

**ПОГРАНИЧНАЯ КРИВАЯ ЖИДКОСТЬ - ГАЗ
ДЛЯ ШЕСТИТОРИСТОЙ СЕРЫ ВБЛИЗИ ЕЕ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ**

Л.А.Макаревич, Е.С.Соколова

В последнее время появилось несколько работ, в которых обсуждается вопрос о форме пограничной кривой вблизи критической точки [1-5].

Авторы этих работ пытаются получить уравнение, описывающее пограничную кривую вблизи критической точки, учитывая высшие члены разложения функции $(\partial p / \partial v)_T$ в ряд. Так, например, Гитерман [6] выводит уравнение пограничной кривой вблизи критической точки, используя обнаруженную Воронелем особенность поведения C_p вблизи критической точки [7,8].

Авторы получили точные данные о равновесии жидкость-газ шестифтористой серы в интервале температур $T_{кр} - T \approx 0,001 \div 0,800^\circ\text{C}$. Исследования выполнены на установке, описанной ранее [9]. Установка усовершенствована для повышения точности эксперимента.

Использованная в работе шестифтористая сера была очищена на специально сконструированной ректификационной колонне высокого давления и имела чистоту не ниже, чем 99,995%.

Абсолютную температуру измеряли образцовым платиновым термометром сопротивления с точностью $\pm 0,005^\circ\text{C}$. Изменение температуры измеряли термометром Бекмана, откалиброванным по платиновому термометру, с точностью $\pm 0,001 \pm 0,002^\circ\text{C}$. Термометр Бекмана был заключен в термостатированную рубашку для исключения ошибок, связанных с поправкой на выступавший столбик ртути. Ошибка в показаниях термометра из-за изменений атмосферного давления не превышала $\pm 0,001^\circ\text{C}$. Температуру исчезновения одной из фаз определяли визуально с точностью $\pm 0,001 \pm 0,002^\circ\text{C}$. Точность объемных измерений составляла $\pm 0,05\%$. Критический мольный объем определен с точностью $\pm 0,2\%$ визуально. Мениск на границе жидкость - газ исчезал в середине трубки (при весьма сильной опалесценции) лишь при мольном объеме, равном $198,0 \pm 0,4 \text{ см}^3/\text{моль}$. При меньшем (большем) мольном объеме мениск исчезал в верхней (нижней) части трубки. Гравитационный эффект практически отсутствовал, так как измерительная трубка с внутренним диаметром ~ 10 мм расположена горизонтально. Содержимое трубки перемешивали магнитной мешалкой.

В табл. I приведены критические параметры SF_6 по данным авторов и других исследователей.

Критические параметры SF_6

$T_{кр}, ^\circ C$	$P_{кр}, \text{кг/см}^2$	$v_{кр}, \text{см}^3/\text{моль}$	Литература
$45,560 \pm 0,005$	$38,328 \pm 0,005$	$198,0 \pm 0,4$	Авторы
$45,547 \pm 0,005$	$38,337 \pm 0,003$	200	[10]
$45,555 \pm 0,005$	-	194,4	[11]
45,58	38,32	199	[12]

Полученные данные были представлены в координатах $T - (v - v_{кр})^2$ и $T - (v - v_{кр})^3$ (см. рис. I и 2). Пограничная кривая шестифтористой серы (рис. I) в интервале $T_{кр} - T \cong 0,000 \pm 0,050^\circ C$ передается уравнением вида $T - T_{кр} = a(v - v_{кр})^2$ с погрешностью, не превышающей погрешности измерений. Следовательно, пограничная кривая является параболой 2-й степени симметричной относительно оси, что хорошо согласуется с выводами классической теории критических явлений [13]. Таким образом, в указанной области температур выполняется правило прямолинейного диаметра.

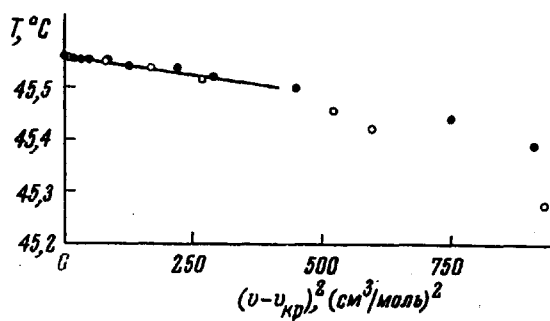


Рис. I

При удалении от критической точки дальше, чем на $0,050^\circ C$ вид пограничной кривой сильно изменяется. Прежде всего она становится несимметричной, что исключает точное определение критического объема по правилу прямолинейного диаметра. Кроме того кривая

$T - T_{кр} = \alpha (v - v_{кр})^2$ плавно переходит в кривую
 $T - T_{кр} = \beta (T - T_{кр})^3$. Такая форма пограничной кривой сохраняется

до $T_{кр} - T \approx 0,5^\circ\text{C}$. Левая и правая ветви пограничной кривой передаются уравнениями одного и того же вида, меняются лишь величины постоянной β , характеризующей угол наклона прямой в координатах $T - (v - v_{кр})^2$ (рис.2).

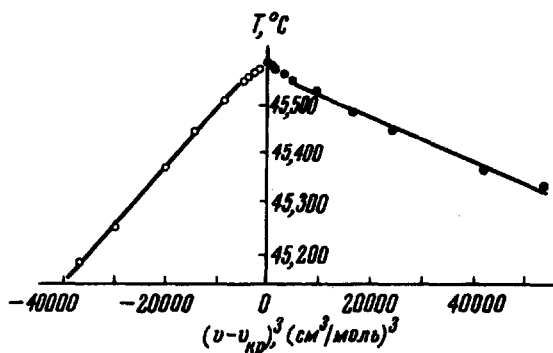


Рис.2

Для получения единого уравнения пограничной кривой вблизи критической точки необходимо учесть высшие члены разложения функции $(\partial p / \partial v)_T$ в ряд, но это не входило в нашу задачу.

Авторы благодарят И.Р.Кричевского и Г.Д.Ефремову за внимание и советы при обсуждении результатов эксперимента.

Государственный институт
азотной промышленности

Поступило в редакцию
29 августа 1966 г.

Литература

- [1] M.H. Edwards, W.C. Woodbury. *Phys. Rev.*, 129, 5, 1963.
- [2] M.H. Edwards. *Phys. Rev. Lett.*, 15, 8, 1965.
- [3] Laszlo Tisza, C.E. Chase. *Phys. Rev. Lett.*, 15, 1, 1965.
- [4] L. Mistura, D. Sette. *Phys. Rev. Lett.*, 16, 7, 1966.
- [5] R.E. Variean. *Phys. Rev. Lett.*, 16, 8, 1966.
- [6] М.Ш. Гитерман. *Ж. физ. химии*, 39, 4, 1965.

- [7] М.И. Багацкий, А.В. Воронель, В.Г. Гусак. ЖЭТФ, 43, 728, 1962.
- [8] А.В. Воронель, В.Г. Симкин, Ю.А. Чашкин. ЖЭТФ, 45, 828, 1963.
- [9] Г.А. Сорина, Г.Д. Ефремова. Ж.Физ.химии, 40, 264, 1966.
- [10] K.E. Mac Corman, W.G. Schneider, Can. J. of Chem., 29, 699, 1951.
- [11] D. Atack, W.G. Schneider. J. of Phys. & Coll. Chem., 55, 532, 1951.
- [12] H.P. Glegg, J.S. Rowlinson, J.R. Sutton. Trans. Far. Soc. 51, 1327, 1955.
- [13] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. М., 1964, стр. 321.