

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ВБЛИЗИ ТОЧЕК КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОСТИ

А. В. Воронцов

В связи с нашей общей точкой зрения [1] мы ожидаем одинаковых особенностей термодинамических величин в различных точках фазовых переходов с изменением симметрии, если эти величины рассматриваются в функции от правильно выбранных переменных. Так как для этой точки зрения род перехода не представляется существенным, кажется возможным относить это утверждение также к термодинамическим величинам вблизи переходов первого рода с изменением симметрии.

Неоднократно было показано [2 – 4], что в таких переходах, помимо  $\delta$ -функции в теплоемкости, соответствующей наличию скрытой теплоты  $Q_{скр}$ , имеется также след настоящей особенности, которая обрезается в непосредственной близости к переходу в меру малости  $Q_{скр}$ . При этом наличие  $Q_{скр}$  и скачок параметра упорядочения являются как бы внешним ограничением, ссылающим развитие особенности вблизи изоморфной точки фазового перехода. Такое ожидание заставило нас обратить сугубое внимание на точку кристаллизации жидкостей. Этот фазовый переход является фазовым переходом первого рода с изменением симметрии и характеризуется сравнительно малой скрытой теплотой (по сравнению с Энергией связи, например).

Большая часть экспериментальных данных показывает лишь слабое изменение теплоемкости вблизи точек плавления со стороны жидкой фазы. Однако термодинамической величиной, имеющей особенность в точках переходов в соответствии с [1], является не теплоемкость  $C = T(\partial S / \partial T)$ , а производная от энтропии  $\partial S / \partial T$ , равная  $C/T$ . Это различие не имеет значения в непосредственной близости к точке перехода, где  $T$  почти постоянно, но существенно на хвосте особенности.

Мы рассмотрели поведение этой величины для самых различных веществ [5 – 7] в функции безразмерной температуры  $T/\theta$  на широком интервале значений<sup>1)</sup>. Четко обозначилась область особенности (рис. 1), примыкающая к точке плавления. В самой точке плавления теплоемкость конечна, что естественно связано со срывом перехода, произошедшего в точке абсолютной неустойчивости жидкой фазы  $T_o$ .

<sup>1)</sup> Температура здесь обезразмеривается с помощью молекулярных единиц Де-Бура  $\theta = \epsilon/k$ , где  $\epsilon$  – константа потенциала Леннарда – Джонса, а  $k$  – постоянная Больцмана [8]. Однако мы могли бы приводить температуру также и к единицам  $T_k$ .

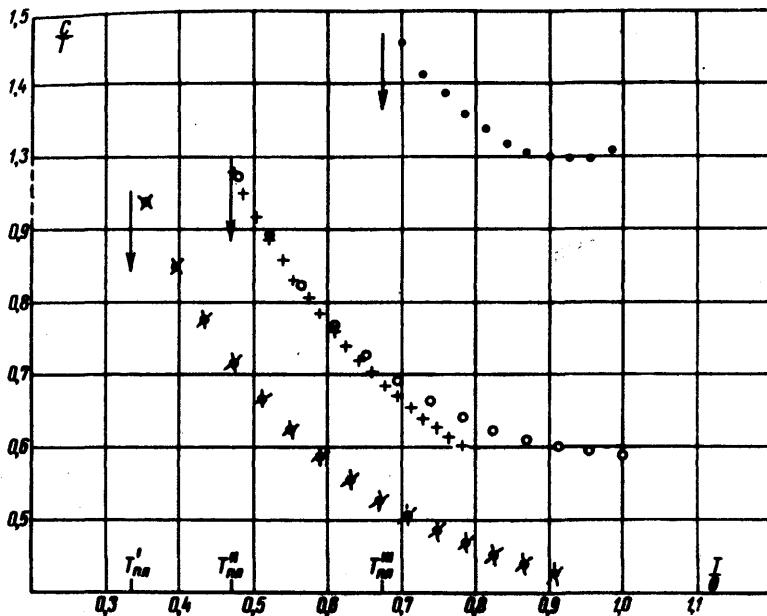


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры для различных веществ в окрестности точки плавления.  $\circ$  –  $C_v/T$  кислорода,  $+$  –  $C_p/T$  кислорода,  $\bullet$  –  $C_\sigma/T$  неона,  $\times$  –  $C_p/T$  пропана.  $C_v'$  – теплоемкость при постоянном объеме двухфазной системы, близкая к  $C_\sigma$ .  $C_\sigma$  – теплоемкость жидкости, находящейся в равновесии с ее насыщенным паром. Масштаб по оси ординат для Ne смешен

По оси ординат отложены значения теплоемкости  $C_p$ ,  $C_\sigma$ ,  $C_v'$  различных веществ. Ясно, что вследствие малой сжимаемости жидкости вблизи точки плавления вид этих зависимостей приближительно одинаков для всех величин. Истинной величиной, характеризующей особенность, была бы теплоемкость при постоянном нулевом значении упорядоченности, которая возможно, ближе всего к  $C_v'$ . Так как температура  $T_0$  лежит под точкой плавления и непосредственно из опыта определена быть не может, она превращается в произвольный параметр, который подбирается при аппроксимации данных определенной зависимостью. На рис. 2 изображены зависимости  $C/T$  некоторых веществ от  $r^{-\alpha} = [(T - T_0)/\theta]^{-\alpha}$ , показывающие, что эта особенность допускает подход в духе "скейлинга" [9], как и критическая точка. Хотя точность используемых данных такова, что о значении индекса  $\alpha$  можно было бы судить лишь в пределах погрешности 100% (т. е.  $\alpha \approx 0,13 \pm 0,13$ ), мы будем использовать значение  $\alpha = 0,13$ , как и в критической точке [10], чтобы не вводить новых констант. Из рис. 2 мы видим, что у всех веществ имеется область применимости "скейлинговой" зависимости  $C/T = A r^{-\alpha} + B$  и что коэффициенты  $A$  не являются универсальными.

Есть указания на то, что значение  $T_o$  для воды [11] смещается с ростом давления. Так и должно быть для точек спинодали. Возникает надежда, что в тройной точке воды, осуществляющейся при давлении  $p = 2047 \text{ атм}$  [11], спинодаль пересечется с кривой плавления и соответствующая точка окажется изолированной критической точкой Ландау [12] ( $T_{\text{пл}} \rightarrow T_o \rightarrow T_{\text{тр}}$ ). Возможно, что и максимумы на кривых  $p \rightarrow p_{\text{тр}}$  плавления многих веществ [13] представляют собой точки сближения спинодали с кривой плавления.

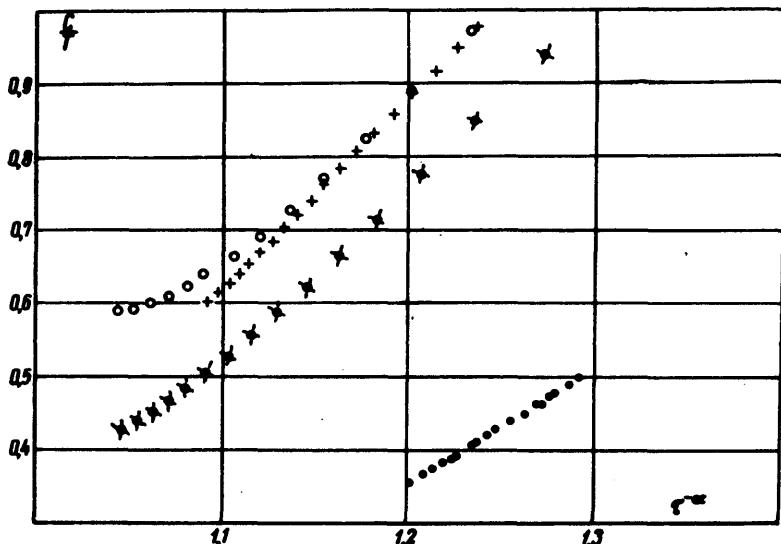


Рис. 2. Зависимость  $(dS/dT)$  для нескольких веществ от  $\tau^{-\alpha}$  в окрестности точки плавления.  $O - C_p/T$  кислорода,  $T_o = 32^\circ\text{K}$ ,  $\theta = 115^\circ\text{K}$ ;  $+$  —  $C_p/T$  кислорода,  $T_o = 32^\circ\text{K}$ ,  $\theta = 115^\circ\text{K}$ ;  $*$  —  $C_p/T$  пропана,  $T_o = 50^\circ\text{K}$ ,  $\theta = 254^\circ\text{K}$ ;  $\bullet$  —  $C_p/T$  ртути,  $T_o = 120^\circ\text{K}$ ,  $\theta = 851^\circ\text{K}$ ,  $\tau = (T - T_o)/\theta$ . Условность используемых характерных температур  $\theta$  для ртути, а, возможно, и для других веществ очевидна, однако, выбор значения  $\theta$  на вид зависимостей не влияет.

Разумеется наряду с особенностью теплоемкости вблизи точки кристаллизации имеются соответствующие аномалии также других величин. Так, зависимость плотности от температуры для многих веществ имеет вблизи точек плавления аномальный характер (вода, например). Для щелочных металлов недавно было обнаружено заметное изменение величин  $(dp/\partial T)$  вблизи точки плавления [14], а на глицерине значительная аномалия этой величины ниже точки плавления в области переохлажденного состояния [15].

Вследствие того, что соответствующие величины остаются конечными, оказывается неоднозначность разбиения на регулярную и сингулярную части, приводящая к неуверенности в интерпретации.

Важно, однако, подчеркнуть, что вблизи точки плавления имеется заметный вклад флюктуаций упорядоченности в термодинамические функции, который убывает с температурой.

Можно также утверждать, что вблизи точки плавления со стороны жидкой фазы растет радиус корреляции упорядоченности, называемый обычно ближним порядком [16], и являющийся аналогом радиуса корреляции плотности, характеризующего критическую точку [9]. Таким образом можно суммировать, что, если теорию плавления и нельзя построить на основе [4], то во всяком случае, правильный подход к жидкому состоянию обеспечивает не столько рассмотрение его на основе квазиверной модели [15], сколько теория масштабных преобразований [9]. Жидкое состояние всегда находится в пределах малых отклонений от  $T_c$  или от  $T_k$ .

В заключение я хочу поблагодарить В.В.Щекочихину за численные расчеты.

Институт  
физико-технических  
и радиотехнических измерений

Поступила в редакцию  
30 июня 1971 г.

### Литература

- [ 1 ] М.А.Анисимов, А.В.Воронель, Е.Е.Городецкий. ЖЭТФ, 60, 1117, 1971.
- [ 2 ] А.В.Воронель, С.Р.Гарбер. ЖЭТФ, 52, 1464, 1967.
- [ 3 ] С.Р.Гарбер, Л.А.Смоленко. ЖЭТФ, 55, 2031, 1958.
- [ 4 ] А.И.Ларкин, С.А.Никин. ЖЭТФ, 56, 1664, 1969.
- [ 5 ] R.D.Goodwin, L.A.Weber. J. of Res. NBS, 73A, 1, 1969; L.A.Weber J. of Res. NBS, 74A, 93, 1970.
- [ 6 ] P.W.Busey, W.F.Gianque. J.Am. Chem. Soc., 75, 806, 1953.
- [ 7 ] C.Gladun. Cryogenics, 6, 27, 1966.
- [ 8 ] Дж.Гиршфельдер, Ч.Кертисс, Р.Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей, ИИЛ, 1961.
- [ 9 ] В.Л.Покровский. УФН, 94, 127, 1968.
- [ 10 ] А.М.Быков, А.В.Воронель, В.А.Смирнов, В.В.Щекочихина. Письма в ЖЭТФ, 13, 33, 1971.
- [ 11 ] Теплотехнический справочник, ГЭИ, 1957.
- [ 12 ] Л.Д.Ландау. Статистическая физика, М., Изд. Наука, 1964.
- [ 13 ] С.М.Стишов. УФН, 96, 467, 1968.
- [ 14 ] А.С.Басин, А.Н.Соловьев. Теплофизические свойства жидкостей, М., Изд. Наука, 1970, стр. 99.
- [ 15 ] А.Убелоде. Плавление и кристаллическая структура, Мир, 1969.
- [ 16 ] Б.И.Хрущев, А.Ш.Богомолов. ФММ, 31, 79, 1971.