

С. В. Станкус¹, Р. А. Хайрулин^{1,2}, В. Г. Мартынец³, Ю. И. Молородов^{2,4}

¹ Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

³ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

⁴ Институт вычислительных технологий СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 6, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: stankus@itp.nsc.ru

ПЛОТНОСТЬ ПЕРФТОРГЕКСАНА В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ИСПАРЕНИЯ*

Методом гамма-просвечивания исследована плотность н-перфторгексана на линии равновесия жидкость-пар в интервале температур 293,83–449,18 К. Определены критические температура $449,22 \pm 0,05$ К; плотность $613,8 \pm 2$ кг/м³ и индекс кривой сосуществования $0,349 \pm 0,005$. Получены аппроксимационные уравнения температурной зависимости плотности жидкой и паровой фаз. Проведено сопоставление полученных результатов с известными литературными данными. Отмечено влияние гидростатического эффекта, связанного с высокой сжимаемостью вещества в окрестности критической точки испарения.

Ключевые слова: критическая точка, критические параметры, гравитационный эффект, плотность, гамма-метод, жидкость, пар, перфторгексан.

Введение

Знание свойств фторорганических жидкостей в окрестности критической точки представляет значительный интерес для науки и многих практических приложений. Плотность (ρ) является одной из наиболее важных характеристик вещества. Данные о ней нужны для разработки уравнений состояния, определения и прогнозирования многих физико-химических свойств. Целью данной работы являлось получение прецизионных данных по плотности жидкого и парообразного перфторгексана на линии насыщения в широкой области температур, включая критическую точку.

Экспериментальная техника и методика измерений

Измерения плотности н-перфторгексана (C_6F_{14} , CAS No. 355-42-0) были проведены на гамма-плотномере П-2 Института теплофизики СО РАН [1]. В качестве источника излучения использовался изотоп ¹³⁷Cs активностью около 50 ГБк с энергией фотонов 662 кэВ. Узкий пучок гамма-квантов проходил через измерительную ячейку, содержащую двухфазный (жидкость + пар) образец. Интенсивность проходящего излучения регистрировалась сцинтилляционным детектором NaJ(Tl). Ячейка представляла собой горизонтально расположенный толстостен-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 25.

ный цилиндр из нержавеющей стали 12X18Н10Т внутренним диаметром 40 мм и длиной 140 мм, к торцам которого приваривались крышки. Внутренний объем цилиндра через систему вентиля был связан с заполняющим сосудом, устройством регулирования уровня жидкости и вакуумным насосом. Дополнительно внутрь ячейки была вварена глухая гильза для размещения в образце термометра сопротивления. Ячейка помещалась в сухой термостат, температура в котором поддерживалась постоянной в пределах 0,002 К. Подъемное устройство позволяло вертикально перемещать установку относительно пучка гамма-квантов и, таким образом, измерять поглощение излучения в образце в зависимости от расстояния от дна ячейки (h). Это давало возможность одновременного измерения плотностей жидкой и паровой фаз, находящихся в равновесии, вдоль кривой сосуществования. Температура образцов измерялась 50-омным платиновым термометром сопротивления, отградуированным по шкале МТШ-90 в Сибирском НИИ метрологии (Новосибирск). Погрешность измерения температуры, которая включает ошибки калибровки и температурные градиенты, не превышала 0,05 К.

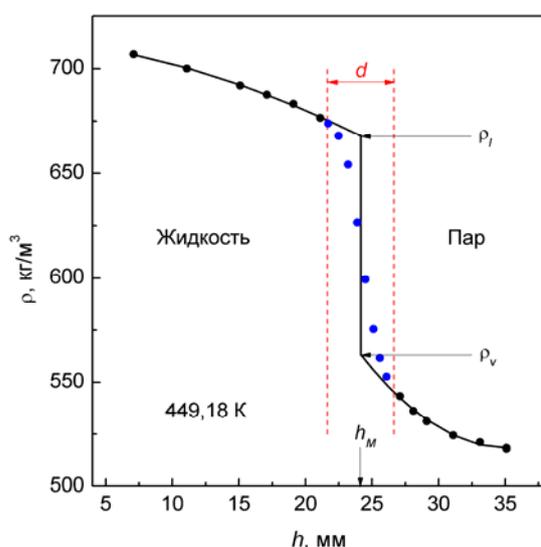


Рис. 1. Зависимость плотности двухфазного образца н-перфторгексана от расстояния от дна ячейки при 449,15 К. h_M — положение межфазной границы. Сплошная линия — реальный профиль плотности, полученный по процедуре, описанной в тексте статьи. ρ_l и ρ_v — плотности жидкой и паровой фаз, находящихся в равновесии

Плотность образца рассчитывалась по формуле [2]

$$\rho(T) = \rho_0 \frac{\ln[J_0(T)/J(T)] [1 + \alpha(T_0)(T_0 - 293)]}{\ln[J_0(T_0)/J(T_0)] [1 + \alpha(T)(T - 293)]}$$

Здесь T — температура; $\alpha(T)$ — средний линейный коэффициент теплового расширения материала измерительной ячейки; $J_0(T)$, $J(T)$ — интенсивности пучка излучения, прошедшего через пустую и заполненную (с образцом) измерительную ячейку соответственно; ρ_0 — значение плотности при температуре T_0 .

Для оценки систематических погрешностей были выполнены исследования плотности дистиллированной деаэрированной воды на линии насыщения. Эти измерения показали, что отличие результатов измерений от справочных значений [3] в интервале температур 293–523 К лежит в пределах от 1 до 1,5 кг/м³.

Результаты и обсуждение

Исследовались образцы н-перфторгексана производства компании Fluogochem (Великобритания) чистотой 99 мол. %. Перед экспериментами жидкость кипятилась на воздухе для удаления растворенных газов и летучих примесей. опорное значение плотности C_6F_{14} при $T_0 = 294,83$ К и атмосферном давлении $\rho_0 = 1680,35$ кг/м³ было определено методом гидростатического взвешивания с погрешностью не более 0,03 %.

Как было отмечено, гамма-плотномер П-2 позволяет измерять плотность двухфазного образца в зависимости от высоты от дна ячейки. Это делает возможным исследовать так называемый гидростатический (или гравитационный) эффект, который связан с высокой сжимаемостью вещества вблизи критической точки линии равновесия жидкость-пар. Эффект проявляется в том, что плотность фаз начинает зависеть от высоты (рис. 1). Для перфторгексана это явление наблюдалось при температурах выше 447 К. Чтобы определить плотность жидкости и пара в равновесии друг с другом, необходимо выполнить экстраполяцию зависимостей $\rho(h)$ к границе раздела фаз. Поскольку диаметр пучка гамма-квантов конечен и равен 4,4 мм, скачкообразное изменение плотности при пересечении по-

Экспериментальные данные
по ортобарическим плотностям перфторгексана

T, K	$\rho_l, \text{кг/м}^3$	$\rho_v, \text{кг/м}^3$
294,83	1680,3	–
304,02	1652,9	–
309,37	1636,5	6,1
319,49	1603,7	8,9
329,82	1569,9	12,9
340,10	1535,4	17,6
350,40	1499,3	24,4
360,74	1459,9	33,0
371,11	1418,6	43,2
381,55	1373,6	57,0
392,06	1325,2	74,8
402,46	1272,1	97,5
412,98	1210,3	127,5
423,52	1137,9	169,0
428,54	1096,9	195,2
434,78	1036,6	236,4
438,49	993,0	268,6
442,19	939,4	310,6
445,38	875,9	364,1
447,50	810,6 *	421,9 *
448,68	742,3 *	483,6 *
449,18	667,8 *	563,4 *

* Значения, полученные экстраполяцией.

верхности раздела проявляется как непрерывный переход в интервале высот, равном диаметру пучка (синие кружки на рис. 1). Следующая процедура использовалась для определения положения мениска (h_M) и плотности равновесных фаз. Наблюдаемый профиль плотности в области ее резкого изменения аппроксимировался полиномом. Легко показать, что производная $d\rho/dh$ имеет максимальное значение, когда ось пучка излучения проходит через фазовую границу. Это расстояние и принималось за положение мениска h_M . Плотность жидкой (ρ_l) и паровой (ρ_v) фаз, находящиеся в равновесии друг с другом, определялись экстраполяцией аппроксимационных зависимостей $\rho_l(h)$ и $\rho_v(h)$ к h_M (черные кружки на рис. 1).

В таблице и на рис. 2 приведены экспериментальные данные по плотности перфторгексана вдоль кривой сосуществования. Согласно современным представлениям о природе критических явлений [4], асимпто-

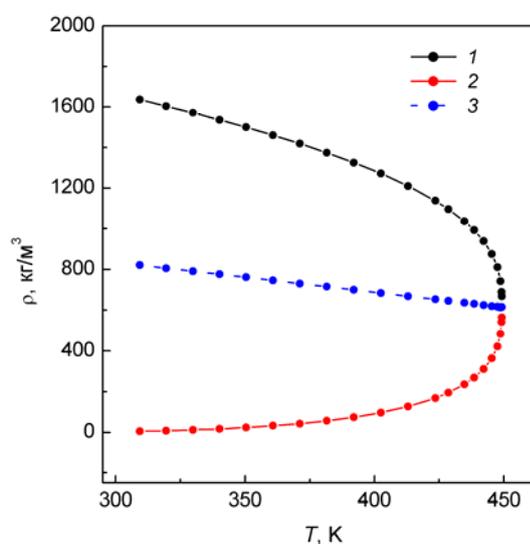


Рис. 2. Ортобарические плотности перфторгексана вдоль линии равновесия жидкость-пар: 1, 2 — экспериментальные данные для жидкой и паровой фаз; 3 — диаметр кривой сосуществования

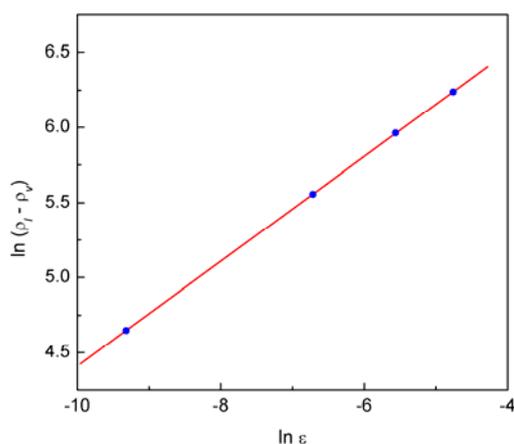


Рис. 3. Зависимость $\ln(\rho_l - \rho_v)$ от $\ln(\varepsilon)$ на кривой сосуществования. Кружки – экспериментальные точки, линия – уравнение (1)

тическое поведение кривой сосуществования жидкость-пар в окрестности критической точки описывается выражением

$$(\rho_l - \rho_v) = A\varepsilon^\beta, \quad (1)$$

где $\varepsilon = 1 - T/T_C$; T_C – критическая температура; A – константа; β – критический индекс кривой сосуществования. Для определения T_C , A и β данные по плотности (см. таблицу) в диапазоне ε от $8,56 \cdot 10^{-3}$ до $8,97 \cdot 10^{-5}$ аппроксимировались (1), где $A = 2702,7$ (рис. 3):

$$T_C = 449,22 \pm 0,05 \text{ K}, \quad (2)$$

$$\beta = 0,349 \pm 0,005. \quad (3)$$

Для критической температуры и критического индекса в (2), (3) приведена общая погрешность, случайная составляет $\pm 0,005$ К и $\pm 0,0008$ соответственно. Полученное значение критической температуры достаточно хорошо согласуется с рекомендациями обзора [5], где $T_C = 451 \pm 1$ К, а критический индекс кривой сосуществования в пределах оцениваемых погрешностей совпадает с результатами измерений β других фторорганических соединений:

$$\beta(C_6F_6) = 0,343 \pm 0,005 [1],$$

$$\beta(C_6HF_5) = 0,345 \pm 0,005 [6].$$

Для определения критической плотности (ρ_C), экспериментальные данные в диапазоне температур 309,37–449,18 К аппроксимировались следующим уравнением [4]:

$$(\rho_l + \rho_v)/2 = \rho_C + B_1\varepsilon^{1-\alpha} + B_2\varepsilon,$$

где $\alpha = 0,11$ – критический индекс теплоемкости [4]; $B_1 = 105,2 \text{ кг/м}^3$; $B_2 = 546,7 \text{ кг/м}^3$ и $\rho_C = 613,8 \pm 2,0 \text{ кг/м}^3$. (4)

Случайная погрешность определения ρ_C составляет $\pm 0,3 \text{ кг/м}^3$. Значение критической плотности (4) в пределах погрешности определения совпадает с $\rho_C = 620 \pm 10 \text{ кг/м}^3$ [5], где был выполнен анализ существующих экспериментальных данных.

Данные по плотности жидкой и паровой фаз перфторгексана на кривой сосуществования аппроксимировались уравнением вида [1]

$$\rho_{l,v} = 613,8 \times \left(1 + C_1\varepsilon^{0,349} + C_2\varepsilon^{2/3} + C_3\varepsilon + C_4\varepsilon^{4/3}\right), \quad (5)$$

где $C_1 = -2,2189$; $C_2 = 0,0223$; $C_3 = 1,6084$; $C_4 = -0,1115$ – для пара, и $C_1 = 2,2019$; $C_2 = 0,1078$; $C_3 = 0,4317$; $C_4 = 0,0723$ – для жидкости. Уравнения (5) описывают экспериментальные данные со стандартным отклонением в $\pm 0,85$ и $0,55 \text{ кг/м}^3$ для жидкой и паровой фаз соответственно. Существующие литературные данные по плотности жидкого перфторгексана в области низких температур (292–323 К) достаточно хорошо согласуются с результатами наших измерений. В среднем, отличие от (5) составляет $+0,14\%$ для [7] и $-0,11\%$ для [8].

Заключение

Проведенные эксперименты позволили существенно уточнить температурные зависимости плотности жидкой и паровой фаз перфторгексана на линии насыщения, значения критической температуры и критической плотности, а также, по-видимому, впервые определить критический индекс кривой сосуществования. Показано, что при температурах выше 447 К в перфторгексане начинает проявляться гидростатический эффект, неучет которого может приводить к существенным погрешностям в определении плотности. Установлено, что критический индекс кривой сосуществования жидкость-пар C_6F_{14} практически совпадает с β других фторорганических соединений.

Список литературы

1. Stankus S. V., Khairulin R. A. Properties of Perfluorobenzene Near the Critical Point //

Int. J. Thermophysics. 2006. Vol. 27. No. 4. P. 1110–1122.

2. Станкус С. В., Хайрулин Р. А., Багинский А. В. Термодинамические и переносные свойства гексафторбензола и перфтортриэтиламина в жидком состоянии // Теплофизика и аэромеханика. 2001. Т. 8, № 2. С. 317–327.

3. Александров А. А., Григорьев Б. А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник. М.: Изд-во МЭИ, 1999. 168 с.

4. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.

5. Marsh K. N., Abramson A., Ambrose D., Morton D. W., Nikitin E., Tsonopoulos C., Young C. L. Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 10. Organic Com-

pounds Containing Halogens // J. Chem. Eng. Data. 2007. Vol. 52. No. 5. P. 1509–1538.

6. Stankus S. V., Khairulin R. A. Density of Vapor and Liquid Pentafluorobenzene Along the Saturation Line // Int. J. Thermophysics. 2010. Vol. 31. No. 11–12. P. 2078–2085.

7. Dunlap R. D., Murphy C. J., Bedford R. G. Some Physical Properties of Perfluoro-n-Hexane // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. No. 1. P. 83–85.

8. Синицын Е. Н., Михалевич Л. А., Янковская О. П. и др. Теплофизические свойства фторорганических соединений. Экспериментальные данные и методы расчета: Справочник. Екатеринбург: Наука, 1995. 178 с.

Материал поступил в редколлегию 17.08.2012

S. V. Stankus, R. A. Khairulin, V. G. Martynets, Yu. I. Molodov

DENSITY OF PERFLUOROHXANE NEAR THE EVAPORATION CRITICAL POINT

The density of *n*-perfluorohexane along the liquid-vapour coexistence curve has been studied by a gamma-ray attenuation technique over the temperature range from 293.83 to 449.18 K. The critical temperature 449.22 ± 0.05 K, the density 613.8 ± 2 kg/m³, and the critical exponent of coexistence curve 0.349 ± 0.005 were determined. The approximation equations of the temperature dependence of the liquid and vapor phases density were obtained. The results were compared with the data available in the literature. The influence of hydrostatic effect due to the high compressibility of the substance in the vicinity of the vaporization critical point was observed.

Keywords: critical point, critical parameters, gravitational effect, density, gamma-ray method, liquid, vapor, perfluorohexane.