

## РІВНЯННЯ СТАНУ ШИРОКОГО КЛАСУ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ РІДИН ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ НА ОСНОВІ МОДЕЛІ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

О.Д. АЛЬОХІН,<sup>1</sup> Б.Ж. АБДІКАРІМОВ,<sup>2</sup> Л.А. БУЛАВІН,<sup>1</sup>  
Ю.Л. ОСТАПЧУК,<sup>1</sup> Є.Г. РУДНІКОВ,<sup>1</sup> О.Т. ШИМАНСЬКА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет  
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03127; e-mail: *alekhn@univ.kiev.ua*)

<sup>2</sup>Кзил–Ординський університет ім. Коркит–Ата  
(Кзил Орда, Казахстан)

УДК 532.536  
©2010

У роботі на основі флуктуаційної теорії фазових переходів і моделі системи поблизу критичної точки як газу флуктуацій параметра порядку, що відповідає рівнянню Ван-дер-Ваальса, застосовано вираз для флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу такої системи. Виходячи з цієї моделі розроблено розширене рівняння кривої співіснування рідинних систем у флуктуаційній області. Це рівняння апробовано на основі експериментальних даних температурної залежності густини рідини і пари діелектричних рідин поблизу критичної точки у однорідних, і неоднорідних системах у полі гравітації Землі.

У даний час продовжує залишатись актуальною проблема знаходження розширеного рівняння стану речовини у широкій області термодинамічних параметрів, що включає й близький окіл критичної точки (КТ) [1–3].

У даній роботі при побудові рівняння стану речовини було використано модель системи в околі КТ як газ флуктуацій параметра порядку, розмір яких визначається радіусом кореляції системи  $R_c$  [1, 2]. Флуктуаційна частина термодинамічного потенціалу  $F_0$  такої системи має вигляд, подібний до виразу для енергії ідеального газу  $F_0 = N_\Phi k_B T_k = C_0 R_c^{-3}$  [1, 2]. Тут  $N_\Phi$  – не число молекул речовини, а кількість флуктуацій параметра порядку в одному молі речовини.

Доповнюючи властивості невзаємодіючих між собою кластерів флуктуацій параметра порядку ФТФП [1, 2] властивостями реального газу Ван-дер-Ваальса [4, 5], можна на основі симетричних масштабних рівнянь стану речовини одержати асиметричні рівняння стану, які б відповідали більш широкому околу КТ. Для цього, згідно з [6], необхідно врахувати власний об'єм кластерів флуктуацій і сили взаємодії між ними на відстанях  $r \geq R_c$ . Тоді термодинамічний потенці-

ал такої системи може бути представлений у вигляді  $F_\Phi = F_0(1 + \Delta F)$  [6, 7]. У цьому співвідношенні симетрична частина термодинамічного потенціалу ФТФП [1, 2]  $F_0 = N_\Phi k_B T_k = C_0 R_c^{-3}$  доповнюється термом  $\Delta F$ , що враховує власний об'єм флуктуацій параметра порядку, сили взаємодії між ними на відстанях  $r > R_c$  і наявність у системі комплексів, що складаються з  $n$  окремих флуктуацій.

Аналітичний вигляд флуктуаційної частини термодинамічного потенціалу і його аналіз докладно представлені у роботах [6–8]. На базі вигляду цього потенціалу було отримано рівняння стану речовини уздовж термодинамічного напрямку межі поділу фаз  $t = (T - T_k)/T_k < 0$ :

$$\Delta\rho = (\rho - \rho_k)/\rho_k = \frac{dF_\Phi}{d\mu} = \pm B_0 |t|^\beta \pm B_1 |t|^{\beta+\Delta_0} + B_2 |t|^{2\beta} + B_3 |t|^{1-\alpha} - B_4 |t|^{\beta+\nu} + \dots \quad (1)$$

Це рівняння за своїм виглядом збігається з результатами інших відомих розширених рівнянь кривої співіснування (КС) речовини [3, 9–11]. Водночас з тим, параметри  $B_n$  рівняння (1) мають чітко визначений фізичний зміст. Дійсно, асиметричні доданки в (1) враховують відповідно:  $B_2 |t|^{2\beta}$  – власний об'єм флуктуацій параметра порядку  $V_\Phi$  у системі;  $B_3 |t|^{1-\alpha}$  – ентропійний внесок у утворення флуктуацій параметра порядку; негативний доданок  $-B_4 |t|^{\beta+\nu} < 0$  внесок у термодинамічний потенціал  $F_\Phi$  сил притягання між флуктуаціями параметра порядку на відстанях  $r > R_c$ ; неасимптотичний доданок  $\mp B_1 |t|^{\beta+\Delta_0}$  [10] в (1) визначає наявність комплексів, що утворюються з  $n$  флуктуацій параметра порядку [7].

Раніше у роботах [12–14] одержане рівняння (1) було апробовано під час аналізу експериментальних даних для подвійних розчинів поблизу критичної тем-

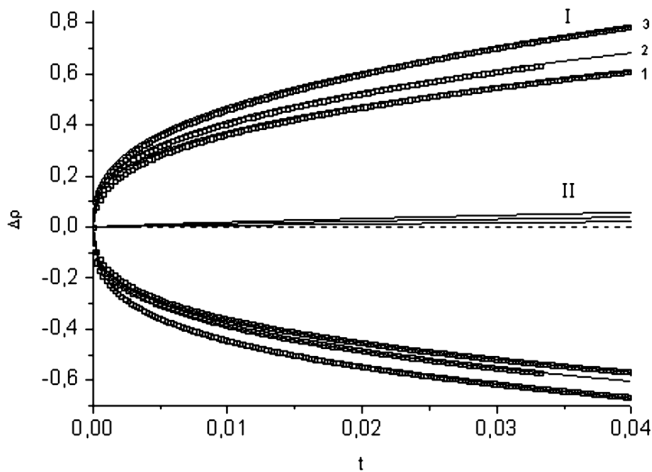


Рис. 1. Температурні залежності параметра порядку  $\Delta\rho(t) = (\rho - \rho_k)/\rho_k$  (I) і діаметра КС  $d = (\rho_p(t) + \rho_n(t))/2\rho_k - 1$  (II) однорідних рідин (1 – моноокис вуглецю; 2 – двоокис вуглецю; 3 – вода)

ператури розшарування. З метою подальшої апробації запропонованої моделі [6–8] і рівняння (1) у даній роботі розширено перелік досліджених об'єктів. Виходячи з цього, дане рівняння (1) використано для аналізу температурної залежності густини широкого класу різноманітних однокомпонентних діелектричних рідин поблизу критичної температури пароутворення.

Для цього було використано експериментальні дані власних оптичних та нейтронних досліджень температурної залежності густини  $\Delta\rho(t)$  в неоднорідних системах у гравітаційному полі [15, 16]: фреоні-113, етані, бензолі. Крім того, було використано літературні дані  $\Delta\rho(t)$  в однорідних діелектричних рідинах: воді, двоокисі вуглецю та моноокисі вуглецю [17–19], ряді алканів  $C_nH_{2n+2}$  ( $n=1-12$ ) [20–23].

У даній роботі рівняння стану (1) було використано для аналізу температурної залежності густини  $\rho(t)$  досліджених об'єктів [15–23] вздовж межі поділу фаз у діапазоні температур  $t = 10^{-4}-10^{-2}$ . Цей температурний інтервал, згідно із критерієм Гінзбурга  $t_\phi \ll Gi$  [1] ( $t_\phi \leq 10^{-2}$ ), відповідає флуктуаційній області температур  $t_\phi$ . Це дозволяє не враховувати кросоверні доданки [24] у рівнянні стану речовини (1).

Експериментальні дані температурних залежностей густини рідини  $\rho_p$  і пари  $\rho_n$  показано на рис. 1–3.

Аналіз цих даних вказує на те, що величини параметрів порядку  $\Delta\rho_{p,n}(t) = (\rho_{p,n}(t) - \rho_k)/\rho_k$  та їх асиметрія  $d = (\rho_p(t) + \rho_n(t))/2\rho_k - 1$  для досліджених об'

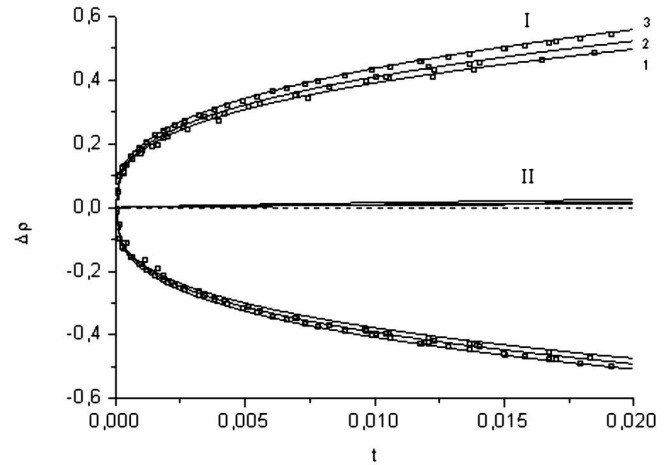


Рис. 2. Температурні залежності параметра порядку  $\Delta\rho(t) = (\rho - \rho_k)/\rho_k$  (I) і діаметра КС  $d = (\rho_p(t) + \rho_n(t))/2\rho_k - 1$  (II) неоднорідних рідин (1 – етан; 2 – бензол; 3 – фреон-113)

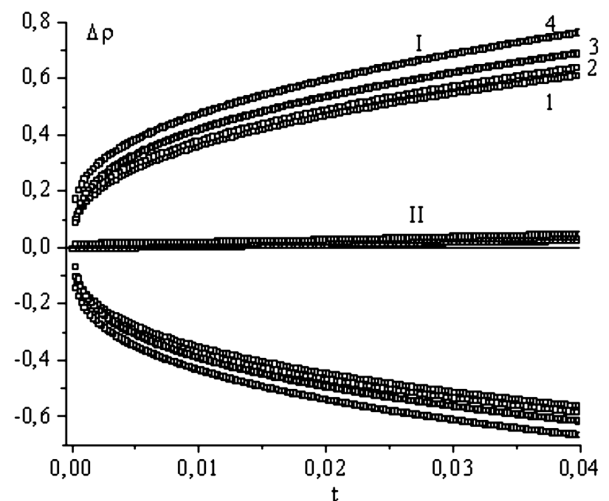


Рис. 3. Температурні залежності параметра порядку  $\Delta\rho(t) = (\rho - \rho_k)/\rho_k$  (I) і діаметра КС  $d = (\rho_p(t) + \rho_n(t))/2\rho_k - 1$  (II) алканів (1 – метан; 2 – етан; 3 – пентан; 4 – додекан)

ектів суттєво різні. Найбільші величини параметрів порядку і асиметрії густини спостерігаються у речовинах із більшою критичною температурою (табл. 1, 2), тобто з більшими силами міжмолекулярної взаємодії. Крім того, для ряду алканів (рис. 3) [20–23] збільшення величини параметра порядку  $\Delta\rho$  та його асиметрії відбувається одночасно при збільшенні числа атомів вуглецю. Ці результати якісно підтверджують висновки, що випливають із запропонованої нами моделі системи поблизу КТ як газу флуктуацій параметра порядку [6–8] з властивостями реального газу Ван-дер-Ваальса [4].

На основі даних [15–23] (рис. 1–3) було розраховано параметри  $B_n$  рівняння КС (1) (табл. 1, 2). Для цього спочатку розраховано величини параметрів  $B_n$  симетричної частини рівняння стану (1):

$$(\rho_{p,n}^- \rho_k) / \rho_k = \pm B_0 |t|^\beta \pm B_1 |t|^{\beta+\Delta_0}, \quad (2)$$

а потім асиметричної частини:

$$d = (\rho_p + \rho_n) / 2\rho_k - 1 = \\ = +B_2 |t|^{2\beta} + B_3 |t|^{1-\alpha} - B_4 |t|^{\beta+\nu} + \dots \quad (3)$$

При розрахунках  $B_n$  було використано значення критичних показників, отримані в [25] методом введення малих параметрів у співвідношення ФТФП [1, 2]:  $\nu=0,636$ ,  $\beta=0,338$ ,  $\alpha=0,091$ ,  $\Delta_0=0,5$  [10]. Застосування даного методу дозволяє знайти величини критичних показників із похибкою, що не перевершує 1%.

Аналіз наведених даних  $\Delta\rho(t)$  (рис. 1–3) показав, що у флуктуаційному інтервалі температур  $t \geq 10^{-4} - 10^{-2}$  неасимптотичний доданок  $B_1 |t|^{\beta+\Delta_0}$  у (2) значно менший, ніж  $B_0 |t|^\beta$  ( $B_0 |t|^\beta \gg B_1 |t|^{\beta+\Delta_0}$ ). Крім того, з аналізу асиметричних доданків рівняння (3) випливає, що завдяки рівності показників ( $\beta + \nu \approx 1 - \alpha$  [1]) можна записати, що внесок доданків  $B_3 |t|^{1-\alpha} - B_4 |t|^{\beta+\nu} \approx B_3^* |t|^{1-\alpha}$ . Тому у табл. 1, 2 представлено лише один доданок симетричного рівняння (2):  $B_0 |t|^\beta$  і величини асиметричних параметрів:  $B_2$ ,  $B_3^*$  рівняння (3).

На рис. 1–3 суцільними лініями показано залежності  $\Delta\rho(t)$  досліджених речовин [15–23] на кривій співіснування (1) із використанням величин параметрів  $B_0$ ,  $B_2$ ,  $B_3^*$ , наведених у табл. 1, 2. Як видно з рисунків, експериментальні дані  $\Delta\rho(t)$  добре узгоджуються з розширеним рівнянням кривої рівноваги (1),

**Т а б л и ц я 1.** Величини параметрів рівняння стану (1) для однорідних та неоднорідних діелектричних однокомпонентних рідин

Рідина	$T_k$	$B_0$	$B_2$	$B_3^*$
Однорідні рідини				
Вода	647,10	2,16	0,15	1,0
Фреон–113	487,21	1,96	0,15	0,6
CO <sub>2</sub>	304,13	1,91	0,11	0,6
Етан	305,33	1,80	0,06	0,49
СО	132,86	1,75	0,07	0,4
Неоднорідні рідини				
Фреон–113	486,96	2,0	0,15	0,75
Бензол	561,80	1,9	0,05	0,5
Етан	305,35	1,82	0,05	0,3

яке одержано на основі моделі системи поблизу КТ як газ флуктуацій параметра порядку з властивостями реального газу Ван-дер-Ваальса [6–8].

Більш докладно було проаналізовано експериментальні дані температурної залежності  $\Delta\rho(t)$  [20–23] (рис. 3) у ряді алканів  $C_n H_{2n+2}$  ( $n = 1-12$ ). На основі цих даних  $\Delta\rho(t)$  встановлено зв'язок величин параметрів  $B_n$  із фактором стисливості  $Z_k = P_k V_k / RT_k$  (табл. 2).

Як видно з табл. 2, величини параметрів  $B_0$ ,  $B_2$  та  $B_3^*$  у рівнянні (2) зменшуються при збільшенні фактора стисливості  $Z_k$ .

Ці залежності можуть бути описані лінійними рівняннями

$$B_0 = 4,2 - 8,5 Z_k, \\ B_2 = 0,5 - 1,5 Z_k, \\ B_3^* = 2,9 - 8,6 Z_k. \quad (4)$$

Виходячи з (4), можна спрогнозувати рівняння стану алканів уздовж межі поділу фаз і при кількості атомів вуглецю  $N_c > 12$ .

Таким чином, проведений у роботі аналіз температурних залежностей густини широкого класу рідин [15–23] уздовж кривої співіснування рідина–пара показав, що ці дані адекватно описуються розширеним рівнянням стану (1), в якому використано модель системи поблизу КТ як газ флуктуацій параметра порядку [6–8] із властивостями реального газу Ван-дер-Ваальса [4]. Це рівняння (1) за своїм виглядом узгоджується із сучасними рівняннями стану речовини в околі КТ [4, 9–11], що ґрунтуються на розширеному варіанті алгебри флуктуючих величин, використанні

**Т а б л и ц я 2.** Критичні параметри та величини параметрів рівняння стану (1) для ряду однорідних алканів

Речовина	$N^C$	$T_k$ , К	$Z_k$	$B_0$	$B_2$	$B_3^*$
Метан	1	190,56	0,286	1,75	0,05	0,42
Етан	2	305,33	0,280	1,80	0,06	0,49
Пропан	3	369,83	0,276	1,84	0,07	0,51
Бутан	4	425,13	0,274	1,88	0,08	0,54
Пентан	5	469,70	0,268	1,93	0,09	0,6
Гексан	6	507,82	0,263	1,95	0,095	0,65
Гептан	7	540,13	0,261	1,98	0,102	0,64
Октан	8	569,32	0,259	2,00	0,105	0,67
Нонан	9	594,55	0,258	2,02	0,11	0,69
Декан	10	617,70	0,256	2,05	0,115	0,71
Додекан	12	658,10	0,248	2,11	0,12	0,74

методів ренормгрупи й різних типів параметричних моделей.

1. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, 2-е изд., перераб. (Наука, Москва, 1982).
2. М.А. Анисимов, *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах* (Наука, Москва, 1987).
3. Ch. Hongyuan, M.A. Anisimov, and J.V. Sengers, *Fluid Phase Equilib.* **128**, 67 (1997).
4. И.Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, *Курс термостатики* (ОНТИ, Москва, 1936).
5. А.Я. Кипнис, Б.Е. Явелов, *Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс* (АН СССР Наука, Ленинград, 1985).
6. А.Д. Алехин, *Известия вузов. Физика*, Вып. 3, 103 (1983).
7. О.Д. Альохін, *Вісник Київського університету. Серія фіз.-мат. науки*, Вып. 2, 322 (2003).
8. О.Д. Альохін, А.К. Дорош, Є.Г. Рудніков, *Критичний стан речовини в полі гравітації Землі* (Політехніка, Київ, 2008).
9. Y.C. Kim, M.E. Fisher, and G. Orkoulas, *Phys. Rev. E* **67**, 061506 (2003).
10. F.J. Wegner, *Phys. Rev. B* **5**, 4529 (1972).
11. J. Wang, C.A. Cerdeirina, M.A. Anisimov, and J.V. Sengers, *Phys. Rev. E* **77**, 031127 (2008).
12. О.Д. Альохін, Б.Ж. Абдікарімов, Л.А. Булавін, Ю.Л. Остапчук, Є.Г. Рудніков, *Вісник Київського університету, Сер. Фіз.-мат. науки*, №2, 215 (2009).
13. О.Д. Альохін, Б.Ж. Абдікарімов, Ю.Л. Остапчук, Є.Г. Рудніков, *УФЖ* **54**, 995 (2009).
14. А.Д. Алехин, Б.Ж. Абдикаримов, Ю.Л. Остапчук, Е.Г. Рудников, *Журнал Физической Химии* **84**, 1 (2010).
15. Л.А. Булавін, *Властивості рідин у критичній області* (Київський університет, Київ, 2002).
16. Л.М. Артюховская, *Дис. канд. физ.-мат. наук* (Киев, 1973).
17. W. Wagner and A. Pruss, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 387 (2002).
18. R. Span and W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **25**, 1509 (1996).
19. R.D. McCarty, *Correlations for the Thermophysical Properties of Carbon Monoxide* (National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, 1989).
20. D.G. Friend, H. Ingham, and J.F. Ely, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **20**, 275 (1991).
21. R. Span, *Multiparameter Equations of State – An Accurate Source of Thermodynamic Property Data* (Springer, Berlin, 2000).
22. E.W. Lemmon and M.L. Huber, *Energy Fuels* **18**, 960 (2004).
23. U. Setzmann and W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **20**, 1061 (1991).
24. V.A. Agayan, M.A. Anisimov, and J.V. Sengers, *Phys. Rev. E* **64**, 026125 (2001).
25. A.D. Alekhin, *J. Mol. Liq.* **120**, 43 (2005).

Одержано 25.08.09

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ШИРОКОГО КЛАССА  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ  
ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ  
НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ  
ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

О.Д. Алехин, Б.Ж. Абдикаримов, Л.А. Булавин,  
Ю.Л. Остапчук, Е.Г. Рудников, Е.Т. Шиманская

Р е з ю м е

В работе на основе флуктуационной теории фазовых переходов и модели системы вблизи критической точки как газа флуктуаций, которая соответствует уравнению Ван-дер-Ваальса, использовано выражение для флуктуационной части термодинамического потенциала. На основе этой модели разработано расширенное уравнение кривой сосуществования жидкостных систем во флуктуационной области. Полученное уравнение состояния апробировано на основе экспериментальных данных температурной зависимости плотности жидкости и пара диэлектрических жидкостей вблизи критической точки систем как однородных, так и неоднородных в гравитационном поле Земли.

EQUATION OF STATE NEAR THE CRITICAL POINT  
ON THE BASIS OF THE VAN DER WAALS MODEL  
FOR A WIDE CLASS OF DIELECTRIC LIQUIDS

A.D. Alekhin<sup>1</sup>, B.Zh. Abdikarimov<sup>2</sup>, L.A. Bulavin<sup>1</sup>,  
Yu.L. Ostapchuk<sup>1</sup>, E.G. Rudnikov<sup>1</sup>, Ye.T. Shimanskaya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics  
(2, Prosp. Academician Glushkov, Kyiv 03127, Ukraine;  
e-mail: alekhin@univ.kiev.ua),

<sup>2</sup>Korkyt–Ata Kzyl Orda State University  
(Kzyl Orda, Kazakhstan Republic)

S u m m a r y

The fluctuation part of the thermodynamic potential of a system near its critical point considered as a gas of fluctuations that obeys the van der Waals equation has been analyzed in the framework of the fluctuation theory of phase transitions (FTPT). The corresponding extended equation for the coexistence curve for liquid systems in the fluctuation region has been derived and verified, by using the experimental data on the temperature dependences of the liquid and vapor densities for dielectric liquids near their critical points, both for systems homogeneous and inhomogeneous under Earth's gravity.