpha = 0.11$ ,  $\varphi = 0.5$ )

$\tau_{c1} = 0.05642$	$\tau_{c2} = 0.04614$	$\tau_{c3} = 0.03745$
$A_1^-/A_2^- = 1.45$	$A_2^-/A_3^- = 1.32$	$A_1^-/A_3^- = 1.90$
$A_1^+/A_2^+ = 1.42$	$A_2^+/A_3^+ = 1.38$	$A_1^+/A_3^+ = 1.96$
$\tau_{c1}/\tau_{c2} = 1.223$	$\tau_{c2}/\tau_{c3} = 1.232$	$\tau_{c1}/\tau_{c3} = 1.506$
$\varepsilon_{12}^- = 1.84$ $\varepsilon_{12}^+ = 1.74$	$\varepsilon_{23}^- = 1.33$ $\varepsilon_{23}^+ = 1.54$	$\varepsilon_{13}^- = 1.57$ $\varepsilon_{13}^+ = 1.64$
$\tilde{\alpha}_{12}^- = -0.81; \tilde{\alpha}_{12}^+ = -0.76$	$\tilde{\alpha}_{23}^- = -0.56; \tilde{\alpha}_{23}^+ = -0.66$	$\tilde{\alpha}_{13}^- = -0.67; \tilde{\alpha}_{13}^+ = -0.71$

приведенных экспериментальных данных очевидно, что фиксация химических потенциалов примесных компонентов недостаточна, для того чтобы поведение теплоемкости в трикритической точке сложных систем было изоморфно поведению теплоемкости однокомпонентных систем в окрестности их трикритических точек. Соответственно, вопрос о выборе полевых переменных в окрестности трикритической точки, в которых изоморфность имеет место, остается открытым.

Работа выполнена при поддержке международной нефтегазовой компании «Schlumberger Oilfield Services».

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Воронов, Е. Е. Городецкий, Письма в ЖЭТФ **72**, 740 (2000).
2. E. Fernandez-Fassnacht, A. G. Williamson, A. Sivaraman, R. L. Scott, and C. M. Knobler, J. Chem. Phys. **66**, 4133 (1987).
3. Y.-N. Lin, R. J. J. Chappeler, and R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Dat. **22**, 402 (1973).
4. V. P. Voronov, M. Yu. Belyakov, E. E. Gorodetskii, V. D. Kulikov, A. R. Muratov, and V. B. Nagaev, Transport in Porous Media **52**, 123 (2003).
5. T. A. Alvesalo, P. M. Bergland, S. T. Islander, G. R. Pickett, W. Zimmermann, Jr., Phys. Rev. A **4**, 2354 (1971).
6. L. V. Entov, V. A. Levchenko, and V. P. Voronov, Int. J. Thermophys. **14**, 221 (1993).
7. В. П. Воронов, ЖЭТФ **118**, 163 (2000).
8. L. Greek, C. M. Knobler, and R. L. Scott, J. Chem. Phys. **74**, 3489 (1981).
9. A. J. Liu and M. E. Fisher, Physica A **156**, 35 (1989).
10. C. Berviller, Phys. Rev. B **14**, 4964 (1976).
11. R. B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **24**, 715 (1970); Phys. Rev. B **7**, 545 (1973).
12. M. E. Fisher, Phys. Rev. **176**, 257 (1968).