

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

C 373

P14-88-466 e

А.П.Симкина

КРИТИЧЕСКИЙ ИНДЕКС β ДЛЯ АРГОНА
В НЕПОСРЕДСТВЕННОЙ БЛИЗОСТИ
ОТ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Направлено в сборник "Теплофизические свойства веществ и материалов", Москва, 1989 г.

1988

Введение

За последние несколько лет экспериментальная техника была значительно усовершенствована, тем не менее, большинство данных по критическому сосуществованию (КС) получены не ближе $\tau = 10^{-4}$, где $\tau = \frac{T_c - T}{T_c}$ и T_c - критическая температура. В области $\tau = 10^{-5} + 10^{-4}$ экспериментальные данные немногочисленны ^{/1-3/}. В этой области температур изменения с критическими образцами связаны с дополнительными трудностями: увеличиваются требования к стабильности температуры от 0,001 К для $\tau = 10^{-4}$ ($T_c = 300$ К) до 0,0001 К для $\tau = 10^{-5}$. Влияние гравитации становится очень сильным, поэтому этот фактор должен быть либо устранен перемешиванием (как в PVT-методе или в методе квазистатических термограмм), либо из мешающего фактора превращен в метод измерения (измерение p - h изотерм в ряде методов: оптическом, нейтронном, интерферометрическом и т.д.).

Данные ^{/1/} получены одним из наиболее точных методов измерения КС вблизи критической точки - интерферометрическим. Однако в работе ^{/1/} для КС ксенона в области $\tau = 10^{-5} + 10^{-4}$ данные не проанализированы, анализ проводился для более широкой области $\tau = 10^{-5} + 10^{-3}$. Но, как видно из работ ^{/4,8/}, при уменьшении τ от $7 \cdot 10^{-4} + 3 \cdot 10^{-3}$ эффективное β ($\beta = \frac{d \lg \frac{\rho_f}{\rho_g}}{d \lg \frac{\rho_f}{\rho_c}}$, где $\Delta \rho = \rho_x - \rho_f$) меняется (уменьшается). Поэтому обработка КС по формуле:

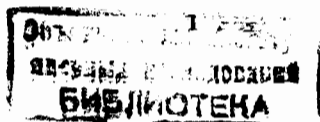
$$\frac{\rho_x - \rho_f}{\rho_c} = \beta \tau^\beta, \quad (1)$$

где ρ_x , ρ_f и ρ_c - соответственно плотности жидкости, газа и критической) в широкой области температур дает усредненное значение критического индекса. В области $\tau = 10^{-5} + 10^{-3}$ для ксенона по ^{/1/}

$\beta = 0,337 \pm 0,003$. Экспериментальных значений зависимости плотности от температуры в работе ^{/1/} не приведено, поэтому уточненная обработка области $10^{-5} + 10^{-4}$ невозможна. В работе ^{/2/} для области $\tau = 1,5 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-5}$ получены значения критического индекса для $^{32}\text{SF}_6$, $^{17}\text{O}_2$ и ^{36}Xe , равные соответственно 0,321, 0,321 и 0,329. В работе ^{/3/} измерили КС жидкость-пар аргона методом квазистатических термограмм в широкой области $\tau = 5 \cdot 10^{-6} + 10^{-2}$. При обработке этих данных методом наименьших квадратов по формуле

$$\frac{\rho_{x,g} - \rho_c}{\rho_c} = \beta \tau^\beta \quad (2)$$

во всей области τ авторы ^{/3/} получили значение критического индекса $\beta = 0,34 \pm 0,02$, что является усреднением по данной ($5 \cdot 10^{-6} + 10^{-2}$) области τ , поскольку из работ ^{/5,6/} также видно, что β эффективное



для жидкостной и газовой ветвей, зависит от выбора интервала τ , используемого для определения критического индекса.

Поскольку данные работы /3/ охватывают большую область τ , включая и непосредственную близость к критической точке ($\tau = 10^{-5} + 10^{-4}$), была проведена более детальная обработка этих данных с целью получения уточненного асимптотического значения β и анализа КС в более широкой области τ .

Методы обработки, применяемые в данной работе

Экспериментальные данные /3/ не содержат значений ρ_* и ρ_c при одной и той же температуре, поэтому обработка КС аргона проводилась отдельно для жидкостной и газовой ветвей. Обработка данных в настоящей работе велась методом наименьших квадратов по формуле (2). Для корректного учета ошибок измерения плотности и температуры был применен коэффицентный анализ /7/. Дисперсия для каждой экспериментальной точки вычислялась следующим образом:

$$\sigma_p^2 = \sigma_{\rho}^2 + \rho_c^2 \beta^2 B^2 T^{-2} \left[\frac{(T_c - T)}{T_c} \right]^2 (\beta^{-1}) \sigma_T^2, \quad (3)$$

где σ_{ρ} и σ_T - ошибки в определении плотности и температуры, равные соответственно 0,0001 г/см³ и 0,0001±0,0002 К:

Ошибка для ρ была тем больше, чем ближе точка к критической температуре. Параметры ρ_c , T_c , β и B варьировались одновременно. Визуализация данных и контроль результатов осуществлялся по методу Балзарини /8/, заключающемуся в построении данных по КС в координатах $\lg \frac{\rho}{\rho_c \tau^\alpha}$ от $\lg \tau$, где α - близкое к β значение. Если данные укладываются на прямую, параллельную оси абсцисс, то α соответствует значению β в этой области.

Данные

Экспериментальные данные /3/ представляют собой шесть серий измерений различных участков КС аргона. I, II и VI серии имеют небольшой разброс, III и IV - разброс большой, особенно в области $\tau < 3 \cdot 10^{-5}$. V серия имеет наибольшее число точек, близких к T_c , что существенно для точного определения критической температуры. Она является самой обширной серией. Кроме того, в этой серии точки были получены при скорости нагрева $5 \cdot 10^{-6}$ град/мин. Эта скорость в пять раз меньше скоростей, с которыми приближались к точке расслоения системы в других сериях.

Следует отметить, что при обычном построении КС аргона обнаруживается, что экспериментальные точки серий II, III и IV смещены относительно экспериментальных точек серии V таким образом, что ρ_c для них меньше, чем для данных серии V. Одной из возможных причин такого смещения может являться наличие примесей с более высокой критической температурой и более высокой критической плотностью. В частности, такой примесью может являться ксенон. Занижение критической температуры, подобно серии VI, может быть вызвано примесью воздуха.

Результаты обработки методом наименьших квадратов

Результаты обработки данных серии II-VI по формуле (2) для разных температурных интервалов τ приведены в таблице.

Таблица

Значения параметров формулы (2), определенные методом наименьших квадратов

| № серии | Кол-во точек | χ^2 | Температ. интервал | Значения параметров |
|------------------|--------------|----------|-------------------------------|--|
| I | 2 | 3 | 4 | 5 |
| V | 27 | 21 | (0,06 ± 2) · 10 ⁻⁵ | $\beta = 0,283 \pm 0,060$ $B = 0,90 \pm 0,60$ $\rho_c = 0,5312 \pm 0,0004$ $T_c = 150,6632 \pm 0,00005$ |
| VI | 10 | 3,5 | (0,06 ± 2) · 10 ⁻⁵ | $\beta = 0,276 \pm 0,050$ $B = 0,84 \pm 0,45$ $\rho_c = 0,5299 \pm 0,0003$ $T_c = 150,6230 \pm 0,00012$ |
| Средние значения | | | | $\bar{\beta} = 0,278 \pm 0,038$ $\bar{B} = 0,86 \pm 0,36$ |
| V | 32 | 36 | (0,06 ± 4) · 10 ⁻⁵ | $\beta = 0,3309 \pm 0,018$ $B = 1,55 \pm 0,29$ $\rho_c = 0,5309 \pm 0,00015$ $T_c = 150,6633 \pm 0,00003$ |
| VI | 13 | 4,4 | (0,06 ± 5) · 10 ⁻⁵ | $\beta = 0,333 \pm 0,024$ $B = 1,54 \pm 0,36$ $\rho_c = 0,5298 \pm 0,0002$ $T_c = 150,6230 \pm 0,00017$ |

Таблица (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------|----|-------|-------------------------------------|---|
| Средние значения | | | | $\bar{\beta} = 0,3315 \pm 0,014$ $\bar{B} = 1,55 \pm 0,22$ |
| У | 42 | 50 | $(0,006 + 2) \cdot 10^{-4}$ | $\beta = 0,331 \pm 0,003$ $B = 1,56 \pm 0,04$ $\rho_k = 0,5308 \pm 0,00006$ $T_k = 150,6633 \pm 0,00002$ |
| $\sigma_T = 0,0001$ | | | | |
| Средние значения | | | | $\bar{\beta} = 0,331 \pm 0,003$ $\bar{B} = 1,56 \pm 0,04$ |
| У1 | 25 | 218 | $(0,006 + 5) \cdot 10^{-4}$ | $\beta = 0,335 \pm 0,0017$ $B = 1,59 \pm 0,02$ $\rho_k = 0,5311 \pm 0,00004$ $T_k = 150,6230 \pm 0,00008$ |
| $\sigma_T = 0,0001$ | | | | |
| II+III+IV | 53 | 471 | $(0,006 + 5) \cdot 10^{-4}$ | $\beta = 0,3346 \pm 0,0006$ $B = 1,60 \pm 0,007$ $\rho_k = 0,5320 \pm 0,00003$ $T_k = 150,6633 \pm 0,00006$ |
| $\sigma_T = 0,0001$ | | | | |
| Средние значения | | | | $\bar{\beta} = 0,3347 \pm 0,0006$ $\bar{B} = 1,60 \pm 0,007$ |
| I+II+III+IV | 67 | 12420 | $6 \cdot 10^{-7} + 2 \cdot 10^{-2}$ | $\beta = 0,3490 \pm 0,00014$ $B = 1,752 \pm 0,0013$ $\rho_k = 0,5321 \pm 0,00003$ $T_k = 150,6640 \pm 0,00001$ |
| $\sigma_T = 0,0001$ | | | | |

Данные разных серий были обработаны порознь по той причине, что T_k и ρ_k для отдельных серий несколько отличаются. В области $\tau = (0,06 + 2) \cdot 10^{-5}$ параметры β и B определяются с большой ошибкой, а в области $\tau = (0,006 + 2) \cdot 10^{-4}$ $\beta = 0,331 \pm 0,003$. Таким образом, асимптотическое значение критического индекса для аргона не превышает этой величины. Ошибка в определении β в области $\tau = (0,006 + 2) \cdot 10^{-4}$ в 7 раз меньше ошибки для него в работе /3/. В области $\tau \geq (0,006 + 5) \cdot 10^{-4}$ в нашей обработке возрастает χ^2 (см. таблицу: строки 9, 10, 12), что является следствием большого разброса точек и неучета неасимптотических и несимметричных членов. Это особенно сильно проявляется в области $\tau = 6 \cdot 10^{-7} + 2 \cdot 10^{-2}$, где $\chi^2 = 12420$ для 67 точек I+II+III+IV серий. В этой обработке $\beta = 0,349$, что отражает рост эффективного значения с температурой.

Средние значения параметров находились по формуле

$$\bar{X} = \frac{\sum x_i W_i}{\sum W_i} \quad (4)$$

где $W_i = \frac{1}{\sigma^2}$; $\sigma_x^2 = \frac{1}{\sum W_i}$; $\sigma = \frac{\sum \sigma_i^2}{n(n-1)}$.

Наименьшая погрешность определения β при разумном χ^2 (50 на 42 точки, т.е. 1,19 на одну точку) в нашей обработке получается для У серии измерений в области $\tau = (0,006+2) \cdot 10^{-4}$. Проанализируем причины значительного уменьшения погрешности определения β в указанной области τ по данным У серии измерений по сравнению с другими сериями в нашей обработке. Во-первых, У серия измерений КС аргона является самой обширной серией. Во-вторых, скорость нагрева в этой серии измерений в пять раз меньше скоростей, с которыми приближались к точке расслоения системы в других сериях. Третьей причиной значительного уменьшения погрешности определения β может являться то, что в этой обработке не участвовали экспериментальные точки из области τ , где сказывается влияние несимметричных членов при описании КС формулой (2).

Надо отметить, что большие погрешности определения β и B в области $\tau < 5 \cdot 10^{-5}$ определяются ростом вычисленной по (3) погрешности экспериментальных значений плотности. Рост σ_p вызывается увеличением воздействия погрешности температуры σ_T на σ_p по мере приближения к критической точке. При $\sigma_{T_k} = 0,0001$ К определить β с погрешностью $\pm 1\%$ можно лишь для области $\tau > 5 \cdot 10^{-5}$.

Асимптотические значения критического индекса β и критической амплитуды (коэффициента B) для аргона не превышают величин $0,331 \pm 0,003$ и $1,56 \pm 0,04$ соответственно.

Результаты анализа данных по методу Балзарини

Методом Балзарини были проанализированы I-У серии КС аргона. Результаты обработки пятой серии для области $\tau = 4 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-4}$ приведены на рис.1.

Использовались следующие значения параметров: $\rho_k = 0,5309$ и $0,5306$ (отличающиеся на +2 и -4 ошибки от результатов обработки этой области τ методом наименьших квадратов), $T_k = 150,6634$ К (отличающиеся на 0,0001 К от результата обработки методом наименьших квад-

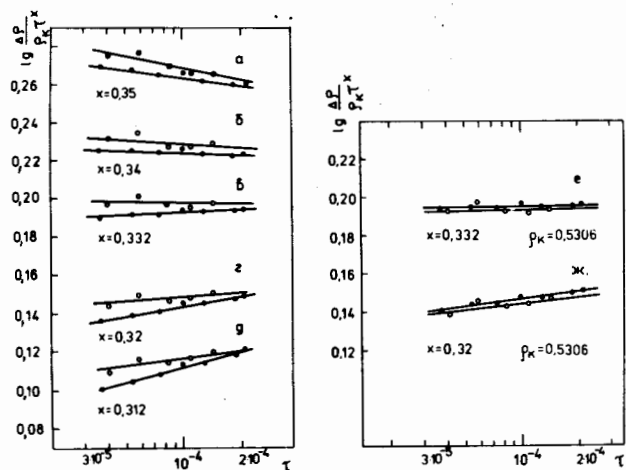


Рис.1. Кривая сосуществования аргона в области $\tau = 4 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-4}$. ●, ○ - жидкостная и газовая ветви соответственно.

ратов). x менялось от 0,312 до 0,35. При $\rho_k = 0,5309$ и $x = 0,312$ и 0,32 жидкостная и газовая ветви имеют положительный наклон (рис.1 г и д), при $x = 0,34$ и 0,35 - отрицательный (рис.1 а и б). Газовая ветвь во всех случаях (а - д) идет выше жидкостной, и пересекаются они примерно при $\tau = 5 \cdot 10^{-4}$. При $x = 0,332$ наклон еще положительный, но небольшой, т.е. β в этой области немногим больше 0,332 при $T_K = 150,6634$ К.

Прослежено влияние ρ_k на наклон: ρ_k влияет на область пересечения жидкостной и газовой ветвей и на наклон каждой ветви в отдельности, в то время как x влияет на общий (средний) наклон. Играет роль комбинация значений ρ_k и x . При $x = 0,332$ и $\rho_k = 0,5306$ жидкостная и газовая ветви горизонтальны и совпадают между собой (см. рис.1д), в то время как горизонтальной должна быть кривая при $\rho_k = 0,5308$. Это говорит, по-видимому, о том, что в этой области τ уже сказывается неопределенность в T_K , равная 0,0001 К.

I и У серии являются продолжением одна другой на зависимости $\lg \frac{\Delta P}{\rho_k T^{0.332}}$ от $\lg \tau$ (см. рис.2). На этом же рисунке видно смещение II, III и IV серий относительно пятой. Смещение этих серий исчезает при ρ_k , для них равном 0,532 (рис.3).

Результаты анализа КС аргона по методу Балзарини идентичны с результатами, полученными с помощью предыдущего метода, примененного в данной работе. Таким образом, метод Балзарини можно использовать для самостоятельного анализа КС.

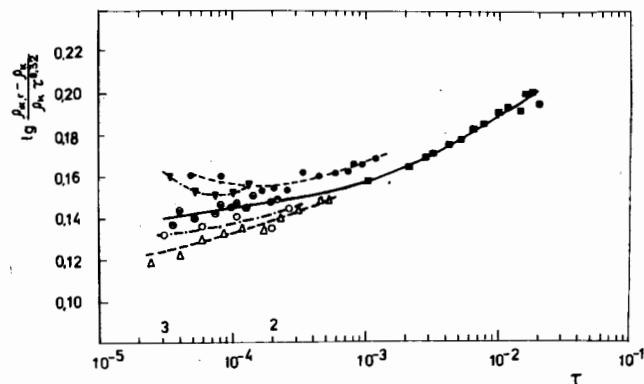


Рис.2. Кривая сосуществования аргона в области $\tau = 4 \cdot 10^{-5} + 10^{-2}$.

■ - I серия, жидкость; Δ - II серия, газ; ●, ○ - III серия, жидкость и газ соответственно; ∇ - IV серия, жидкость; \ominus , \oplus - V серия, жидкость и газ соответственно.

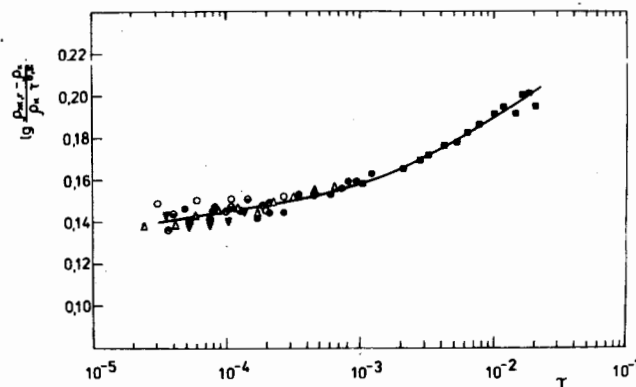


Рис.3. Кривая сосуществования аргона в области $\tau = 4 \cdot 10^{-5} + 10^{-2}$

при $\rho_k = 0,532$ г/см³ для II, III и IV серий. ■ - I серия, жидкость; Δ - II серия, газ; ●, ○ - III серия, жидкость и газ соответственно; ∇ - IV серия, жидкость; \ominus , \oplus - V серия, жидкость и газ соответственно.

Заключение

Таким образом, обработка данных по КС аргона методом наименьших квадратов по формуле (2) в разных температурных интервалах и в координатах $\lg \frac{\Delta\rho}{\rho_k \tau^\beta}$ от $\lg \tau$ показала, что:

1. В области $\tau = (0,006 \pm 2) \cdot 10^{-4}$ для аргона критический индекс $\beta = 0,331 \pm 0,003$.
2. В области $\tau = 5 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-2}$ наблюдается сильное увеличение эффективного значения β , что могло привести в работе /3/ при учете этого интервала к завышению β , определенного по области $\tau = (0,006 \pm 2) \cdot 10^{-4}$.
3. Асимптотическое значение критического индекса β для аргона не превышает величины $0,331 \pm 0,003$.

Автор благодарит Ю.М.Останевича за обсуждение работы и ценные замечания.

Литература

1. Estler W.T., Hocken R., Charlton T., and Wilcox L.R. *Phys.Rev.*, 1975, v.12A, p.2118.
2. Hocken R. and Moldover M.R. *Phys.Rev.Lett.*, 1976, v.37, p.29.
3. Воронель А.В., Горбунова В.Г., Смирнов В.А., Шмаков Н.Г., Щекочицина В.В. *ЖЭТФ*, 1972, т.63, с.964.
4. Симкина А.П. ОИЯИ, Р14-86-57, Дубна, 1986.
5. Levelt Sengers J.M.H. and Straub J. and Vicentini-Missoni M. *J.Chem.Phys.*, 1971, v.54, p.5034.
6. Артюховская Л.М., Шиманская Е.Г., Шиманский Ю.И. *ЖЭТФ*, 1972, т.63, с.2159.
7. Клепиков Н.П., Соколов С.Н. Анализ и планирование эксперимента методом максимума правдоподобия. "Наука", М., 1964.
8. Balzarini D. and Ohn K. *Phys.Rev.Lett.*, 1972, v.29, p.840.

Рукопись поступила в издательский отдел
29 июня 1988 года.

Симкина А.П.

Р14-88-466

Критический индекс β для аргона
в непосредственной близости от критической точки

Проведен анализ кривой сосуществования аргона. Данные аппроксимированы зависимостью $\Delta\rho$ от τ^β в различных температурных диапазонах τ с помощью метода наименьших квадратов. Определена верхняя граница асимптотического значения критического индекса β для аргона: $\beta = /0,331 \pm 0,003/$ по области $\tau = /6 \cdot 10^{-7} \div 2 \cdot 10^{-4}/$. Проведен также анализ кривой сосуществования аргона по методу Балзарини. Результаты анализа по этому методу идентичны с результатами анализа по предыдущему методу, примененному в данной работе, что позволяет использовать метод Балзарини для самостоятельного анализа кривых сосуществования.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1988

Перевод О.С.Виноградовой

Simkina A.P.

P14-88-466

Critical Index β for Argon in the Immediate
Vicinity on Critical Point

Coexistence curve of argon was analysed. Data were approximated by $\Delta\rho$ dependence on τ^β in different temperature ranges by the least square method. Upper limit for asymptotical value of critical index β was determined as $\beta = /0.331 \pm 0.003/$ over $\tau = /6 \cdot 10^{-7} \div 2 \cdot 10^{-4}/$ range. Argon coexistence curve was also analysed by the Balzarini method. The analysis results obtained are similar to the results of analysis using the previous method applied in our work. This allows one to use Balzarini's method for independent analysis of coexistence curves.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1988