

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. К. СЕМЕНЧЕНКО

О ФИЗИЧЕСКОМ СМЫСЛЕ ПОНЯТИЙ КРИТИЧЕСКАЯ ОБЛАСТЬ  
И КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА И ОБ ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ  
ОПРЕДЕЛЕНИИ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 25 IX 1952)

Мы указывали ранее<sup>(1, 2)</sup> на основания, по которым так называемые фазовые переходы II рода (ф. п. II р.) и критические явления представляются тождественными с термодинамической точки зрения. Экспериментальные исследования, проведенные Е. Л. Зориной<sup>(3-6)</sup> и В. П. Скриповым<sup>(7, 8)</sup>, а также работа К. Г. Хомякова, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич<sup>(9)</sup> подтвердили эти взгляды и привели к открытию некоторых интересных новых явлений.

Поэтому в настоящее время можно уже говорить об обобщенных критических явлениях, включающих как критические переходы, так и ф. п. II р., как о чем-то вполне определенном. Однако новый экспериментальный материал и теоретические обобщения требуют введения новых понятий или новых формулировок старых понятий. В этой заметке мы хотим остановиться на выяснении понятий критическая точка и критическая область.

Б. Б. Голицын<sup>(10)</sup> еще в 1890 г. указал, что температура исчезновения мениска не является критической. Действительно, теория поверхностного натяжения, развитая голландской школой<sup>(11)</sup>, приводит к заключению, что вблизи критической точки толщина поверхностного слоя  $\delta$  быстро увеличивается и мениск должен исчезнуть ранее достижения критической температуры  $T_k$ . Простые рассуждения показывают, что плотности обеих фаз  $\rho'$  и  $\rho''$  могут быть еще не равны в этот момент. Покажем это. По Баккеру<sup>(12)</sup>,  $\delta$  определяется уравнением:

$$\delta = A \frac{(\rho' - \rho'')^2}{\sigma}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $A$  — константа.

По А. И. Бачинскому<sup>(13)</sup>,  $\sigma$  приближенно связано с  $\rho' - \rho''$  уравнением

$$\sigma = B (\rho' - \rho'')^4 \quad (2)$$

( $B$  — константа).

Подставляя (2) в (1), находим:

$$\delta = \frac{a}{(\rho' - \rho'')^2}, \quad a = \frac{A}{B}. \quad (3)$$

Следовательно, исчезновение мениска не является точным критерием достижения критической точки даже для систем жидкость — пар и жидкость — жидкость.

Для переходов другого типа, например  $\text{HeI} - \text{HeII}$ , ферромагнетик — парамагнетик, этот критерий вообще неприменим. В этих случаях наличие экстремума на кривых  $c_p - T$  рассматривается обычно как достаточное основание для определения данной точки как критической, особенно, если имеется экстремум также и на кривых для производных по  $T$  или обобщенной силе  $X_i$  еще для какой-либо из обобщенных термодинамических координат  $x_i$  ( $x_i =$  энтропии  $S$ , объему  $v$ , концентрации  $c$ , магнитной поляризации  $M$  или электрической  $P$  и т. д.).

Однако результаты, полученные при систематическом исследовании  $c_p$  и вязкости  $\eta$  двойных жидких систем при различных температурах и концентрациях, близких к критическим  $T_k$  и  $c_k$ , показывают (3-8), что в действительности все обстоит сложнее.

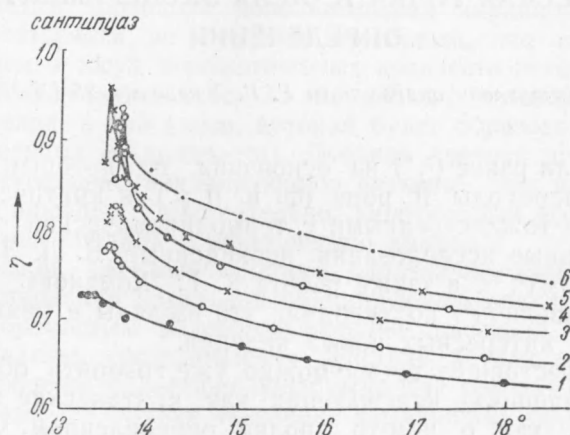


Рис. 1. Кривые зависимости вязкости от температуры для смесей нитробензол — гексан различных концентраций нитробензола: 1 — 35,54 мол. %, 2 — 36,72 мол. %, 3 — 38,2 мол. %, 4 — 40,28 мол. %, 5 — 41,27 мол. %, 6 — 44,35 мол. %

Мы уже указывали (1) на существование критической области и ложных критических точек внутри нее. Данные Е. Л. Зориной (3-6) и В. П. Скрипова (7, 8) подтвердили это предположение. Экстремумы  $c_p$  и  $\eta$  возникают задолго до достижения  $T_k$  и  $c_k$ , растут и заостряются при приближении к ним. В самой критической точке мы имеем максимум максимум, и после нее величина и острота максимумов быстро убывает.

Полученные различными исследователями данные по  $c_p$ , сжимаемости и другим свойствам  $\text{NH}_3$  (13) и  $\text{H}_2\text{O}$  (14) также показывают наличие экстремумов и изменение их при изменении  $T$  и  $p$ . Следовательно, и здесь можно говорить о критической области и ложных критических точках.

Мы даем на рис. 1 ряд максимумов  $\eta$  для системы триэтил-амин — вода, соответствующих различным  $T$  и  $c$ , и на рис. 2 — изменение величины максимумов  $c_p$  для той же системы. Таким образом, на основании экспериментальных данных мы можем найти границы критической области и в ней самой критическую точку, соответствующую наибольшему из экстремумов.

Мы можем использовать для этой цели несколько свойств, например,  $c_p$ ,  $\eta$ ,  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ,  $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ ,  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_n$  и т. д., в зависимости от индивидуальных свойств исследуемой системы и, таким образом, добиться большой точности. Хотя  $c_p$  является равновесной, а  $\eta$  — неравновесной величиной, однако критические точки, соответствующие наибольшему из максимумов обеих этих величин, хорошо совпадают, что говорит о применимости этого метода для определения критической температуры.

Данные Е. Л. Зориной<sup>(3-6)</sup> и В. П. Скрипова<sup>(7, 8)</sup> показывают, что изменяя  $T$  и концентрацию  $c$ , можно по желанию получать максимумы  $\eta$  и  $c_p$  любой величины и формы, поэтому попытки классифицировать ф. п. П. р. по характеру максимумов  $c_p$ <sup>(16)</sup> не могут быть признаны удачными.

Мы полагаем, что на основании всего этого можно считать предлагаемое нами обобщение действительно позволяющим объединить в одно целое громадное количество весьма разнообразных, но в то же время однородных с термодинамической точки зрения явлений, дать точное определение критической области как области, где первые производные термодинамических координат  $x_i$  по силам  $X_i$  и  $T$  проходят через экстремумы, и критической точки как места наибольших значений этих экстремумов, и тем самым указать экспериментальные методы нахождения границ критической области и положения в ней критической точки.

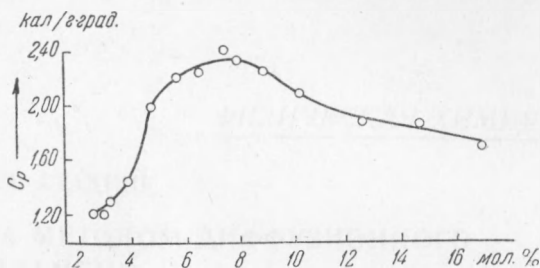


Рис. 2. Изменение величины максимумов теплоемкости  $c_p$  в зависимости от  $T$  и  $c$  для системы триэтиламин — вода по Семенченко и Скрипову<sup>(8)</sup>

Поступило  
26 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. К. Семенченко, ЖФХ, 21, 1461 (1947). <sup>2</sup> В. К. Семенченко, Вестн. МГУ, № 11, 103 (1948). <sup>3</sup> В. К. Семенченко, Е. Л. Зорина, ДАН, 79, 33, (1950). <sup>4</sup> В. К. Семенченко, Е. Л. Зорина, ДАН, 80, 903 (1951). <sup>5</sup> В. К. Семенченко, Е. Л. Зорина, ЖФХ, 26, 520 (1952). <sup>6</sup> В. К. Семенченко, Е. Л. Зорина, ДАН, 84, № 6 (1952). <sup>7</sup> В. К. Семенченко, В. П. Скрипов, ЖФХ, 25, 362 (1951). <sup>8</sup> В. К. Семенченко, В. П. Скрипов, ДАН, 85, № 6 (1952). <sup>9</sup> К. Г. Хомяков, В. А. Холлер, М. А. Некрашевич, ЖФХ, 25, 1469 (1951). <sup>10</sup> Б. Б. Голицын, ЖРФХО, 22, 265 (1890). <sup>11</sup> G. Bakker, Kapillarität und Oberflächenspannung, Leipzig, 1928. <sup>12</sup> G. Bakker, Ann. d. Phys., 15, 543 (1904). <sup>13</sup> А. И. Бачинский, Изв. Физ. ин-та, 2, 60 (1922). <sup>14</sup> Я. С. Казарновский, М. Х. Карапетьянц, ЖФХ, 17, 179 (1943). <sup>15</sup> М. П. Вукалович, Термодинамические свойства водяного пара (таблицы и диаграммы), М, 1946. <sup>16</sup> J. Jaffray, Ann. de Phys., 12, No. 3 (1948).