

两标度因子普适性与临界区比热的计算

赵建荣

(中国科学院力学研究所)

1. 前言

标度律和普适性的唯象理论, 对我们了解近临界点物质的热力学性质有重要贡献. 实际上, 常把实验数据按标度状态方程表示, 而使它的指数满足标度关系. 即使对临界指数做出单独测量, 也用来验证标度律, 而用指数来定义普适类. 然而, 近几年来, 人们越来越清楚地认识到临界幅值比对表征普适类起着同样重要的作用. 并且, 如果恰当地分析幅值的话, 可以得到许多重要知识^[1].

1972年 Stauffer 等人^[2]提出两标度因子普适性, 并且把临界组分的二元液体混合物单位体积定压比热的临界幅值 A 同局部密度起伏的临界幅值 ξ_0 联系起来^[3,4]得到

$$X \equiv A\xi_0^3/K_B \quad (1)$$

式中, X 是无量纲量, 对属于同一普适类的物质具有相同的数值, 称为普适因子. 三维伊辛模型给出 $X = (1.65 \pm 0.01) \times 10^{-2[3]}$, 取临界指数 $\alpha = 0.125$; K_B 是玻耳兹曼常数; 而临界幅值 A 定义为

$$C_{p,x,c} = C_{p,x,c}^0 + \frac{A}{2} e^{-\alpha} \quad T > T_c \quad (2)$$

式中, $C_{p,x,c}$ 是临界组分二元液体混合物单位体积的定压比热; $C_{p,x,c}^0$ 是 $C_{p,x,c}$ 的非临界部分; $\epsilon \equiv (T - T_c)/T_c$; T_c 是临界温度.

因为一元流体和二元液体混合物同属类伊辛自旋普适类, 本文将据此对一元流体来验证普适因子的存在, 并用来计算它们在临界等容线上, 温度范围为 $0.1^\circ\text{K} < T - T_c < 2^\circ\text{K}$ 的定容比热和定压比热.

2. 分析

我们知道一元流体临界区的定容比热为

$C_v \sim \epsilon^{-\alpha}$, 定压比热为 $C_p \sim \epsilon^{-\gamma}$, 通过与式(2)类比, 得到临界等容线上单位质量的比热为

$$C_v = \frac{A_1}{\alpha \cdot \rho_c} \epsilon^{-\alpha} + B_0 \quad (3)$$

$$C_p = \frac{A_2}{\gamma \cdot \rho_c} \epsilon^{-\gamma} + C_p^B \quad (4)$$

式中, B_0 和 C_p^B 分别为定容比热和定压比热的非临界部分. 因为 C_v 发散较弱, 所以, B_0 在 C_v 中占相当大部分; 而 C_p 发散很强, 在我们的温度范围内 $C_p^B/C_p < 5\%$ ^[5]. γ 为临界指数, ρ_c 为临界密度, A_1 和 A_2 分别为定容比热和定压比热的临界幅值.

由式(1)可知, ξ_0 对 X 起着决定性的作用. 我们知道 $\xi = \xi_0 \epsilon^{-\nu}$, 而实验测量各物质的 ν 值不尽相同. 为在同一水平上进行比较, 需使各物质的 ν 相等. 我们取重正化群对三维伊辛模型得到的结果 $\nu = 0.630$ 来调整 ξ_0 , 令实验得到的 ξ 与调整后的 ξ 相等, 可得到:

$$\xi_0 = \xi_{0\text{实}} \epsilon^{0.630-\nu\text{实}} \quad (5)$$

其中, 下标“实”表示实验值. 在我们的温度范围内, 经调整后的 ξ 与实验值的最大偏差, 对 Xe 、 CO_2 和 SF_6 分别为 1.6%, 0.5% 和 1.4%.

3. 结果

我们根据 Xe 、 CO_2 和 SF_6 临界等容线上的定容比热和定压比热的实验结果分别定出它们的 A_1 和 A_2 , 然后算出 X_1 和 X_2 , 得到平均值

$$\bar{X}_1 = (1.53 \pm 0.09) \times 10^{-2}$$

$$\bar{X}_2 = (2.00 \pm 0.17) \times 10^{-2} \quad (\nu = \text{实验值})$$

$$\bar{X}_2 = (2.03 \pm 0.38) \times 10^{-2}$$

($\nu = 1.241$, 这是重正化群的理论值)

因为定容比热的 B_0 相当大, 所以我们直接

用理论值 $X = 1.65 \times 10^{-2}$ 计算了各自的定容比热, 取得了十分满意的结果, 最大偏差约为 1%。而对定压比热则分别用 ν 的实验值和理论值, 结合相应的 \bar{X}_2 , 进行了计算. 作为一个检验, 也用 $\bar{X}_2 = 2.03 \times 10^{-2}$ 和 $\nu = 1.241$ 计算了 CH_4 的定压比热并与实验结果进行对照. 对

这四种物质, 最大偏差出现在 SF_6 取 $\nu = 1.241$ 时. 这时, 它的最大偏差为 26.6%。

计算中使用的各常数数值列在表 1, 其中 T_c , P_c , ρ_c 的值各文献略有差别, 这在我们的计算中完全可以忽略。

表 2 中列出了临界等容线上定容比热的实

表 1 计算中使用的有关参数

物质	$T_c(^{\circ}\text{K})$	$P_c(10^6 \text{dyne/cm}^2)$	$\rho_c(\text{g/cm}^3)$	$\xi_0(A^0)^{1)}$	α	γ
Xe	289.75	58.402	1.11	$1.81 \pm 0.03^{[6]}$	0.146 ^[7]	1.260 ^[8]
CO_2	304.15	73.860	0.467	$1.53 \pm 0.01^{[9]}$	0.124 ^[10]	1.219 ^[9]
SF_6	318.69	38.291	0.73	$1.90 \pm 0.03^{[11]}$	0.15 ^[12]	1.223 ^[11]
CH_4	190.522	45.95	0.1627	1.58 ^[13]		

1) 调整到 $\nu = 0.630$ 以后的数值。

表 2 与 C_v 有关的结果

	物 质	Xe	CO_2	SF_6
		C_v	$4.725(T - T_c)^{-0.14} - 1.525^{[7]}$	$(5.7e^{-0.12} - 3.6) \times 0.04515^{[10]}$
实验结果 $\bar{X}_1 = (1.53 \pm 0.09) \times 10^{-2}$	A_1/ρ_c	0.148	3.191	1.024
	B_0	0.7212	-16.25	7.684
	x_1	-3.648	1.62×10^{-2}	1.55×10^{-2}
		1.44×10^{-2}		
理论结果 $X = (1.65 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	A_1/ρ_c	0.8264	3.250	1.090
	B_0	-5.772	-17.20	6.123
实验与理论比较	最大偏差(%)	-0.5	-0.7	1.1
	标准偏差(%)	0.2	0.4	0.7

* $(\partial P/\partial T)_v$ 与声速 c 取自 [15]; K_T 为等温压缩性, 取自 [11]
单位, C_p : $\text{Cal/g} \cdot \text{K}$; B_0 和 A_1/ρ_c : $\times 10^{-2} \text{Cal/g} \cdot \text{K}$.

表 3 与 C_p 有关的结果

	物 质	Xe	CO_2	SF_6	CH_4
		实验 C_p^c 计算公式	$\frac{(P_c C_1^c / \rho_c T_c) \Gamma_T e^{-\nu}}{4.18} \times 10^{-7}$ *		
ν 取实验值 $\bar{X}_2 = (2.00 \pm 0.17) \times 10^{-2}$	A_2/ρ_c	1.086	4.271	1.208	
	X_2	2.17×10^{-2}	2.16×10^{-2}	1.83×10^{-2}	
	最大偏差(%) ^a	-8.4	-7.6	9.4	
	标准偏差(%) ^a	7.7	7.6	9.1	
$\nu = 1.241$ $\bar{X}_2 = (2.03 \pm 0.38) \times 10^{-2}$	A_2/ρ_c	1.210	3.787	1.090	
	X_2	2.41×10^{-2}	1.92×10^{-2}	1.65×10^{-2}	
	最大偏差(%) ^a	-17.5	9.9	26.6	-23.5
	标准偏差(%) ^a	15.9	5.3	21.6	20.2

* $\Gamma_T e^{-\nu}$: 对 Xe 取自 [8], 对 CO_2 取自 [9]; C_1 取自 [5]

** K_T 取自 [11], $(\partial P/\partial T)_v$ 取自 [15].

*** 取 [13] 中 $\nu = 0.630$ 组数据.

^a 指用该组值按 (4) 式计算的 C_p^c 与实验的偏差.

单位 C_p^c : $\text{Cal/g} \cdot \text{K}$; A_2/ρ_c : $\times 10^{-2} \text{Cal/g} \cdot \text{K}$.

验结果和理论结果。实验定出的 $\bar{\alpha} = (1.53 \pm 0.09) \times 10^{-2}$ 与理论值符合得相当好,证明了普适因子的可靠性。但因为 B_0 要靠实验确定,并且在 C_p 中占有相当大的比重,因此,还不能根据普适因子和 ξ_0 直接计算定容比热。

表 3 给出了临界等容线上定压比热得到的有关结果。图 1 表示出 Xe、CO₂ 和 SF₆ 的实验定压比热的异常部分 C_p^* 与 ν 取实验值、 $\bar{\alpha}_2 = 2.00 \times 10^{-2}$ 和 $\nu = 1.241$ 、 $\bar{\alpha}_2 = 2.03 \times 10^{-2}$ 时按式 (4) 计算的 C_p^* (即式 (4) 右端第一项)。作为对比也示出了 CH₄ 的结果。

对 CH₄, 我们取文献 [13] 中的 $\nu = 0.630$ 的一组数据,因为这是一般承认为指数值。在我们的温度范围内 $C_p^*/C_p > 95\%$, 因此,在 CH₄ 得不到 C_p^* 的情况下,就采用 C_p 代替 C_p^* 。

若用 $X = 1.65 \times 10^{-2}$, 无论 ν 取实验值还是取理论值得到的 C_p^* 均比实验结果偏低,最低者为 Xe, 其最大偏差达 33%。因此,我们认为 $X = 1.65 \times 10^{-2}$ 对定压比热来说是偏低了。为了在得不到实验 ν 值的情况下,结合 ξ_0 直接计算定压比热,建议取 $X = 2.03 \times 10^{-2}$ 。

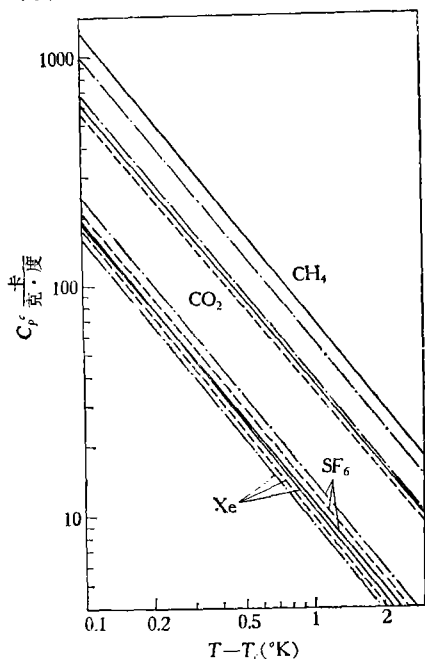


图 1 四种物质的实验结果与由式 (4) 计算结果的比较

实验结果 $\nu = \text{实验值}$ $\nu = 1.241$
 $x = 2.00 \times 10^{-2}$ $x = 2.03 \times 10^{-2}$

4. 结论

(1) 对一元流体的定容比热存在有普适因子 $X = 1.65 \times 10^{-2}$ 。

(2) 对一元流体的定压比热, 建议取普适因子 $X = 2.03 \times 10^{-2}$, 在已知 ξ_0 的情况下, 可直接利用 X 值来计算流体临界区的定压比热, 其最大偏差为 26.6%, 最大标准偏差为 21.6%。考虑到临界区测量条件的困难, 测量误差很大, 这个结果是相当满意的。例如, 由量热法^[10]和声学法^[14]得到的 CO₂ 临界区定容比热在我们的温度范围内偏差达 13%。(通过对 B_0 的调整, 用文中的 A_1 和 X_1 值, 也可满意地表达声学法的结果)。而临界区定压比热发散性比定容比热强得多, 加上计算时又要用到基本 P - V - T 数据及其微分的平方, 因此, 误差会更大。

(3) 根据临界普适性原则, 此结果适用于类伊辛三维自旋普适类中所有物质。因此, 为属于同一普适类的物质临界区定压比热的计算提供了一种途径。

参 考 文 献

- [1] Aharony, A. and Hohenberg, P. C., *Phys. Rev.*, **B13** (1976), 3081.
- [2] Stauffer, D., Ferer, M. and Wortis, M., *Phys. Rev. Lett.*, **29**, (1972), 345.
- [3] Stauffer, D., *Phys. Lett.*, **A44** (1973), 261.
- [4] Klein, H. and Woermann, D., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, (1978), 1084.
- [5] Swinney, H. L. and Henry, D. L., *Phys. Rev.*, **A8** (1973), 2586.
- [6] Güttinger, H. and Cannell, D. S., *Phys. Rev.*, **A22**, (1980), 285.
- [7] Sarid, D. and Cannell, D. S., *Phys. Rev.*, **A15** (1977), 735.
- [8] Ester, W. T., Hoeken, R., Charlton, T. and Wilcox, L. R., *Phys. Rev.*, **A12**, (1975), 2118.
- [9] Lunacek, J. H. and Cannell, D. S., *Phys. Rev. Lett.*, **27**, (1971), 841.
- [10] Lipa, J. A., Edwards, C. and Bunkingham, M. J., *Phys. Rev.*, **A15**, (1977), 778.
- [11] Cannell, D. S., *Phys. Rev.*, **A12**, (1975), 225.
- [12] Ley-Koo, M. and Green, M. S., *Phys. Rev.*, **A16**, (1977), 2483.
- [13] Aekerson, B. J. and Straty, G. C., *J. Chem. Phys.*, **69**, (1978), 1207.
- [14] Fritch, K. and Carome, E. F., NASA CR-1670.
- [15] Cannell, D. S. and Sarid, D., *Phys. Rev.*, **A10**, (1974), 2280.

(本文于1981年2月20日收到)