

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

667/2-81

9/2-81
P14-80-674

Л.С.Лесневская, А.П.Симкина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ($\partial T_K / \partial N_2$)
ДЛЯ РАЗБАВЛЕННОГО РАСТВОРА КСЕНОН-ЙОД

1980

По теории изоморфизма критических явлений^{/1/} концентрация примеси N_2 и область перенормировки критических индексов связаны соотношением

$$N_2 > \xi r^a, \quad /1/$$

где $\xi^{-1} = \frac{A}{R} \left(\frac{1}{T_k} \frac{\partial T_k}{\partial N_2} \right)^2$, A - коэффициент в зависимости $c_v \sim Ar^{-a}$, R - универсальная газовая постоянная, $r = \frac{T - T_k}{T_k}$, T_k - критическая температура смеси, N_2 - мольная доля растворенного вещества /примеси/.

Для наблюдения перенормировки критических индексов необходимо было подобрать примесь /второй компонент/, сильно меняющую критическую температуру основного вещества /растворителя/. В качестве последнего выбрали ксенон.

В литературе имеются надежные PVT -данные для чистого ксенона^{/2/}, но почти отсутствуют сведения о фазовом поведении двойных систем с ксеноном. Мы измерили начальный участок критической кривой системы ксенон-йод в координатах $T-v-N$ для определения производной $(\partial T_k / \partial N_2)$. Исходный ксенон по паспорту содержал примеси криптона /0,008%/ и кислорода /0,01%/. Газ очистили от примесей методом протока под вакуумом на установке, изображенной на рис.1. Установка предназначена для очистки газов и заполнения ампулы веществом.

Критическую температуру и температуру фазового перехода ксенона и смеси $Xe-J_2$ определяли визуальным методом Алексеева в стеклянной ампуле высокого давления^{/3/}. Процедура измерений состояла в следующем. В ампулу помещали йод. Перед этим кристаллик йода взвешивали на весах ВЛР-20. Погрешность измерения массы по шкале весов составляет $\pm 0,015$ мг. Взвешивали пустой бюксик, затем, не выключая арретира весов, - бюксик с кристалликом йода. Подобная процедура взвешивания гарантирует указанную точность. Потом кристаллик быстро переводили в ампулу, закрывали ее вентиляем и охлаждали до температуры $-30^\circ C$. Ампулу подсоединяли к дозировочной установке и вакуумировали в течение 5 минут до остаточного давления $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Затем ампулу заполняли ксеноном из калиброванной колбы переконденсацией при температуре жидкого азота. Количество ксенона /1,7 г/, загруженного в ампулу, определяли взвешиванием с точностью 10^{-3} г. Далее ампулу помещали в водяной термостат, и при перемешивании определяли визуально критическую температуру или

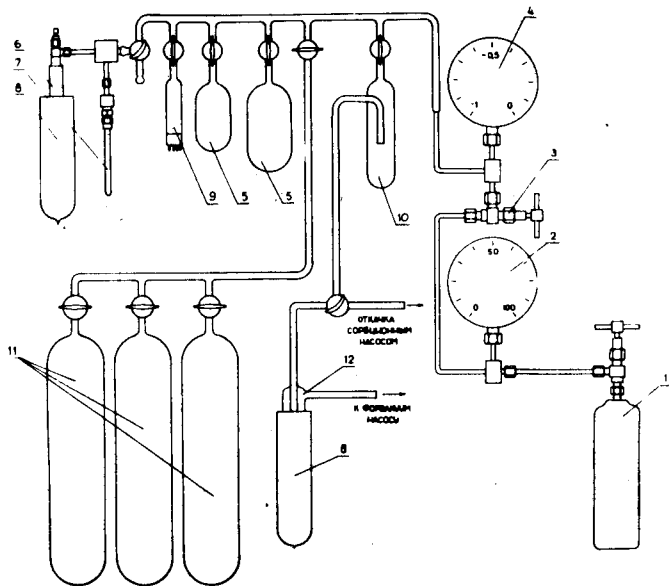


Рис.1. Установка для очистки газа и заполнения ампул. 1 - баллон с газом; 2 - манометр; 3 - вентиль дросселирующий; 4 - вакуумметр образцовый; 5 - колба калиброванного объема; 6 - образец алюминиевый; 7 - ампула стеклянная; 8 - дьюар; 9 - лампа для измерения вакуума; 10 - ловушка для очистки газа; 11 - колбы, заполняемые газом перед очисткой; 12 - ловушка азотная.

температуру фазового перехода. Водяной термостат снабжен смотровыми окнами, мешалкой, нагревателем и холодильником. Заданную температуру устанавливали комбинацией нагрева и охлаждения. Температуру термостата измеряли метастатическим термометром Бэкмана с точностью $\pm 0,002^\circ\text{C}$ /в собственной шкале температур/. Термометр откалиброван по платиновой температурной шкале. Привязка к абсолютной шкале составляет $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Критическая температура ксенона $16,601 \pm 0,01^\circ\text{C}$, что находится в хорошем согласии с данными^{1/2/}.

Объем ампулы откалиброван по весу четыреххлористым углеродом, плотность которого определяли пикнометром. Объем ампулы по шести измерениям составляет $1,736 \pm 0,03\%$ см³. Точность определения плотности заполнения - $\pm 0,07\%$.

Погрешность в определении веса йода равнялась $\pm 1\%$ и $\pm 5\%$ для навесок йода 1,4 и 0,3 мг соответственно. Потери йода при откачке замороженной до -30°C ампулы с йодом незначительны,

поскольку упругость паров йода при этой температуре - менее 10^{-2} мм рт.ст.^{4/}. Поправка на потери йода при откачке не вносится.

Экспериментально установлено, что через 30 мин интенсивного перемешивания кристаллик йода растворяется и в системе устанавливается равновесие.

В бесконечно разбавленных растворах мольный объем смеси Xe-J₂ практически равен мольному объему чистого ксенона. Это позволило определить начальный участок критической кривой смеси, минуя определение пограничных изостер.

Начальный участок критической кривой системы ксенон-йод измерили для семи растворов /табл.1/. Полученные экспериментальные данные приведены на рис.2. Как видно из рисунка, растворимость йода при критической плотности ограничена и критическая кривая системы ксенон-йод разрывается кривой растворимости в первой конечной критической точке /мольная доля йода $N_2 = 0,0003$ /. При $N_2 > 0,0003$ критические явления идут в присутствии твердой фазы йода /светлые точки/, получается тройная система жидкость - газ - твердое тело.

Из зависимости критической температуры системы ксенон-йод от концентрации йода N_2 имеем

$$\left(\frac{1}{T_k} \frac{\partial T_k}{\partial N_2}\right) = \left(\frac{1}{290} \cdot \frac{0,18}{0,0003}\right)^2 = 4.$$

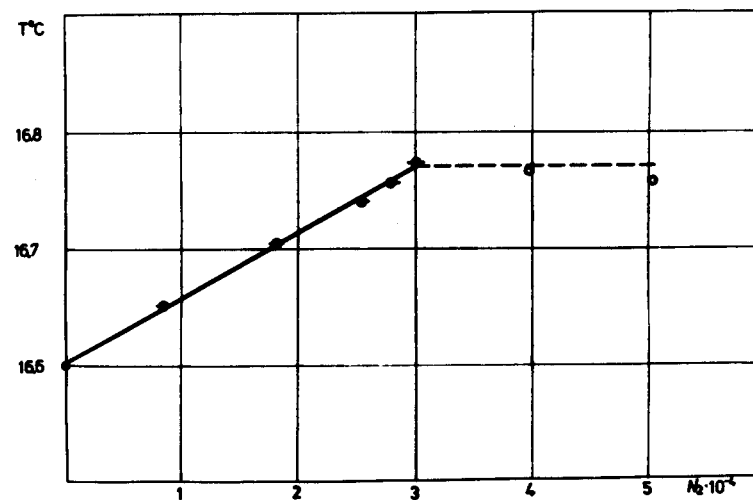


Рис.2. Критическая кривая разбавленного раствора ксенон-йод. N_2 - мольная доля йода в ксеноне, T - критическая температура разбавленного раствора.

Таблица

Зависимость критической температуры раствора от состава

№№ опыта	Состав раствора	Навеска йода /мг/	Плотность заполнения ρ /г/см ³ /	Мольная доля йода N_2	Критическая температура T°С
1	Хе чистый	-	1,097	-	16,601
2	Хе + J ₂	0,3	1,074	0,84	16,652
3	Хе + J ₂	0,65	1,095	1,80	16,705
4	Хе + J ₂	0,925	1,098	2,53	16,740
5	Хе + J ₂	1,02	1,101	2,78	16,755
6	Хе + J ₂	1,10	1,096	3,0	16,773
7	Хе + J ₂ + тв. йод	1,45	1,092	3,98	16,764
8	Хе + J ₂ + тв. йод	1,84	1,092	5,03	16,755

И так как $\frac{A}{R} = 5/1/$, то $\xi^{-1} = 20$, $\xi = 5 \cdot 10^{-2}$. Поскольку область измерений лежит обычно в интервале $10^{-1} > r > 10^{-6}$, то можно положить $r^a \approx 1$. В случае системы ксенон-йод вещество будет "грязным" при $N_2 > 5 \cdot 10^{-2}$. Но растворимость йода ограничена ($N_2 < 0,0003$), она меньше нужного значения, поэтому по $1/$ перенормировка индексов в системе ксенон-йод не может быть наблюдена.

Возможно, для этих целей в качестве примеси подойдет гелий. Критическая температура гелия на 250° ниже критической температуры ксенона. Если принять линейную зависимость критической температуры смеси от концентрации примеси /что оправдывается при небольших концентрациях/, то для системы ксенон-гелий будем иметь $\frac{\partial T_k}{\partial N_2} \sim 250$, т.е. только в два раза меньше, чем для системы ксенон-йод /разность критических температур ксенона и йода $\sim 560^\circ\text{C}/$.

Поскольку растворимость гелия в ксеноне, по-видимому, неограничена, то гелий может оказаться подходящей примесью в ксеноне для наблюдения перенормировок критических индексов. Все это, однако, требует экспериментальной проверки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е. ЖЭТФ, 1971, т.60, вып.3, с.1117.
2. Estler W.T. et al. Phys.Rev. A., 1975, v.12, No.5, p.2118.
3. Ходеева С.М., Лебедева Е.С. ЖФХ, 1966, 50, №12, с.3105.
4. Стэлл Д.Р. Таблицы паров индивидуальных веществ. ИЛ, М., 1949.

Рукопись поступила в издательский отдел
20 октября 1980 года.