

Simanskij, Ju.I. :

ÜBER DEN SPRUNG DER WÄRMEKAPAZITÄT  $c_v$  BEIM SCHNEIDEN DER KOEXISTENZKURVE  
IN DER NÄHE DES KRITISCHEN PUNKTES FLÜSSIGKEIT - DAMPF

Es wird der Sprung der Wärmekapazität  $c_v$  beim Schnitt mit einer Koexistenzkurve in Abhängigkeit vom Auffüllen eines Systems berechnet. Wie schon in der vorhergehenden Arbeit wird das Modell eines Gittergases und das Näherungsverfahren von Bragg - Williams angewandt.

Früher wurde von uns der Fall des Gleichgewichts von Flüssigkeit und Dampf untersucht, wenn das Volumen eines Systems gleich dem kritischen Volumen ist [1]. Unter Beibehaltung des gewählten Modells (Gittergas bei Temperaturen unter der kritischen) und unter Anwendung - wie schon früher - des Bragg - Williams - Näherungsverfahrens führen wir eine analoge Untersuchung für eine beliebige Auffüllung eines Systems mit konstantem Volumen durch.

Es sei die Zahl der Plätze bei einer bestimmten Temperatur  $T < T_k$  in einer dichteren (flüssigen) Phase gleich  $B_1$  und in einer weniger dichten (gasförmigen)  $B_2$ . Die Summe der Plätze  $B_1 + B_2 = 2B = \text{const.}$  Wir bezeichnen die Zahl der Teilchen bei genau dieser Temperatur in der Flüssigkeit mit  $N_1$  und im Gas mit  $N_2$ . Die Gesamtheit der Teilchen in dem System ist festgelegt durch  $N_1 + N_2 = N = \text{const.}$  Der Überschuss an innerer Energie und Entropie des Systems kann in der Form

$$, (1)$$

$$(2)$$

geschrieben werden, wobei  $z$  die Zahl der nächsten Nachbarn in

dem gewählten Gitter ist,  $U$  - die potentielle Energie der Paarwechselwirkung ist. Differenzieren wir den Ausdruck (1) nach der Zahl der Teilchen  $N_2$ , so finden wir die innere latente Dampfbildungswärme, die auf ein Teilchen entfällt

. (3)

$l$  nimmt den Maximalwert bei  $T \rightarrow 0$  an, wenn  $N_2 \rightarrow 0$  und  $N_1 \rightarrow B_1$ , d.h.  $\max l = l_0 = -z U$ . Dann gilt

. (4)

Die Gleichgewichtswerte  $N_2$  und  $B_2$  werden aus der Bedingung für das Minimum der freien Energie  $F = E - TS$  ermittelt. Setzen wir die ersten Ableitungen  $\partial F / \partial N_2$  und  $\partial F / \partial B_2$  gleich Null, so erhalten wir das Gleichungssystem

, (5a)

. (5b)

Dieses System kann man nicht in expliziter Form lösen. Es lassen sich daraus jedoch - wie auch im Falle der kritischen Auffüllung [1] - eine Reihe interessanter Schlußfolgerungen ziehen. Dafür formen wir die gewonnenen Gleichungen unter Berücksichtigung der Beziehung (4) und bei Einführung der Dichten der  $\langle$ gleichzeitig bestehenden $\rangle$  Koexistenz-Phasen  $\rho_1 = N_1/B_1$  und  $\rho_2 = N_2/B_2$  ein wenig um. Dann haben wir anstelle von (5a) und (5b)

, (6a)

, (6b)

woraus folgt

$\langle a \rangle$

und

. (b)

Ziehen wir die zweite Gleichung von der ersten ab, so erhalten wir

. (c)

Dann gilt

. (7)

Aus analogen Berechnungen für die Dichte der Flüssigkeit gewinnen wir

. (8)

Bei Addition der Ausdrücke (7) und (8) kann man die Gleichung

(9)

erhalten, deren Lösung  $g_1 + g_2 = 1$  ist, was sich mit auf andere Weise [2] gewonnenen analogen Schlußfolgerungen deckt.

Berücksichtigt man das gewonnene Resultat, so ist es leicht, aus den Ausdrücken (6) oder den Formeln (7) und (8) die Diterici-Formel  $l = 2k T \ln (g_1 / g_2)$  zu gewinnen, die mit den Versuchsdaten [1, 3, 4] gut übereinstimmt.

Zieht man (7) von (8) ab und berücksichtigt, daß  $g_1 + g_2 = 1$ , so erhält man nach einfachen Umformungen  $g_1 - g_2 = \text{th} (l/4kT)$ . Unter Berücksichtigung der Beziehung (4) finden wir

. (10)

Diese Formel der Temperaturabhängigkeit der latenten Dampfбил-

dungswärme hatten wir früher gewonnen und analysiert [1, 4]. Wir erinnern daran, daß sie in der Nähe des kritischen Punktes in

$$l = l_0 \sqrt{3 (T_k - T) / T_k} \quad \text{oder} \quad - \text{ was äquivalent ist - in } \varrho_1 - \varrho_2 = \\ = \sqrt{3 (T_k - T) / T_k} \quad \text{übergeht.}$$

Jetzt kann das Gleichungssystem (5) umgeformt werden und für alle vier Unbekannten  $N_1, N_2, B_1, B_2$  ein neues Gleichungssystem - bedeutend einfacher als das Ausgangssystem - geschrieben werden

, (11)

das es zumindest in der Nähe des kritischen Punktes erlaubt, alle uns interessierenden Größen zu finden. So finden wir beispielsweise aus den letzten zwei Gleichungen die Temperaturabhängigkeit der Dichte für jede Phase:

, (12a)

. (12b)

In der Nähe des kritischen Punktes kann man leicht die Gleichung der Koexistenz-Kurve finden. Tatsächlich ist beim Schnitt der Koexistenz-Kurve beispielsweise mit dem Zweig, der dem gasförmigen Zustand entspricht,  $N_2 = N$  und  $B_2 = 2B_1$ ; dann gewinnen wir aus (12b)

, (d)

wobei  $\bar{\varrho}$  die durchschnittliche Dichte der Auffüllung des Systems ist. Die Gleichung der Koexistenz-Kurve kann man in der für beide Zweige der Koexistenz-Kurve gültigen Form

(13)

darstellen.

Aufgrund der oben durchgeführten Untersuchungen ist eine Ana-

lyse der wesentlichen Frage hinsichtlich des Sprungs der Wärmekapazität  $c_v$  beim Schnitt der Koexistenz-Kurve in der Nähe des kritischen Punktes möglich. Zuerst berechnen wir die überflüssige Wärmekapazität im Zweiphasen-Bereich. Im Unterschied zum Fall der kritischen Auffüllung [1] muß im allgemeinen Fall die Änderung der Lage der Grenze zwischen den Phasen berücksichtigt werden, d.h. beim Differenzieren müssen  $N_2$  und  $B_2$  als Veränderliche angesehen werden

. <e>

Unter Anwendung der Ausdrücke (3), (5) und  $q_1 + q_2 = 1$  für die überschüssige Wärmekapazität erhalten wir den Ausdruck

. (14)

Zur Berechnung der Ableitungen in der eckigen Klammer finden wir aus den Formeln

, (15a)

. (15b)

Bei Addition dieser zwei Ausdrücke erhalten wir  $B_2 - B_1 = 2 (B - N) l_0 / l$ . Diese Beziehung differenzieren wir nach T

, <f>

woraus folgt

. (16)

Die Ableitung  $dN_2/dT$  wird durch Differenzieren des Ausdrucks (15b) gefunden:

. <g>

Unter Benutzung von (16) erhalten wir

. (17)

Jetzt kann man den endgültigen Ausdruck für die überflüssige Wärmekapazität finden:

. (18)

In der Nähe des kritischen Punktes ist  $l = l_0 \sqrt{3 (T_k - T)/T_k}$ ,  
 $dl/dT = - 3l_0^2 / 2 l T_k$ , und  $l_0 / T_k = 4 k [1]$ .

Somit ist die überschüssige Wärmekapazität für ein Mol gleich

. (19)

wobei  $R$  die universelle Gaskonstante ist,  $N_A$  die Loschmidt-  
sche Zahl ist.

Beim Schnitt des gasförmigen Zweiges der Koexistenz-Kurve ist  
 $B_2 = 2B$ ,  $\sqrt{3 (T_k - T)/T_k} = (B - N)/B$  und folglich der Sprung  
der Wärmekapazität

. (20)

Einen analogen Ausdruck gewinnt man auch beim Schnitt des der  
Flüssigkeit entsprechenden Zweiges der Koexistenz-Kurve. Somit  
liefert die Formel (20) die Abhängigkeit des Sprungs der Wärme-  
kapazität  $c_v$  beim Schnitt der Koexistenz-Kurve in der Nähe des  
kritischen Punktes von der Auffüllung des Systems. Sie be-  
schreibt auch den Fall der kritischen Auffüllung des Systems  
und geht bei  $\bar{\rho} = 1/2$  in den früher von uns gewonnenen Aus-  
druck [1] über.

Man kann leicht erkennen, daß bei den vorgenommenen Voraus-  
setzungen der Sprung der Wärmekapazität linear von der reziproken  
Größe der Auffüllung abhängt. Der kritische Punkt ist bei dieser  
Abhängigkeit nicht herausgelöst. Zum gleichen Schluß kamen mit-

tels thermodynamischer Analyse der Versuchsdaten schon 1955 I.R. Kričevskij und N.E. Chazanova [5]. Darüber hinaus fällt die von ihnen ermittelte Größe des Sprungs der Wärmekapazität nach der Größenordnung mit den Ergebnissen unserer Berechnungen zusammen. In der neuen phänomenologischen Theorie des kritischen Punktes, die von M.Ja. Azbel', A.V. Voronel' und M.Š. Giterman entwickelt wurde, wird die Existenz eines Sprungs der Wärmekapazität  $c_v$  beim Schnitt der Koexistenz-Kurve von Anfang an postuliert [6]. Wir bemerken hierzu, daß das von uns angenommene Modell nicht zu einer Besonderheit von  $c_v$  im kritischen Punkt führt, da in ihm die Fluktuationen nächster Ordnung nicht berücksichtigt sind [7, 8]. -

Literatur

- 1 Šimanskij, Ju.I. Ukrain. fiz. ž., 12, No 6, 1967
- 2 Chill, T. Statističeskaja mehanika (Statistische Mechanik), M., IL, 1960
- 3 Chvol'son, O.D. Kurs fiziki , t. 3, GTTI, 1923
- 4 Šimanskij, Ju.I. ŽFCh (Žurnal fizičeskoj chimii), 32, vyp. 8, 1893, 1958
- 5 Kričevskij, I.R., Chazanova, N.E. ŽFCh, 29, vyp. 6, 1087, 1955
- 6 Azbel', M.Ja. Voronel', A.V., Giterman, M.Š. ŽETF (Žurnal eksperimental'noj i teoretičeskoj fiziki) , 46, vyp. 2, 673
- 7 Frenkel', Ja.I. Sobranie izbrannyh trudov, t. III, "Kinetičeskaja teorija židkostej", M. - L., Izd. AN SSSR, 1959 ( "Kinetische Theorie der Flüssigkeiten", Ausgewählte Werke)
- 8 Evdokimov, V.B. ŽFCh, 40, vyp. 9, 2343, 1966

Staatliche T.G. Ševčenko-Universität Kiev

Eingegangen in der Redaktion am 27.12.1966

Stuttgart, den 1.12.1969

i.A.

*Monika Wagenknecht*

(Monika Wagenknecht)  
Dipl.-Übersetzerin



К ВОПРОСУ О СКАЧКЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ  $C_V$   
ПРИ ПЕРЕСЕЧЕНИИ БИНОДАЛИ  
ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ — ПАР

Ю. И. Шиманский

Произведено вычисление скачка теплоемкости  $C_V$  при пересечении бинадали в зависимости от заполнения системы. Как и в предыдущей работе, использовалась модель решетчатого газа и приближенный метод Брегга-Вильямса.

Раньше нами был рассмотрен случай равновесия жидкости и пара, когда объем системы равен критическому [1]. Сохраняя выбранную модель (решетчатый газ при температурах ниже критической) и используя, как и раньше, приближенный метод Брегга — Вильямса, проведем аналогичное рассмотрение для произвольного заполнения системы постоянного объема.

Пусть при некоторой температуре  $T < T_k$  число мест в более плотной (жидкой) фазе равно  $B_1$ , а в менее плотной (газе)  $B_2$ . Суммарное число мест  $B_1 + B_2 = 2B = \text{const}$ . При этой же температуре число частиц в жидкости обозначим  $N_1$ , а в газе  $N_2$ . Общее число частиц в системе фиксировано  $N_1 + N_2 = N = \text{const}$ . Избыточные внутренняя энергия и энтропия системы могут быть записаны в виде

$$E = \frac{1}{2} zU \frac{N_1^2}{B_1} + \frac{1}{2} zU \frac{N_2^2}{B_2} - \frac{1}{2} zUN =$$

$$= \frac{zU}{2} \frac{(N - N_2)^2}{2B - B_2} + \frac{zU}{2} \frac{N_2^2}{B_2} - \frac{zU}{2} N, \quad (1)$$

$$S = k \ln \left[ \frac{B_1!}{N_1! (B_1 - N_1)!} \cdot \frac{B_2!}{N_2! (B_2 - N_2)!} \right] =$$

$$= k \ln \left[ \frac{(2B - B_2)!}{(N - N_2)! (2B - B_2 - N + N_2)!} \cdot \frac{B_2!}{N_2! (B_2 - N_2)!} \right], \quad (2)$$

где  $z$  — число ближайших соседей в выбранной решетке;  $U$  — потенциальная энергия парного взаимодействия. Дифференцируя выражение (1) по числу частиц  $N_2$ , найдем внутреннюю скрытую теплоту парообразования, что приходится на одну частицу

$$l = \frac{\partial E}{\partial N_2} = -zU \left( \frac{N - N_2}{2B - B_2} - \frac{N_2}{B_2} \right) = -zU \left( \frac{N_1}{B_1} - \frac{N_2}{B_2} \right). \quad (3)$$

$l$  принимает максимальное значение при  $T \rightarrow 0$ , когда  $N_2 \rightarrow 0$ , а  $N_1 \rightarrow B_1$ , т. е.  $\text{max } l = l_0 = -zU$ . Тогда

$$l = l_0 \left( \frac{N - N_2}{2B - B_2} - \frac{N_2}{B_2} \right). \quad (4)$$

Равновесные значения  $N_2$  и  $B_2$  определяются из условия минимума свободной энергии  $F = E - TS$ . Приравняв нулю первые производные  $\partial F/\partial N_2$  и  $\partial F/\partial B_2$ , получим систему уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} -zU \left[ \frac{N - N_2}{2B - B_2} - \frac{N_2}{B_2} \right] &= kT \ln \frac{(N - N_2)(B_2 - N_2)}{N_2(2B - B_2 - N + N_2)}, \end{aligned} \right. \quad (5a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} -\frac{zU}{2} \left[ \frac{(N - N_2)^2}{(2B - B_2)^2} - \frac{N_2^2}{B_2^2} \right] &= kT \ln \frac{(2B - B_2)(B_2 - N_2)}{B_2(2B - B_2 - N + N_2)}. \end{aligned} \right. \quad (5b)$$

Эту систему нельзя решить в явном виде. Но, как и в случае критического заполнения [1], из нее можно получить ряд интересных выводов. Для этого несколько преобразуем полученные уравнения, учтя соотношение (4) и введя плотности сосуществующих фаз  $\rho_1 = N_1/B_1$  и  $\rho_2 = N_2/B_2$ . Тогда вместо (5a) и (5b) будем иметь

$$\frac{N_1(B_2 - N_2)}{N_2(B_1 - N_1)} = \exp\left(\frac{l}{kT}\right), \quad (6a)$$

$$\frac{B_1(B_2 - N_2)}{B_2(B_1 - N_1)} = \exp\left[\frac{l}{2kT}(\rho_1 + \rho_2)\right], \quad (6b)$$

откуда

$$\frac{B_1}{B_1 - N_1} = \frac{B_2}{B_2 - N_2} \exp\left[\frac{l}{2kT}(\rho_1 + \rho_2)\right]$$

и

$$\frac{N_1}{B_1 - N_1} = \frac{N_2}{B_2 - N_2} \exp\left(\frac{l}{kT}\right).$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем

$$1 = \frac{B_2}{B_2 - N_2} \exp\left[\frac{l}{2kT}(\rho_1 + \rho_2)\right] - \frac{N_2}{B_2 - N_2} \exp\left(\frac{l}{kT}\right).$$

Тогда

$$\rho_2 = \frac{N_2}{B_2} = \frac{1 - \exp\left(l \frac{\rho_1 + \rho_2}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{l}{kT}\right)}. \quad (7)$$

Из аналогичных вычислений для плотности жидкости получаем

$$\rho_1 = \frac{N_1}{B_1} = \frac{1 - \exp\left(-l \frac{\rho_1 + \rho_2}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{l}{kT}\right)}. \quad (8)$$

Сложив выражения (7) и (8), можно получить уравнение

$$(\rho_1 + \rho_2 - 1) \operatorname{sh} \frac{l}{2kT} = \operatorname{sh} \frac{l}{2kT} (\rho_1 + \rho_2 - 1), \quad (9)$$

решением которого является  $\rho_1 + \rho_2 = 1$ , что совпадает с аналогичными выводами, полученными другим путем [2].

Учитывая полученный результат, из выражений (6) или формул (7) и (8), легко получить формулу Дитеричи  $l = 2kT \ln(\rho_1/\rho_2)$ , хорошо согласующуюся с экспериментальными данными [1, 3, 4].

Вычитая от (8) (7) и принимая во внимание  $\rho_1 + \rho_2 = 1$ , после несложных преобразований получим  $\rho_1 - \rho_2 = \text{th}(l/4kT)$ . Учитывая соотношение (4), находим

$$\frac{l}{l_0} = \text{th} \frac{l}{4kT} \quad (10)$$

Эта формула температурной зависимости скрытой теплоты парообразования была получена и проанализирована нами ранее [1, 4]. Напомним, что вблизи критической точки она переходит в  $l = l_0 \sqrt{3(T_k - T)/T_k}$  или, что эквивалентно, в  $q_1 - q_2 = \sqrt{3(T_k - T)/T_k}$ .

Теперь систему уравнений (5) можно преобразовать и для всех четырех неизвестных  $N_1, N_2, B_1, B_2$  записать новую систему уравнений

$$B_1 + B_2 = 2B, \quad (6a)$$

$$N_1 + N_2 = N, \quad (6b)$$

$$\frac{N_1}{B_1} + \frac{N_2}{B_2} = 1, \quad (11)$$

$$\frac{N_1}{B_1} - \frac{N_2}{B_2} = \frac{l}{l_0} \approx \sqrt{3 \frac{T_k - T}{T_k}},$$

значительно проще исходной системы и, которая по крайней мере, вблизи критической точки позволяет найти все интересующие нас величины. Например, из последних двух уравнений находим температурные зависимости плотности для каждой из фаз:

$$2q_1 = 2 \frac{N_1}{B_1} = 1 + \frac{l}{l_0} \approx 1 + \sqrt{3 \frac{T_k - T}{T_k}}, \quad (12a)$$

$$2q_2 = 2 \frac{N_2}{B_2} = 1 - \frac{l}{l_0} \approx 1 - \sqrt{3 \frac{T_k - T}{T_k}}. \quad (12b)$$

Вблизи критической точки можно легко найти уравнение кривой сосуществования. Действительно, при пересечении бинодали, например, ветви, соответствующей газовому состоянию,  $N_2 = N$ , а  $B_2 = 2B$  и тогда из (12b) получим

$$\sqrt{3 \frac{T_k - T_0}{T_k}} = 1 - 2 \frac{N}{2B} = 1 - 2\bar{q},$$

где  $\bar{q}$  — средняя плотность заполнения системы. Уравнение бинодали можно представить в виде

$$T_0 = T_k \left[ 1 - \frac{4}{3} (\bar{q} - q_k)^2 \right], \quad (13)$$

справедливом для обеих ветвей бинодали.

Все вышерассмотренное позволяет проанализировать основной вопрос о скачке теплоемкости  $C_V$  при пересечении бинодали вблизи критической точки. Сначала вычислим избыточную теплоемкость в двухфазной области. В отличие от случая критического заполнения [1] в общем случае необходимо учитывать изменение положения меж-

фазной границы, т. е. при дифференцировании считать переменными  $N_2$  и  $B_2$

$$\begin{aligned} \Delta C_V &= T \frac{dS}{dT} = kT \frac{d}{dT} \ln \frac{(2B - B_2)! B_2!}{(N - N_2)! (2B - B_2 - N + N_2)! N_2! (B_2 - N_2)!} \approx \\ &\approx kT \left[ \ln \frac{(N - N_2)(B_2 - N_2)}{N_2(2B - B_2 - N + N_2)} \right] \frac{dN_2}{dT} - \\ &- kT \left[ \ln \frac{(2B - B_2)(B_2 - N_2)}{B_2(2B - B_2 - N + N_2)} \right] \frac{dB_2}{dT}. \end{aligned}$$

Используя выражения (3), (5) и  $q_1 + q_2 = 1$  для избыточной теплоемкости, получим выражение

$$\Delta C_V = \frac{l}{2} \left[ 2 \frac{dN_2}{dT} - \frac{dB_2}{dT} \right]. \quad (14)$$

Для вычисления производных в квадратных скобках из формул (12) найдем

$$2N_1 = B_1 + B_1 \frac{l}{l_0}, \quad (15a)$$

$$2N_2 = B_2 - B_2 \frac{l}{l_0}. \quad (15b)$$

Сложив эти два выражения, получаем  $B_2 - B_1 = 2(B - N)l_0/l$ . Это соотношение продифференцируем по  $T$

$$\frac{dB_2}{dT} - \frac{dB_1}{dT} = 2 \frac{dB_2}{dT} = - \frac{2(B - N)l_0}{l^2} \frac{dl}{dT},$$

откуда

$$\frac{dB_2}{dT} = - l_0 \frac{B - N}{l^2} \frac{dl}{dT}. \quad (16)$$

Производная  $dN_2/dT$  находится дифференцированием выражения (15b):

$$2 \frac{dN_2}{dT} = \frac{dB_2}{dT} - \frac{l}{l_0} \frac{dB_2}{dT} - \frac{B_2}{l_0} \frac{dl}{dT} = \frac{l_0 - l}{l_0} \frac{dB_2}{dT} - \frac{B_2}{l_0} \frac{dl}{dT}.$$

Воспользовавшись (16), получаем

$$\frac{dN_2}{dT} = - \frac{l_0 - l}{2l^2} (B - N) \frac{dl}{dT} - \frac{B_2}{l_0} \frac{dl}{dT}. \quad (17)$$

Теперь можно найти окончательное выражение для избыточной теплоемкости:

$$\begin{aligned} \Delta C_V &= - \frac{l_0 - l}{2l} (B - N) \frac{dl}{dT} - \frac{l}{2l_0} B_2 \frac{dl}{dT} + \\ &+ \frac{l_0}{2l} (B - N) \frac{dl}{dT} = - \frac{B_2}{2l_0} l \frac{dl}{dT} + \frac{B - N}{2} \frac{dl}{dT}. \end{aligned} \quad (18)$$

Вблизи критической точки  $l = l_0 \sqrt{3(T_k - T)/T_k}$ ,  $dl/dT = -3l_0^2/2lT_k$ , а  $l_0/T_k = 4k$  [1].

Таким образом, избыточная теплоемкость для одного моля будет равной

$$\Delta C_v = \frac{3}{4} \frac{l_0}{T_k} \left[ B_2 - (B - N) \frac{l_0}{l} \right] = \frac{3R}{N_A} B_2 - (B - N) \sqrt{\frac{T_k}{3(T_k - T)}}, \quad (19)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $N_A$  — число Авогадро.

При пересечении газовой ветви бинадали  $B_2 = 2B$ ,  $\sqrt{3(T_k - T)/T_k} = (B - N)/B$  и, следовательно, скачок теплоемкости

$$\Delta C_v = \frac{3R}{N_A} \left[ 2B - (B - N) \frac{B}{B - N} \right] = \frac{3R}{N_A} \frac{N_A}{2\bar{\rho}} = \frac{3}{2} R \frac{1}{\bar{\rho}}. \quad (20)$$

Аналогичное выражение получается и при пересечении ветви бинадали, соответствующей жидкости. Таким образом, формула (20) дает зависимость скачка теплоемкости  $C_v$  при пересечении бинадали вблизи критической точки от заполнения системы. Она описывает также и случай критического заполнения и при  $\bar{\rho} = 1/2$  переходит в полученное нами ранее выражение [1].

Легко видеть, что при сделанных предположениях скачок теплоемкости линейно зависит от обратной величины заполнения. Критическая точка на этой зависимости не выделена. К подобному выводу путем термодинамического анализа экспериментальных данных еще в 1955 г. пришли И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова [5]. Более того, определенная ими величина скачка теплоемкости по порядку величины совпадает с результатами наших вычислений. В новой феноменологической теории критической точки, развитой М. Я. Азбелем, А. В. Воронелем и М. Ш. Гитерманом, наличие скачка теплоемкости  $C_v$  при пересечении бинадали постулируется с самого начала [6]. Отметим, что принятая нами модель не приводит к особенности  $C_v$  в критической точке, так как в ней не учтены флуктуации ближнего порядка [7, 8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Шиманский, Укр. физич. ж., 12, № 6, 1967.
2. Т. Хилл, Статистическая механика, М., ИЛ, 1960.
3. О. Д. Хвольсон, Курс физики, т. 3, ГТТИ, 1923.
4. Ю. И. Шиманский, ЖФХ, 32, вып. 8, 1893, 1958.
5. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, ЖФХ, 29, вып. 6, 1087, 1955.
6. М. Я. Азбель, А. В. Воронель, М. Ш. Гитерман, ЖЭТФ, 46, вып. 2, 673, 1964.
7. Я. И. Френкель, Собрание избранных трудов, т. III, «Кинетическая теория жидкостей», М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.
8. В. Б. Евдокимов, ЖФХ, 40, вып. 9, 2343, 1966.

Киевский госуниверситет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
27.XII 1966 г.

#### ON A JUMP OF HEAT CAPACITY $C_v$ , WHEN CROSSING A COEXISTENCE CURVE NEAR THE CRITICAL POINT LIQUID — VAPOUR

Yu. I. Shimansky

#### Summary

A jump of heat capacity  $C_v$  is calculated when crossing a coexistence curve. It is shown that near the critical point the jump value is inversely proportional to the mean density of the substance in the system. The Bragg—Williams approximate method and the latticed gas model were used for calculating.