

## **ФОРМА КРИВОЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЧИСТОГО ВЕЩЕСТВА ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ**

*Д. Ю. Иванов, Л. А. Макаревич, О. Н. Соколова*

На прецизионной  $P$ - $V$ - $T$  установке с визуальным наблюдением исследована форма кривой сосуществования чистой шестифтористой серы вблизи критической точки. В области значений  $10^{-6} \leq r < 10^{-5}$  обнаружена асимметрия кривой сосуществования и отклонения от закона прямолинейного диаметра.

Вопросу о форме кривой сосуществования посвящено большое количество публикаций [1, 3, 5, 7], однако, необходимость в дополнительных исследованиях ощущается до сих пор.

В данной работе излагаются предварительные результаты изучения формы кривой сосуществования чистого  $SF_6$  вблизи критической точки на прецизионной экспериментальной  $P-V-T$  установке с использованием стеклянного пьезометра постоянно-переменного объема<sup>1)</sup> [2]. Точность измерения параметров состояния была следующей: давления —  $\pm 4 \times 10^{-9}$  н/м<sup>2</sup> ( $1 \cdot 10^{-3}\%$ ), температуры —  $\pm 2 \cdot 10^{-40}$  °С, объема —  $\pm 0,02\%$ . Шестифтористая сера была очищена путем многократной перегонки последовательно на двух ректификационных колоннах высокого давления. Полученная таким способом степень чистоты ( $\sim 99,9995\%$ ) вполне соответствовала точности  $P-V-T$  измерений.

Экспериментальные значения точек кривой сосуществования были получены путем визуальных наблюдений за появлением — исчезновением двухфазового состояния вещества в пьезометре вплоть до величины

$$\tau \equiv \left| \frac{T - T_k}{T_k} \right| \geq 10^{-6}. \text{ Столь высокая степень приближения к крити-}$$

ческой точке, а также повышение общей точности измерений позволили установить некоторые новые закономерности, касающиеся формы кривой сосуществования, по сравнению с имеющимися результатами [1, 5, 7] и, в частности, с ранней работой [3] одного из авторов.

На рис. 1 показан вид кривой сосуществования чистого в координатах  $T - \rho$  и форма линии, соответствующей прямолинейному диаметру  $\rho_D = (\rho_{\text{ж}} + \rho_{\text{г}}) / 2$ .

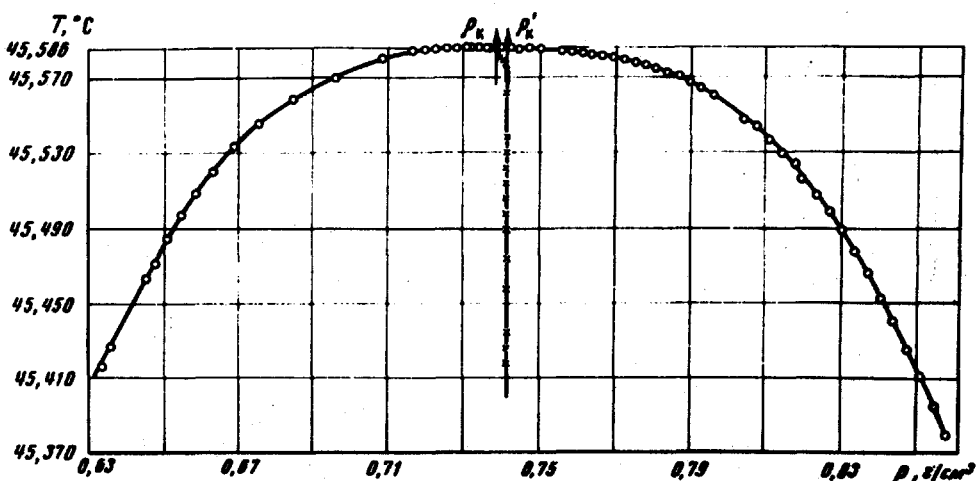


Рис. 1. Кривая сосуществования шестифтористой серы

Обращает на себя внимание тот факт, что кривая сосуществования асимметрична вблизи критической точки. Видно также, что значение критической плотности ( $\rho_k$ ), полученное с помощью визуальных наблюдений [4] и путем экстраполяции хода прямолинейного диаметра ( $\rho_k'$ )

1) Высота пьезометра — 8 мм.

отличаются на  $\sim 0,4\%$ . Кроме того, если вдали от критической точки ( $r > 3 \cdot 10^{-5}$ ) "прямолинейный" диаметр оправдывает свое название, то вблизи ( $r < 3 \cdot 10^{-5}$ ) наблюдается заметное его отклонение в сторону меньших плотностей.

Отсутствие отмеченных особенностей в работах других авторов, в частности, в работе [7], где приведены данные по кривой сосуществования  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CCl}_4$  может быть, по-видимому, объяснено как меньшей точностью обсуждаемых в [7] экспериментов ( $\Delta T \geq \pm 1 \cdot 10^{-30} \text{ }^\circ\text{C}$ ), так и меньшим проникновением в критическую область ( $r \geq 10^{-5}$ ). В то же время вдали от критической точки согласие наших результатов с выводами [7] можно считать хорошим.

На наш взгляд, возможное объяснение такого поведения кривой сосуществования чистого вещества в непосредственной близости от критической точки может быть в значительной степени связано с учетом влияния гравитации. При этом следует различать два случая: искажение формы кривой действием гравитации в сосудах "большой" и "малой" высоты. В первом случае гравитационный эффект приводит к сильному уплощению вершины кривой сосуществования [5].

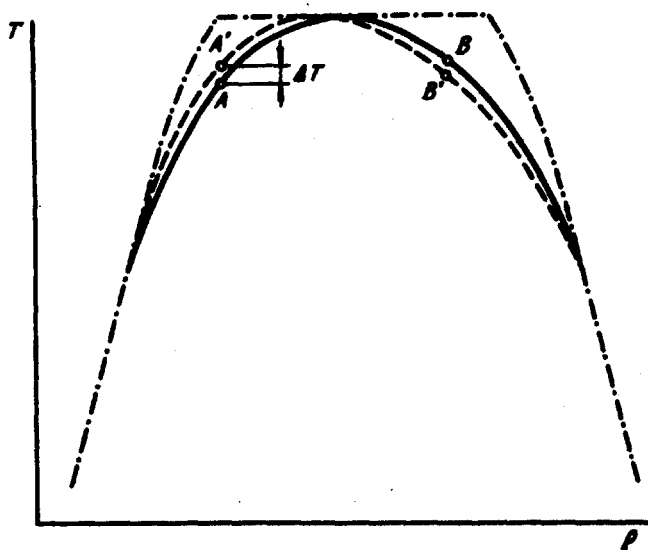


Рис. 2. Влияние гравитационного эффекта на форму кривой сосуществования

Во втором случае его влияние, по-видимому, несколько иное. Предполагая, в первом приближении, что асимметрия кривой сосуществования целиком определяется действием гравитации, выясним каково её влияние на температуру появления – исчезновения одной из фаз вещества в пьезометре по обе стороны от критической плотности. (Способ фиксации факта перехода вещества из двухфазного состояния в однофазное и наоборот, по-видимому, особой роли не играет). Кажется правдоподобным предположить, что сила тяжести, уплотняя вещество в условиях сильно растущей сжимаемости  $K_T \rightarrow \infty$  "облегчает" образование

$$T \rightarrow T_K$$

жидкой фазы из газовой и "затрудняет" обратный переход. Продолжая эти рассуждения, можно прийти к выводу, что в таком случае вместо

точки  $A$  (рис. 2) экспериментально должна быть обнаружена точка  $A'$ , вместо точки  $B - B'$  и, таким образом, кривая сосуществования становится асимметричной (рис. 2, пунктирная линия).

В случае "больших" высот пьезометра подавляющим оказывается эффект уплощения вершины кривой (рис. 2, штрих-пунктирная линия).

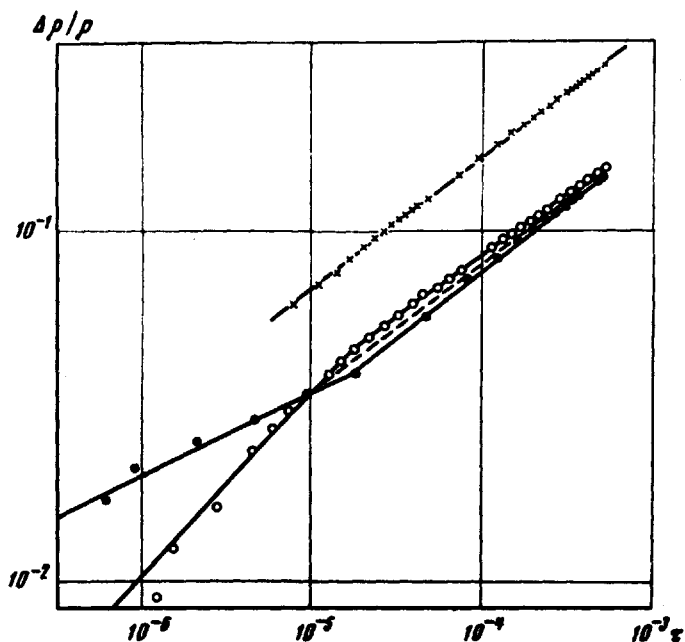


Рис. 3. Зависимость  $\log(\Delta\rho/\rho)$  от  $\log\tau$  для  $SF_6$  вблизи критической точки: ● —  $\rho < \rho_K$  (уравнение 3), ●● —  $\rho > \rho_K$  (уравнение 2), × — уравнение (1)

В реальном случае, по всей видимости, присутствуют оба эффекта, и высота пьезометра лишь определяет долю их влияния на форму кривой сосуществования вблизи критической точки. В частности, в нашем случае также заметно некоторое уплощение вершины кривой (рис. 1), которое, ввиду малой высоты пьезометра, составляет лишь  $\sim \pm 1\%$  по плотности, в то время как асимметрия проявляется в диапазоне изменения плотности в пределах  $\sim \pm 4\%$ , и температуры в пределах  $\Delta T \geq -6 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Приведенные здесь соображения относительно влияния гравитационного эффекта на форму кривой сосуществования, носят, разумеется, лишь качественный характер и нуждаются для своего подтверждения как в теоретическом исследовании этого вопроса, так и в специальных экспериментах.

На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе представлены полученные данные, обработанные в духе гипотезы подобия [6], в соответствии с уравнениями (1) — (3).

$$(\rho_{ж} - \rho_{г})/\rho_K = B\tau^{\beta}; (1) \quad (\rho_{ж} - \rho_K)/\rho_K = B_{ж}\tau^{\beta_{ж}}; (2)$$

$$(\rho_K - \rho_\Gamma) / \rho_K = V_\Gamma r^{\beta_\Gamma} \quad (3)$$

Уравнение (1) более традиционно, два других позволяют описать отдельно ветви кривой сосуществования справа и слева от критической точки. При такой обработке асимметрия кривой сосуществования проявляется еще резче (рис. 3). В области  $10^{-6} \leq r < 10^{-5}$   $\beta_\text{ж}$  значительно превосходит  $\beta_\Gamma$ . Вдали от критической точки ( $r \geq 10^{-5}$ ) различие между индексами незначительно, что хорошо согласуется с результатами упомянутых работ [1, 7].

Из расчета следует, что в области  $10^{-6} \leq r < 10^{-5}$

$$\begin{array}{lll} \beta_\text{ж} = 0,50 \pm 0,04, & \text{для } r \geq 10^{-5} & \beta_\text{ж} = 0,342 \pm 0,008 \\ \beta_\Gamma = 0,25 \pm 0,03 & & \beta_\Gamma = 0,358 \pm 0,006 \\ & & \beta = 0,363 \pm 0,007. \end{array}$$

Стоит отметить, что в недавней работе Вайдома и Стиллинджера [8], асимметрия кривой сосуществования и несоблюдение правила прямолинейного диаметра, получены в рамках модели "взаимопроникающих сфер", существенным предположением которой было отсутствие симметрии частица-дырка.

В заключение авторы благодарят И.Р.Кричевского за постоянный интерес к работе, а также В.К.Федянина и Б.Н.Провоторова за обсуждение затронутых здесь вопросов.

Ленинградский  
технологический институт  
холодильной промышленности

Поступила в редакцию  
12 июля 1974 г.

### Литература

- [1] P.Heller. Reports. Progr. Phys., 30, part 2, London, Inst. Phys. and Phys. Soc., 1967, p. 731.
- [2] Л.А.Макаревич, О.Н.Соколова. ЖФХ, 46, 1348, 1972.
- [3] Л.А.Макаревич, Е.С.Соколова. Письма в ЖЭТФ, 4, 409, 1966.
- [4] Л.А.Макаревич, О.Н.Соколова. ЖФХ, 47, 763, 1973.
- [5] M.A.Weinberger, W.G.Schneider. Can. J. Chem., 30, 422, 1952.
- [6] Г.Стенли. Фазовые переходы и критические явления. М., изд. Мир, 1973.
- [7] J.M.H.L.Sengers, J.Straub, M.Vicentini-Missoni. J. Chem. Phys., 54, 5034. 1971.
- [8] B.Widom, F.H.Stillinger. J. Chem. Phys., 58, 616, 1973.