

Письма в ЖЭТФ, том 15, вып. 8, стр. 449 – 452 20 апреля 1972 г.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДЫ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ПЛАВЛЕНИЯ И ФЛУКТУАЦИОННЫЕ ПОПРАВКИ ОРНШТЕЙНА – ЦЕРНИКЕ

М. А. Анисимов, А. В. Воронель, Н. С. Заугольникова,
Г. И. Оводов

В связи с задачей исследования "следа особенности" вблизи температуры кристаллизации жидкости [1] была измерена теплоемкость воды при подходе к точке кристаллизации и в переохлажденном состоянии.

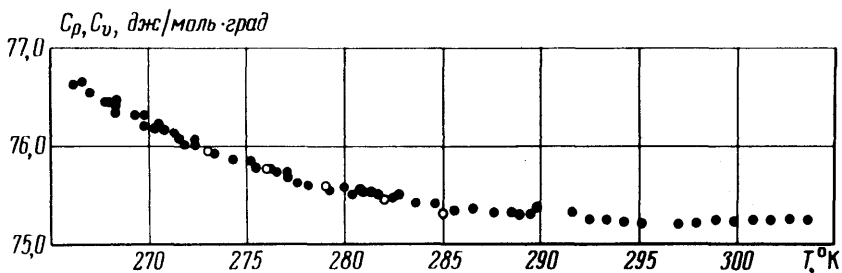


Рис. 1. Зависимость теплоемкости воды от температуры: ● — C_p ,
○ — C_v

Измерения удалось довести до $-7,5^\circ\text{C}$. Теплоемкость воды при этом продолжала повышаться (рис. 1). Погрешность измерения теплоемкости в адиабатическом калориметре в этом интервале температур и с таким, сравнительно спокойным, объектом $\lesssim 0,1\%$ [2]. Это дает возможность рассматривать аналитическую зависимость теплоемкости от температуры, несмотря на то, что эта величина изменяется всего на $\sim 2\%$ во всем интервале измерений.

Учитывая, что температура T_0 , к которой следует относить предполагаемую особенность [1], лежит значительно ниже T плавления,

мы должны ожидать, что интервал измерений соответствует сравнительно большим значениям $t_0 = (T - T_0)/T_0$. В этом случае у нас есть надежда на обнаружение области применимости приближения самосогласованного поля с флуктуационными поправками Орнштейна — Цернике [3]. Действительно, на рис. 2 видна совместимость результатов измерений с корневой зависимостью теплоемкости от температуры. Наличие такой области не противоречит представлению о возможном существовании настоящей особенности вблизи T_0 со "скейлинговым" индексом (см. [1]). Так, зависимость теплоемкости C_v воды, как и других веществ, при критической плотности в окрестности критической точки имеет, по-видимому, особенность скейлингового типа:

$$\frac{C_v}{T} = A t^{-\alpha} + B, \quad (1)$$

где $\alpha \approx 0,13$, $t = (T - T_k)/T_k$. Тем не менее при t относительно больших, но меньших единицы, имеется участок, хорошо согласующийся с корневой зависимостью, которая соответствует приближению самосогласованного поля. На рис. 3 видна такая совместимость экспериментальных данных с различными асимптотическими законами при $t \rightarrow 0$ (формула (1)) и $t \sim 1$:

$$C_v = A^* t^{-0,5} + B^*, \quad (2)$$

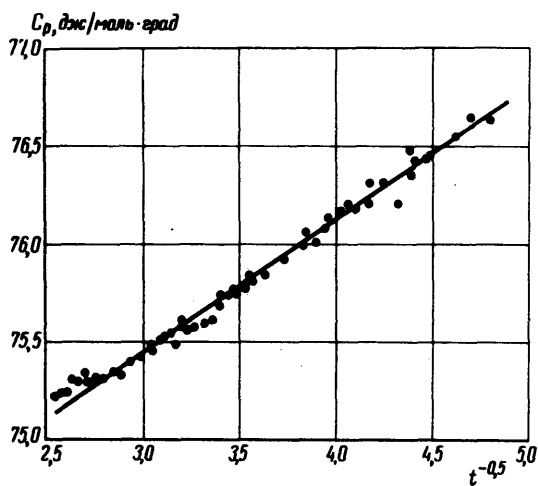


Рис. 2. Зависимость теплоемкости C_p воды от $t^{-0,5}$, где $t = (T - T_0)/T_0$, $T_0 = 255^\circ\text{K}$

Экспериментальные данные по теплоемкости C_v воды критической плотности взяты нами из [4].

Параметром, определяющим по Ваксу, Ларкину, Пикину [3] применимость приближения самосогласованного поля, является отношение $(a/r_0)^3 = v_m/r_0^3$, где r_0 — радиус парного потенциала взаимодействия, а v_m — объем, приходящийся на одну молекулу вещества. Это отношение для критических точек жидкость — пар всегда ~ 1 , что означает, вообще говоря, отсутствие широкой области применимости соответствующего приближения. Однако в весьма узкой области, при-

мыкающей к $t \lesssim 1$, такая применимость возможна по численным причинам. По-видимому, это мы и наблюдаем для воды на рис. 3 в области $t > 0,15$.

Действительно, для кубической решетки Изинга [3].

$$A^* = \frac{6^{3/2} v_m}{16 \pi r_o^3} \quad (3)$$

При $v_m/r_o^3 \sim 1$ для оценки интервала t , в котором справедливо приближение Орнштейна – Цернике, существенную роль играют как, связанный с моделью, численный коэффициент при v_m/r_o^3 (см. (3)), так и величина регулярной части. Эти величины для исследуемых реальных систем могут в несколько раз отличаться от приведенных в [3]¹⁾.

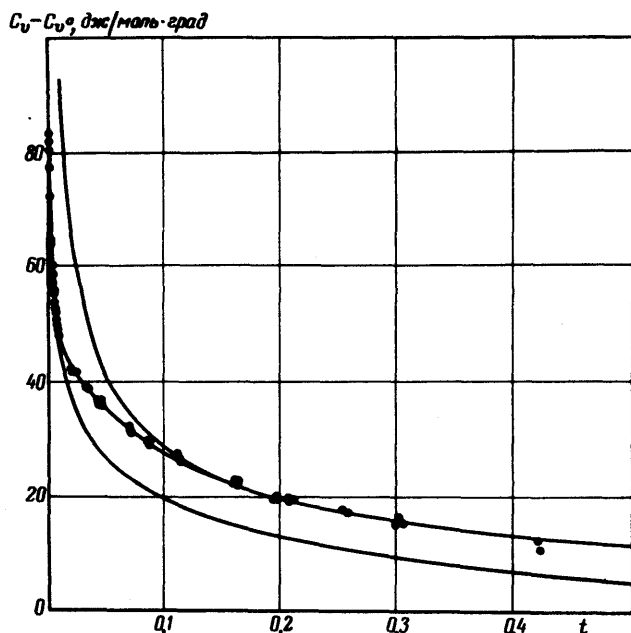


Рис. 3. Зависимость теплоемкости C_v воды при плотности $\rho = \rho_K \approx 0,315 \text{ г/см}^3$. Верхняя сплошная линия — $t^{-0,5}$, нижняя — $t^{-0,13}$, $t = (T - T_K)/T_K$, где $T_K = 647,31^\circ\text{К}$

Значения r_o для кислорода и азота, вычисленные нами по экспериментальным данным типа рис. 3 на основании представления о применимости формулы (3), оказались вполне реалистическими (для кислорода $r_o = 4,8 \text{ \AA}$, для азота $r_o = 5,2 \text{ \AA}$), а параметр Вакса, Ларкина, Пикина v_m/r_o^3 для обоих веществ почти в точности равен единице. Для воды такое значение r_o равно 3 \AA . Эта цифра для воды имеет меньше смысла, чем для кислорода и азота, вследствие более сложной молекулярной структуры воды. Участок корневой зависимости на рис. 3 настолько узок, что, быть может, лучше было бы говорить не

¹⁾ Отметим, что величина r_o , извлеченная из экспериментов по рассеянию света ($r_c = r_o t^{-\nu}$, где r_c — радиус корреляции флуктуаций плотности, $\nu \approx 2/3$), определяется с точностью до $\sqrt{6}$. Обычно используемая величина в $\sqrt{6}$ раз меньше нашего r_o .

о настоящей аппроксимации, а просто об общей касательной. Но, если такая общая касательная имеется даже при критической плотности, то тем более оправдано ожидание корневой асимптотики типа (2) вблизи кристаллизации, где удельный объем жидкости, α , следовательно, и параметр Вакса, Ларкина, Пикина в несколько раз меньше.

Так как различие между C_p и C_v для воды вблизи комнатных температур незначительно ($dv/dT = 0$ при $T = 4^\circ\text{C}$), мы считаем, что наше использование измерений C_p (см. рис. 1) оправдано. На рис. 2 видно, что корневая зависимость теплоемкости относительно температуры $T_0 = 255^\circ\text{K}$ хорошо представляет наши данные в области $t_0 > 0,05$. Таким образом, область применимости приближения самосогласованного поля смещается в сторону меньших t вместе с увеличением плотности, как и следует ожидать. Величина r_0 , определенная по формулам (2) и (3) для кристаллизующейся воды, оказалась $r_0 = 4,7 \text{ \AA}$, что в 1,5 раза больше r_0 в критической точке. Так как трудно ожидать вблизи плавления увеличения радиуса действия сил для парных взаимодействий, рост r_0 может означать необходимость учета непарного взаимодействия для кристаллизации жидкости.

В настоящей работе имеют значение не столько цифры, сколько принципиальная возможность на основе приближения Орнштейна – Цернике извлечь микроскопический параметр из экспериментальных данных по термодинамическим свойствам. Применимость приближения Орнштейна – Цернике открывает для нас соблазнительную возможность строить теорию кристаллизации на основе самосогласованного поля.

Авторы благодарны Е.Е.Городецкому и Ю.Ф.Кияченко за обсуждение и В.В.Щекочиной за численные расчеты.

Институт физико-технических
и радиотехнических измерений

Поступила в редакцию
2 марта 1972 г.

Литература

- [1] А.В.Воронель. Письма в ЖЭТФ, 14, 263, 1971.
- [2] П.Г. Стрелков, Е.С.Ицкевич, В.Н.Кострюков, Г.Г.Мирская, Б.Н.Самойлов. ЖФХ, 28, 459, 1954.
- [3] В.Г.Вакс, А.И.Ларкин, С.А.Пикин. ЖЭТФ, 51, 361, 1966.
- [4] Х.И. Амирханов, Г.В.Степанов, Б.Г.Алибеков. Изохорная теплоемкость воды и водного пара, Махачкала, 1969.