

ФОРМА КРИВОЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОЙ И ГАЗООБРАЗНОЙ ФАЗ АРГОНА

А.В.Воронель, В.А.Смирнов, М.Р.Чашкин

Известно, что по вопросу о форме кривой сосуществования чистых жидкостей вблизи критической точки нет единого мнения. В первом приближении эта кривая может быть выражена формулой:

$$|\rho - \rho_K| / \rho_K = A[(T_K - T)/T_K]^\beta, \quad (1)$$

где ρ – плотность жидкости или насыщенного пара при температуре T , A и β – универсальные константы.

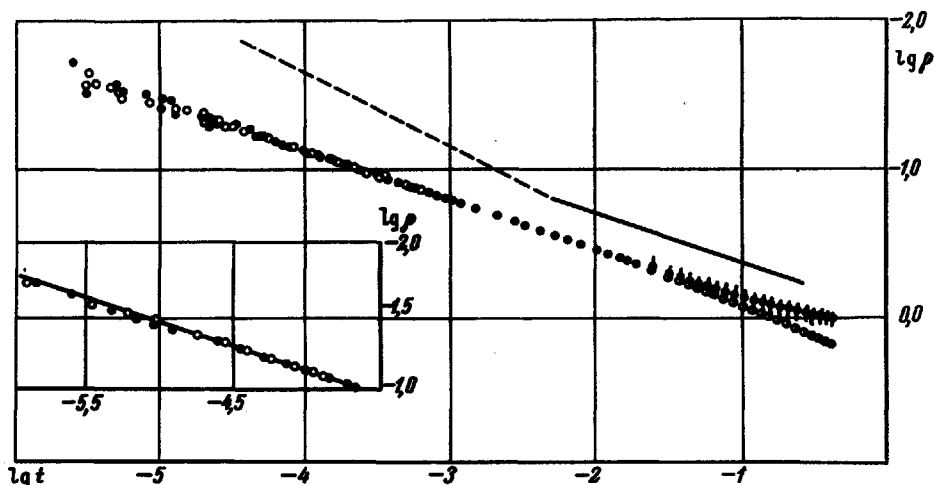
В работах [1 – 3] авторы на основании экспериментальных данных утверждали, что значение константы β для всех веществ близко к $1/3$.

Напротив, в работах [4, 5] было показано, что тот же экспериментальный материал свидетельствует в пользу $\beta \approx 1/2$ в непосредственной близости к критической точке. В последнее время работы [6 – 8] дали результат $\beta \approx 1/2$, а работы [9, 10] $\beta \approx 1/3$. Так как значение этого параметра существенно для вопроса о применимости модели решеточного газа к критической точке жидкости, мы поставили специальное исследование для оценки величины β .

Кривая сосуществования измерялась методом квазистатических термограмм [11], который сводится к тому, что вещество при постоянной плотности медленно греется (или охлаждается) с перемешиванием в почти адиабатических условиях. В точке изменения состояния системы зависимость температуры от времени (ход) терпит излом, который связан с наличием скачка теплоемкости и легко детектируется нами на графике с точностью $\sim 1 - 2 \cdot 10^{-4}^\circ$. Скорость изменения температуры должна быть такая, чтобы состояние вещества в каждый данный момент можно было считать равновесным. Наши прошлые определения времен установления равновесия [12] позволили нам оценить равновесные скорости ходов на различных расстояниях от критической точки.

В результате опытов (см. рисунок), которые включают несколько серий измерений на разных образцах аргона, была получена кривая сосуществования, приблизительно симметричная относительно $\rho_K = 0,531 \text{ г/см}^3$ со значением $T_K = 150,663,^\circ \text{К}$. Точки на графике представляют собой результат усреднения значений, полученных из двух – пяти ходов. Для наиболее чистого образца аргона (спектрально чистый,

по паспорту 99,995%) выбрано значение $T_K = 150,663 \pm 0,01^\circ\text{K}$ в нашей шкале (табл. ССТ-64, основанная на термодинамической шкале NPL) и $\rho_K = 0,531 \pm 0,001 \text{ г/см}^3$.



Зависимость $\lg \rho$ от $\lg t$, где ρ и t безразмерные плотность и температура существующих фаз Ar: $\circ \rho < \rho_K$, $\bullet \rho > \rho_K$, то же $\phi \bullet$, данные [13]; ——— кривая, соответствующая $\beta = 1/3$, - - - - $\beta = 1/2$. На вставке: та же зависимость для серии с ходами $\lesssim 10^{-5} \text{ град/мин}$

В нашем опыте существенна не абсолютная погрешность по температуре, а относительная, которая у нас почти на два порядка меньше. Примененный нами метод позволяет приблизиться к критической точке на порядок ближе, чем все существующие методы с сохранением соответствующей точности. Дальнейшее приближение приводит к увеличению разброса точек (см. рисунок), связанному с тем, что при такой близости к критической температуре используемая нами в большинстве серий скорость хода $\sim 2 - 3 \cdot 10^{-5}^\circ$ в 1 минуту уже не является достаточно малой и полученные результаты не полностью равновесны. Так как эта скорость хода все же на порядок меньше скоростей, с которыми экспериментаторы обычно приближаются к точке расслоения системы (независимо от того, какой способ детектирования двухфазности они употребляют – появление мениска [6, 7], измерение диэлектрической постоянной [9] или коэффициента преломления [10]), мы считаем данные других авторов в области $|(T_K - T)/T_K| < 10^{-4}$ ненадежными, какого бы мнения о значении β они ни придерживались.

На рисунке наши данные представлены в логарифмическом масштабе. Видно, что формула

$$|\rho - \rho_K|/\rho_K = 1,55 [(T_K - T)/T_K]^{0,33} \quad (2)$$

хорошо представляет данные в интервале относительных температур $10^{-2} - 5 \cdot 10^{-6}$ и плотностей $0,5 - 2 \cdot 10^{-2}$. Точки \odot на графике взяты нами из справочника [13] для полноты картины. В левом углу рисунка представлены результаты измерений последней серии с ходами $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ град/мин. Видно повышение воспроизводимости по сравнению с остальными сериями, связанное с увеличением степени равновесности ходов. На графике точки \circ соответствуют $\rho < \rho_K$, а \bullet $\rho > \rho_K$. Изменение выбора T_K в пределах $0,001^\circ$ нарушает применимость формулы (2) (изменяет значение β) в области $|(T_K - T)/T_K| < 10^{-5}$. Так как выбор авторов [6, 7] на порядок больший, отклонение β в большую сторону начиная, примерно с $|(T_K - T)/T_K| < 10^{-4}$, представляется связанным с выбором завышенных значений T_K . По-видимому, это соображение относится и к нашим оценкам [4, 5].

Итак, мы вынуждены констатировать, что значение $\beta = 0,33 \pm 0,02$ близко к ожидаемому по модели решеточного газа, и наш скептицизм по этому поводу [14] не оправдан. Полученный результат заставляет нас вновь вернуться к изучению зависимости C_v от температуры с точностью, сравнимой с настоящим экспериментом.

Авторы благодарят В.А.Кашичкину, Г.В.Абрамову за помощь при измерениях и Н.Г.Шмакова за обсуждение результатов.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
физико-технических
и радиотехнических измерений

Поступило в редакцию
12 февраля 1969 г.

Литература

- [1] E. A. Guggenheim. J. Chem. Phys., 13, 253, 1945.
- [2] H. W. Habgood, W. G. Schneider. Can. J. Chem., 32, 98, 1954.
- [3] M. E. Fisher. J. Math. Phys., 6, 1643, 1965.
- [4] А.В.Воронель, Ю.Р.Чашкин. ЖЭТФ, 51, 394, 1966.
- [5] М.Ш.Гитерман, С.П.Малышенко. ЖЭТФ, 53, 2079, 1967.
- [6] Ю.В.Цеханская, З.А.Полякова, Т.М.Козловская. ЖФХ, 41, 501, 1967.
- [7] Л.А.Макаревич, Е.С.Соколова. Письма в ЖЭТФ, 4, 409, 1966.
- [8] R. H. Sherman. Phys. Rev. Lett., 15, 141, 1965.
- [9] G. O. Zimmerman, C. E. Chase. Phys. Rev. Lett., 19, 151, 1967.
- [10] C. J. Pings, R. K. Teague. Phys. Lett., 26 A, 496, 1968.
- [11] А.В.Воронель, Ю.Р.Чашкин. Измерит. техн. № 11, 77, 1967.
- [12] Ю.Р.Чашкин, А.В.Воронель, В.А.Смирнов, В.Г.Горбунова. ЖЭТФ, 52, 112, 1967.

- [13] Н.Б.Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1963.
- [14] А.В.Воронель, В.Г.Горбунова, Ю.Р.Чашкин, В.В.Шекочихина. ЖЭТФ, 50, 897, 1966.
-