

27

ОСОБЕННОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ C_p В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ РАССЛОЕНИЯ БИНАРНОГО РАСТВОРА*А.В.Воронель, Т.М.Оводова*

В то время как особенность C_p в критической точке чистой жидкости и C_p в точках фазовых переходов второго рода широко обсуждается [1], относительно критических точек расслоения бинарных смесей [2] имеется очень мало материала. Можно предполагать, что в этих точках должна иметь место особенность C_p , но только в единственной работе [3] выполнена обработка старых экспериментальных данных [4], подтверждающих эту возможность.

Между тем бинарные системы жидкость — жидкость как объект для экспериментирования обладают рядом преимуществ как перед чистым веществом в критической точке, так и перед твердыми телами. Действительно, в этом случае мы имеем возможность работать с жидким образцом при низком давлении и температуре, производя перемешивание во время измерения и свободно меняя концентрацию компонент по своему усмотрению. Таким образом, проблема несовершенств структуры, неоднородностей и точечных дефектов снимается, а техника эксперимента, благодаря низкому давлению паров жидкости, остается сравнительно элементарной.

Однако, кроме практических соображений, есть принципиальные причины обратить особое внимание на критические точки бинарных смесей.

При обсуждении вопросов, связанных с особенностями термодинамических свойств большинство авторов [1] исходит из изоморфности различных физических объектов, основывающейся на аналогии между моделями решеточного газа и ферромагнетика Изинга. Эта изоморфность представляет большую ценность, так как позволяет дополнить отрывочные сведения по одним объектам столь же отрывочными сведениями по другим. Внимательный анализ, впрочем, показывает, что аналогия критической точки жидкости с фазовым переходом второго рода не полна. Критическая точка реальной жидкости, как и решеточ-

ного газа, определяется как единственная точка в фазовом пространстве, что соответствует несжимаемости решетки. В отличие от этого, все реальные точки переходов в твердых телах описывают кривые на фазовой диаграмме, так что T_K — есть функция давления. Это соответствует существенно сжимаемой решетке. Таким образом, совпадение особенностей физических величин в этих двух случаях отнюдь не обязательно.

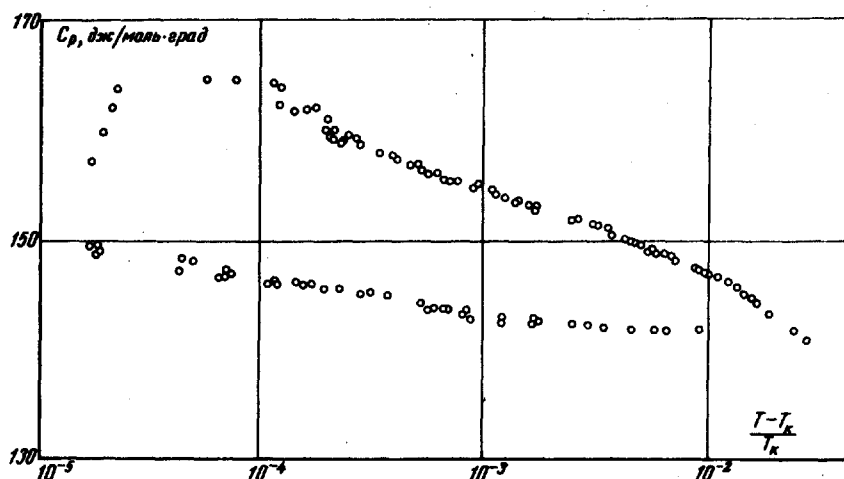


Рис. 1. Зависимость C_p от $\ln[(T - T_K)/T_K]$, где $T_K = 319,272^\circ\text{K}$

Иное дело — критическая точка бинарной смеси. На диаграмме состояния критические точки смесей располагаются на линии $T_K - x_K$, где x_K — критическая концентрация смеси, являющаяся однозначной функцией давления. Таким образом, по числу степеней свободы и по характеру зависимостей эта система аналогична фазовым переходам второго рода. При этом роль параметра упорядочения будет играть величина $(x - x_K)/x_K$ отклонение концентраций фаз от критической обобщенной восприимчивостью (сжимаемостью) системы будет величина $(\partial \mu / \partial x)_{p, T}$, а теплоемкость $C_{p, \eta=0}$ превратится в $C_{p, x=x_K}$.

В нашем эксперименте была использована смесь метанол-циклогексан 28,4 вес.% CH_3OH —71,6 вес.% C_6H_{12} . По данным работы [5] критическая концентрация этой смеси 28,16 вес.% CH_3OH , критическая температура $319,29^\circ\text{K}$. По данным работы [6] критическая концентрация 28,12 вес.% CH_3OH , критическая температура $318,29^\circ\text{K}$. Плотности компонент соответственно метанола и циклогексана 0,792 и 0,778 г/см³ при 20°C [7].

Измерения проводились в адиабатическом калориметре с магнитной мешалкой [8]. Для увеличения точности калориметр был окружен двойной адиабатической оболочкой. Это позволило измерить теплоемкость C_p с точностью 0,5 – 1% при ширине калориметрической ступени 0,005 – 0,01°. Особое внимание было уделено достижению равновесия в системе. Проведено несколько серий измерений при различной интенсивности и длительности перемешивания. Оказалось, что при непрерывном перемешивании время установления равновесия менее 5 мин и не зависит от частоты перемешивания в пределах от 1 до 4 раз в минуту.

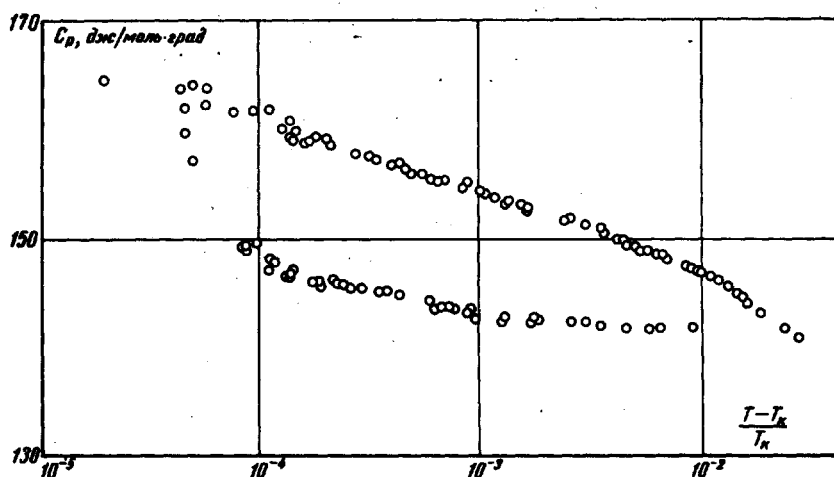


Рис. 2. Зависимость C_p от $\ln[(T - T_K)/T_K]$, где $T_K = 319,250^\circ\text{K}$

Результаты эксперимента приведены на рис. 1, 2, где зависимость теплоемкости C_p от температуры представлена в полулогарифмическом масштабе относительно двух разных температур 319,272 и 319,250°K, соответствующих "скачку" и пику теплоемкости.

Непосредственно по точкам и с помощью термограмм [9] выяснилось, что максимум теплоемкости для исследуемого образца не совпадает с точкой наибольшей крутизны зависимости $C_p(T)$ – "скачком" и лежит на 0,022° ниже по температуре. Если использовать аналогию с критической точкой чистой жидкости, такое расхождение можно оценить как результат отличия концентрации смеси от критической в пределах ~0,5% [10], либо присутствия посторонней примеси порядка 0,1% [11]. Последнее представляется маловероятным, в то время как критическая концентрация известна с точностью хуже 1%. Тогда более правильным представляется вид особенности, показанный на рис. 1, так как истинная критическая температура может оказаться еще выше.

Таким образом, мы вынуждены констатировать, что, если особенность C_p и может быть выражена логарифмической формулой, то коэффициенты при логарифме при $T > T_k$ и $T < T_k$ существенно различаются (примерно в два раза). Это означает, что столь часто используемое нами раньше понятие "скачок теплоемкости" для этого случая теряет смысл.

Заметим, что обработка данных относительно температуры максимума теплоемкости (рис. 2) не меняет этого основного результата, так как ветви кривых при $T < T_m$ и $T > T_m$ не могут быть без натяжки признаны параллельными, и для кривой $T > T_m$ следует скорее искать степенной закон. Мы, однако, не будем этого делать до изучения зависимости этого результата от концентрации. Здесь обратим лишь внимание на близость данных рис. 1, к результатам Д.Тини [12], полученным для антиферромагнитного перехода в MnF_2 .

В заключение авторы благодарят В.Зигеля, В.Черныша и В.Клейменова за помощь в эксперименте.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
физико-технических
и радиотехнических измерений

Поступило в редакцию
20 января 1969 г.

Литература

- [1] Critical Phenomena. Proceedings of a Conference April. 1965, Washington, N. B. S.
- [2] Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Статистическая физика, §99, Изд. Наука, 1964.
- [3] Ю.П.Благой, В.Г.Гусак. ЖЭТФ, 56, вып. 2, 1969.
- [4] В.П.Скрипов, В.М.Костин. ЖФХ, 34, 1503, 1960.
- [5] Д.К.Беридзе, М.И.Шахпаронов. Критические явления и флуктуации в растворах. Изд. МГУ, 21, 1960.
- [6] E. L. Eckfeldt, W. W. Lucasse. J. Phys. Chem., 47, 164, 1943.
- [7] Теплофизические свойства веществ. Справ. под ред. Н.Б.Варгафтика, 1956.
- [8] А.В.Воронель, П.Г.Стрелков. ПТЭ, 6, 111, 1960.
- [9] А.В.Воронель, Ю.Р.Чашкин, В.Г.Горбунова, В.В.Щекочихина. ЖЭТФ, 50, 897, 1966.
- [10] А.В.Воронель, Ю.Р.Чашкин. ЖЭТФ, 51, 394, 1966.
- [11] Ю.Р.Чашкин, В.Г.Горбунова, А.В.Воронель. ЖЭТФ, 49, 433, 1965.
- [12] D. Teaney. Phys. Rev. Lett., 14, 898, 1965.