

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМОСТИ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ПРИМЕНИМОСТЬ АСИМПТОТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Я.М. СУЛЕЙМАНОВ

*Азербайджанский Научно-Исследовательский Проектно-Изыскательский Институт Энергетики (АзНИПИИЭ)
Аг1012, г.Баку, ул.Зардаби, 94*

Приведены результаты экспериментов по измерению теплоемкости C_v на нескольких изохомах для метанола и проверки масштабной теории на их основе. Показано, что интервал применимости формул теории масштабных преобразований ("scaling"), является основным определяющим фактором при выборе порядка в жидкостях. При соответствующем выборе параметров область применимости зависимостей весьма ограничена и захватывает лишь однофазную область существования вещества в жидком состоянии. На основе экспериментальных данных изоходной теплоемкости C_v и P-v-T-измерений с достаточной точностью рассчитан комплекс термодинамических величин (C_s , C_p , ΔU , ΔS , $d^2\mu/dT^2$ и d^2P/dT^2).

Results are presented of measurement of specific C_v on several isochors for methanol. It is shown that the main problem concerning the range of applicability of the scaling formulas is that regarding the choice of the order parameter in liquid. On appropriate choice of the parameter, the range of applicability of the power dependencies is very disadvantage and encompasses only one-phase region of existence of the matter in the liquid state. On the basis of specific heat C_v and P-v-T-measurement fairly well accurate the complex of the thermodynamic quantities (C_s , C_p , ΔU , ΔS , $d^2\mu/dT^2$ and d^2P/dT^2).

Сложность решения задач термодинамики критической точки определяется сингулярным характером ее на термодинамической поверхности состояния вещества. Вследствие этой сингулярности при попытке применить к критической точке дифференциальные уравнения, справедливые для всех других состояний вещества, во многих из этих соотношений появляются не раскрываемые неопределенности, из-за которых математический аппарат термодинамики начинает "буксовать" в критической точке. Эта трудность имеет принципиальный характер. Дело не в том, что до сих пор не найдено однозначное, без "шероховатостей" доказательство дискутируемых положений термодинамики критической точки, а в том, что обычный аппарат дифференциальных уравнений термодинамики в принципе не позволяет получить подобное доказательство, а равно и интересующие нас соотношения для критической точки, строгим путем.

Отсюда очевидно, что до тех пор, пока не создан специальный математический аппарат, единственным способом изучения закономерностей поведения вещества в критической точке является прямое экспериментальное исследование термодинамических свойств вещества в критическом состоянии и околоскритической области. В свою очередь, относительно таких экспериментов необходимо отметить, что точность измерения таких величин, энтальпия (i), удельный объем (v), теплоемкость C_p и др. катастрофически ухудшается с приближением к критической точке; в самой критической точке ошибка отнесения опытных данных по i и v достигает бесконечно большого значения, а теплоемкость C_p сама обращается в бесконечность. Единственным "инструментом", позволяющим подойти к исследованию критической точки с не слишком большим ростом погрешности, является прецизионные измерения изоходной теплоемкости C_v .

Теплоемкость C_v в области фазовых переходов II рода и вблизи критической точки измерялась в последнее время многими авторами. Результаты данных работ и их некоторая интерпретация опубликованы в печати [1]. В этих работах приведены убедительные доводы, о том,

чтобы получить новые сведения о поведении изоходной теплоемкости в критической точке, необходимо использовать дополнительную информацию при анализе результатов прецизионных измерений по C_v . Такой дополнительной информацией, согласующейся с экспериментальными и теоретическими результатами, является степенной характер поведения термодинамических величин на выделенных кривых вблизи критической точки. Степенные законы ("скейлинговая" теория) [2] определяют асимптотическое поведение всех термодинамических величин.

Поэтому в настоящей работе приводятся результаты обработки новых экспериментальных теплоемкостей C_v метанола с точки зрения этой теории.

Исследование проводилось по методике [3] с рядом конструктивных усовершенствований, способствующих повышению точности и воспроизводимости результатов эксперимента. Они достаточно подробно описаны в [4].

На рис. 1 и 2 представлены семейства кривых изоходной теплоемкости метанола в полулогарифмическом масштабе $C_v = f(\lg|T - T_{кр}|)$. Сплошные кривые изображают изменение изоходной теплоемкости C_v в двухфазной области с приближением к переходу, пунктирные - соответственно изменение ее при совершении перехода из двухфазного состояния в однофазное. Из рис. 1 и 2, видно, что характер возрастания со стороны двухфазной области совершенно различен. Эти кривые неэквидистантны для критической изоходной ($v_{кр}=3,74 \text{ см}^3/\text{г}$) уже при значении $\lg|T - T_{кр}| = -0.4$. Напротив, бросается в глаза более резкое изменение теплоемкости с к переходу со стороны однофазной области эта кривая пересекает кривую (на рис. она показана) отображающую характер возрастания теплоемкости $C_v^{\text{дв.ф.}}$ в двухфазной области.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что теплоемкость C_v метанола в двухфазной области с возрастанием температуры растет, и при этом величина $(\partial C_v / \partial T)_v$ вблизи переходов является нелинейной

функцией температуры. По изохорам, близким к критической, с приближением к температуре перехода наблюдается резкое изменение производной $(\partial C_v / \partial T)_v$. При экстраполяции кривой аппроксимирующей экспериментальные точки до температуры перехода появляется неопределенность из-за выбора зависимости $C_v=f(T)$. Как видно из рис. 1 и 2, что $T < T_{кр}$ (т.е. со стороны двухфазной области) расходимость по-видимому, логарифмическая, а при $T > T_{кр}$ теплоемкость C_v изменяется по асимптотическим законам. Задача сводится к тому, чтобы найти удобную аналитическую зависимость, которая наилучшим образом описывала бы поведение теплоемкости в зависимости от температуры вблизи критической точки.

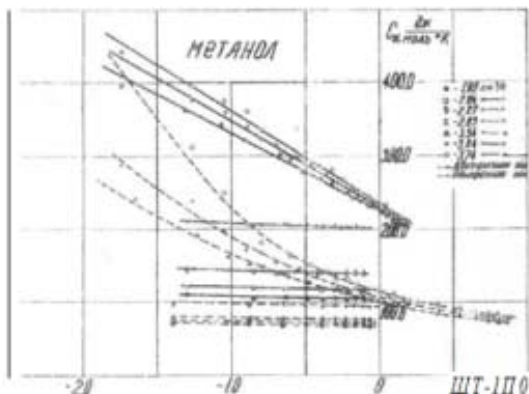


Рис.1. Семейство кривых изохорной теплоемкости (при подходе к критической точке справа).

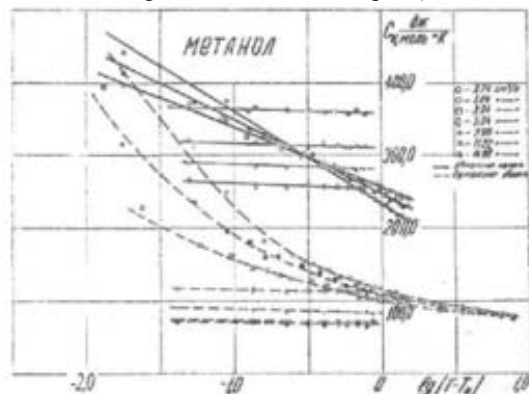


Рис.2. Семейство кривых изохорной теплоемкости (при подходе к критической точке справа).

Для решения поставленной задачи необходимо знать область применимости того или иного закона в реальном образце, иметь надежные признаки особой точки, к которой необходимо приближаться и, наконец, нужно представить несколько измеряемых и входящих в теорию величин соответствующих друг другу. Всем этим требованиям отвечает современная теория критических явлений ("скейлинговая" или "масштабная" теория).

Основное содержание этой теории заключается в том, что аномальное поведение физических величин связано с ростом флуктуации при приближении к точке перехода.

Кривая $C_v(T)$ метанола (пунктирная линия) имеет типичный вид фазовых переходов II рода. В соответствии с масштабной теорией [2] с учетом следующего приближения для изохорной теплоемкости на критической изохоре в однофазной области экспериментальные данные

были аппроксимированы выражением вида:

$$C_v^{\Delta\phi} / T = A_0 t^{-\alpha} + A_1 + A_2^{-\alpha+\Delta} + A_3 t^{\gamma-2\alpha} \quad (1)$$

где α - критический показатель для изохорной теплоемкости; Δ - показатель при асимптотическом члене, учитывающем следующее приближение "масштабной" теории.

Для оценки параметров выражения (1) и их доверительных интервалов использовалась методика обработки результатов измерений, подробно описанная в [5]. Величины Δ и γ при обработке были зафиксированы и взяты равными соответственно: $\Delta=0,45$; $\gamma= 1,20$, согласно теории Колнера [6] и результатам измерений Бейла и др. [7]. Коэффициенты A_0 , A_1 , A_2 и A_3 определялись методом наименьших квадратов на ЭВМ. Критический показатель, α равен $0,125 \pm 0,001$, что неплохо согласуется со значением $\alpha=0,13$, полученным недавно численными методами решения уравнений для трехмерной модели Изинга [2].

Обработка результатов измерений температурной зависимости теплоемкости C_v в рамках современной теории критической явлений дало возможность определить значения одной из важных величин - скачка теплоемкости ΔC_v . Если "скейлинговые" и логарифмические кривые (соответственно сплошные и пунктирные линии) экстраполировать до критической точки с точностью $|T - T_{кр}| = 0.02^\circ$, то при этом $C_v^{кр} = 0$.

По нашему мнению, в данном случае речь идет о резком уменьшении абсолютной величины скачка ΔC_v вблизи критической точки (с вырождением этого скачка в самой критической точке) в сочетании с увеличением кривизны изохоры с однофазной стороны, обусловленным интенсивностью разрыва межмолекулярных ассоциаций в этой области состояния.

Таким образом, изменение величины ΔC_v вблизи критической точки имеет своеобразный характер (рис.3). Значения скачков теплоемкости по левой пограничной кривой с увеличением удельного объема возрастает вплоть до $3,6 \text{ см}^3/\text{г}$, затем, уменьшаясь, проходит через нуль в критической точке и при дальнейшем увеличении значения v вновь начинает расти до значения $v= 14,80 \text{ см}^3/\text{г}$.

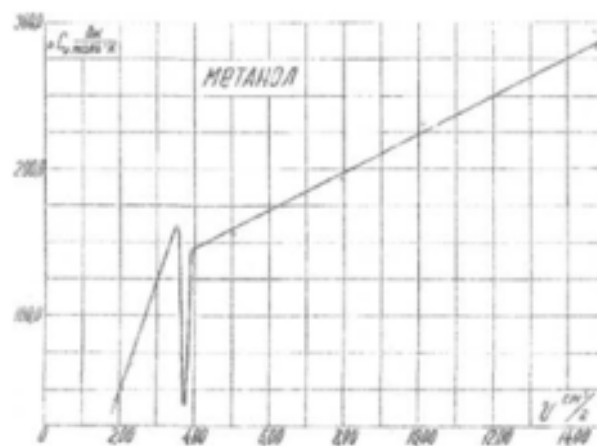


Рис. 3. Характер изменения скачков теплоемкости в зависимости от удельного объема в окрестности критической точки.

Для более полного понимания поведения термодинамических величин в окрестности критической точки были измерены теплоемкости при нескольких удельных объемах отличных от критических: 3,54; 3,64; 3,74; 3,84 и 3,94 см³/г.

В области двухфазного состояния ($T < T_{кр}$) для зависимости теплоемкости от удельного объема имеется термодинамическое соотношение Янга [8]:

$$C_v^{\partial\phi} / T = -d^2\mu / dT^2 + vd^2P / dT^2 \quad (2)$$

где μ - химический потенциал.

Введя следующие обозначения

$$d^2\mu / dT^2 = A \text{ и } d^2P / dT^2 = B$$

получим

$$C_v^{\partial\phi} / T = A + Bv \quad (3)$$

Выражение (3) является уравнением прямой, причем: d^2P / dT^2 - тангенс угла наклона прямой, а $d^2\mu / dT^2$ определяется пересечением прямой с ординатой $C_v^{\partial\phi} / T$. Результаты расчета приведены в таблице 1.

Таблица 1.

т,к	A	B	V
1	2	3	4
483,13	0,1491	0,04969	0,04341
493,17	0,1521	0,04462	0,04410
503,15	0,1670	0,04970	0,05110
511,16	0,2700	0,04892	0,04840
511,82	0,3679	0,04697	0,04630
512,49	0,6348	0,03516	0,03271
512,53	0,6953	0,02734	0,02601
512,55	0,7656	0,0130	0,01951

Используя экспериментальные данные изохорной теплоемкости C_v , скачок теплоемкости ΔC_v , а также производные dv/dT и dP/dT на кривой фазового равновесия с достаточной точностью были рассчитаны целый комплекс термодинамических величин (изобарная теплоемкость C_p , теплоемкость на линии насыщения C_s , изменение внутренней энергии ΔU , энтальпии Δi и энтропии ΔS), что обычными способами сделать труднее, вследствие существенного изменения кривизны изолиний (изотермы, изобары и изохоры) в непосредственной близости к кривой насыщения. Особенно это касается окрестности критической точки.

Величина теплоемкости на линии насыщения C_s определялась по формуле:

$$C_s = C_v^{\partial\phi} + T \frac{dP}{dT} \cdot \frac{dv}{dT} \quad (4)$$

где $C_v^{\partial\phi}$ - значения теплоемкости C_v , примыкающие к пограничной кривой со стороны двухфазной области.

Значения величины dP/dT по линии насыщения заимствованы из прецизионных измерений P-v-T [9], она приведена с точностью 0,1÷0,2%.

Значения dv/dT обычно определяются из диаграммы v-T графическим дифференцированием. Для точного определения значения этой производной в v-T диаграмме

строилась пограничная кривая по табличным данным [9] и по значениям v' из интерполяционного уравнения, составленного на основе измерений C_v в виде

$$v' = \frac{V_{кр}}{1 + 2.58(1 - T/T_{кр})^{0.366}} \quad (5)$$

Значения dv'/dT заносились на отдельный график зависимости производной от температуры и затем сглаживались. После этого на основе этой кривой подбирались уравнение, коэффициенты которого находились способом наименьших квадратов:

$$dv' / dT = 0.000506 \frac{(v')^2}{(1 - T/T_{кр})^{0.634}} \quad (6)$$

Точность dv'/dT при таком способе ограничивалась величиной разброса значений производной от сглаживающей кривой. В нашем случае разброс не превышал 0,4÷1,3 %.

Аналогично были определены значения v'' и dv''/dT по соответствующим формулам:

$$v'' = \frac{V_{кр}}{1 - 1.978(1 - T/T_{кр})^{0.327}} \quad (7)$$

$$dv'' / dT = 0.000374 \frac{(v'')^2}{(1 - T/T_{кр})^{0.673}} \quad (8)$$

После того как были найдены значения C_s , C_s/T наносилась на график и графическим интегрированием были определены приращения энтропии ΔS вдоль всей пограничной кривой, где был осуществлен эксперимент. Энтропия находилась путем последовательного сложения соответствующих приращений ΔS . Таким образом, энтропия была найдена до 511,00 К. Выше 511,00К графическое интегрирование неприменимо, поскольку в окрестности критической точки величина C'_s уходит в бесконечность (это относится и к величине C''_s). Поэтому нами были найдены значения зависимостей от температуры

$$C_s / T = 0.0847(1 - T/T_{кр})^{-0.341} \quad (9)$$

$$C'_s / T = 1.008(1 - T/T_{кр})^{-0.433} \quad (10)$$

справедливые в интервале температур 511,00-513,00 К.

Наличие экспериментальных данных C_s позволили также с достаточной точностью рассчитать приращение внутренней энергии вещества по формуле:

$$\Delta U_s = \int_T^{T+\Delta T} C_s dT - \int_T^{T+\Delta T} P_s \left(\frac{dv}{dT} \right)_s dT \quad (11)$$

Значение величины P_s взято из [9]. Как и в случае расчета энтропии, приращение внутренней энергии определено путем графического интегрирования соотношения (И). Поскольку при приближении к критической точке

ПРЕЦИЗИОННЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ И.....

$C'_s \rightarrow \infty$ и $dv'/dT \rightarrow \infty$, то графически величину приращения ΔS найти очень трудно, а в интервале 512,00-513,00 К практически невозможно. Поэтому для интервала температур, 512,00-513,00К по обе стороны от критической точки были составлены зависимости, описывающие величины $P_s dv'/dT$ и $P_s dv''/dT$:

$$P_s \frac{dv'}{dT} = \frac{0.05527}{(1-T/T_{кр.})^{0.195}} \quad (12)$$

$$P_s \frac{dv''}{dT} = \frac{14.59}{(1-T/T_{кр.})^{0.128}} \quad (13)$$

Исходя из экспериментальных данных по C_v и используя уравнение термодинамики:

$$C_p = C_v^{\partial\phi} - T(\partial v/\partial T)_p^2 / (\partial v/\partial p)_T \quad (14)$$

$$(\partial v/\partial T)_T = T(\partial v/\partial p)_p^2 / \Delta C_v \quad (15)$$

$$(\partial v/\partial T)_p = (1 + \sigma / \Delta C_v) \cdot dv/dT \quad (16)$$

были рассчитаны значения изобарной теплоемкости C на линии насыщения по формуле:

$$C_p = C_v^{\partial\phi} + \sigma \left(2 + \frac{\sigma}{\Delta C_v} \right) \quad (17)$$

Точность расчета теплоемкости C_p по формуле (17) сравнительно высока. При 293,16 К она составляет величину порядка 0,1±0,2 %. С увеличением температуры точность непрерывно падает и в области критической точки составляет 10%.

В таблице 2 приведены термодинамические свойства метанола жидкой и паровой ветвей пограничной кривой,

рассчитанные на основе экспериментальных данных C_v .

Таблица 2.

Т, к	Дж/ моль К					
	$c?$	C'_s	C_p	C^*	C'_s	Γ''
483,16	109,6	114,3	119,7	364,0	143,0	99,0
493,16	120,4	128,9	138,8	320,0	114,0	91,0
498,16	127,0	139,2	153,9	308,0	105,0	99,0
503 Д 6	142,0	161,6	186,9	288,0	100,0	94,0
505,16	152,0	176,8	209,8	284,0	89,0	101,0
507,16	166,2	200,3	249,1	277,0	71,0	106,0
509,11	186,2	238,5	320,6	268,0	84,0	128,0
511,16	209,0	318,6	536,4	264,0	60,0	235,0

Таким образом, обработка экспериментальных данных по изохорной теплоемкости C_v чистого вещества (метанола) на основе асимптотических законов позволяет сделать выводы:

1. Уравнение (1) может служить аппроксимирующей степенной ($\alpha \ll 1$) формулой лишь для однофазной области ($T > T_{кр}$) и становится непригодной для экстраполяции в области $(1-T/T_{кр}) = 0,01$, сомнительна правомочность экстраполяции ее до критической области.
2. Прецизионные измерения изохорной теплоемкости в двухфазной области ($T < T_{кр}$) в пределах ошибки эксперимента указывают на расходимости по закону, близкому к логарифмическому ($\alpha=0$).
3. Наличие экспериментальных данных по калорическим свойствам вещества (изохорной теплоемкости, "скачок" теплоемкости ΔC_v), а также производные dv/dT и dP/dT на кривой фазового равновесия позволили с достаточной точностью рассчитать целый комплекс термодинамических величин, в том числе: C_s , C_p , ΔU , ΔS , $d^2\mu/dT^2$ и d^2P/dT^2 .

[1]. М.А. Анисимов и др. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. - М.: Энергоатомиздат, 1990.
 [2]. Г.Стенли. Фазовые переходы и критические явления. - М.: Мир, 1973, 419 с.
 [3]. Х.И.Амирханов и др. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. Махачкала: Даг. ФАН СССР, 1969, 216с.
 [4]. Я.М.Сулейманов. Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости одноатомных алифатических спиртов в широкой области параметров состояния, включая критическую точку. (Кандидатская диссертация). Одесса, 1971.
 [5]. А.Т.Берестов, В.М.Мальшев. Применение стати-

стических методов при обработке экспериментальных данных. В кн. Исследования в области термодинамических и теплофизических измерений при низких температурах. Тр. ВНИИФТРИ, вып. 22.54. М., 1977.
 [6]. G.R.Colner, E.R.Riedel, Phys. lett. 58 A, И. 1976.
 [7]. H.D.Bale, B.C.Dabhj, J.C.Lin, R.M.Schimidt, Phys. Rew.lett. 25.1556, 1970.
 [8]. C.H.Yang, C.P.Yang, Phys Rev. lett. 13 (9), 303, 1964.
 [9]. В.Н. Зубарев, П.Г.Прусаков, Л.В.Сергеева. Теплофизические свойства метилового спирта (Справочник). Изд-во Стандартов, М., 1973.

Received: 10.02.2007