

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. УРАЗОВСКИЙ и И. А. СИДОРОВ

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖИДКОСТЕЙ И О ПРИРОДЕ ФАЗОВЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ ВТОРОГО РОДА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 19 XII 1949)

Ранее сообщалось о найденных нами особенностях в температурной зависимости поверхностного натяжения (1) и показателя преломления света (2) жидкостей. Эти особенности связывались с существованием молекулярно-полиморфных превращений, протекающих в жидких фазах, поскольку особые точки на кривых зависимости свойство — температура совпадали с температурами соответствующих кристалло-полиморфных превращений.

Установив факты существования фазовых превращений в жидкостях, мы, однако, не могли еще высказать вполне определенных суждений о природе и молекулярном механизме их, так как не располагали достаточными для этой цели материалами. Поэтому мы обратились к исследованию наиболее фундаментального термодинамического соотношения — температурной зависимости теплоемкости, поскольку последняя позволяет не только устанавливать факты фазовых превращений, но и определять их характер (тип).

Измерение теплоемкости производилось при помощи адиабатического калориметра, снабженного: 1) высоковакуумной изоляционной оболочкой (10^{-6} мм рт. ст.), 2) электрическим нагревателем, позволявшим при помощи прецизионной электроизмерительной аппаратуры весьма точно дозировать тепло, и 3) платиновым термометром сопротивления, калиброванным в области рабочих температур по термометру Pt₃₈ Физико-технического института АН УССР. Сопротивление термометра измерялось пятидесятичным компенсатором со схемой Рапса, что позволяло определять температуру с точностью до 0,001°. Дозировка тепла производилась по секундомеру (с точностью до 0,2 сек.), связанному автоматически с выключателем тока.

Измерение теплоемкости производилось при помощи адиабатического калориметра, снабженного: 1) высоковакуумной изоляционной оболочкой (10^{-6} мм рт. ст.), 2) электрическим нагревателем, позволявшим при помощи прецизионной электроизмерительной аппаратуры весьма точно дозировать тепло, и 3) платиновым термометром сопротивления, калиброванным в области рабочих температур по термометру Pt₃₈ Физико-технического института АН УССР. Сопротивление термометра измерялось пятидесятичным компенсатором со схемой Рапса, что позволяло определять температуру с точностью до 0,001°. Дозировка тепла производилась по секундомеру (с точностью до 0,2 сек.), связанному автоматически с выключателем тока.

Принципиальная схема установки и эскиз калориметра изображены на рис. 1 и 2. Употребляемые нами приборы позволяли производить измерения теплоемкости жидкостей с точностью до 1%, что более чем достаточно для поставленных нами задач.

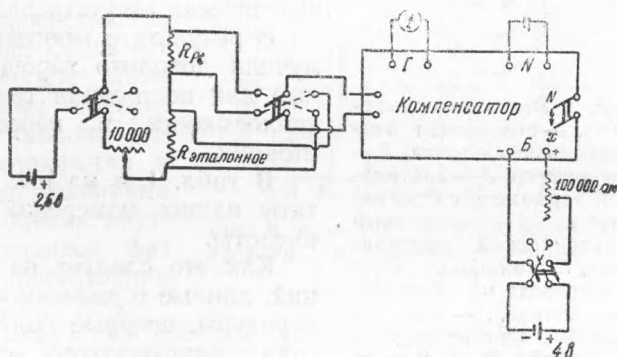


Рис. 1. Принципиальная схема установки

Исследуемое вещество в количестве 50—60 г нагревалось в калориметре при температуре, превышающей на $\sim 10^\circ$ точку плавления, затем медленно переохлаждалось до необходимой температуры и после установления теплового равновесия внутри калориметра подвергалось измерению. Температура термостата при этом доводилась до средней температуры интервала измерений и поддерживалась постоянной. При таких условиях перепад температуры между внешней средой и внутренностью калориметра не превышал $4-5^\circ$, что сводило до минимума поправку на радиацию. Подвод тепла осуществлялся со скоростью 10 кал/мин.

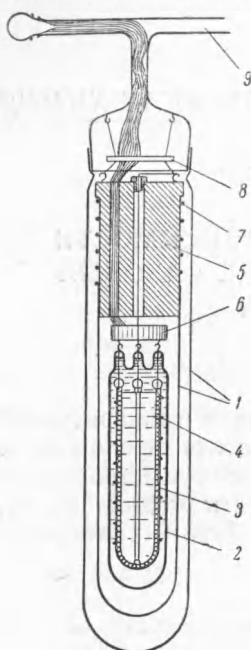


Рис. 2. Эскиз калориметра: 1—стеклянная изоляционная оболочка, 2—калориметр, 3—платиновый термометр сопротивления, 4—платиновый электрический нагреватель, 5—свинцовый блок, 6—провода на стеклянном кольце, 7—электрический нагреватель, 8—защитный экран, 9—соединение с ртутно-диффузионными насосами

Показания компенсатора регистрировались ежеминутно до тех пор, пока на шкале гальванометра не замечалась тенденция к обратному ходу.

В связи с довольно быстрым распределением тепла в массе жидкости тепловое равновесие устанавливалось прежде, чем ощущалась заметная утечка тепла в окружающую среду. Поэтому «температурный ход» калориметра, с которым приходится считаться при измерениях теплоемкостей порошков, в наших условиях практически отсутствовал.

В результате многократных примеров мы получили довольно хорошо воспроизводимые данные для построения температурной зависимости теплоемкости в переохлажденно-жидком состоянии.

В табл. 1 и на рис. 3 мы приводим результаты наших измерений для монохлоруксусной кислоты.

Как это следует из приведенных иллюстраций, данные о зависимости теплоемкости от температуры, впервые полученные нами для переохлажденно-жидкого состояния, красноречиво свидетельствуют о наличии явных аномалий на $c_p - t$ -кривых, расположенных в тех же температурных областях, что и ранее обнаруженные

Таблица 1

Т-ра в $^\circ\text{C}$	c_p , $\frac{\text{кал.}}{\text{моль}}$	Т-ра в $^\circ\text{C}$	c_p , $\frac{\text{кал.}}{\text{моль}}$	Т-ра в $^\circ\text{C}$	c_p , $\frac{\text{кал.}}{\text{моль}}$
47,401	36,05	53,840	58,32	59,999	60,89
47,903	43,02	54,624	58,64	60,362	79,87
48,506	45,06	55,157	62,15	60,721	82,01
49,251	42,00	55,617	66,22	61,000	107,83
49,902	44,02	56,162	67,47	61,105	148,00
50,507	46,06	56,464	86,25	61,215	173,31
50,691	141,75	56,601	107,02	61,350	104,02
51,070	60,21	56,850	112,05	61,451	90,12
51,553	52,04	56,932	341,36	61,536	78,16
52,204	53,21	57,620	46,69	62,002	52,28
52,751	57,03	58,269	49,19	64,046	55,42
53,364	56,08	58,971	53,04	64,542	58,18
53,523	57,73	59,522	51,81		

аномалии для поверхностного натяжения монохлоруксусной кислоты (3). Они же (эти аномальные участки) соответствуют температурам плавления (в пределах 1°) монотропно-полиморфных модификаций исследуемого вещества.

Обращает на себя внимание тот факт, что по виду аномальные участки $c_p - t$ -кривых, выраженные очень резкими максимумами, совершенно тождественны тем, которые обычно получаются на кривых температурной зависимости теплоемкости для кристаллических тел в случае наличия фазовых превращений 2-го рода. Это поразительное сходство мы склонны расценивать как доказательство общности молекулярного механизма фазовых превращений 2-го рода и изучаемых нами молекулярно-полиморфных превращений. Иными словами, мы считаем, что молекулярно-полиморфные превращения, поскольку они ответственны за обнаруженные нами аномалии, протекают по закону фазовых превращений 2-го рода.

Это заключение, непосредственно вытекающее из опытных данных, влечет за собой совершенно новый подход к трактовке внутренней природы самих фазовых превращений 2-го рода. Как известно, последние характеризуются тем, что при их течении ни одно из интегральных термодинамических свойств не испытывает скачкообразного изменения и что взаимно превращающиеся фазы, оставаясь, следовательно, макроскопически тождественными, изменяют лишь свое микросостояние, т. е. характер симметрии. Столь отчетливое термодинамическое определение рассматриваемых превращений не исключает, однако, довольно глубоких противоречий в трактовке молекулярного механизма их как в части общей оценки внутренней природы меняющихся фаз (4, 5), так и в части молекулярно-структурных представлений (6-8).

Не останавливаясь здесь на разборе этих противоречий, мы считаем, что в значительной мере они могут быть сняты нашей трактовкой природы фазовых превращений 2-го рода на базе более общих представлений о молекулярно-полиморфных превращениях.

Основываясь на бесспорных фактах совпадения точек фазовых превращений кристаллически-полиморфных модификаций с температурами их фазовых превращений 2-го рода в переохлажденно-жидком состоянии и усматривая в этом, в качестве общей причины, молекулярно-полиморфные превращения, мы считаем, что основной признак исследуемых явлений — изменение симметрии фаз — следует понимать как изменение молекулярных конфигураций, компенсируемое изменением ориентации молекул и в конечном счете создающее новый ближний порядок. Мы особенно подчеркиваем, что изменение симметрии в фазовых превращениях 2-го рода является молекулярным свойством и, следовательно, возможным в любых агрегатных состояниях. Сами же фазовые превращения 2-го рода являются по сути — по внутренней природе своей — молекулярно-полиморфными превращениями, независимо от того, происходят ли они в кристаллах или жидкостях.

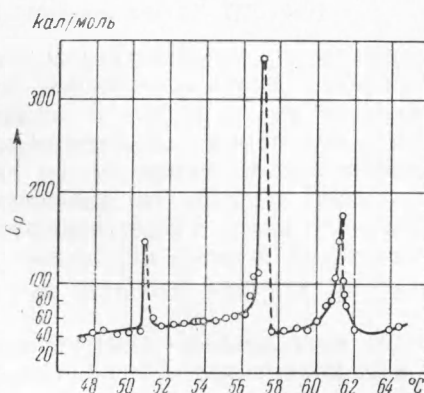


Рис. 3. $c_p = \varphi(t)$ для монохлоруксусной кислоты в переохлажденно-жидком состоянии

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН, 67, № 1 (1949). ² С. С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН, 67, № 2 (1949). ³ С. С. Уразовский и П. М. Четаев, Тр. Харьковск. хим.-технолог. ин-та им. С. М. Кирова, 7, 17 (1949). ⁴ Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, 1938. ⁵ В. К. Семенов, ЖФХ, 21, 1461 (1947). ⁶ Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945. ⁷ L. Pauling, Phys. Rev., 36, 430 (1930). ⁸ R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc., A, 149, 1 (1935).