

СЗУ2Г2

20/1

Б-907

СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна



P14 - 4829

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

Л.А. Булавин, Ю.М. Останевич, А.П. Симкина,
А.В. Стрелков

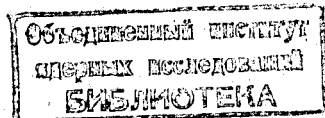
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭТАНА
ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ-ПАР

1969

P14 - 4829

Л.А. Булавин, Ю.М. Останевич, А.П. Симкина,
А.В. Стрелков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭТАНА
ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ-ПАР



Булавин Л.А., Останевич Ю.М., Симкина А.П., Стрелков А.В.

P14-4829

Исследование плотности этана вблизи критической точки
жидкость - пар

На реакторе ИБР ОИЯИ проведено исследование распределения плотности этана по высоте при температурах, близких к критической. Результаты опыта сравниваются с разложением $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ по Ландау и Дэвису-Райсу. Определены первые пять коэффициентов разложения Ландау и два коэффициента разложения Дэвиса-Райса. Указаны границы применимости используемых описаний.

Сообщения Объединенного института ядерных исследований
Дубна, 1969

Bulavin L.A., Ostanevich Yu.M., Simkina A.P., Strelkov A.V.

P14-4829

Density of Ethane near the Liquid-Vapor Critical Point.
I. Density Distribution with Height

The dependence of the density distribution of ethane on height near the critical point was studied. The results were compared with the expansions of $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ according to Landau and Davis-Rice. The first five coefficients of the Landau expansion and two coefficients of the Davis-Rice expansion were determined. The limits of applicability of the two descriptions were established.

Communications of the Joint Institute for Nuclear Research.
Dubna, 1969

1. Введение

Плотность вещества вблизи критической точки жидкость-пар связана с $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ /1/. Поэтому исследование зависимости плотности вещества от температуры и давления позволяет сделать заключение о характере сжимаемости вблизи критической точки. До сих пор прямые исследования распределения плотности по высоте сосуда (последняя из-за гидростатического давления прямо связана с давлением P) проводились оптическими методами /2,3/. Однако сильная критическая опалесценция затрудняет применение этих методов в непосредственной близости к критической точке.

Прохождение нейтронов через некогерентно рассеивающие вещества практически свободно от этого недостатка. Оценка интенсивности когерентного рассеяния показывает, что ее вклад в полную интенсивность рассеяния на этане не превышает 10^{-4} для $\lambda = 1 \text{ \AA}$ при $|T - T_c| = 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$. Поэтому с помощью нейтронных исследований можно получить сведения о плотности вблизи критической точки, определяемой только условиями термостатирования исследуемой системы.

2. Постановка опыта

От реактора ИБР пучок нейтронов, высотой 2,4 мм, пропускался через плоский контейнер с этаном, помещенный в термостат (рис. 1).

Интенсивность пучка, прошедшего сквозь образец, измерялась с помощью пропорционального счетчика с VF_3 и стандартной электроники (усилитель, дискриминатор, счетчик импульсов). Мгновенная скорость счета была сравнительно низкой ($\approx 10^3$ имп/сек), поэтому поправки на просчеты регистрирующей аппаратуры не вводились.

Термостат с контейнером помещался на подъемник, позволяющий плавно перемещать образец по высоте. Положение контейнера по высоте измерялось с точностью 0,2 мм. Рабочий объем контейнера имел высоту 214 мм и толщину $8 \pm 0,1$ мм. Система термостатирования не отличалась от описанной ранее /4/ и разрешала поддерживать постоянной температуру образца с точностью $0,005^\circ\text{C}$ в течение длительного времени. Измерения температуры производились с помощью образцового платинового термометра сопротивления, градуированного в международной шкале температур с точностью $0,01^\circ\text{C}$.

Рабочий объем контейнера определялся взвешиванием пустого контейнера и контейнера, заполненного дистиллированной водой, с использованием табличных значений плотности воды /5/. Точность определения объема составляла 0,05%. Средняя плотность этана в контейнере (плотность заполнения ρ_∞) тоже определялась взвешиванием с точностью 0,3% (с учетом всех погрешностей). Использованный нами этан имел чистоту 99,95% x/.

В отличие от оптических методов исследования, обычно основанных на эффектах, связанных с изменением показателя преломления, в опытах с нейтронами удобно измерять интенсивность I пучка нейтронов, прошедшего сквозь образец. Для некогерентно рассеивающих веществ и белого спектра нейтронов приблизительно выполняется известное соотношение

$$I = I_0 e^{-\rho \sigma d} \quad (1)$$

связывающее I с интенсивностью падающего пучка I_0 , толщиной образца d (см), плотностью ρ (г/см^3) и с усредненным по энергии падающих

x/% объемные. Примеси (%)

$\text{O}_2 + \text{N}_2 \approx 0,02$; $\text{CH}_4 \approx 0,012$; $\text{C}_2\text{H}_2 \approx 0,002$;

$\text{C}_2\text{H}_4 \approx 0,0005$ следы; $\text{C}_3\text{H}_8 \approx 0,008$.

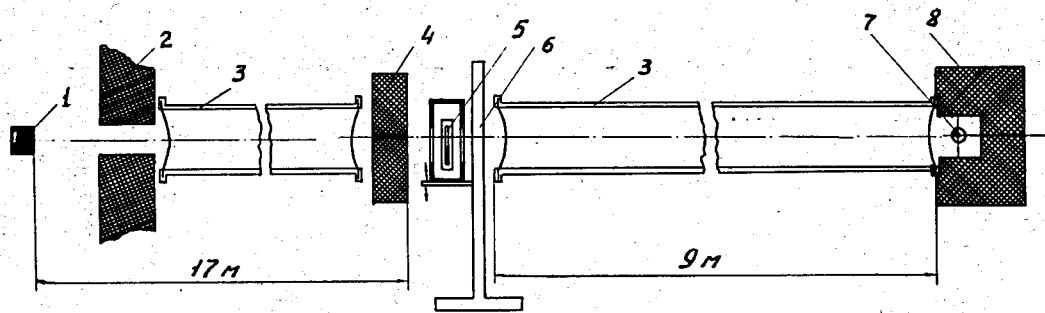


Рис.1. Геометрия опыта. Цифрами обозначены: 1 - активная зона; 2 - коллиматор; 3 - вакуумный нейтроновод; 4 - шелевой коллиматор; 5 - контейнер с этаном; 6 - подъемник; 7 - детектор; 8 - защита детектора.

нейтронов коэффициентом ослабления пучка нейтронов σ в единицах $\text{см}^2/\text{г}$. Этот коэффициент нами определялся измерением пропускания (I/I_0) контейнера с этаном при температуре $T \gg T_c$, где плотность этана становится равной ρ_∞ . Погрешность определения ρ , связанная с использованием (1), в условиях нашего опыта не превышала 0,5% от ρ_∞ .

Для учета ослабления пучка стенками контейнера и термостата выполнялось измерение пропускания системы без этана. Каждое измерение интенсивности пучка сопровождалось измерением средней мощности реактора с помощью мониторингового счетчика.

Формулы для вычисления плотности по измеренным значениям интенсивности имеют вид:

$$\rho(H) = \ln \left[\frac{i(H)}{i_0} a_1 \right] a_2, \quad (2a)$$

$$a_1 = \frac{i_0^0}{i_0^0(H)}, \quad (2б)$$

$$a_2 = \rho_\infty \left(\ln \left[\frac{i^\infty(H)}{i_0^\infty} a_1 \right] \right)^{-1}, \quad (2в)$$

где $i(H)$ - суть $\frac{i(H)}{M}$ - нормированная на показания мониторингового счетчика M интенсивность с заполненным контейнером на высоте H ; i_0 - нормированная интенсивность пустого пучка; i_0^0 и i_0^∞ - те же величины при измерениях с пустым контейнером, i^∞ и i_0^∞ - те же величины, контейнер заполнен, $T \gg T_c$.

Множитель a_1 учитывает вклад стенок контейнера и термостата в пропускание, множитель a_2 обратно пропорционален коэффициенту ослабления пучка нейтронов σ . $x/$

Формулы (2а)-(2в) верны в предположении, что плотность вещества мало изменяется в пределах ширины пучка. Это предположение выполняется достаточно хорошо, если в пучке не находится мениск. Описание зависимости интенсивности от высоты с учетом скачка плотности на мениске подробнее будет рассмотрено в разделе 4.

$x/$ Из формул (2а)-(2в) просто получить выражение для вероятной ошибки $\rho(H)$, используемой нами при обработке. Ввиду громоздкости оно здесь не приводится.

Как правило, температура образца устанавливалась путем повышения температуры от предыдущего значения. Для установления равновесного распределения плотности образец (до начала измерений зависимости $\rho(H)$) выдерживался некоторое время при заданной температуре. Вдали от критической точки ($|t| > 0,1^\circ\text{C}$) время выдержки составляло 3 часа. При $|t| < 0,1^\circ\text{C}$ время выдержки увеличивалось до 12 часов. Измерение одной кривой $\rho(H)$ занимало около 6 часов. Достижение равновесия и устойчивость работы всей аппаратуры контролировались повторным измерением кривой $\rho(H)$.

3. Теория

В качестве отправной точки мы выберем классическую теорию Ландау-Лифшица /1/, постулирующую разложимость $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ вблизи критической точки по степеням $V = V - V_c$ и $t = T - T_c$. (здесь $V = \frac{M}{\rho}$ - мольный объем, M - молекулярный вес вещества). В отличие от /1/ мы использовали несколько расширенное разложение:

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = At + Bv^2 + Ct v + Dv^3 + Ev^4 \quad (3)$$

Для нахождения значений плотности с учетом гидростатического давления в сосуде используем прием, аналогичный описанному в /7/

$$-dP = \rho(h) g dh = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad (4)$$

Здесь h - высота, отсчитываемая от уровня мениска; $h > 0$ соответствует газовой фазе. После разделения переменных и интегрирования правой и левой частей уравнения (4) по v и h , соответственно, мы приходим к соотношению:

$$\rho_c g h = At v + \frac{B}{3} v^3 + \frac{t v^2}{2} \left(C + \frac{A}{V_c}\right) + \frac{v^4}{4} \left(D + \frac{B}{V_c}\right) + \frac{v^5}{5} \left(E + \frac{D}{V_c}\right) + O(v^6) = F(v) \quad (5)$$

Решением этого уравнения является $v(h, t)$ и

$$\rho(h, t) = \frac{M}{V_0 + v(h, t)} \quad (6)$$

зависимость плотности от температуры и высоты.

Так как уравнение (5) решается численно, то здесь полезно обсудить свойства его корней и указать способ нахождения корня, имеющего физический смысл. Рассмотрим упрощенное уравнение (5), в котором в правой части удержаны только первые два члена. Правая часть при этом — суть кубическая парабола. На рис. 2 области существования корней, соответствующих равновесным состояниям системы, на оси v заштрихованы. Такой выбор физических корней вытекает из требования существования и непрерывности по h корней для газа и жидкости при всех значениях h (кроме точки разрыва $h=0$). Правило для нахождения физического корня можно сформулировать следующим образом: для $h > 0$ (газ) физический корень — наибольший из действительных корней, лежащий в области $v > 0$; для $h < 0$ (жидкость) соответственно следует искать наименьший действительный корень в области $v < 0$. Учет более высоких степеней разложения, очевидно, не должен нарушать указанного требования, поэтому сформулированное выше правило остается без изменений. Из этих же соображений уравнение (5) предпочтительнее обрывать на нечетной степени v .

Сформулированное правило нахождения физического корня заменяет менее удобную для вычислений систему уравнений, выражающих равенство давлений и химических потенциалов на границе раздела фаз, с помощью которой обычно производится отбор нужного корня^{/8/}. Любопытно, что при значениях коэффициентов $A \div E$, согласующихся с экспериментально найденными значениями $\rho(h, t)$, в полном уравнении (5) не появляется новых действительных корней по сравнению с "укороченным" кубическим уравнением. Другими словами, уравнение $F(v)=0$ при $t < 0$ по-прежнему имеет 3 действительных корня ($v_1=0$, $v_2=v_{ж}$, $v_3=v_{газ}$) и два комплексно сопряженных.

Из "неаналитических" теорий мы рассмотрели разложение вида:

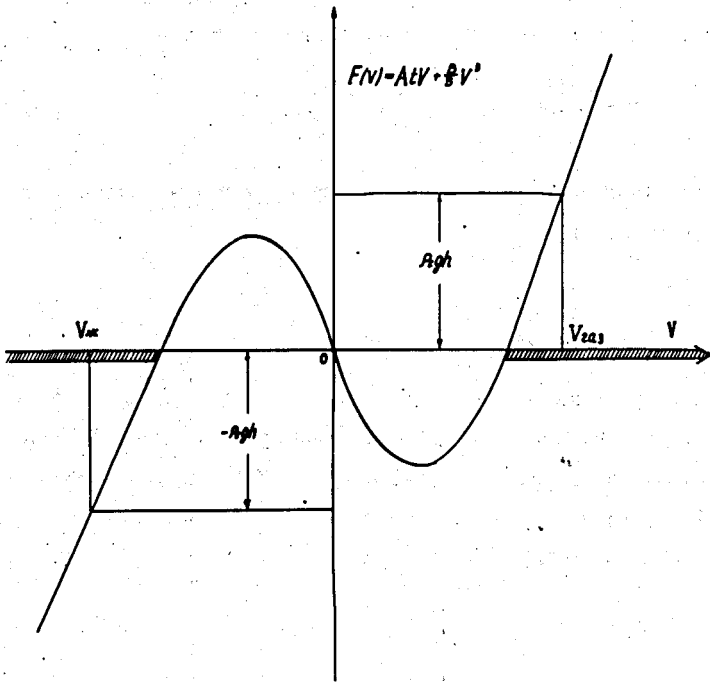


Рис.2. Решения уравнения $F(v) = \rho_0 g h$ для жидкости и газа.

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = at + d|v|^3, \quad (7)$$

предложенное Дэвисом и Райсом /9/. Очевидно, при $t \rightarrow 0$, $h \rightarrow 0$ оно обеспечит для корней $v_{ж}$ и $v_{газ}$ неклассическую температурную зависимость $(v_{ж,газ})^3 \approx t$ (см. /6/ и дискуссию в /7/). Соответствующее уравнение для нахождения $v(h, t)$ имеет вид:

$$\rho_0 gh = atv + \frac{1}{4}dv^4 \operatorname{sign} v. \quad (8)$$

Нахождение физического корня этого уравнения ничем не отличается от рассмотренного выше.

4. Обработка результатов

Для нахождения величин T_0 , ρ_0 , A , B , ... E (параметров разложения) мы использовали метод наименьших квадратов с минимизацией функционала методом линеаризации /10, 11/. Для учета влияния конечной ширины пучка с экспериментальными значениями ρ , полученными по формулам 2а+в, сравнивались значения

$$\rho^*(h, t) = \int \rho(h', t) R(h, h') dh', \quad (9)$$

где $\rho(h', t)$ — точные значения (6). Условия коллимации на опыте были такими, что профиль пучка по высоте был близок к прямоугольному. На рис. 3 приведена измеренная зависимость интенсивности от высоты вблизи мениска при $t \ll 0$. В связи с этим мы аппроксимировали $R(h, h')$ единичным прямоугольником шириной 2Δ . Уравнение (9) при этом принимает вид:

$$\rho^*(h, t) = \frac{1}{2\Delta} \int_{h-\Delta}^{h+\Delta} \rho(h', t) dh'. \quad (10)$$

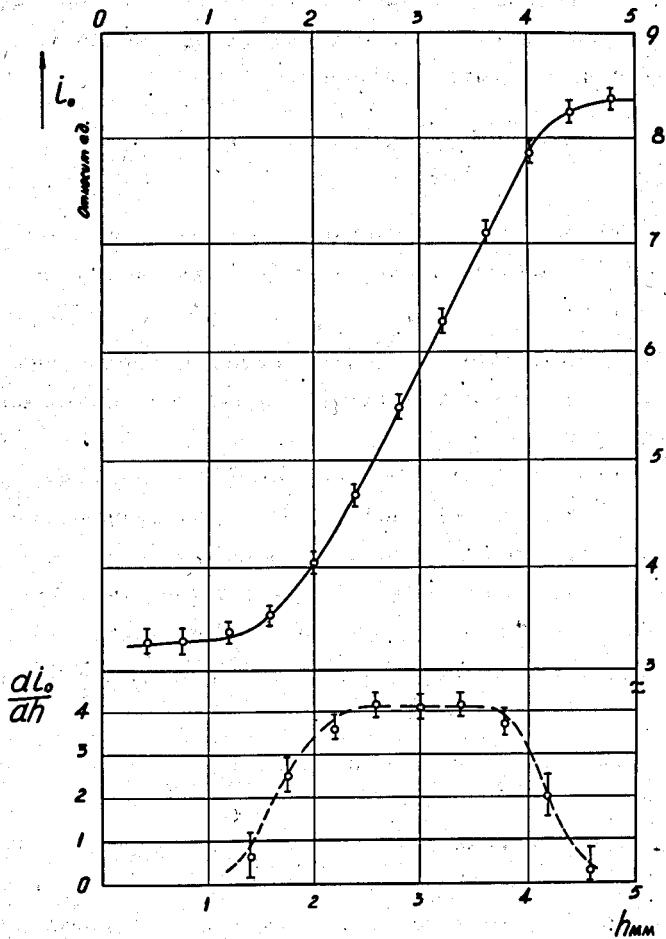


Рис.3. Профиль пучка по высоте (кривая $\frac{di_0}{dh} \approx f(h)$) и пропускание ($i_0(h)$) вблизи мениска при $T \ll T_c$.

В качестве 2Δ нами взята ширина на полувысоте кривой di_0/dh вблизи мениска (пунктирная кривая рис. 3) ($2\Delta = 2,4$ мм).

Такое описание все еще является неточным, т.к. зависимость наблюдаемой интенсивности от плотности нелинейна. Более точное описание требует сравнения с опытом величины

$$i^*(h, t) = \frac{1}{2\Delta} \int_{h-\Delta}^{h+\Delta} e^{-\rho(h, t) \sigma d} dh \quad (11)$$

Относительная ошибка в плотности, возникающая при использовании (10) вместо (11), максимальна, если в пучке находится мениск и имеет порядок величины $\frac{1}{8} [(\rho_{ж} - \rho_{газ}) \sigma d]^2$. В условиях нашего опыта эта ошибка была достаточно малой по сравнению с ошибками определения плотности, поэтому при обработке использовалась более наглядная формула (10).

Помимо перечисленных выше параметров разложения каждая экспериментальная кривая $\rho(h, t)$ при $t = \text{const}$ характеризуется своим параметром N_M - положением мениска, от которого ведется отсчет высоты в формулах (4+11). Таким образом, для описания n кривых $\rho(h, t_i)$, $1 \leq i \leq n$ требуется $n+7$ параметров. В принципе параметры $N_M(t_i)$ можно выразить через семь первых параметров, используя соотношение

$$N_M \int_{L_1}^{L_2} \rho_{ж}(h, t) dh + \int_{N_M}^{L_2} \rho_{газ}(h, t) dh = (L_2 - L_1) \rho_{\infty} \quad (12)$$

которое выражает сохранение полного количества вещества в сосуде с постоянным горизонтальным сечением. Здесь L_2 и L_1 - координаты дна и крышки сосуда. Соотношение (12) можно рассматривать как уравнение для определения $N_M = N_M(t, \rho_0, \rho_{\infty}, A, B, \dots)$. Однако, так как используемые нами разложения скорее следует рассматривать как описания, область применимости которых еще подлежит определению, мы предпочли не пользоваться соотношением (12) для нахождения параметров разложения. При этом все N_M считались независимыми параметрами. Соотношение (12) можно использовать для независимой проверки правильности описания еще одного свойства системы - движения мениска с изменением температуры при разных значениях ρ_{∞} .

5. Результаты и обсуждение

В результате измерений получены значения пропускания контейнера с этаном на различных высотах в интервале температур $29+33^{\circ}\text{C}$. Основная часть данных получена при плотности заполнения $\rho_{\infty}=0,2048\pm 0,0007\text{г/см}^3$ — близкой к критической. Ошибка определения плотности в каждой точке в основном обуславливалась статистической ошибкой определения интенсивности нейтронного пучка и составляла $\approx 1\%$.

На рис. 4 представлено несколько экспериментальных кривых $\rho(h)$.

5.1. Области применимости разложений

При анализе распределения $\rho(h, t)$ нами использовано 3 разложения: разложение (3), в котором удержаны первые 2 члена (ЛЛ-2), разложение (3) с пятью слагаемыми (ЛЛ-5) и разложение (7) с первыми двумя слагаемыми (ДР-2). Всего обработано 14 кривых $\rho(h)$ (около 500 значений плотности). Согласие разложений с опытом показано в таблице 1, в которой приводится вклад в χ^2 от каждой кривой, деленный на число экспериментальных точек на кривой. Если вычисленная кривая удовлетворительно согласуется с экспериментальными точками, то вклад в χ^2 от каждой точки порядка 1 (см. /10/). Поэтому по данным табл. 1 можно утверждать, что нижняя граница применимости ЛЛ-2 находится при $32,1^{\circ}\text{C}$. Область согласия ЛЛ-5 с опытом примерно в 20 раз шире и доходит до 29°C ($|t| \leq 3^{\circ}\text{C}$). Температурные интервалы применимости ДР-2 и ЛЛ-2 разложений практически совпадают. Граница этой области ($0 < -t < 0,1^{\circ}\text{C}$) обусловлена асимметрией опытной кривой сосуществования в координатах (t, v) (рис. 5).

5.2. Значения параметров разложения

Сводка значений параметров разложения, полученных в различных приближениях, дана в табл. 2. Значения критических параметров T_c и ρ_c несколько изменяются при изменении вида разложения. С учетом неопределенности, вносимой выбором разложения, и погрешностей абсо-

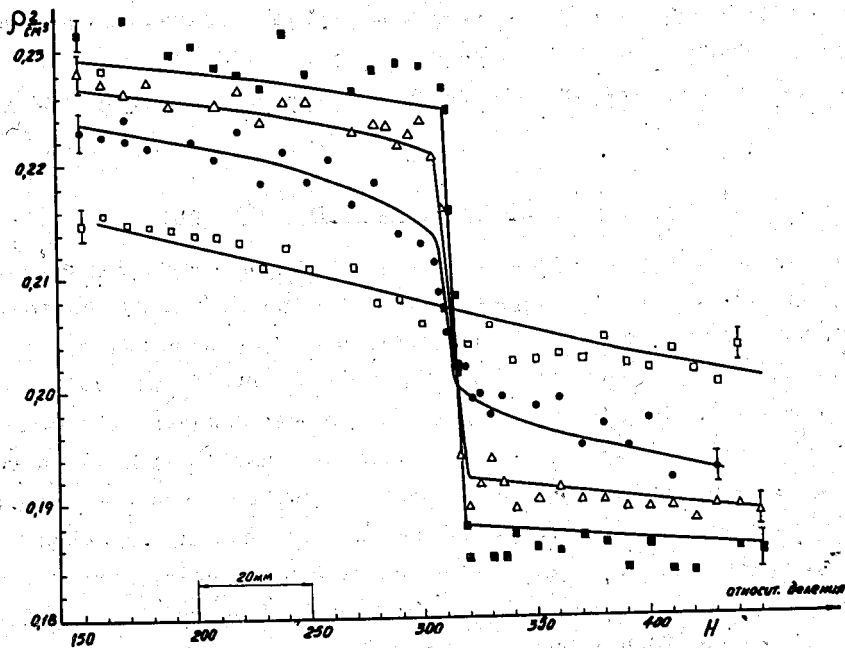


Рис.4. Зависимость ρ ($\text{H})\text{C}_2\text{H}_6$ для температур, близких к T_0 .

- - 32,135°C
- △ - 32,165°C
- - 32,200°C
- - 32,295°C.

Сплошные кривые - обработка экспериментальных данных с использованием разложения ЛЛ-5.

Таблица 1
 Нормированное χ^2 для кривых $\rho(h)$.

T ⁰ C	Разложения		
	ЛЛ-2	ЛЛ-5	ДР-2
28,94	(458I)	3,84	(90)
30,49	(962)	2,33	(44,6)
31,13	(263)	1,80	(24)
31,15	-	1,49	(30)
31,77	(46)	1,11	(8,8)
32,100	(2,1)	0,83	(1,2)
32,135	0,92	1,12	0,91
32,165	0,88	1,02	0,80
32,177	1,09	1,13	0,61
32,182	0,87	0,80	1,14
32,190	1,61	1,70	1,60
32,196	0,77	1,17	0,53
32,200	1,67	1,51	1,25
32,295	1,14	0,80	1,15
суммарные χ^2	368,2	642,9	330,5
число точек в обработке	319	470	319

Данные получены со значениями параметров, минимизирующих χ^2 для данного разложения (см. табл. 2). Кривые с результатами в скобках не учитывались при нахождении значений параметров и не входят в указанное число точек.

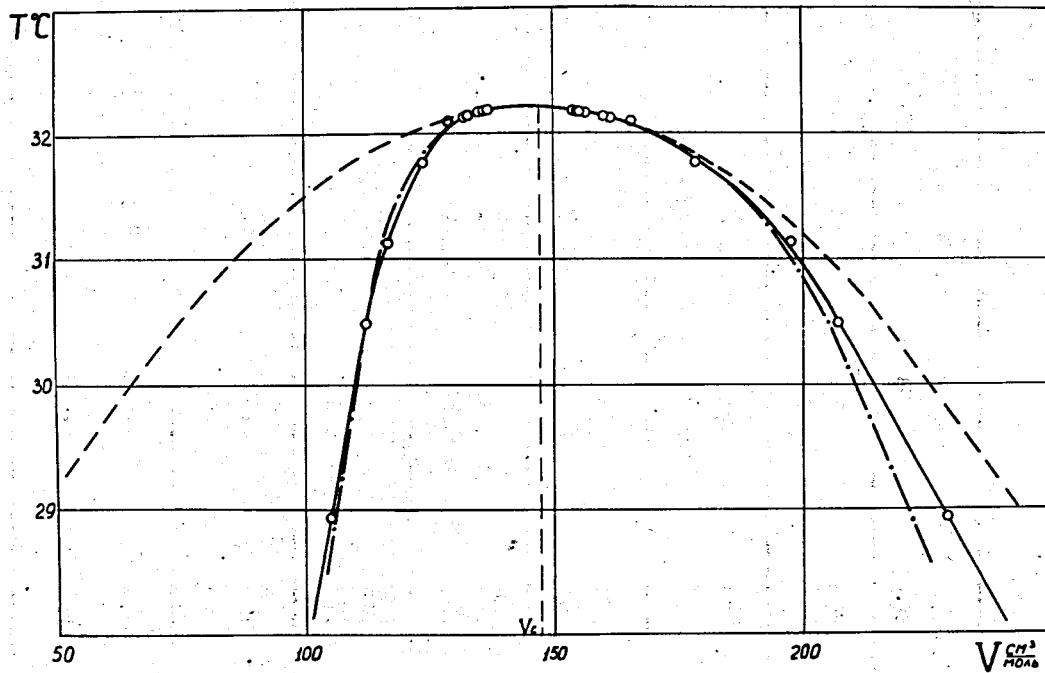


Рис.5. Кривая сосуществования для C_2H_6 . Сплошная кривая проведена по экспериментальным точкам. Штриховая и штрих-пунктирная кривые получены при обработке с использованием ЛЛ-2 и ЛЛ-5 разложений соответственно.

плотной калибровки, мы получаем значения $T_c = 32,200 \pm 0,015^\circ\text{C}$ и $\rho_c = 0,2062 \pm 0,0010 \text{ г/см}^3$ ($V_c = 145,5 \pm 0,7 \text{ см}^3/\text{моль}$). Согласно найденных значений критических параметров с литературными данными позволяет утверждать, что использованная нами методика измерений и обработки не вносит в результаты систематических ошибок, превышающих обычные погрешности других методов, связанные с чистотой исследуемого вещества, калибровкой термометра, способом нахождения значений критических параметров и др. Возможности сравнения найденных нами коэффициентов разложения с литературными данными, как это видно из табл. 2, сильно ограничены. Данных, относящихся к этану, практически нет. Две известные нам попытки [7,9] определения коэффициентов разложения, использующие большой и разнородный экспериментальный материал, скорее иллюстрируют, насколько разноречивы экспериментальные результаты, к каким погрешностям приводят разные способы обработки и с какой точностью выполняется закон соответственных состояний. Тем не менее качественное согласие наших результатов с данными других авторов имеется.

5.3. Кривая сосуществования

Кривая сосуществования представляет частный случай исследованного нами распределения $\rho(h, t)$ при $h=0$. Мы считаем полезным подробнее остановиться на этой зависимости, т.к. исследованию кривой сосуществования посвящено большое количество работ. Обработка результатов традиционным графическим методом с использованием степенного приближения вида

$$\frac{V_{\text{ж}} - V_{\text{газ}}}{V_{\text{ж}} + V_{\text{газ}}} = a |t|^\beta \quad (13)$$

в области $|t| > 0,1^\circ\text{C}$ дала $\beta = 0,35 \pm 0,01$.

При $|t| < 0,1^\circ\text{C}$ наши экспериментальные точки перестают определять β с приемлемой точностью. Это видно из того факта, что как разложение ЛЛ-2 ($\beta = 1/2$), так и разложение ДР-2 ($\beta = 1/3$) хорошо согласуются с опытом. При графической обработке, выбирая подходящее значение T_c (в пределах $\approx 0,01^\circ\text{C}$), экспериментальные точки можно рас-

Таблица 2
Значения параметров разложения $-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$

Разложение вида	ЛЛ-2	ЛЛ-5	ДР-2	Данные других авторов
T_C °C	32,202±0,002	32,206±0,002	32,194±0,002	32,19±0,015 [12]; 32,167-32,230 [13]; 32,27 [14]; 32,18 [15]
$\rho_{с см}^2$	0,2060±0,0012	0,2065±0,0012	0,2059±0,0012	0,2055 [16]; 0,2030 [15]
A	2,9±0,3	2,4±0,2	-	6 ÷ 3 [7]
B	0,213±0,015	0,222±0,012	-	0,6±0,2 [7]; 0,7 [17]; -0,6 ÷ +0,4 [9]
C	-	13,6±2,6	-	9 ÷ 17 [9]
D	-	-0,15±0,10	-	
E	-	4,8±1,2	-	
a	-	-	2,90±0,32	7 ÷ 9 [9]
d	-	-	2,74±0,30	3 ÷ 8 [9]
B/3A	0,025±0,004	-	-	0,0165±0,0015 [7]; 0,18±0,02 [7]
d/4a	-	-	0,236±0,04	0,1 ÷ 0,2 [9]

- Примечания: 1) Коэффициенты A, B, ... приводятся в безразмерных единицах.
 2) Данные работ [7,9] относятся к большому числу веществ, среди которых нет этана.
 3) В указанные ошибки (63% доверительный интервал) не включены погрешности, связанные с выбором вида разложения.
 4) В [9] используется ДР-разложение по степеням ρ .
 Данные [9] пересчитаны для разложения по степеням v .

положить как на прямой $1/3 \ln|t|$, так и на $1/2 \ln|t|$. Поэтому анализ зависимостей вида (13) и определение β без достаточно точного независимого определения T_c вряд ли можно считать убедительным в области $|t| < 0,1^\circ\text{C}$. Обычно выдвигаемый против ЛЛ разложений аргумент кубичности кривой сосуществования по этой же причине с достаточным весом следует относить только к области $|t| > 0,1^\circ\text{C}$, где ошибка определения T_c уже сказывается мало. Использованное нами разложение ЛЛ-5 в этой области температур хорошо согласуется с опытом и аппроксимационной формулой (13). Поэтому кубичность кривой сосуществования при $|t| > 0,1^\circ\text{C}$ вряд ли может служить аргументом против применения классического разложения $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$. Возможная область "хорошей квадратичности" (применимости ЛЛ-2 разложения), найденная нами ($|t|/T_c < 3 \cdot 10^{-4}$), хорошо согласуется со значением $|t|/T_c < 10^{-3}$, начиная с которого в ряде работ /7,18/ наблюдалось отклонение кривой сосуществования от кубической.

5.4. О виде расширенного разложения Ландау

Мы считаем необходимым сделать несколько замечаний относительно вида и числа слагаемых, удержанных в разложении (3). Хорошо известна попытка Эдвардса и Вудбери /3/ расширить разложение Ландау, а также вполне обоснованная критика этой попытки /8/. Использованное нами разложение (3) отличается от предлагаемого Гиттерманом /8/ присутствием слагаемого $E v^4$. Включение этого слагаемого диктуется двумя соображениями. Во-первых, при $|t| > 0,1^\circ\text{C}$, когда необходимость учета последующих членов разложения становится очевидной, на кривой сосуществования вместо подразумеваемого в /8/ соотношения $|t| \approx v^2$ уже имеет место типичное для дальней зоны соотношение $|t| \approx v^3_{ж}$. Поэтому слагаемые v и v^4 имеют одинаковый порядок малости и их необходимо учитывать вместе. Во-вторых, если слагаемого $E v^4$ не учитывать, уравнение (5) для отыскания значений v становится уравнением четвертой степени, к которому не применимо сформулированное в разделе 3 правило нахождения физических корней. Попытка обработать наши экспериментальные данные без учета слагаемого $E v^4$ в (3) успехом не

увенчалась. Наименьшие квадраты указывали такие значения коэффициентов C и D , при которых уравнение (5) не имело действительных корней либо при $v > 0$, либо при $v < 0$.

6. Заключение

Развиваемый в этой работе метод исследования $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ свободен от ряда недостатков, присущих более ранним работам, поэтому определенный интерес представляет рассмотрение возможностей решения вопроса об аналитичности $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ в критической точке. Сравнение двух разложений - аналитического (ЛЛ) и неаналитического (DP) с нашими экспериментальными данными (табл. 1) не позволяют отдать предпочтение одному из них. Хотя разложение $DP-2$ и согласуется несколько лучше с опытом, чем ЛЛ-2 ($\chi^2 = 351$ и 368 соответственно), эта разница слишком мала для окончательных суждений. Для уверенного выбора между этими двумя разложениями необходимо повысить точность определения плотности, по крайней мере, в 10 раз, что для использованного метода представляется вполне возможным. При этом по степени согласия вычисленного хода плотности с наблюдаемым можно отдать предпочтение тому или иному варианту теории. Существенно, что T_c и ρ_c в этих расчетах являются свободными параметрами, причем их значения также зависят от вида разложения. В связи с этим возникает возможность сравнить вычисленные значения T_c и ρ_c со значениями, определенными независимым путем, и по результатам сравнения судить о применимости разложения. Этот путь нам представляется более трудным, т.к. независимое определение T_c должно быть выполнено с точностью $0,001^\circ C$ (очевидно, на том же образце, на котором выполнены исследования распределения плотности, и в той же температурной шкале). Некоторым недостатком используемого метода является необходимость иметь явный вид $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$. К сожалению, большинство предложенных сейчас вариантов неаналитических теорий развиты не настолько детально.

Выводы

1. Найдены критические параметры этана и первые пять коэффициентов классического разложения $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$ по степеням t и v .

2. Разложение Ландау, в котором удержаны первые два члена, с точностью 1% описывает экспериментальные данные в области $|t|/T_c < 4 \cdot 10^{-4}$. Учет последующих 3-х членов разложения позволяет расширить область согласия до $|t|/T_c \approx 10^{-2}$.

3. Показано, что вдали от критической точки расширенное разложение Ландау хорошо описывает кубическую кривую сосуществования.

4. Определены первые два коэффициента неаналитического ряда Дэвиса-Райса для $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$.

5. Оценена точность аналогичного опыта, необходимая для решения вопроса о применимости классического разложения $(\frac{\partial P}{\partial V})_T$.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность В.И. Лазину и А.И. Секирину за большую помощь при выполнении измерений, В.А. Владимирову за помощь при обработке результатов, Ю.И. Шиманскому, предложившему данный эксперимент, А.В. Воронелю и М.Ш. Гиттерману за плодотворное обсуждение результатов. Авторы также считают своим приятным долгом поблагодарить профессора И.Р. Кричевского, предоставившего чистый этан, и профессора Я.И. Яшина за выполнение хроматографического анализа этана.

Л и т е р а т у р а

1. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. "Статистическая физика". Изд. "Наука", М., 1964, стр. 323.
2. Ж.П. Науменко, Е.Т. Шиманская, Ю.И. Шиманский. УФЖ 12, 143, 1967.
3. М.Н. Edwards, W.C. Woodbury. Phys.Rev., 129, 1911 (1963).
4. Л.А. Буладин, А.В. Воронель, Ю.М. Останевич, А.П. Симкина, А.В. Стрелков.
"Neutron Inelastic Scattering" vol. I, p.525, IAEA, Vienna, 1968.

5. Дж. Кэй, Т. Лэби. "Таблицы физических и химических постоянных". Физматгиз, М., 1962, стр. 37.
6. М. Фишер. "Природа критического состояния". Изд. "Мир", М., 1968, стр. 19.
7. М.Ш. Гиттерман, С.П. Малышенко. ЖЭТФ, 53, 2077, 1967.
8. М.Ш. Гиттерман. ЖФХ, 39, 989 (1965).
9. B.W. Davis, O.K. Rice. Journ. Chem.Phys., 41, 5043(1967).
10. Н.П. Клепиков, С.Н. Соколов. "Анализ и планирование экспериментов методом максимума правдоподобия". Изд. "Наука", М., 1964, стр.110.
11. И.Н. Силин. Препринт ОИЯИ 11-3362, Дубна, 1967.
12. Schmidt E., Thomas W., Forsch . Geb. Ingenieurwessens,, 20, 161-170 (1954).
13. S.G. Whiteway and S.G. Mason. Can. J. Chem., 31, 569 (1953).
14. J.A. Beattie, Goug-Jean Su, O.L. Simard. J. Am.Chem.Soc., 61, 924 (1939).
15. Н.Е. Хазанова, Е.Э. Соминская. ЖФХ 42, 1289 (1968).
16. S.G. Mason, S.N. Naldrett and O. Maass. Canad. J. Res., 18B (1940) s. 103-121.
17. А.В. Воронель. ЖЭТФ 40, 1516 (1961).
18. Л.А. Макаревич, Е.С. Соколова. Письма в ЖЭТФ, 4, 409 (1966).

Рукопись поступила в издательский отдел

28 ноября 1969 года.