

КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА

А. З. Голик, Днепропетровск

Настоящий обзор посвящен явлениям, наблюдаемым в области критического состояния. Эти явления приобретают в настоящее время особенный интерес в связи с новыми взглядами на природу жидкости и, как будет видно дальше, показывают, что современные представления о строении жидкостей могут быть полезны при построении теории реальных газов и паров.

1. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Прежде чем рассматривать рассеяние рентгеновских лучей в критической области, рассмотрим кратко особенности рассеяния рентгеновских лучей в газах и жидкостях. Детальное описание этих явлений можно найти в монографиях В. И. Данилова¹ и Рэндалла².

Наиболее характерной особенностью рассеяния рентгеновских лучей в разреженных газах является их высокая интенсивность при малых углах рассеяния (угол между рассеянным и первичным лучом).

Для одноатомных газов зависимость интенсивности рассеянных лучей от угла имеет вид монотонно спадающей кривой. Характер рассеяния определяется в этом случае лишь строением атома, т. е. распределением в нем электронов.

В многоатомных газах зависимость интенсивности рассеянных лучей от угла носит более сложный характер (кривая обладает несколькими максимумами) и определяется, кроме того, относительно расположением атомов в молекулах.

Наличие на кривой нескольких максимумов есть следствие молекулярной структуры газа.

В жидкостях рассеяние рентгеновских лучей имеет больше сходства с рассеянием в твердых телах, чем в газах. Кривая интенсивности для жидкости совершенно подобна кривой интенсивности для кристаллического порошка такого же вещества, только в первом случае максимумы на кривой несколько размыты. Это сходство кривых рассеяния и породило идею о структуре жидкости.

В связи с объяснением картины рассеяния рентгеновских лучей в настоящее время существуют две точки зрения на строение жидкостей.

Согласно первой, разработанной Церкине и Принсом и несколько позже Дебаем, жидкость представляет собой однородную среду, распределение молекул в которой, так же как и в кристаллах, характеризуется надлежащим образом выбранной функцией распределения, дающей вероятность нахождения атомов на заданном расстоянии. Эта теория в последующем была детально разработана рядом авторов^{1,2} (там же литература по этому вопросу).

Вторая точка зрения на строение жидкостей была разработана Стюартом и Маасом. Жидкость в этом случае рассматривается как неоднородная среда, состоящая из областей, внутри которых молекулы находятся в упорядоченном состоянии (сизотактические группы), и областей, внутри которых молекулы находятся в неупорядоченном состоянии. Между этими областями нет резко выраженных границ; с течением времени границы между областями упорядоченного и неупорядоченного состояний могут перемещаться, области упорядоченного состояния переходят в неупорядоченное и наоборот. Следовательно, имеет место своеобразное динамическое равновесие между областями упорядоченного и неупорядоченного состояний. Число молекул, включенных в область упорядоченного состояния, вообще говоря, различно — от нескольких десятков до нескольких тысяч. При обычных температурах та часть молекул, которая находится в неупорядоченном состоянии, составляет небольшую часть их общего числа. Теория Стюарта носит качественный характер; тем не менее, как мы далее увидим, она оказывается весьма полезной для понимания ряда явлений, наблюдаемых как в жидкостях, так и в газах.

Число работ, посвященных исследованию рассеяния рентгеновских лучей вблизи критической точки, очень невелико.

В лаборатории Стюарта Шпенглер³ изучал рассеяние рентгеновских лучей в этиловом эфире, а Бенц и Стюарт⁴ — в изопентане. На рис. 1—6 представлены результаты этих работ. На рис. 1 представлены кривые интенсивности, полученные в изопентане при $p = \text{const}$ и переменных v и T . По мере возрастания T и v кривая интенсивности постепенно меняет свою форму от формы, характерной для жидкости (первая), до формы, характерной для газа (девятая). Однако, критическая точка ничем существенным в семействе этих кривых не выделяется.

Максимум на кривой интенсивности, столь характерный для жидкого состояния, сохраняется при $T > T_c$. Аналогичная картина наблюдается и в случае эфира (рис. 2).

При постоянной температуре (выше критической) максимум на кривой интенсивности постепенно уменьшается по мере увеличения v и уменьшения p и, наконец, исчезает (рис. 3, 4). В этом случае критическая точка ничем существенным не выделяется.

При постоянном удельном объеме выше или ниже v_c (рис. 5, 6) никаких существенных изменений кривой интенсивности при изменении p и T не происходит.

Таким образом, как в эфире, так и в изопентане, обнаруживаются признаки «жидкой структуры» в области выше критической.

В различных веществах признаки «жидкой структуры» исчезают раньше или позже, но это не основное; важно то, что с точки зрения структуры критическая точка ничем существенным не отличается от ближайших соседних точек.

Интересно отметить, что в случае изопентана максимум на кривой интенсивности

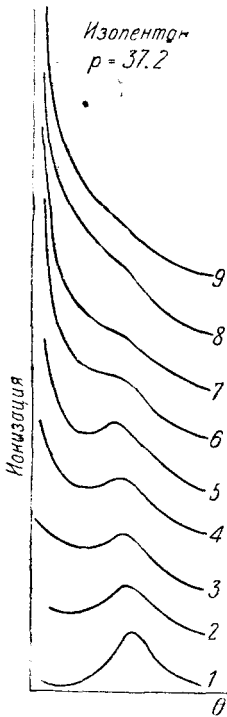


Рис. 1. Рассеяние рентгеновских лучей в изопентане при различном объеме и температуре

1— $T=20^\circ$, $v=1,6$; 2— $T=120^\circ$, $v=1,9$; 3— $T=170^\circ$, $v=2,4$; 4— $T=183^\circ$, $v=2,7$; 5— $T=190^\circ$, $v=3,0$; 6— $T=195^\circ$, $v=5,0$; 7— $T=200^\circ$, $v=6,7$; 8— $T=205^\circ$, $v=7,8$; 9— $T=210^\circ$, $v=8,8$

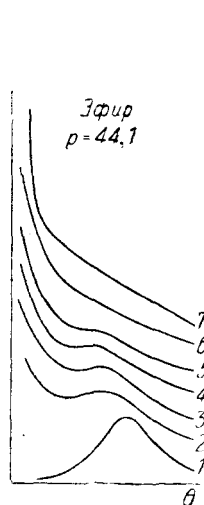


Рис. 2. Рассеяние рентгеновских лучей в эфире при различной температуре и объеме

1— $T=25^\circ$, $v=1,4$; 2— $T=184^\circ$, $v=2,2$; 3— $T=196^\circ$, $v=25$; 4— $T=200^\circ$, $v=27,2$; 5— $T=205^\circ$, $v=32,5$; 6— $T=207^\circ$, $v=38$; 7— $T=210^\circ$, $v=45,3$

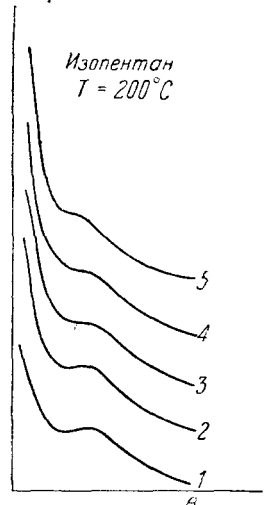


Рис. 3. Рассеяние рентгеновских лучей в изопентане при различном давлении и объеме

1— $v=3,0$, $p=45,9$; 2— $v=3,7$, $p=41,4$; 3— $v=4,0$, $p=40,6$; 4— $v=5,0$, $p=39,2$; 5— $v=6,7$, $p=37,2$

сохраняется дольше, чем в случае эфира, в котором он исчезает вблизи v_c , несмотря на то, что дипольный момент молекулы эфира значительно больше, чем у изопентана.

2. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Исследование спектра рассеянного света вблизи критической точки производилось Г. С. Ландсбергом и Ухолиным ^{5, 6, 7}. Ими был изучен спектр воды и метилового спирта. В обоих

случаях были получены сходные результаты, находящиеся в полном соответствии с исследованиями, описанными в предыдущем параграфе.

В табл. 1 и 2 приведены результаты этих работ; они сводятся кратко к следующему. Для воды по мере увеличения температуры

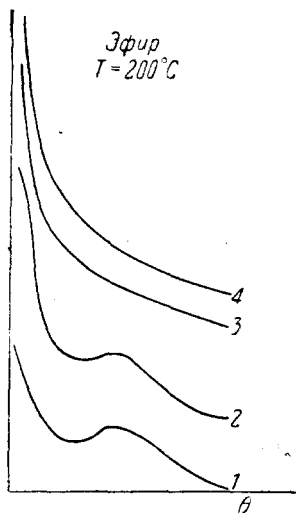


Рис. 4. Рассеяние рентгеновских лучей в эфире при различном давлении и объеме

1— $p=53,5$, $v=2,4$; 2— $v=44,1$, $v=27,2$; 3— $p=39,2$, $v=4,54$; 4— $p=37,43$, $v=6,12$

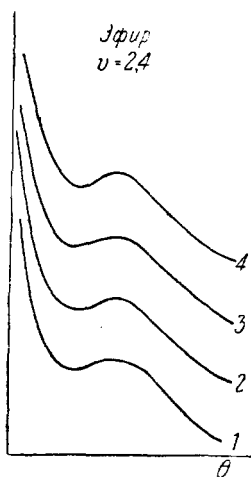


Рис. 5. Рассеяние рентгеновских лучей в эфире при постоянном объеме

1— $T=184,5^\circ$, $p=34,8$; 2— $T=190^\circ$, $p=39,7$; 3— $T=200^\circ$, $p=53,5$; 4— $T=205^\circ$, $p=57,8$

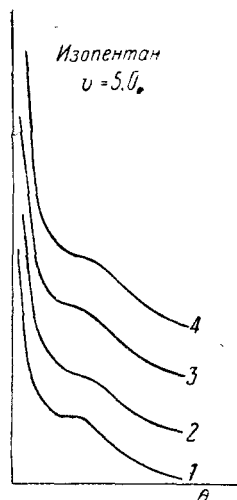


Рис. 6. Рассеяние рентгеновских лучей в изопентане при постоянном объеме

1— $p=37,2$, $T=195^\circ$; 2— $p=32,2$, $T=205^\circ$; 3— $p=41,4$, $T=205^\circ$; 4— $p=43,4$, $T=210^\circ$

характерная для жидкости полоса в спектре рассеянного света постепенно суживается и смещается в область более высоких частот. При переходе через критическую область полоса продолжает сужаться, но не исчезает.

При плотности $\delta=0,096$ (давление около 135 ат) наряду с полосой появляется резкая линия $\Delta\nu=3\ 646\text{ см}^{-1}$, характерная для пара при низких давлениях (для изолированных молекул).

При плотности $\delta=0,055$ (давление около 100 ат) полоса практически исчезает и остается только слегка уширенная линия $\Delta\nu=3\ 646\text{ см}^{-1}$. При дальнейшем изменении плотности спектр почти не изменяется.

Аналогичные результаты получены и для метилового спирта. Разница только в том, что в случае метилового спирта линия появляется еще в жидкой фазе при $T=190^\circ$ и $\delta=0,577$, выступая наряду с полосой. «Изолированные молекулы» в метиловом спирте появляются значительно раньше, чем в воде.

Таким образом и в спектре рассеянного света критическая точка также ничем существенным не выделяется.

Таблица 1

Комбинационный спектр воды и пара в зависимости от температуры и плотности. Возбуждающие линии $\nu_1 = 27\,388 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 27\,353 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 27\,293 \text{ см}^{-1}$

$T^\circ\text{C}$	δ	$\Delta\nu \text{ см}^{-1}$	Примечание
60	0,98	3 448	
130	0,93	3 497	
200	0,86	3 524	
260	0,78	3 520	
300	0,70	3 530	
320	0,66	3 528	
350	—	3 530	
380	0,33	3 530	Критическое состояние
360	0,133	3 536	
350	0,096	{ 3 530	Полоса
		{ 3 646	Линия
330	0,055	3 646	Линия, полоса отсутствует
310	0,025	3 645	
250	0,0135	{ 3 629	
		{ 3 653	

Таблица 2

Комбинационный спектр метилового спирта в зависимости от температуры и плотности. Возбуждающие линии $\nu_1 = 27\,388 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2 = 27\,353 \text{ см}^{-1}$, $\nu_3 = 27\,293 \text{ см}^{-1}$

$T^\circ\text{C}$	δ	$\Delta\nu \text{ см}^{-1}$	Примечание
20	0,78	3 402	
50	0,76	3 427	
100	0,71	3 473	
140	0,66	3 507	
190	0,57	3 535	
260	0,27	3 670	Критическое состояние, линия
220	0,07	3 672	
200	0,04	{ 3 672	
		{ 3 684	
190	0,03	{ 3 672	
		{ 3 684	

3. ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ВЕЩЕСТВА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Новые исследования изменения плотности вещества вблизи критической температуры были предприняты канадскими физико-химиками около 10 лет тому назад. Еще в 1904 г. Тайхнер⁸, а затем в 1912 г. Траубе⁹ обнаружили, что в критической точке с исчезновением мениска не исчезает разность плотности между теми фазами вещества, которые занимают области, ранее занятые жидкостью и паром. Тогда эти явления не привлекли к себе внимания.

В последующем Маасом и его сотрудниками эти исследования были повторены^{10, 11} и расширены. Ими было показано, что различие в плотности вещества в той области сосуда, где находилась ранее жидкость, и той области, где до исчезновения мениска находился пар, не исчезает при температурах выше критической. Механическое перемешивание не приводило к исчезновению этой разности плотностей. Был исследован ряд веществ: этилен, диметиловый эфир, пропилен, и эффект оказался общим, хотя для различных веществ имел различную величину.

По мере увеличения температуры (выше критической) разность плотностей уменьшалась и достигала нуля при некоторой вполне определенной температуре. При обратном следовании, при охлаждении, изменение плотности шло иным путем: кривая

плотность — температура при охлаждении не совпадала с той, которая была получена при нагревании.

На рис. 7, который является типичным, показаны результаты, полученные для этилена. Кривая *A* представляет изменение плотности вещества при нагревании. При температуре T_c мениск исчезает. При охлаждении изменение плотности идет по кривой *B*.

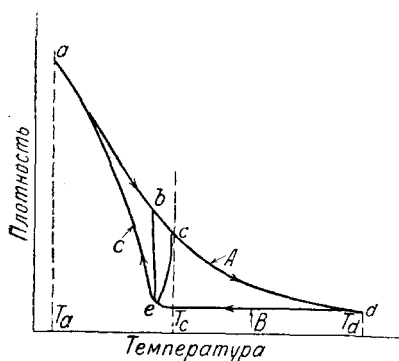


Рис. 7. Изменение плотности этилена в зависимости от температуры вблизи критической точки

Восстановление мениска происходит теперь уже в точке *e*, после чего плотность жидкости быстро возрастает по мере охлаждения (кривая *C*).

При повторном нагревании и охлаждении все точки цикла полностью воспроизводятся.

Процесс может быть прекращен в любом месте, и наличные фазы вещества сохраняются сколь угодно долго, если $T = C$.

Если нагревание прекратить ранее T_a и начать охлаждать вещество, то получается кривая, все точки которой лежат внутри области, очерченной кривыми *A*, *B*, *C*.

Механическое перемешивание, если оно не сопровождалось расширением или сжатием вещества, не уничтожает разности плотности.

Если выбрать произвольную точку на кривой *A* и подвергнуть вещество небольшим, чередующимся нагреваниям и охлаждениям, следующим друг за другом, то плотность вещества стремится к более низкому значению, лежащему либо на кривой *B*, либо на кривой *C*. Аналогичный эффект вызывает переменное расширение и сжатие. Если манипуляции прекратить, плотность остается неизменной сколь угодно долго. Были также измерены диэлектрическая постоянная и теплоемкость состояний вещества, представляемых различными точками кривых *A*, *B*, *C*. Они оказались также различными.

Таким образом, все описанные здесь явления в полном соответствии друг с другом свидетельствуют не только о наличии в жидкости структуры, отличной от той, которая характеризует газ, но и о том, что эта структура, характеризующая жидкость, не исчезает, вообще говоря, в критической точке.

Области упорядоченного состояния остаются существовать в газах при плотностях, достаточно больших. Вблизи критической точки происходят весьма сложные процессы разрушения (или восстановления) элементов «жидкой структуры», существующих в некотором интервале наряду с изолированными молекулами.

Силы, обуславливающие появление упорядоченных областей, очень сильно зависят от среднего расстояния между молекулами и непосредственно не связаны с дипольными моментами последних.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновских лучей в жидкостях (монография). Серия проблем новейшей физики, вып. 32, ОНТИ, 1935.
 2. Randall, The diffraction of X-rays and electrons by amorphous solids, liquids and gases, London, 1934.
 3. Sprengler, Phys. Rev., **46**, 698, 1934.
 4. Benz and Stewart, Phys. Rev., **46**, 703, 1934.
 5. Ландсберг, Известия Академии наук СССР, серия физическая, № 3, 373, 1938.
 6. Ухолин, ДАН, **16**, 403, 1937.
 7. Ландсберг и Ухолин, ДАН, **16**, 399, 1937.
 8. Teichner, Ann. d. Phys., **13**, 595, 1904.
 9. Traube, Ann. d. Phys., **8**, 267, 1904.
 10. Maas, Chem. Rev., **23**, 17, 1938 (здесь же литература).
 11. Maas and Geddes, Phil. Trans., A, **236**, 303, 1937.
-