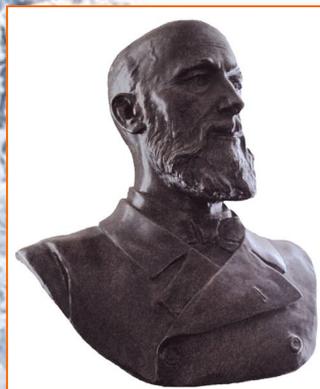


# Бутлеровские сообщения

№1, том 33. 2013



ISSN 2074-0212

ISSN 2074-0948

*International Edition in English:*  
***Butlerov Communications***



# Бутлеровские сообщения

**№1-3, том 31. 2013 г.**



Журнал "Бутлеровские сообщения" является академически ориентированным научным изданием. В журнале публикуются статьи по основным разделам химии и смежным дисциплинам. Журнал является рецензируемым и входит в перечень ведущих периодических изданий ВАК\*, имеет полнотекстовую английскую версию. Прохождение рецензии каждой статьи фиксируется в специализированной базе данных на журнальной интернет-странице рецензента, доступной всем членам редколлегии. Журнал полностью доступен в интернет по адресу: <http://butlerov.com/>

Журнал основан ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие" по решению собрания научной общественности г. Казани от 19 апреля 2005 года. По организационной структуре журнал является общественным. Журнал открыт для соучредительства, в основу его функционирования заложен принцип коллегиального принятия решений.

В редколлегию журнала "Бутлеровские сообщения" входит более 150 известных в своей области ученых, которые представляют более 50 учебных и научных организаций России. Состав редакционной коллегии является открытым для новых активных членов редколлегии и привлекаемых рецензентов.

---

**Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова**

**В 2013 году соучредителями журнала являются:**

1. Бурятский государственный университет,
2. Ивановский государственный университет,
3. Московский государственный университет дизайна и технологий,
4. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана
5. Оренбургский государственный университет,
6. Пермский национальный исследовательский политехнический университет
7. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
8. Самарский государственный технический университет,
9. Самарский государственный университет,
10. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
11. Саратовский государственный университет,
12. Тамбовский государственный технический университет,
13. Национальный исследовательский Томский государственный университет,
14. Национальный исследовательский Томский политехнический университет
15. Тульский государственный университет,
16. Федеральное казенное предприятие "НИИ химических продуктов" (г. Казань),
17. Челябинский государственный университет.

ISSN 2074-0212 для русской печатной версии журнала  
ISSN 2074-0948 для английской печатной версии журнала

Подписной индекс журнала в федеральном почтовом Объединенном каталоге «ПРЕССА РОССИИ» – 42413. Однако мы рекомендуем по возможности оформлять годовую подписку напрямую с журналом, минуя посредников! Это связано с тем, что деньги за подписку от подобных каталогов поступают к нам только в конце подписного периода и мы не знаем до этого срока кто оформил подписку и сколько вообще подписчиков, поэтому не можем точно планировать необходимый тираж журнала, а также своевременно оплачивать работу сотрудников! Если вы все-таки оформили подписку через подписной каталог, то, пожалуйста, сообщите об этом также нам по электронной почте: [butlerov@mail.ru](mailto:butlerov@mail.ru) или [journal.bc@gmail.com](mailto:journal.bc@gmail.com) !

Номер свидетельства о регистрации средства массовой информации – ПИ № ФС77-37130.

Журнал зарегистрирован как средство массовой информации и включен в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ), представленного интернет-ресурсом [eLIBRARY.RU](http://eLIBRARY.RU).

---

\* Наш журнал, в соответствии с Решением Президиума Высшей аттестационной комиссии Минобрнауки России от 19 февраля 2010 года №6/6, включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий.

## О значении изохорной теплоёмкости в критической точке фазового равновесия газ-жидкость

© Умирзаков Ихтиёр Холмаматович

Лаборатория моделирования. Институт теплофизики СО РАН. Пр. Лаврентьева, 1.  
г. Новосибирск, 630090. Россия. Тел.: (383) 354-20-17. E-mail: [tepliza@academ.org](mailto:tepliza@academ.org)

**Ключевые слова:** теплоёмкость, скорость звука, однокомпонентное вещество, фазовое равновесие газ-жидкость, критическая точка.

### Аннотация

Популярно мнение, что скорость звука в критической точке фазового равновесия газ-жидкость однокомпонентного вещества обращается в нуль, что является следствием обращения в бесконечность изохорной теплоемкости на критической изохоре при критической температуре. Однако нет экспериментального доказательства последнего, так как никем в опытах не получено бесконечное значение теплоемкости в критической точке. Нами показано, что поведение изохорной теплоемкости вблизи критической точки может быть описано неаналитической функцией, имеющей конечное значение в критической точке, так что скорость звука в критической точке не равна нулю. Эта функция дает конечное значение для скачка изохорной теплоёмкости при критической плотности при переходе через критическую точку.

### Введение

Из равновесной термодинамики известно [1], что скорость звука  $u$  однокомпонентного по составу макроскопического тела можно определить по формуле

$$u = V \cdot \sqrt{T(\partial p(T, V) / \partial T)_V^2 / C_V(T, V) - (\partial p(T, V) / \partial V)_T} \quad (1)$$

Учитывая, что в критической точке фазового перехода первого рода газ-жидкость удельный объем  $V$ , абсолютная температура  $T$  и частная производная давления по температуре  $(\partial p(T, V) / \partial T)_V$  не равны нулю и конечны, а частная производная давления по объему  $(\partial p(T, V) / \partial V)_T$  равна нулю, то есть при  $V = V_c$  и  $T = T_c$   $0 < T_c < \infty$ ,  $0 < V_c < \infty$ ,  $0 < (\partial p(T, V) / \partial T)_V|_{T_c, V_c} < \infty$ ,  $(\partial p(T, V) / \partial V)_T|_{T_c, V_c} = 0$ , из уравнения (1) заключаем, что вблизи критической точки скорость звука обратно пропорциональна квадратному корню изохорной теплоемкости  $C_V(T, V)$  (теплоемкости при постоянном удельном объеме):

$$u \propto 1 / \sqrt{C_V(T, V)} \quad (2)$$

В экспериментах обнаружено [1-3], что изохорная теплоемкость  $C_{Vc}(T) = C_V(T, V)_{V=V_c}$  на критической изохоре  $V = V_c$  резко возрастает с приближением температуры  $T$  к ее значению в критической точке  $T_c$  как со стороны низких, так и со стороны высоких температур. При этом измеренные значения теплоемкости конечны и в несколько раз превышают теплоемкость идеального газа.

Показано также [2, 3], что экспериментальные данные по изохорной теплоемкости при  $|1 - T/T_c| \rightarrow 0$  в пределах экспериментальной погрешности описываются с помощью формул ( $0 < \alpha \ll 1$ ):

$$C_{Vc}(T) = a_- + b_- [(1 - T/T_c)^{-\alpha} - 1] / \alpha \approx b_- (1 - T/T_c)^{-\alpha} \text{ при } T < T_c \quad (3)$$

$$C_{Vc}(T) = a_+ + b_+ [(T/T_c - 1)^{-\alpha} - 1] / \alpha \approx b_+ (T/T_c - 1)^{-\alpha} \quad \text{при } T > T_c \quad (4)$$

Легко показать, что формулы (3) и (4) переходят в

$$C_{Vc}(T) = a_- - b_- \ln(1 - T/T_c) \approx -b_- \ln(1 - T/T_c) \quad \text{при } T < T_c \quad (5)$$

$$C_{Vc}(T) = a_+ - b_+ \ln(T/T_c - 1) \approx -b_+ \ln(T/T_c - 1) \quad \text{при } T > T_c \quad (6)$$

при стремлении параметра  $\alpha$  к нулю. Теоретические попытки доказать зависимости типа (5)-(6) были предприняты в [4-6]. Зависимостями (5) и (6) описываются экспериментальные данные по аргону и кислороду [7], причем  $a_+ < a_-$ . Расходимость теплоемкости в критической точке также изучалась в работах [8-10]. Несмотря на то, что критическая точка была открыта более чем 150 лет назад, свойства вещества в этой точке и универсальные свойства самой этой точки окончательно не изучены и по сей день ведутся активные исследования этой точки (смотрите, например, [11-18]).

### Результаты и их обсуждение

Уравнение (6) приводит к расходимости теплоемкости при стремлении температуры к бесконечности, что неверно. Этот недостаток уравнения (6) легко исправляется заменой в нем  $T/T_c - 1$  на  $1 - T_c/T$ , при этом поведение теплоемкости вблизи критической точки не изменится.

Из формул (3)-(6) видно, что изохорная теплоемкость и ее производная по температуре на критической изохоре стремятся к бесконечности при  $|1 - T/T_c| \rightarrow 0$ .

Если изохорная теплоемкость равна бесконечности при критической температуре, то, как видно из формулы (2), скорость звука в критической точке равна нулю, что означает невозможность передачи звукового сигнала через среду, находящуюся в критическом состоянии. Это объясняется тем, что в этом состоянии флуктуации плотности неограниченно возрастают, что приводит к полному рассеянию звукового сигнала.

Далее покажем, что вышеуказанные логарифмическая и степенная зависимости, приводящие к расходимости изохорной теплоемкости в критической точке, могут быть заменены формулами, приводящими к конечности изохорной теплоемкости в критической точке, и описывающие опыты в пределах экспериментальной точности, и не хуже, чем вышеуказанные степенная и логарифмические зависимости.

Никем экспериментально не обнаружено бесконечное значение  $C_{Vc}(T)$  в критической точке. Все измеренные значения изохорной теплоемкости вблизи критической точки конечны, но обнаружен резкий рост теплоемкости при приближении к критической температуре.

Поэтому можно предположить, что производная теплоемкости стремится к бесконечности в критической точке, а сама теплоемкость остается конечной. Следовательно, надо искать зависимость от температуры для изохорной теплоемкости с конечным значением самой теплоемкости и бесконечным значением ее производной при критической температуре.

Для описания  $C_{Vc}(T)$  вблизи критической температуры мы предлагаем использовать следующие уравнения:

$$C_{Vc}(T) = C_{Vc-}^{\text{sin}} / [1 + \varepsilon_- C_{Vc-}^{\text{sin}}] \quad \text{при } T < T_c, \quad (7)$$

$$\text{где } C_{Vc-}^{\text{sin}} = b_- [(1 - T/T_c)^{-\alpha_-} - 1] / \alpha_- \quad \text{или} \quad C_{Vc-}^{\text{sin}} = -b_- \ln(1 - T/T_c),$$

$$C_{Vc}(T) = C_{Vc+}^{\text{sin}} / [1 + \varepsilon_+ C_{Vc+}^{\text{sin}}(T)] \quad \text{при } T > T_c, \quad (8)$$

$$\text{где } C_{Vc+}^{\text{sin}}(T) = b_+ [(1 - T_c/T)^{-\alpha_+} - 1] / \alpha_+ \quad \text{или} \quad C_{Vc+}^{\text{sin}}(T) = -b_+ \ln(1 - T_c/T), \text{ а } \alpha_{\pm}, b_{\pm}, \varepsilon_{\pm} - \text{положительные параметры.}$$

Легко увидеть, что теплоемкость  $C_{Vc}(T)$  имеет вблизи  $T_c$  положительную производную при  $T < T_c$ , обращаящуюся в  $+\infty$  при  $T_c$ , и отрицательную производную при  $T > T_c$ , обра-

щающуюся в  $-\infty$  при  $T_c$ . Изохорная теплоемкость в критической точке конечна, равна  $1/\varepsilon_-$  при  $T \rightarrow T_c -$  и  $1/\varepsilon_+$  при  $T \rightarrow T_c +$ . Она в критической точке испытывает скачок, равный  $1/\varepsilon_+ - 1/\varepsilon_-$ .

Легко показать, что при  $\varepsilon_- = \varepsilon_+ = \varepsilon$  изохорная теплоемкость  $C_{Vc}(T)$  при переходе через  $T_c$  не испытывает скачка, она конечна и равна  $1/\varepsilon$  при  $T_c$ .

Функциональные зависимости  $C_{Vc-}^{\sin}(T)$  и  $C_{Vc+}^{\sin}(T)$  от  $T$  различны, что приводит к асимметрии кривой  $C_{Vc}(T)$  относительно вертикальной прямой, проходящей через критическую температуру.

Для доказательства пригодности формул (7) и (8) для описания изохорной теплоемкости при  $|1 - T/T_c| \rightarrow 0$  достаточно показать, что в пределе  $|1 - T/T_c| \rightarrow 0$  значения изохорной теплоемкости, определяемые по формулам (7) и (8) мало отличаются от таковых, определяемых по (3) и (4) или (5) и (6). Поэтому отношение этих теплоемкостей должно мало отличаться от единицы. Рассмотрим отношение этих теплоемкостей, которое равно

$$1/[1 + \varepsilon_{\mp} C_{Vc\mp}^{\sin}(T)] \approx 1/[1 + \varepsilon_{\mp} b_{\mp} |1 - T/T_c|^{-\alpha}] \quad \text{или} \quad 1/[1 + \varepsilon_{\mp} C_{Vc\mp}^{\sin}(T)] \approx 1/[1 - \varepsilon_{\mp} b_{\mp} \ln|1 - T/T_c|]$$

где знак минус в индексах относится к  $T < T_c$ , а знак плюс - к  $T > T_c$ .

Для того чтобы эти отношения мало отличались от единицы, достаточно, чтобы выполнялись неравенства

$$\varepsilon_{\mp} b_{\mp} |1 - T/T_c|^{-\alpha} \ll 1 \quad \text{или} \quad -\varepsilon_{\mp} b_{\mp} \ln|1 - T/T_c| \ll 1.$$

Если точность определения критической температуры равна  $\delta T$ , то достаточно положить

$$\varepsilon_{\mp} = 10^{-n} |\delta T/T_c|^{\alpha} / b_{\mp} \quad \text{или} \quad \varepsilon_{\mp} = -10^{-n} / (b_{\mp} \ln|\delta T/T_c|),$$

чтобы отношения теплоемкостей равнялись единице с точностью до  $10^{-n+2}\%$ . Например, при  $n=5$  точность будет равна  $0.001\%$ .

Легко показать, что точность увеличивается с ростом  $|1 - T/T_c|$ , поэтому при удалении от критической точки описание теплоемкости с помощью уравнений (7) и (8) увеличивается.

Отметим, что точность определения критической температуры в современных экспериментах равна  $\delta T = \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}$  [10].

Вышеуказанные зависимости (7) и (8) не являются единственными, и вместо них, конечно, можно предложить другие зависимости, приводящие к подобному же результату. Но мы их не приводим здесь, так как нашей целью было показать, что экспериментальные данные по изохорной теплоемкости в принципе могут быть описаны уравнениями, не приводящими к бесконечному значению теплоемкости в критической точке.

Для описания экспериментальных данных по  $C_{Vc}(T)$  в окрестности критической точки, а также при низких и высоких температурах можно использовать следующие уравнения

$$C_{Vc}(T) = C_{Vc-}(T) / [1 + \eta_- C_{Vc-}(T) / C_{Vc}^{\text{reg}}(T_c)] + C_{Vc}^{\text{reg}}(T) \quad \text{при} \quad T < T_c,$$

$$C_{Vc}(T) = C_{Vc+}(T) / [1 + \eta_+ C_{Vc+}(T) / C_{Vc}^{\text{reg}}(T_c)] + C_{Vc}^{\text{reg}}(T) \quad \text{при} \quad T > T_c,$$

где  $C_{Vc-}(T)$  и  $C_{Vc+}(T)$  – уравнения для описания сингулярной части изохорной теплоемкости, определенные в различных вариантах теории масштабной инвариантности и ренормгрупп [2, 3, 8]. Здесь  $\eta_{\pm}$  – положительные параметры,  $0 < \eta_{\pm} \ll 1$ ,  $C_{Vc}^{\text{reg}}(T)$  – часть изохорной теплоемкости  $C_{Vc}(T)$ , регулярная в критической точке.

Эти формулы дают правильные предельные переходы при  $T \rightarrow 0$  и  $T \rightarrow \infty$ . Изохорная теплоемкость в критической точке испытывает скачок, равный  $(1/\eta_+ - 1/\eta_-) C_{Vc}^{\text{reg}}(T_c)$ . Легко

О ЗНАЧЕНИИ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ ФАЗОВОГО... \_\_\_\_\_ 122-125  
 показать и в этом случае, что теплоемкость  $C_{Vc}(T)$  имеет вблизи  $T_c$  положительную производную при  $T < T_c$ , обращающуюся в  $+\infty$  при  $T_c$ , и отрицательную производную при  $T > T_c$ , обращающуюся в  $-\infty$  при  $T_c$ . Изохорная теплоемкость в критической точке конечна, равна  $(1+1/\eta_-)C_{Vc}^{reg}(T_c)$  при  $T \rightarrow T_c^-$  и  $(1+1/\eta_+)C_{Vc}^{reg}(T_c)$  при  $T \rightarrow T_c^+$ .

Легко показать, что при  $\eta_- = \eta_+ = \eta$  изохорная теплоемкость  $C_{Vc}(T)$  при переходе через  $T_c$  не испытывает скачка, она конечна и равна  $(1+1/\eta)C_{Vc}^{reg}(T_c)$  при  $T_c$ .

## Выводы

Поведение изохорной теплоемкости вблизи критической точки может быть описано неаналитической функцией, имеющей конечное значение в критической точке, так что скорость звука в критической точке не равна нулю. Эта функция дает конечное значение для скачка изохорной теплоёмкости при критической плотности при переходе температуры через критическую точку.

## Литература

- [1] Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. *Москва: Высшая школа. 1991.* 224с.
- [2] Ма Ш. Современная теория критических явлений. *Москва: Мир. 1980.* 298с.
- [3] Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. *Москва: Наука. 1987.* 258с.
- [4] Новиков И.И. Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. *Москва: Наука. 2000.* 165с.
- [5] Новиков И.И. Критическая точка: теория и эксперимент. *Теплофизика высоких температур. 2001.* Т.39. №1. С.47-52.
- [6] Новиков И.И. Применение уравнения Гиббса для границы устойчивости к описанию фазовых переходов второго рода. *Теплофизика высоких температур. 2003.* Т.41. №3. С.366-372.
- [7] Исихара А. Статистическая физика. *Москва: Мир. 1973.* 471с.
- [8] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. *Москва: Наука. 1975.* 255с.
- [9] Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. О значении теплоемкости  $C_V$  в критической точке жидкость-пар и в двухфазной области термодинамической системы. *Доклады академии наук. 2005.* Т.404. №3. С.329-332.
- [10] Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. *Москва: Физматлит. 2003.* 248с.
- [11] Басин А.С. Основные параметры критической точки металлов с плотноупакованной кристаллической структурой. *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002.* Т.2. №10. С.83-88.
- [12] Шиков А.А., Гаркушин И.К., Назмутдинов А.Г., Агафонов И.А. Аналитическая и графическая взаимосвязь критических температур карбоновых кислот с числом атомов углерода в молекуле. *Бутлеровские сообщения. 2010.* Т.19. №3. С.35-38.
- [13] Шиков А.А., Гаркушин И.К., Колядо А.В., Агафонов И.А. Зависимость критических температур *n*-алкенов от числа атомов углерода в молекуле. *Бутлеровские сообщения. 2010.* Т.20. №5. С.31-35.
- [14] Сагдеев Д.И., Фомина М.Г., Мухамедзянов Г.Х. Оценка характерных точек на уравнениях бинодали и критической изобары в области жидкого состояния воды. *Бутлеровские сообщения. 2010.* Т.19. №3. С.54-60.
- [15] Сагдеев Д.И., Фомина М.Г. Оценка характерных точек на уравнениях бинодали и критической изобары в области жидкого состояния двуокиси углерода. *Бутлеровские сообщения. 2010.* Т.20. №6. С.82-87.
- [16] Безгомонова Е.И., Оракова С.М., Степанов Г.В. Влияние малых примесей воды на изохорную теплоемкость и фазовую диаграмму *n*-гексана. *Бутлеровские сообщения. 2011.* Т.25. №8. С.62-66.
- [17] Умирзаков И.Х. Вывод закона Кальете-Матиаса из уравнения Ван-дер-Ваальса. *Бутлеровские сообщения. 2010.* Т.21. №8. С.28-32.
- [18] Умирзаков И.Х. Условия термодинамического равновесия однокомпонентного вещества в критической точке фазового равновесия жидкость-газ. *Бутлеровские сообщения. 2012.* Т.31. №7. С.112-115.