

Форма критичної ізотерми рідин

Виконав: Косячкін Єгор Миколайович

Викладач: Булавін Леонід Анатолійович

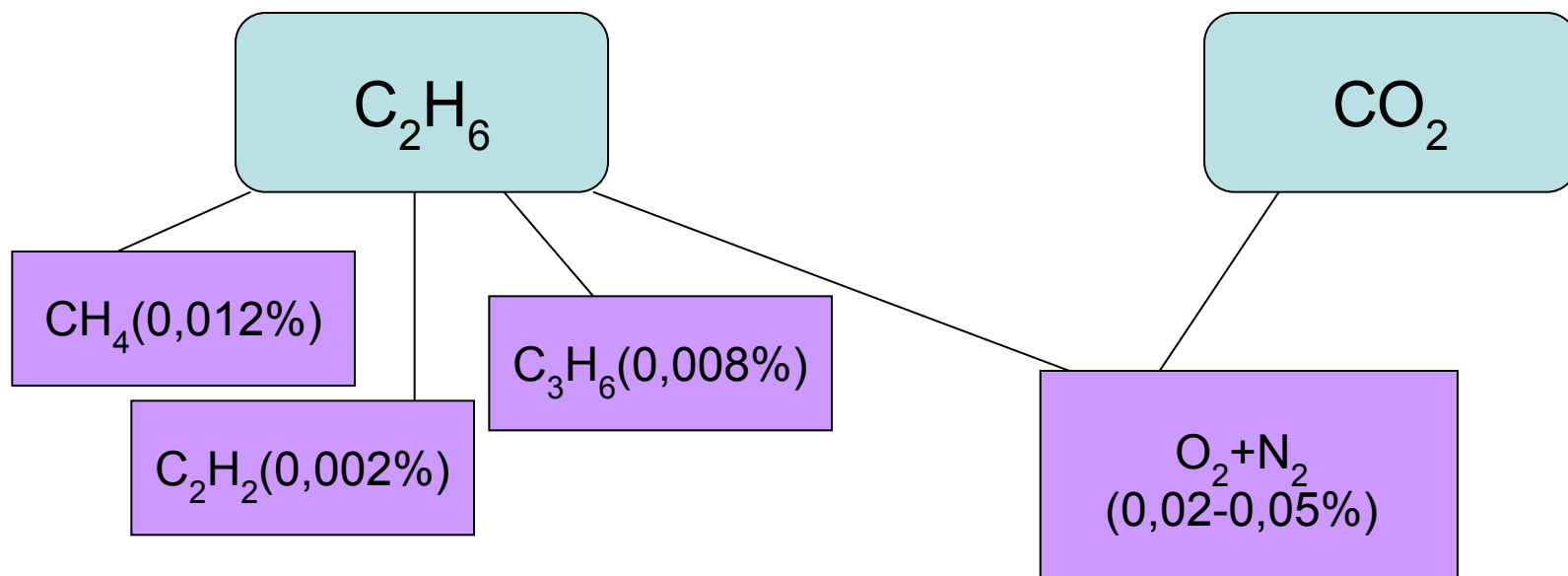
Зміст

- 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

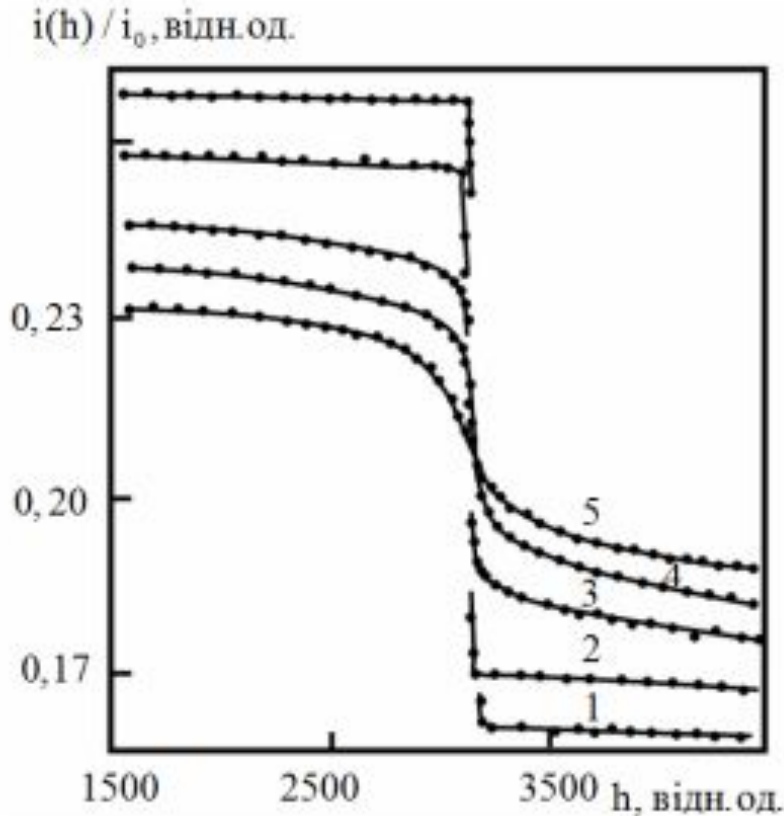


Рис.1. Висотна залежність пропускання нейтронів зразком з етану при T , °C:

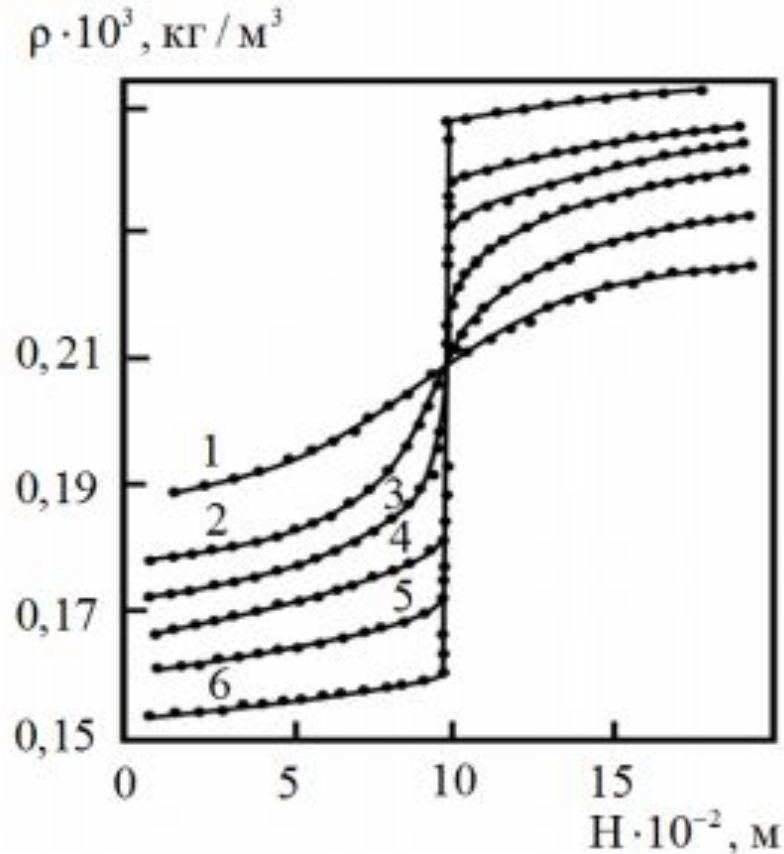
1 – 31,297; 2 – 31,705; 3 – 32,043;

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°C).
- Вимірювання проводилися після термостатування ($\sim 2 \cdot 10^5$ с), відхилення не перевищувало 0,001К.
- Якщо результати повторного вимірювання співпадали в межах похибки, то вважалось, що рівноважний розподіл густини за висотою зразка при даній температурі було досягнуто.

Висотна залежність густини зразків



- 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.

Рис.2. Профіль густини етану за висотою зразка при T , °C:

1 – 32,361; 2 – 32,257; 3 – 32,197;
4 – 32,043; 5 – 31,940; 6 – 31,579;

Основні похибки вимірювання

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

Визначення критичної точки

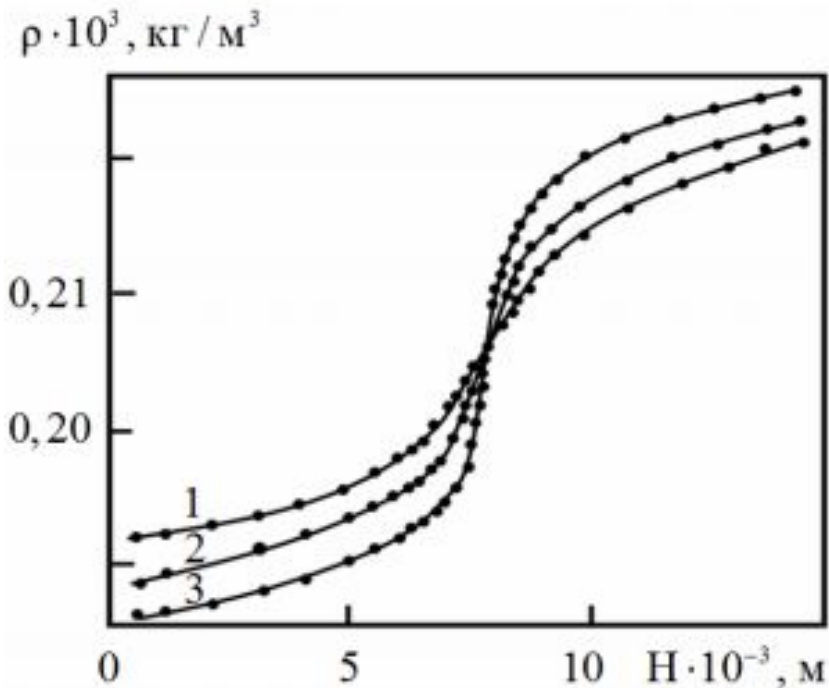
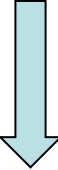


Рис.3. Ізотерми висотної залежності густини етану та товщина прямолінійної області (мм) при T , °C: 1 – 32,210 (2,2); 2 – 32,206 (1,7); 3 – 32,200 (0,18).

- У експерименті T_c визначалась при зникненні стрибка густини "рідина – пара".
- При $T < T_c$ за рахунок кінцевих розмірів ζ 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 ζ передбачає збільшення розмірів прямолінійної ділянки, яка спостерігається на експериментальних кривих висотної залежності густини.

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

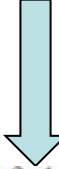
Визначення та обробка критичної ізотерми (P-V-T дослідження)



$$\Delta\mu = D\Delta\rho \left(|\Delta\rho|^{\delta-1} - D_1\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta_1-2} \right),$$

$$\delta = 4,16 \pm 0,10, \quad \delta_1 = 6,16 \pm 0,5,$$

$$D = 2,42, \quad D_1 = 0,45.$$



$$\Delta\mu = D\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1} \left(1 + D_1^{\pm}\Delta\rho^{\delta_1^{\pm}} \right),$$

$$D = 1,70 \pm 0,01, \quad D_1^+ = 0,009 \pm 0,001,$$

$$D_1^- = 0,16 \pm 0,02; \quad \delta = 4,30 \pm 0,01;$$

$$\delta_1^{\pm} = 0,30 \pm 0,03.$$

Варіювання ρ_c

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

Рівняння форми, що описує дані експерименту



$$\Delta\mu = D\Delta\rho|\Delta\rho|^{\delta-1} - D_1^{\pm}\Delta\rho^{\delta_1^{\pm}},$$

$$\delta = 4,28 \pm 0,03, \quad D = 2,25 \pm 0,10,$$

$$\delta_1^{\pm} = 6,03 \pm 0,16, \quad D_1^- = 1,3 \pm 0,2, \quad D_1^+ = 0,45 \pm 0,10.$$

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

Критична ізотерма етану

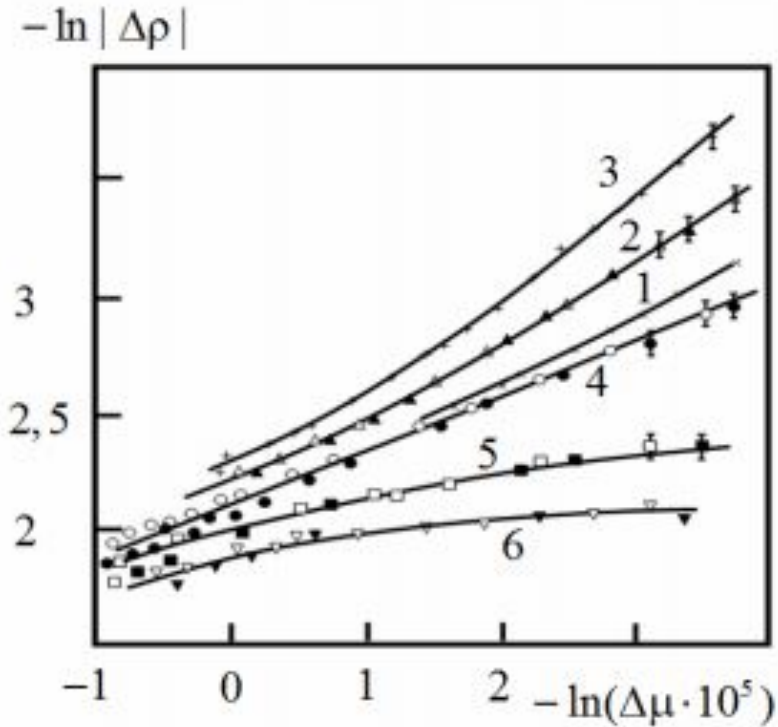


Рис.4. Ізотерми густини етану при $T, ^\circ\text{C}$: 1 – 32,210; 2 – 32,206; 3 – 32,200; 4 – 32,197; 5 – 32,153; 6 – 32,122; світлі символи – для $\Delta\rho < 0$; темні – для $\Delta\rho > 0$.

- 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 δ_{\pm}^{ef} , D_{\pm}^{ef} при наближенні інтервалу апроксимації до вершини ізотерми.

Критична ізотерма двоокису вуглецю

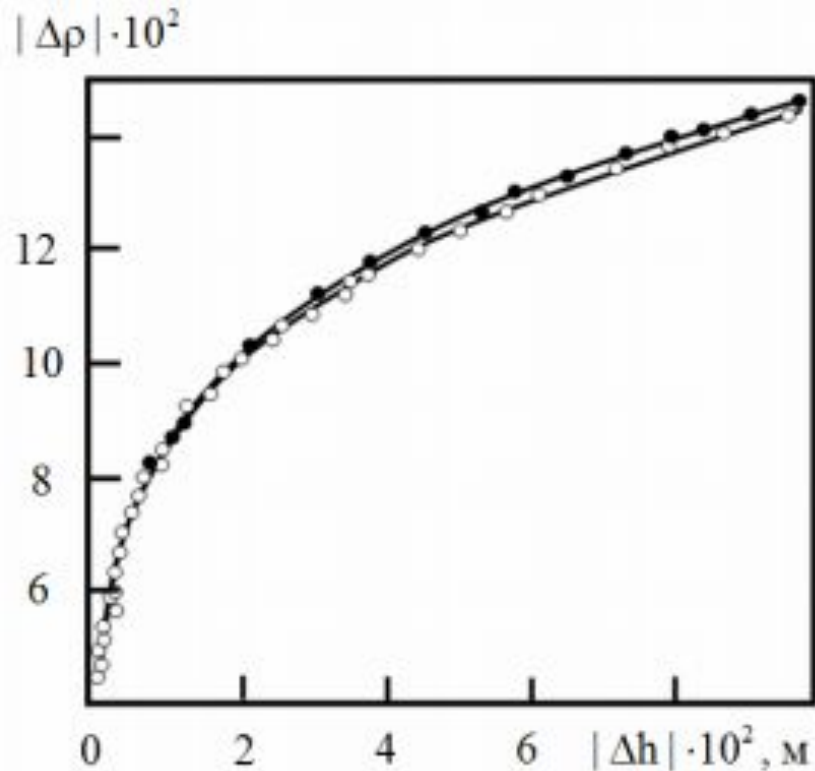


Рис.5. Критична ізотерма CO_2 .

- Аналогічно була проведена обробка критичної ізотерми CO_2 . 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!