

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. М. РОЗЕН

О ПОВЕДЕНИИ ГАЗОВ В НАДКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 26 V 1954)

За последние 15 лет классическая теория критических явлений неоднократно, но безуспешно ставилась под сомнение. Несостоятельность наиболее известной попытки Майера ⁽¹⁾ была показана сначала с термодинамической точки зрения ⁽²⁾, а несколько позже были найдены и ошибки в его статистической теории ⁽³⁾. Опыты ⁽⁴⁾, в которых Майер видел подтверждение своих взглядов, оказались неточными ⁽⁵⁾.

А. Шейндлин ⁽⁶⁾, измерив теплоемкость c_p водяного пара в надкритической области при 300—500 атм. и 200—600°, интерпретировал резкие максимумы теплоемкости вдоль изобар с точки зрения переходов, аналогичных фазовым переходам второго рода. А. Шейндлин нашел, что уравнение ⁽⁷⁾

$$\Delta c_p = T \left(\frac{dP}{dT} \right) \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P, \quad (1)$$

справедливое для фазовых переходов второго рода удовлетворяется, если подразумевать под скачком теплоемкости и $(\partial v / \partial T)_P$ высоту максимума, отсчитанную от некоей плавной кривой (рис. 1). Производная dP/dT берется вдоль линии перехода.

В критической области не найдено пока каких-либо новых фазовых переходов. Трактовка критических явлений как фазового перехода второго рода ⁽⁸⁾ не дает ничего нового для их понимания. Все правильное, что утверждается в этой трактовке, непосредственно вытекает из классической теории критических явлений ⁽⁹⁾. Максимумы c_p и $(\partial v / \partial T)_P$ являются, говоря словами А. Г. Столетова ⁽¹⁰⁾, геометрической необходимостью, следствием непрерывного перехода от условий в критической точке, где c_p , $(\partial v / \partial T)_P$ и $(\partial v / \partial P)_T \rightarrow \infty$, к плавному изменению вдали от нее. Нельзя не удивляться, что через 60 лет после выхода работы А. Г. Столетова наличие максимумов c_p и $(\partial v / \partial T)_P$ рассматривается как новое явление, связанное с фазовыми переходами второго рода ⁽⁸⁾. Но выполнение, во всяком случае приближенное, уравнения (1) заставляет дать термодинамическое обоснование этому уравнению, без какой-либо связи с фазовыми переходами второго рода.

Применим известное соотношение

$$c_p - c_v = T (\partial P / \partial T)_v (\partial v / \partial T)_P. \quad (2)$$

В критической области c_v и $(\partial P / \partial T)_v$ конечны и сравнительно мало меняются с давлением и температурой, тогда как c_p и $(\partial v / \partial T)_P$

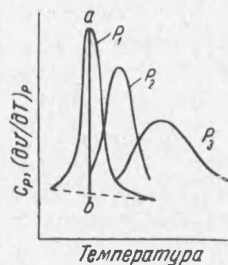


Рис. 1. Зависимость c_p и $(\partial v / \partial T)_P$ от температуры в критической области. Отрезок ab принимается равным Δc_p или $\Delta (\partial v / \partial T)_P$; $P_3 > P_2 > P_1$

стремятся в критической точке к бесконечности. Поэтому, приближенно полагая $\Delta c_v = 0$ и $\Delta T (\partial P / \partial T)_v = 0$, получаем

$$\Delta c_p = T (\partial P / \partial T)_v \Delta (\partial v / \partial T)_p. \quad (3)$$

Таким образом, связь максимумов c_p и $(\partial v / \partial T)_p$ является следствием условий критической области: пики c_p и $(\partial v / \partial T)_p$ настолько велики, что изменением остальных величин можно пренебречь. Поэтому не имеет существенного значения известный произвол при выборе гладкой кривой для отсчета максимумов, так как $c_p - \Delta c_p \ll \Delta c_p$.

Соотношения (1) и (3) являются приближенными. Для исследования вопроса об их точности воспользуемся разложением (7)

$$P - P_k = A (T - T_k) - B (T - T_k) (v - v_k) - C (v - v_k)^3, \quad (4)$$

передающим основные свойства вещества вблизи критической точки; $A = (\partial P / \partial T)_{v_k} = (dP_s / dT)_k$, где P_s — упругость насыщенного пара, $(dP_s / dT)_k$ — производная вдоль линии насыщения в критической точке; $B > 0$, $C > 0$.

Обозначим для упрощения вычислений

$$f = B (v - v_k) / A; \quad t = B^3 (T - T_k) / 3CA^2; \quad m = B^3 / CA^3.$$

Тогда

$$(m/3) (P - P_k) = t (1 - f) - f^3 / 3; \quad (4a)$$

$$\frac{m}{3} dP = (1 - f) dt - (t + f^2) df \quad (4b)$$

$$(\partial P / \partial T)_v = A (1 - f); \quad (5)$$

$$(\partial v / \partial P)_t = -Am / 3B (t + f^2). \quad (6)$$

Из уравнений (4a) — (6) получаем

$$(\partial v / \partial T)_p = (B^2 / 3AC) [(1 - f) / (t + f^2)]; \quad (7)$$

$$(\partial^2 v / \partial T^2)_p = \frac{2}{9} m B^2 (1 - f) (t + f) / (t + f^2)^3. \quad (8)$$

Поскольку $(\partial v / \partial P)_T < 0$ и $(\partial v / \partial T)_p > 0$, то $(t + f^2) > 0$, $(1 - f) > 0$. Тогда, как видно из (8), условием максимума $(\partial v / \partial T)_p$ на изобарах будет

$$t = -f. \quad (9)$$

Значение $(\partial v / \partial T)_p$ в точке максимума равно

$$(\partial v / \partial T)_{p, \text{макс}} = B^2 / 3ACt = A / B (T - T_k). \quad (10)$$

Уравнение линии максимумов для $(\partial v / \partial T)_p$ получим, подставляя (9) в (4):

$$\begin{aligned} P - P_k &= A (T - T_k) + (B^3 / 3AC) (T - T_k)^2 + (B^6 / 27 A^3) (T - T_k)^3 = \\ &= - [(3CA^2 / B^2) (v - v_k) - (3AC / B) (v - v_k)^2 + C (v - v_k)^3]. \end{aligned} \quad (11)$$

Вдоль этой линии

$$\begin{aligned} (dP / dT)_{\text{макс}} &= A + (2B^3 / 3AC) (T - T_k) = A [1 - (B / A) (v - v_k)]^2 = \\ &= A (1 - f)^2. \end{aligned} \quad (12)$$

Рассмотрим теперь поведение c_p . Поскольку в приближении (4) $\partial c_v / \partial v)_T = T(\partial^2 P / \partial T^2)_v = 0$, то $c_v = f(T)$, и можно написать

$$c_p = c_v(T) + (B^2/3C)(1 - f)^2/(t + f^2); \quad (13)$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)_P = \frac{B^2}{3C} \left\{ rs + \frac{(1 - f^2)}{1 + f^2} \left[1 - \frac{(st + 1)(3t + 2f + f^2)}{s(t + f^2)^2} \right] \right\}; \quad (14)$$

$$r = (dc_v/dT)(BT_K/A^2); \quad s = (3A^2C/B^3T_K).$$

Из (14) нетрудно получить уравнение линии максимумов для c_p , приближенное решение которого будет

$$t = -\frac{2}{3}f \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{4s}{9} - 1 \right) f + \frac{8s^2}{27} \left(\frac{1}{3} + \frac{3}{s} + r \right) f^2 + \dots \right]. \quad (15)$$

Подставляя в (13) уравнение линии максимумов (15), найдем значение максимумов c_p (полагая $c_v = c_{v_0}(T_K) + (dc_v/dT)(T - T_K)$):

$$c_{p, \text{макс}} = c_{v_0} + \frac{B^2 T_K}{3C} \frac{1}{t} \left[1 + \left(\frac{3}{4} + s + rs^2 \right) t + \dots \right]. \quad (16)$$

Производная dP/dT вдоль линии максимумов равна

$$(dP/dT)_{\text{макс}} \approx A(1 - 2f + f^2/A). \quad (17)$$

Согласно (9) и (15) линии максимумов c_p и $(\partial v / \partial T)_P$ не совпадают; они расходятся по мере удаления от критической точки. При данном давлении c_p и $(\partial v / \partial T)_P$ имеют максимумы при несколько отличающихся друг от друга температурах ⁽⁶⁾. Это лишний раз подтверждает неприемлемость трактовки этих максимумов с точки зрения фазовых переходов второго рода.

Согласно (12) и (17) значения производных dP/dT вдоль линии максимумов c_p и $(\partial v / \partial T)_P$ также не совпадают, хотя и близки друг к другу. Каждая из этих производных в свою очередь несколько отличается от $(\partial P / \partial T)_v$.

Если подразумевать под $\Delta c_p / \Delta (\partial v / \partial T)_P$ отношение $(c_p - c_{v_0}) / (\partial v / \partial T)_P$, то коэффициент пропорциональности не совпадает ни с dP/dT вдоль линии перехода, ни с $(\partial P / \partial T)_v$.

Выражения (1) и (3) являются, однако, неплохими приближениями. Докажем, что линии максимумов c_p и $(\partial v / \partial T)_P$ близки к изохорам. Для этого запишем уравнение (4) в обобщенной форме

$$\pi - 1 = \mu_K(\tau - 1) - \beta(\tau - 1)(\varphi - 1) - \gamma(\varphi - 1)^3, \quad (4в)$$

где $\pi = P/P_K$; $\tau = T/T_K$; $\varphi = v/v_K$; μ_K — значение коэффициента отклонения ⁽¹¹⁾ $\mu_v = \frac{T}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$ в кри-

тической точке. Коэффициенты уравнений (4) и (4в) связаны соотношениями: $A = \mu_K P_K / T_K$; $B = \beta P_K / v_K T_K$; $C = \gamma P_K / v_K$.

Заметив, что $t = (\beta^3 / 3\gamma \mu_K^2)(\tau - 1)$, $f = (\beta / \mu_K)(\varphi - 1)$, применив соот-

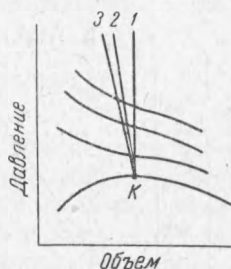


Рис. 2. Линии максимумов c_p и $(\partial v / \partial T)_P$ на диаграмме $P-v$. 1 — изохора; 2 — линия максимумов $(\partial v / \partial T)_P$; 3 — линия максимумов c_p ; k — критическая точка

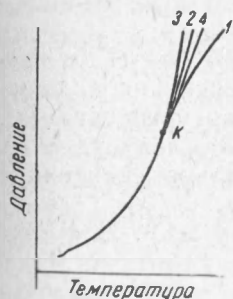


Рис. 3. Линии максимумов c_p и $(\partial v / \partial T)_P$ на диаграмме $P-T$. 1 — критическая изохора; 2, 3 — линии максимумов $(\partial v / \partial T)_P$ и c_p ; 4 — критическая изохора по уравнению (4)

ношения (4), (9), (16), отбросив члены, содержащие $(\varphi - 1)^2$ и выше, найдем уравнения линий максимумов в обобщенной форме:

$$\text{для } (\partial v / \partial T)_P: (\varphi - 1) = (\beta^2 / 3\mu^2 \kappa \gamma) (\pi - 1) = \alpha_1 (\pi - 1); \quad (18a)$$

$$\text{для } c_P: (\varphi - 1) = (\beta^2 / 2\mu^2 \kappa \gamma) (\pi - 1) = \alpha_2 (\pi - 1). \quad (18b)$$

Из уравнения состояния ван-дер-Ваальса следует, что $\mu = 4$, $\beta = 6$, $\gamma = 9$. Тогда $\alpha_1 = 1/12$, $\alpha_2 = 1/8$.

Поскольку коэффициент при $(\pi - 1)$ мал, линии максимумов в координатах $P-v$ близки к изохоре (см. рис. 2). При изменении давления вдвое (в случае воды от 220 до 450 атм.) объем на линии максимумов должен меняться только на 8–12%.

В координатах $P-T$ (см. рис. 3) линии максимумов близки к изохорам, а производные вдоль этих линий — к $(\partial P / \partial T)_v$. Поправка f , входящая в уравнения (12) и (17), невелика. По уравнению ван-дер-Ваальса $f = (\beta^3 / 3\mu^3 \kappa \gamma) (\pi - 1) = (\pi - 1)/8$.

Для воды, по данным (7), линия максимумов близка к прямой (см. рис. 4). Как следует из (17) и (18), отмеченная Тимротом и А. Шейндлиным зависимость $1/(c_{P,\text{макс}} - c_{P_0}) \sim P$ вытекает из общего соотношения $1/(c_{P,\text{макс}} - c_{P_0}) \sim (\pi - 1) \sim (\tau - 1)$, не связанного с каким-либо уравнением состояния. c_{P_0} — теплоемкость вещества при критической температуре и нулевом давлении. Как следует из (10), аналогичное соотношение

имеет место и для $(\partial v / \partial T)_{P,\text{макс}}$. Из-за одинаковой зависимости $c_{P,\text{макс}}$ и $(\partial v / \partial T)_{P,\text{макс}}$ от $(\pi - 1)$ или $(\tau - 1)$ можно положить в уравнении (3) $\Delta c_P = c_{P,\text{макс}} - c_{P_0}$ и $\Delta(\partial v / \partial T)_{P,\text{макс}} = (\partial v / \partial T)_P$ и не отсчитывать максимумы от произвольных кривых.

Для расчета c_P по экспериментальным данным $P-v-T$ в надкритической области рекомендовалось⁽¹¹⁾ вести вычисления в координатах $v-T$, вычислить сначала c_v , а затем c_P по уравнению (2). Из приближенного выполнения соотношений (1) и (3) следует, что с приемлемой для практики точностью можно пользоваться уравнением (2), полагая $c_v = \text{const}$.

Автор выражает благодарность И. Р. Кричевскому и Я. В. Шевелю за ценное обсуждение.

Поступило
17 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Дж. Майер, М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, М., 1952. ² И. Р. Кричевский, А. Розен, ЖФХ, 20, 935 (1946). ³ Б. Гейлиман, ДАН, 69, 329 (1949). ⁴ O. Maass, Chem. Rev., 23, 17 (1938). ⁵ M. Weinberger, W. Schneider, Canad. J. Chem., 30, 847 (1952). ⁶ А. Шейнлин, Автореферат диссертации, МЭИ, 1953. ⁷ Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика, М.—Л., 1951. ⁸ В. К. Семенченко, Вестн. МГУ, № 11, 103 (1948). ⁹ И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, М.—Л., 1952. ¹⁰ А. Г. Столетов, Собр. соч., 1, М.—Л., 1939. ¹¹ А. Розен, ЖФХ, 27, 178 (1953).