

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ 2,6-ЛУТИДИНА В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ: ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД В СЛОЕ?

В.М.Булейко, В.П.Воронов, Л.В.Ентов, А.Р.Рамазанов

Институт проблем нефти и газа РАН
117917 Москва, Россия

Поступила в редакцию 15 ноября 1994 г.

В смеси 2,6-лутидин-вода, а также в чистом 2,6-лутидине, помещенных в пористое стекло, обнаружен провал в поведении теплоемкости, который можно интерпретировать как фазовый переход в поверхностном слое.

Из эксперимента известно, что полярные жидкости, не обладающие мезогенными фазами в объеме, на стеклянной поверхности могут образовывать ориентационно упорядоченный слой, который достигает толщины несколько сотен ангстрем. В частности, такие слои наблюдались в нитробензоле и ряде других веществ.

Исследуя поведение теплоемкости смеси 2,6-лутидин-вода, помещенной в пористое стекло, мы обнаружили необычный характер поведения теплоемкости в виде провала в довольно узком температурном интервале. Такое поведение теплоемкости можно объяснить, на наш взгляд, фазовым переходом в слое лутидина, образующегося на поверхности пористого стекла.

Эксперимент. Для исследования поведения теплоемкости в окрестности критической точки смешения бинарной смеси в ограниченном объеме была выбрана смесь 2,6-лутидин-вода с нижней критической точкой смешения в объеме при критической температуре $T_c = 33,644 \pm 0,001^\circ\text{C}$ и критической концентрации $x_c = 0,29 \pm 0,01$ весовых долей лутидина, помещенная в пористое стекло. Характерный размер пор стеклянной матрицы составлял $d \approx 1000 \text{ \AA}$, площадь поверхности матрицы $\approx 5,2 \text{ м}^2$ (удельная поверхность $s \approx 20 \text{ м}^2/\text{см}^3$). Специально поверхность матрицы не обрабатывалась, а перед заполнением образцом выдерживалась при $T = 200^\circ\text{C}$ около 2 ч. Измерение теплоемкости проводили в сканирующем режиме (скорость сканирования $\approx 5 \text{ К/ч}$) на прецизионном адиабатическом калориметре [1] с объемом ячейки $0,29 \text{ см}^3$, сделанном на базе контрольно-измерительной системы "Аksamит А".

Кроме аномалии теплоемкости при $T = 34,15^\circ\text{C}$, связанной с переходом расслоения, мы обнаружили "провал" в поведении теплоемкости (рис.1), который в зависимости от концентрации лутидина мог находиться как выше температуры расслоения, так и ниже. Амплитуда "провала" уменьшается с уменьшением концентрации лутидина и при $x < 0,015$ вес.дол. лутидина становится соизмерима с ошибкой эксперимента. Оказалось, что этот эффект не связан со свойством бинарной смеси и присутствует в чистом лутидине, помещенном в пористое стекло (рис.2). Заметим, что в объеме такого поведения теплоемкости не наблюдается во всей температурной области измерений от 0 до 100°C . Таким образом, "провал" связан с двумя обстоятельствами: наличием большой стеклянной поверхности и присутствием лутидина.

Чтобы убедиться, что наблюдаемый эффект является только поверхностным, мы измерили теплоемкость чистого лутидина в пористом стекле с площадью

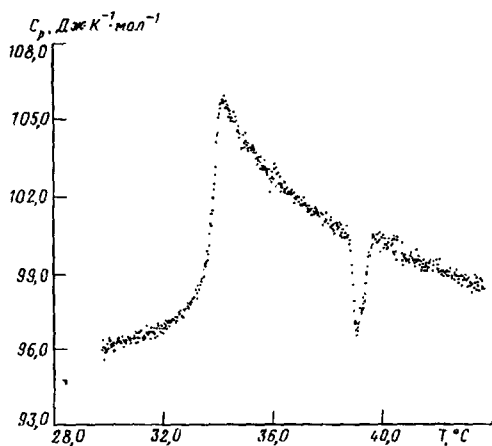


Рис.1

Рис.1. Теплоемкость смеси 2,6-лутидин-вода в пористом стекле: $d \approx 1000 \text{ \AA}$, $s \approx 20 \text{ м}^2/\text{см}^3$; $x = 0,323$ мол.дол. лутидина

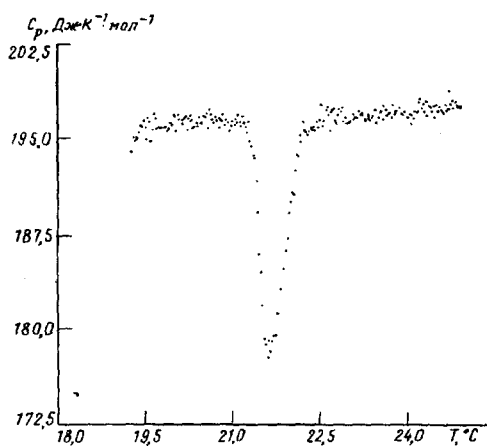


Рис.2

Рис.2. Теплоемкость 2,6-лутидина в пористом стекле, $d \approx 1000 \text{ \AA}$, $s \approx 20 \text{ м}^2/\text{см}^3$

поверхности матрицы $\approx 26 \text{ м}^2$ (удельная поверхность $s \approx 100 \text{ м}^2/\text{см}^3$, характерный размер пор $d \approx 100 \text{ \AA}$). Интегральная теплота "провала" увеличилась пропорционально площади поверхности пористой матрицы (рис.3), несмотря на то, что количество лутидина в матрице было примерно в 3 раза меньше. Удельная теплота эффекта в чистом лутидине составила $(2,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$. Для исследования равновесности этого явления мы провели измерения также при скорости сканирования $0,3 \text{ К}/\text{ч}$ и $20 \text{ К}/\text{ч}$. Результаты воспроизвелись в пределах экспериментального разброса точек.

Обсуждение. Какова физическая природа наблюдаемого эффекта? Характер поведения теплоемкости в окрестности "провала" похож на размытый фазовый переход первого рода с выделением тепла. Но все известные объемные фазовые переходы сопровождаются поглощением тепла (размытая δ -функция

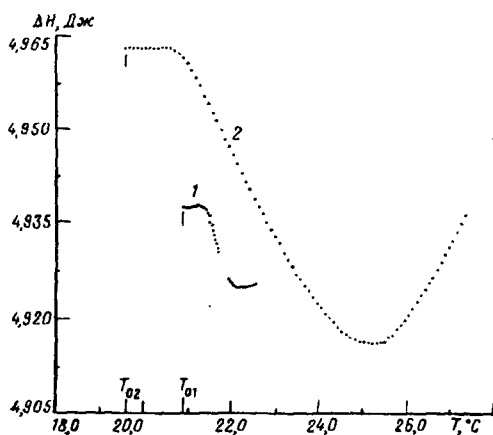


Рис.3. Изменение энтальпии 2,6-лутидина в различных пористых стеклах (1 - $d \approx 1000 \text{ \AA}$, $s \approx 20 \text{ м}^2/\text{см}^3$; 2 - $d \approx 100 \text{ \AA}$, $s \approx 100 \text{ м}^2/\text{см}^3$) в окрестности "провала" на кривой теплоемкости: $\Delta H = H(T) - (\partial H / \partial T)_{T=T_{0i}} (T - T_{0i})$

в теплоемкости), если это переход первого рода, либо аномальным ростом теплоемкости, либо скачком в случае фазовых переходов второго рода, то есть характер поведения теплоемкости в окрестности объемных фазовых переходов обратный наблюдаемому. В рамках феноменологической теории Ландау невозможно объяснить такое поведение теплоемкости. Поэтому мы предполагаем, что "провал" в теплоемкости лутидина связан с особенностью перехода в поверхностном слое.

На поверхности стеклянной матрицы адсорбируется слой лутидина. Это следует из сдвига кривой расслоения смеси 2,6-лутидин-вода в пористом стекле в сторону более высоких концентраций по сравнению с кривой расслоения в объеме. В работах [2,3] было установлено, что на лиофильной стеклянной поверхности полярные монозамещенные бензола жидкости (нитробензол, анилин, ацетофенон) образуют гомеотропно ориентированные слои. Лутидин относится к этому же классу жидкостей. Поэтому мы полагаем, что слой лутидина, образующийся на поверхности пористого стекла, также ориентационно упорядочен. Возможные фазовые переходы, связанные с взаимодействием жидкости с поверхностью, типа смачивания (переход от макроскопически ориентированного слоя на поверхности к микроскопическому) или изменение ориентации (от гомеотропной к наклонной) диполей лутидина относительно поверхности стекла не приводят к "провалу" в теплоемкости. Причиной сингулярноподобного уменьшения теплоемкости может быть скачкообразное изменение поверхностной энергии или энергии деформации ориентированного слоя (в этом случае величина теплового эффекта должна зависеть от размера пор, чего, однако, в эксперименте не наблюдается). По крайней мере удельная теплота "провала" имеет тот же порядок величины, что и поверхностная энергия.

Формально общую (измеряемую) теплоемкость C можно представить в виде суммы объемной (C_b) и поверхностной (C_s) частей: $C = C_b + C_s$. В этом смысле именно поверхностная составляющая теплоемкости ведет себя необычным образом. Это видно из рис.3, где представлена зависимость энтальпии лутидина от температуры в окрестности "провала", из которой вычтена регулярная часть, связанная с объемной теплоемкостью. Уменьшение энтальпии свидетельствует о тепловыделении, что и приводит к провалу в измеряемой теплоемкости. Температурный интервал "провала", по всей видимости, определяется неоднородностью поверхности, что эквивалентно примеси при объемном фазовом переходе.

Нами была измерена так же теплоемкость нитробензола в пористом стекле с характерным размером пор $d \approx 100 \text{ \AA}$. При $T \approx 145^\circ\text{C}$ в поведении теплоемкости в зависимости от температуры мы, как и в лутидине, обнаружили "провал", но в более широком температурном интервале и с большей удельной теплотой ($\approx 10^{-2} \text{ Дж/м}^2$). Эти различия могут быть связаны с величиной дипольных моментов молекул лутидина и нитробензола. Мы не можем ответить, какой конкретный механизм может приводить к столь необычному поведению теплоемкости. Теоретические указания отсутствуют на этот счет. Однако обнаружение "провала" в теплоемкости лутидина и нитробензола, являющихся полярными жидкостями, свидетельствует о некоторой закономерности наблюдаемого явления.

В заключение авторы выражают благодарность Е.Е.Городецкому, В.В.Лебедеву, В.Э.Поднеку, А.Р.Муратову, А.Я.Давыдову, М.Ю. Белякову за полезные обсуждения, а также М.А.Анисимову за интерес к работе. Исследо-

вания были выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-02-04997-а).

1. L.V.Entov, V.A.Levchenko, and V.P.Voronov, *Int. J. of Thermophysics* **14**, 221 (1993).
2. Б.В.Дерягин, Ю.М.Поповский, Б.А.Алтоиз, *ДАН СССР* **262**, 853 (1982).
3. Б.В.Дерягин, Ю.М.Поповский, *Коллоидный Журнал* **XLIV**, 863 (1982).