**ЯНГ-ЯНГ АНОМАЛИЯ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И СИНГУЛЯРНОГО ДИАМЕТРА КРИВОЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ**

Раджабова Л.М.,1 Абдулагатов И.М.1,2

1Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

E-mail: radzhabova.l@mail.ru

2*Настоящий адрес*: *National Institute of Standards and Technology,*

*325 Broadway, Boulder, Colorado 80305, U.S.A. E-mail:* *ilmutdin@boulder.nist.gov*

Изохорная теплоемкость является одним из ключевых свойств для исследования фазовых переходов и критических явлений в жидкостях и газах. Это очень чувствительный параметр даже для малых структурных изменений в системе. Благодаря измерениям изохорной теплоемкости вблизи критической точки можно определить поведение формы кривой сосуществования фаз вблизи КТ, природу асимметрии кривой сосуществования, определить универсальные критические показатели и соотношения между асимптотическими и неасимптотическими критическими амплитудами. Надежные измерения двухфазной изохорной теплоемкости чистых веществ необходимы для проверки точности предсказания теории “завершенного” скейлинга и для определения параметра Янг-Янг аномалии, который определяет вклад вторых производных давления насыщенных паров и химического потенциала в расходимость изохорной теплоемкости вблизи критической точки.

Исследования проведены для бутиловых спиртов - н-бутанола и его изомеров (изо-, втор-, и трет-бутанол) с химической формулой (C4H9OH). Чистота образцов согласно их сертификатам составляла 99.92-99.95 масс %. Бутиловые спирты относятся к алифатическим веществам и являются технически важными. Они находят широкое применение в нефтехимии, химической технологии и пищевой промышленности, а также могут быть использованы как косольвенты в сверхкритический растворитель, например, в углекислый газ или воду, для повышения эффективности сверхкритической флюидной технологии. В сверхкритическом состоянии бутиловые спирты используются для трансэстерификации растительного масла в биотопливо.

 Известно, что одно- и двухфазные теплоемкости на линии насыщения со стороны жидкости и пара стремятся к бесконечности при приближении к критической точке [1]. Для описания неасимптотического поведения теплоемкости  бутиловых спиртов использованы скейлинговые уравнения:

 для *ρ* =*ρ*c, *Т* ≥, (однофазное), (1)

для *ρ* =*ρ*c, *T* ≤ *T*c, (двухфазное), (2)

где *t = (T*c*-T)/T*c; *α* =0.11, универсальный критический показатель теплоемкости; **-** системно-зависимая (неуниверсальная) асимптотическая критическая амплитуда;  “критический регулярный член” индуцированный критическими флуктуациями,  (= 1,2, ) критические амплитуды неасимптотических поправок Вегнеровского разложения, Δ=0.52 универсальный критический показатель Вегнера.

На рисунке1 представлены экспериментальные значения одно- и двухфазных изохорных теплоемкостей н-бутанола как функции температуры вдоль критической изохоры (*ρ*c =270.00 кг∙м-3) вместе со значениями, рассчитанными из скейлинговских соотношений (1) и (2).



Pис. 1. Экспериментальные значения н-бутанола как функция температуры вдоль критической изохоры (данные авторов): ● – экспериментальные значения; (-----),расчет по аналитическому (классического типа) уравнению состояния (HuberandEly [2]; (───), расчет по скейлинговым уравнениям (1) и (2).

 С поведением  вдоль критической изохоры связаны значение критического показателя (*α*), значения асимптотических критических амплитуд () и связанные с ними универсальные соотношения (/,), предсказываемые теорией скейлинга. Скейлинговые законы играют очень важную роль в описании критической аномалии термодинамических свойств жидкостей в широкой окрестности критической точки.

На основе экспериментальных данных о двухфазных теплоемкостях (,) и параметров кривой сосуществования (,,) рассчитаны вторые производные химического потенциала () и давления насыщенных паров () н-бутанола и его изомеров вблизи KT, используя соотношения [3]

 и , (3)

где  и паровые и жидкие удельные объемы при насыщении, соответствующие данной температуре *T*.

Согласно хорошо известному Янг-Янг соотношению [4]

  (4)

двухфазная теплоемкость есть линейная функция удельного объема *V*  вдоль фиксированных изотерм, наклон которых определяет значение производной *T*, в то время как точка пересечения с осью Y-ов при *V=*0 связана с производной химического потенциала, *–T*.

Согласно соотношению (4) расходимость двухфазной изохорной теплоемкости  определяется расходимостью вторых производных химического потенциала и давления насыщенных паров, величина вклада которых в расходимость  может быть оценена параметром Янг-Янг критической аномалии *R*μ вблизи критической точки [5,6]. Величина *R*μ была впервые теоретически введена Фишером [5,6] как *R*μ*= A*μ*/*(*A*μ*+A*P)*,* где *A*μ и *A*P - асимптотические критические амплитуды сингулярности *T**≈ A*μ*t-α* и *T**≈ A*P*t-α.* Для н-бутанола и его изомеров получены значения параметров Янг-Янг аномалии: для н-бутанола *R*μ = 0.474; для втор-бутанола *R*μ = -0.502; для изо-бутанола *R*μ= 0.071; для трет-бутанола *R*μ = -0.036. Маленькое значение *R*μ означает, что вклад химического потенциала в расходимость  вблизи критической точки незначительный, а значение *R*μ равное 0.5, как в случае втор-бутанола, означает одинаковый вклад вторых производных химического потенциала и давления насыщенных паров в расходимость .

Современная теория “завершенного скейлинга” [5,6] предсказывает “” аномалию сингулярного диаметра кривой сосуществования в виде (), то есть, плотности на кривой сосуществования могут быть представлены в виде

**, (5)

где Δ=(*ρ*-*ρ*с)/*ρ*с, *t=(T*c*-T)/T*c, *α*=0.11, *β*=0.324, Δ=0.52 и (*i*=0,4) регулируемые системно-зависимые критические амплитуды. В соотношении (5), **- это асимптотический (симметричный) член, **- неасимптотический член (симметричная поправка Вегнера), ** - “сингулярный диаметр” (первый неаналитический вклад в жидкость-газ асимметрию, предсказанный “незавершенным скейлингом”), **- новый неаналитический вклад жидкость-газ асимметрии (“завершенный скейлинг”), и  - прямолинейный диаметр.

Предсказанное из метода “сингулярного диаметра” значение критической плотности отличается от значения, предсказанного из метода “прямолинейного диаметра” на 3 % - 5 %. Поэтому очень важно правильно оценить вклад каждого из сингулярных составляющих “завершенного” и “незавершенного” скейлингов в диаметр кривой сосуществования.

Диаметр кривой сосуществования согласно теории “завершенного скейлинга” может быть, представлен как [7]

, (6)

где *a*3 и *b*2 - системно-зависимые коэффициенты асимметрии кривой сосуществования, которые определенны особенностями межмолекулярных взаимодействий [7]. В уравнении (6) в отличие от (5), амплитуды “завершенного” и “незавершенного” скейлингов, определяются параметрами, *a*3, *b*2,  и , то есть непосредственно связанны с аномалией изохорной теплоемкости и параметрoм Янг-Янг аномалии. Для всех исследованных спиртов были определены значения параметров “асимметрии” *a*3 и *b*2 кривой сосуществования по измеренным данным плотностей на линии насыщения при фиксированных  и , которые были определены по данным измерений.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Х.И.Амирханов, Г.В.Степанов, И.М.Абдулагатов, О.А.Буй. Изохорнаятеплоемкостьпропиловогоиизопропиловогоспиртов. Академия наук СССР, Махачкала, 1989.

2. M.L. Huber and J.F. Ely.*Int. J. Refrigeration.***17** (1994)18.

3. L.M. Radzhabova, G.V. Stepanov, I.M. Abdulagatov. *Fluid Phase Equilibria*. **309** (2011) 128-144.

4. C.N.Yang, C.P. Yang. *Phys. Rev. Lett.***13** (1969) 303.

5. M.E.Fisher, G.Orkoulas.*Phys. Rev. Lett.***85** (2000) 696.

6. G.Orkoulas, M.E.Fisher, C.Ustün. *J. Chem. Phys.***113** (2000) 7530.

7. J.Wang, M.A.Anisimov. *Phys. Rev.***E 75** (2007) 051107-1.