Форма критичної ізотерми рідин

Виконав: Косячкін Єгор Миколайович

Викладач: Булавін Леонід Анатолійович

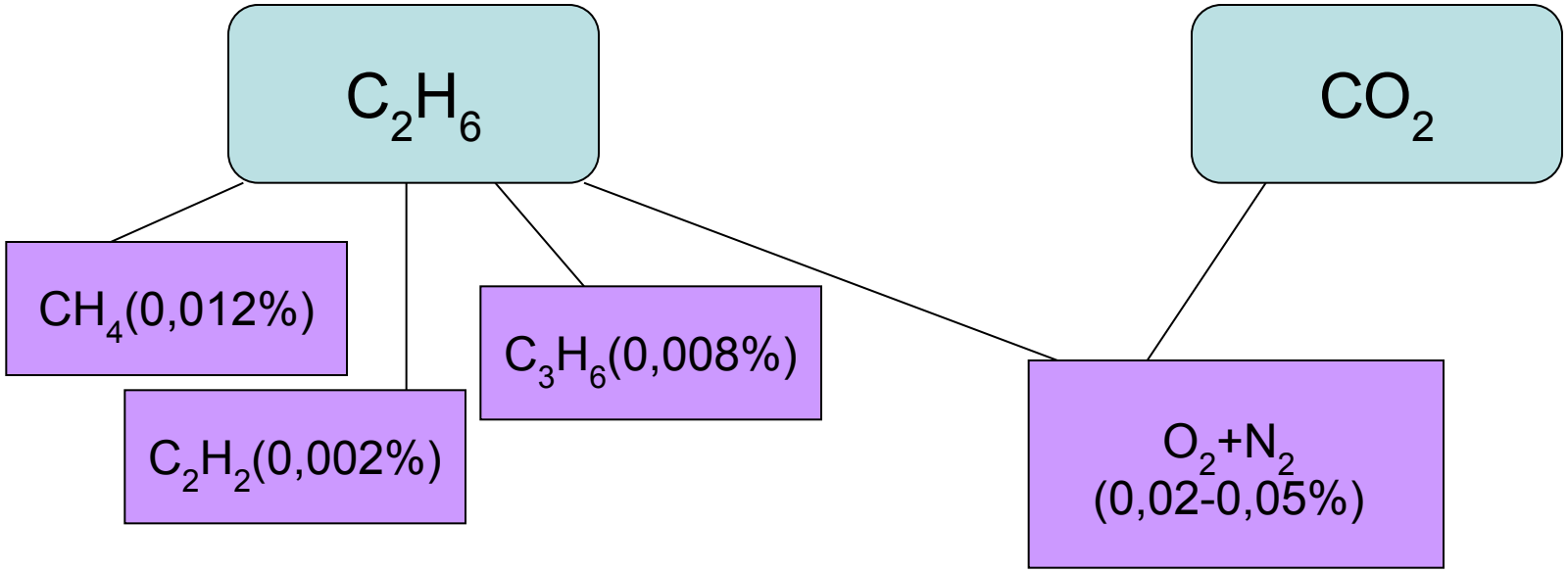
Зміст

- Метод та зразки для дослідження
- Висотна залежність пропускання нейтронів
- Висотна залежність густини зразків
- Основні похибки вимірювання
- Визначення критичної точки
- Визначення та обробка критичної ізотерми (P-V-T дослідження)
- Критична ізотерма етану
- Критична ізотерма двоокису вуглецю
- Висновки

Метод та зразки для дослідження

Метод пропускання повільних нейтронів використовується для дослідження властивостей речовин поблизу критичної точки “рідина – пара” (T_c).

З хроматографічного аналізу:



- домішки

Висотна залежність пропускання нейтронів

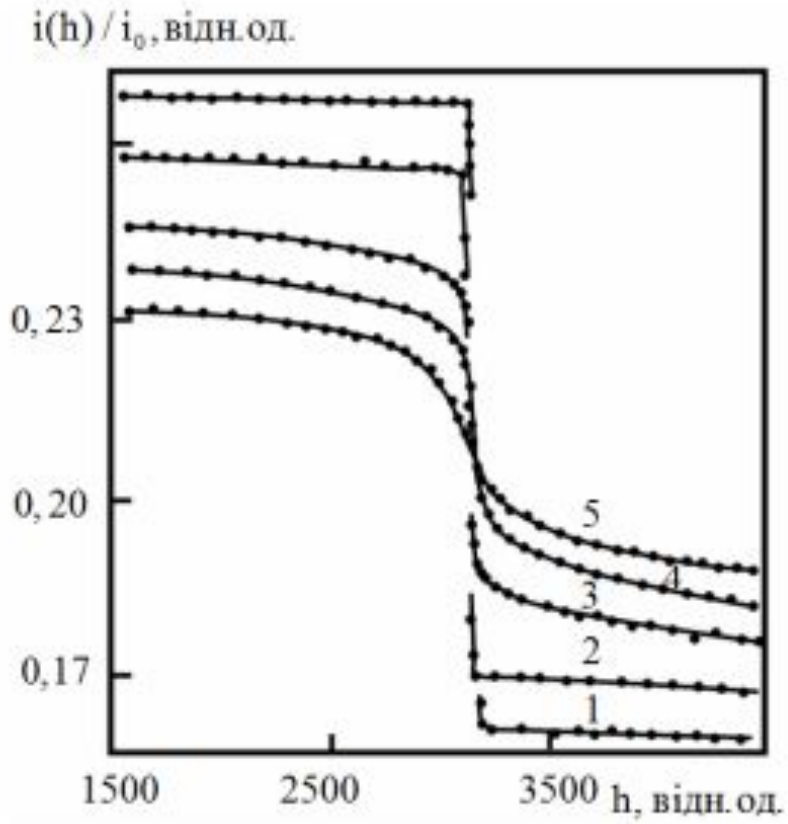


Рис.1. Висотна залежність пропускання нейтронів зразком з етану при Т, °С:
1 – 31,297; 2 – 31,705; 3 – 32,043;
4 – 32,184; 5 – 32,207;
1 відн.од. = $5 \cdot 10^{-5}$ м

- В досліді отримували залежність інтенсивності пропускання нейтронів та густини речовини від рівня на якому знаходився зразок для різних температур в діапазоні (8..40°С).
- Вимірювання проводилися після термостатування (~$2 \cdot 10^5$с), відхилення не перевищувало 0,001К.
- Якщо результати повторного вимірювання співпадали в межах похибки, то вважалося, що рівноважний розподіл густини за висотою зразка при даній температурі було досягнуто.

Висотна залежність густини зразків

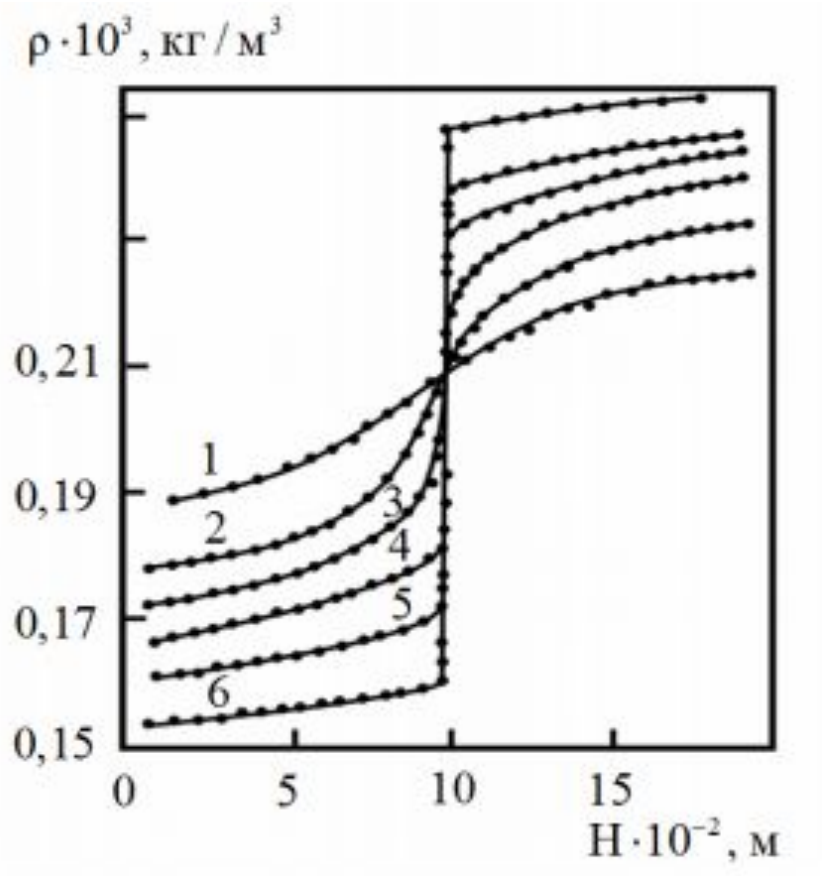


Рис.2. Профіль густини етану за висотою зразка при Т, °С:
1 – 32,361; 2 – 32,257; 3 – 32,197;
4 – 32,043; 5 – 31,940; 6 – 31,579;

- Перехід від пропускання до густини був проведений допоміжними вимірюваннями пропускання порожнього (10^{-3} мм. рт. ст.) і заповненого етаном зразка при $T \sim T_c$, коли густина етану за висотою зразка однорідна і відповідає середній густині заповнення зразка.

Основні похибки вимірювання

- Випадкова похибка зумовлена в основному статистичною похибкою вимірювання пропускання.

- Завдяки щілинному коліматору в "зоні спостереження" містився тільки вузький шар (~$0,5 \cdot 10^{-3}$ м) речовини. Оскільки розсіяння повільних нейтронів в етані є практично ізотропним, то за обраної геометрії і площі детектора ($0,5 \times 2\ 10^{-4}$ м) внесок багатократно розсіяних нейтронів у потік, що реєструвався детектором, не перевищував $0,5 \cdot 10^{-4}$.

Визначення критичної точки

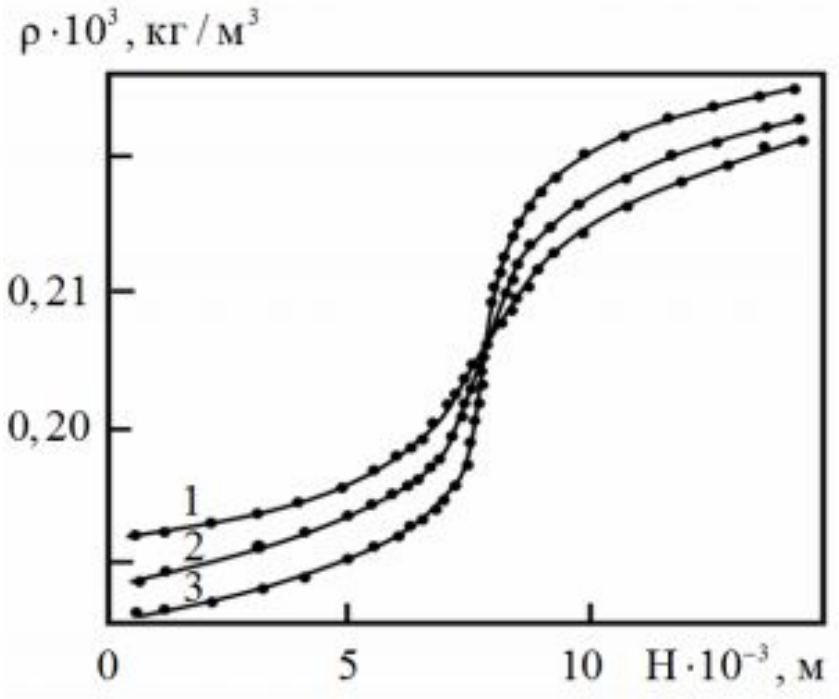


Рис.3. Ізотерми висотної залежності густини етану та товщина прямолінійної області (мм) при T, °C:
1 – 32,210 (2,2); 2 – 32,206 (1,7);
3 – 32,200 (0,18).

- У експерименті T_c визначалась при зникненні стрибка густини "рідина – пара".
- При $T<T_c$ за рахунок кінцевих розмірів щілини в профілі пропускання існує нахилена прямолінійна ділянка на рівні меніска, висота якого дорівнює висоті сформованого пучка нейтронів (ділянка не змінюється).
- При $T>T_c$ теорія гравітаційного ефекту передбачає збільшення розмірів прямолінійної ділянки, яка спостерігається на експериментальних кривих висотної залежності густини.

Для T<32,197°C прямолінійна область постійна і становить $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ м, а для T>32,197°C вона збільшується. Тому T_c=(32,197±0,003)°C.

Визначення та обробка критичної ізотерми (P-V-T дослідження)

$$\Delta\mu = D\Delta\rho\left(|\Delta\rho|^{\delta-1} - D_1\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta_1-2}\right),$$
$$\delta = 4{,}16 \pm 0{,}10,\ \delta_1 = 6{,}16 \pm 0{,}5,$$
$$D = 2{,}42,\ D_1 = 0{,}45.$$

$$\Delta\mu = D\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1}\left(1 + D_1^{\pm}\Delta\rho^{\delta_1\pm}\right),$$
$$D = 1{,}70 \pm 0{,}01,\ D_1^{+} = 0{,}009 \pm 0{,}001,$$
$$D_1^{-} = 0{,}16 \pm 0{,}02;\ \delta = 4{,}30 \pm 0{,}01;$$
$$\delta_1^{\pm} = 0{,}30 \pm 0{,}03.$$

Варіювання ρ_c

Значення ρ_c^{sym}, що прирівнює параметри ведучих доданків у вищезгаданних рівняннях форми ізотерми, тобто досягається асимптота антисиметрії хім. потенціалу.

Рівняння форми, що описує дані експерименту

$$\Delta\mu = D\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1} - D_1^{\pm}\Delta\rho^{\delta_1\pm},$$
$$\delta = 4{,}28 \pm 0{,}03,\ D = 2{,}25 \pm 0{,}10,$$
$$\delta_1^{\pm} = 6{,}03 \pm 0{,}16,\ D_1^{-} = 1{,}3 \pm 0{,}2,\ D_1^{+} = 0{,}45 \pm 0{,}10.$$

Таким чином визначення асиметричних поправок форми пов'язане з критичною густиною.

Критична ізотерма етану

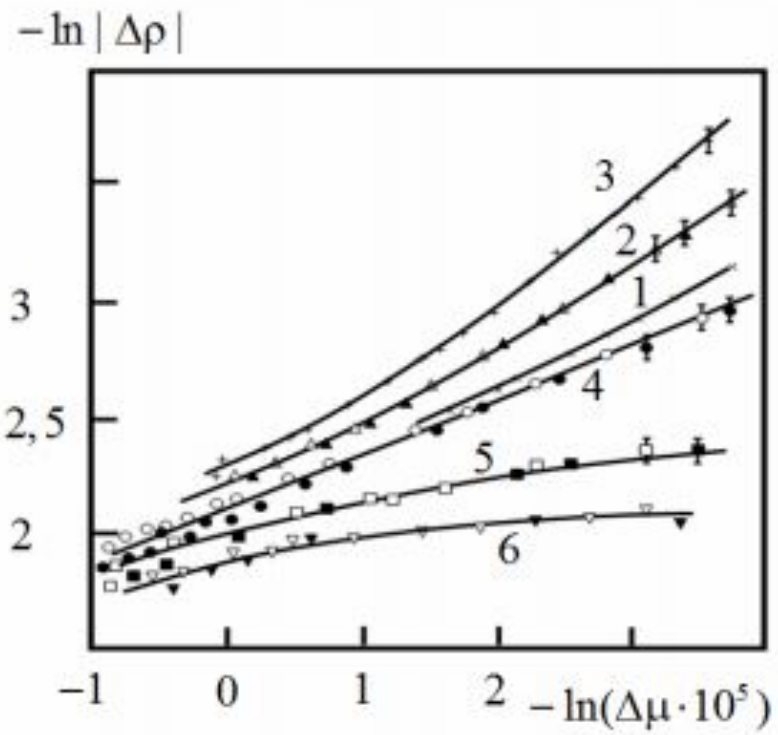


Рис.4. Ізотерми густини етану при T, °C: *1* – 32,210 ; *2* – 32,206 ; *3* – 32,200 ; *4* – 32,197 ; *5* – 32,153 ; *6* – 32,122 ; світлі символи – для $\Delta\rho < 0$; темні – для $\Delta\rho > 0$.

- Далі дані з критичної ізотерми оброблялись методом найменших квадратів за формулою для експериментальних даних, причому знайдені величини D і δ були зафіксовані.
- Критична ізотерма етану асиметрична, причому при однакових відхиленнях густини від критичної.
- З метою визначення параметрів асимптотичного рівняння критичної ізотерми був проведений пошук ефективних значень $\delta_{\pm}^{ef}$, $D_{\pm}^{ef}$ при наближенні інтервалу апроксимації до вершини ізотерми.

Критична ізотерма двоокису вуглецю

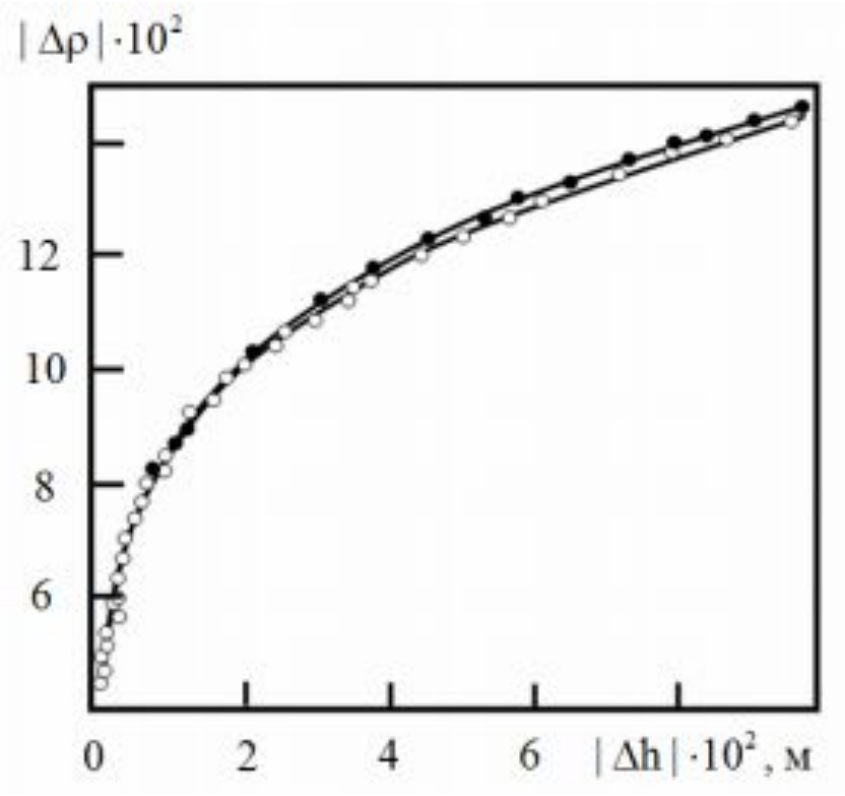


Рис.5. Критична ізотерма CO_2.

- Аналогічно була проведена обробка критичної ізотерми CO2. Як видно критична ізотерма вуглекислого газу асиметрична, причому знаки асиметричної поправки в рівнянні форми експериментальних даних для CO_2 і C_2H_6 збігаються.

Висновки

- Визначення параметрів форми критичної ізотерми залежить від визначення кристичної густини;
- Ефективні значення параметрів рівняння форми критичної ізотерми визначаються методом найменших квадратів(*);
- В межах похибки експерименту критична ізотерма індивідуальних речовин може бути описана в рамках розширеного скейлінгу з включенням першої асиметричної поправки до простого скейлінгу.

**Булавин Л. А., Шиманский Ю. И. Асимметрия критической изотермы этана // Физика жидкого состояния. – 1986. – № 10. – С. 136 – 142.*

Дякую за увагу!