

УДК 532

Ю. І. Шиманський, О. Т. Шиманська, А. В. Олійникова

КРИТИЧНІ ПОКАЗНИКИ ТА РІВНЯННЯ КРИВОЇ РОЗШАРУВАННЯ ІОННОГО РОЗЧИНУ ПОБЛИЗУ КРИТИЧНОЇ ТОЧКИ

Комплексна статистична методика, раніше розроблена авторами для аналізу кривої співіснування (КС) індивідуальних рідин поблизу критичної точки, застосована для апроксимації кривої розшарування (КР) бінарного іонного розчину $\text{PcNBz} - \text{H}_2\text{O}$ з метою вивчення поведінки електролітів при підході до критичного стану рідина — рідина. В процесі знаходження оптимальної апроксимації даних скейлінг-рівняннями були знайдені значення критичних показників $\beta_0 = 0.300 \pm 0.004$ та $\beta_1 = 0.61 \pm 0.05$, які не узгоджуються ні з моделлю Ізінга, ні з класичною теорією. Відмінність одержаного значення β_0 від аналогічних значень для КС індивідуальних рідин та діелектричних рідких сумішей свідчить про істотний вплив деталей міжчастинкової взаємодії на критичну поведінку речовини. Некласична поведінка даного іонного розчину швидше за все обумовлена екрануванням дальньої кулонівської взаємодії сольватованими оболонками.

Вступ

Широко поширена в літературі думка про те, що при описі поведінки речовини в околі критичної точки деталі міжчастинкової взаємодії виявляються неістотними (див., наприклад, [1]) через аномально великі флуктуації параметра порядку, потребує уточнення. Ця думка базується на твердженні, що теорія середнього поля застосовна лише в області температур

$$1 \gg \tau \gg Gi = b^2 T_c^2 / ac^3 = (r_{\text{ср}} / r_0)^6, \quad (1)$$

де $\tau = (T_c - T) / T_c$ — приведенне відхилення температури від її критичного значення, Gi — число Гінзбурга, за порядком величини рівне шостому степеню відношення середньої віддалі між частинками $r_{\text{ср}}$ до радіуса прямої міжмолекулярної взаємодії r_0 (радіуса прямої кореляції), a , b та c — коефіцієнти в розкладі Орнштейна — Церніке [2]. В області температур $\tau < Gi$ (поблизу критичних точок) поведінка системи визначається взаємодією аномально великих флуктуацій параметра порядку.

За оцінкою деяких дослідників число Гінзбурга для звичайних молекулярних рідин може досягати значення 0.1 [3] і, навіть, більшої величини [4]. Якщо виявиться, що для якихось об'єктів (наприклад, для простих рідин) $Gi \approx 3$, то зрозумілим є сумнів "...чи існує взагалі область застосування наближення середнього поля (класична поведінка) для рідин..." [3]. Класична поведінка фізичних властивостей речовини поблизу критичної точки теоретично може бути одержана або за припущення про повну відсутність флуктуацій (середнє поле існує за будь-яких станів,

включаючи й критичний), або за відсутності взаємодії флуктуацій ($b = 0$), або за припущення про наявність слабких, але дуже далекодіючих сил [5]. Отже, "протяжність" дії міжмолекулярних сил повинна впливати на закони поведінки речовини при підході до критичної точки.

У більшості рідин та рідких сумішей з електронейтральними молекулами дисперсійні міжмолекулярні сили притягання є короткодіючими (звичайно вважають, що потенціал цих сил зменшується обернено пропорційно шостому степеню віддалі між молекулами). Тому числове значення r_0 мале, а значення Gi порівняно велике. Відповідно, експериментальні дані по таких об'єктах свідчать про їхню некласичну поведінку в реально досяжному досить широкому околі критичної точки. Гутгенгейм ще в тридцять роки встановив, що крива співіснування рідина — пара (КС) ряду простих речовин задовільно описується в широкому діапазоні температур кубічним законом замість класичного квадратичного. Можна чекати, що поведінка рідких електролітів має бути зовсім іншою, і тому в останній час зріс інтерес до досліджень критичної поведінки сумішей, що містять у собі іони. Згідно з теоретичним аналізом (див., наприклад, [6]) наявні в таких сумішах кулонівські сили, які є значно більш далекодіючими, ніж дисперсійні, можуть істотно змінити вигляд законів поведінки рідин і, навіть, привести до того, що електроліти будуть підлягати в широкому діапазоні температур законам класичної теорії середнього поля, а зона флуктуаційної поведінки істотно звужиться.

Експериментальних досліджень критичного стану іонних систем поки що мало [7—9], а висновки, що зроблені на їх основі, суперечать один одному. В роботах [7, 8] на основі аналізу експериментальних даних автори стверджують, що досліджувані іонні розчини адекватно описуються класичною теорією, зокрема, для критичних показників степені в законах зміни радіуса кореляції та осмотичної стисливості одержані значення $\nu = 0.5$ та $\gamma = 1.0$. В експериментальному ж дослідженні кривої розшарування (КР) бінарної суміші тетра-н-пентил амоній бромід (Pe_4NBR)-вода [9] робиться висновок про не-класичну поведінку цього електроліту. Був визначений інтервал ефективних значень показника степеня кривої розшарування $\beta^{\text{ef}} = 0.337 \dots 0.3167$, які, безумовно, відрізняються від класичного значення $\beta = 0.5$. Найменше зі значень $\beta = 0.3167 \pm 0.0016$ виявилось навіть меншим за ізінгівське. Однак, автори [9], вважаючи цю відмінність неістотною, в подальшому використали методику апроксимації експериментальних даних при фіксації як граничного індексу (ізінгівського) ($\beta = 0.326$ [10]), так і індексів поправочних членів згідно Вегнеру [11]. На нашу думку, обробка експериментальних даних із задалегідь обраними значеннями показників степеня не є строго логічно обґрунтованою, оскільки відповідна теорія апріорі вважається справедливою.

Раніше в роботах [12—17] ми запропонували комплексну методику аналізу експериментальних даних, в якій всі показники степеня, як і коефіцієнти (амплітуди), задалегідь не фіксуються, а знаходяться під час обробки експериментальних даних. Застосування цієї методики при аналізі прецизійних експериментальних даних по кривих співіснування рідина — пара етилену, неону, дейтероводню та азоту показало, що адекватність опису досягається з більш високим значенням критичного показника ($\beta = 0.355 \pm 0.003$) в порівнянні з теоретично розрахованим для моделі Ізінга $\beta = 0.326$, якому в останні роки віддають перевагу деякі експериментатори (див. огляд [10]). У зв'язку з цим, на нашу думку, є цікавим статистичний аналіз даних з використанням нашої методики на кривій розшарування іонної суміші, яку прийнято вважати ізоморфною КС індивідуальних речовин.

Дана робота присвячена вивченню закону, що описує криву розшарування іонного розчину, шляхом статистичного аналізу як температурної залежності параметра порядку, так і форми діаметра КР поблизу критичної точки розшарування з метою встановити, яке з існуючих на даний час уявлень про критичну поведінку речовин є найбільш адекватним реальній пове-

дінці електролітів при наближенні до критичного стану рідина — рідина.

Рівняння кривої розчинності зручно за аналогією з рівнянням кривої співіснування рідина — пара записати в приведених величинах:

$$(x^I - x_c) / x_c = \pm B_0 \tau^{\beta_0} + B_1 \tau^{\beta_1} \pm B_2 \tau^{\beta_2} + B_3 \tau^{\beta_3} \pm \dots, \quad (2)$$

де x^I та x^II — мольні концентрації співіснуючих рідких фаз, x_c — критична концентрація, β_0 — критичний показник асимптотичного члена КР, $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ — показники степеня поправочних членів на неасимптотику КР, $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ — показники степеня поправочних членів на асиметрію КР (наявність нахилу діаметра КР та його нелінійність), B_i — відповідні амплітуди.

Це рівняння природно поділяється на два рівняння, що описують симетричну та асиметричну частини КР, відповідно:

$$(x^I - x^II) / 2x_c = B_0 \tau^{\beta_0} + B_2 \tau^{\beta_2}, \quad (3)$$

$$(x^I + x^II) / 2x_c - 1 = B_1 \tau^{\beta_1} + B_3 \tau^{\beta_3}. \quad (4)$$

Кожне з цих рівнянь (3, 4) має удвічі менше підгоночних параметрів, ніж рівняння (2), що полегшує задачу їх знаходження.

1. Визначення “симетричних” членів рівняння кривої розшарування

В даній роботі для статистичного аналізу використовуються експериментальні дані за температурною залежністю мольних концентрацій x^I та x^II співіснуючих фаз на КР іонної системи $\text{Pe}_4\text{NBr} - \text{H}_2\text{O}$, що представлені в таблиці 1 роботи [9]. Методика експериментального визначення концентрацій суміші на КР в роботі [9] така, що температури, за яких визначалась концентрація кожної із співіснуючих рідких фаз, не збігаються. Оскільки для аналізу форми КР необхідно знання концентрацій співіснуючих фаз при одній і тій самій температурі, авторами [9] шляхом інтерполяції були визначені відповідні спряжені значення концентрацій і, таким чином, утворений масив із 43 пар експериментальних точок, що охоплює область температур в $22.45 \text{ K} < T < 404.90 \text{ K}$. Експериментально визначене значення критичної температури в [9] дорівнює $T_c = (404.90 + 0.01) \text{ K}$. Значення критичної концентрації x_c вважалось рівним 0.03 мольних долей Pe_4NBr (в розрахунках це значення авторами не використовувалось). Статистичний опис експериментальних даних після вилучення ненадійних, на думку авторів, експериментальних точок, найближчих до критичної, проводився в [9] як у відповідності з одночленним масштабним рівнянням

$$\Delta x = x^I - x^{II} = B_{0,ef} \tau^{\beta_{0,ef}}, \quad (5)$$

де показник ступеня $\beta_{0,ef}$ та амплітуду $B_{0,ef} = 2x_c B_{0,ef}$ покладали вільними підгоночними параметрами, так і у відповідності з розширеним розкладом Вегнера з фіксованими показниками ступеня:

$$\Delta x = (x^I - x^{II}) = B_0 \tau^{\beta_0} [1 + B_2 \tau^\Delta + B_4 \tau^{2\Delta} + \dots], \quad (6)$$

де $\beta_0 = 0.326$, Δ — критичний показник Вегнера, рівний 0.5. Із рівняння (6) визначались лише амплітуди B_0 , $B_2 = 2x_c B_2$, $B_4 = 2x_c B_4$.

Найкращий опис симетричної частини КР, на думку авторів [9], що відповідає мінімальному значенню $\chi^2 = 1.1$, має вигляд:

$$\Delta x = (0.2120 \pm 0.0013) \tau^{0.326} [1 + (-0.68 \pm 0.14) \tau^{0.5} + (3.0 \pm 0.7) \tau^1] \quad (7)$$

і описує область температур, приблизно рівну 8 К $\tau (< 2.0 \cdot 10^{-2})$, яка менша за експериментально досліджувану на 10 експериментальних точок, найбільш віддалених од критичної. Для всього ж досліджуваного температурного інтервалу $\tau < 5.5 \cdot 10^{-2}$ найкращий тричленний опис з $\chi^2 = 2.2$ має вигляд:

$$\Delta x = (0.2102 \pm 0.0009) \tau^{0.326} [1 + (-0.54 \pm 0.06) \tau^{0.5} + (2.5 \pm 0.2) \tau^1]. \quad (8)$$

Зазначимо, що і опис (7), і опис (8) було одержано при виключенні із апроксимації семи експериментальних точок, одна з яких прийнята авторами за критичну, а шість інших, на думку авторів, мають похибку, за величиною порівнянну з самою величиною Δx або більшу за неї.

Аналіз залишків від апроксимації формулою (8), представлених у роботі [9] на рис. 6, дозволяє помітити монотонність їх зміни в області $1 \cdot 10^{-4} < \tau < 4 \cdot 10^{-3}$. Ця монотонність проявляється особливо чітко, якщо зобразити температурну залежність залишків у звичайному вигляді, а не нормувати їх на зростаючу з наближенням до критичної температури дисперсію σ . Як і у випадку кривої співіснування індивідуальних речовин, проаналізованих нами в [11—17], асимптотичний член рівняння (8) для іонного розчину описує дуже вузьку область температур, до якої входить 10 експериментальних точок, до того ж, на наш погляд, далеко не найкращим чином (див. рис. 1а, де представлено внесок одного провідного члена опису (8)):

$$\Delta R_1 = (x^I - x^{II}) - 0.2102 \tau^{0.326}. \quad (9)$$

Найближчі до критичної температури точки, включені авторами [9] в апроксимацію, мають явну тенденцію до зростання від'ємних відхилень.

Перш ніж викладати результати апроксимації експериментальних даних за нашою методи-

кою, зазначимо, що вихідний масив із 36 експериментальних точок ми зменшили на дві пари точок, штучно дубльованих авторами [9] для температур $T = 404.55$ К та 404.77 К. Для цих температур одержано експериментальні значення як x^I , так і x^{II} , і немає необхідності знаходити спряжені з ними значення шляхом інтерполяції. В нашій роботі проаналізовано масив із 34 пар значень x^I та x^{II} .

Першим принципом методики статистичного аналізу даних, що викладається тут, є незалежність критичного показника та амплітуди в асимптотичній області симетричної частини КР від інтервалу апроксимації та виборки експериментальних точок при апроксимації даних однокленною формулою:

$$(x^I - x^{II}) / 2x_c = B_{0,ef} \tau^{\beta_{0,ef}}. \quad (10)$$

Кожній експериментальній точці була приписана статистична вага W у відповідності з формулою:

$$W = [2(\delta x / 2x_c)^2 + (\beta_0 B_0 \tau^{(\beta_0-1)} \delta T / T_c)^2]^{-1}, \quad (11)$$

де для оцінки стандартних відхилень температури δT та концентрації δx використовувались як запропоновані авторами [9] ($\delta T = 0.01$ К, $\delta x = 0.0001$), так і визначені нами в процесі апроксимації ($\delta T = 0.002$ К, $\delta x = 0.00015$). Як критичне значення концентрації було використане значення $x_c = 0.0295$, одержане нами в процесі статистичного опису асиметричної частини КР (описано нижче). Провівши таку апроксимацію

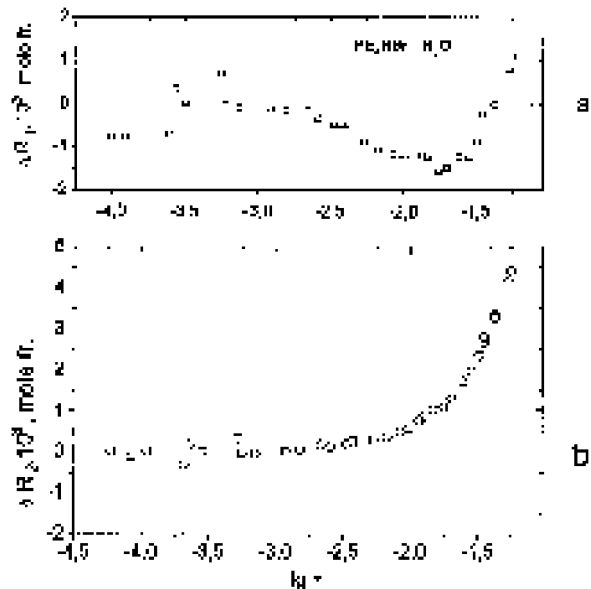


Рис. 1. а) Температурна залежність залишків ΔR_1 (формула (9)) від апроксимації експериментальних даних провідним членом формули (8), одержаної в роботі [9]: $\Delta R_1 = (x^I - x^{II}) - 0.2102 \tau^{0.326}$.

б) Хід температурної залежності залишків ΔR_2 від апроксимації експериментальних даних провідним членом опису (13): $\Delta R_2 = (x^I - x^{II}) / 2 - x_c 2.98711 \tau^{0.29922}$.

в різних інтервалах температур, одержаних шляхом послідовного вилучення із всього масиву даних по одній експериментальній точці, найвіддаленішій од критичної, за експериментально встановленого в [9] значення критичної температури $T_c = 404.90$ К, ми не виявили ні асимптотичної області, ні навіть тенденції до її появи поблизу T_c (див. рис. 2а, крива 1). При обробці даних по КС індивідуальних речовин [11—17] така ситуація зустрічалась у нас, як правило, при використанні недостатньо точного значення критичної температури. Варіація значення критичної температури в межах $T_c = (404.90 \pm 0.01)$ К не змінила якісної картини залежності $\beta_{0,ef}$ від $\lg \tau$, тобто від інтервалу апроксимації. Однак, стало зрозуміло, що для одержання постійного значення β_0 поблизу T_c необхідно зменшити значення критичної температури. В результаті подальшого дослідження виявилось, що максимально широка асимптотична область у залежності $\beta_{0,ef}$ від $\lg \tau$ спостерігається при $T_c = 404.884$ К (див. рис. 2а, крива 2). За дальшого пониження критичної температури асимптотична область знову не спостерігається (див. рис. 2а, крива 3), а значення χ^2 істотно зростає, як видно із рис. 2б, на якому представлені залежності від інтервалу апроксимації значень χ^2 , що відповідають точкам на рис. 2а.

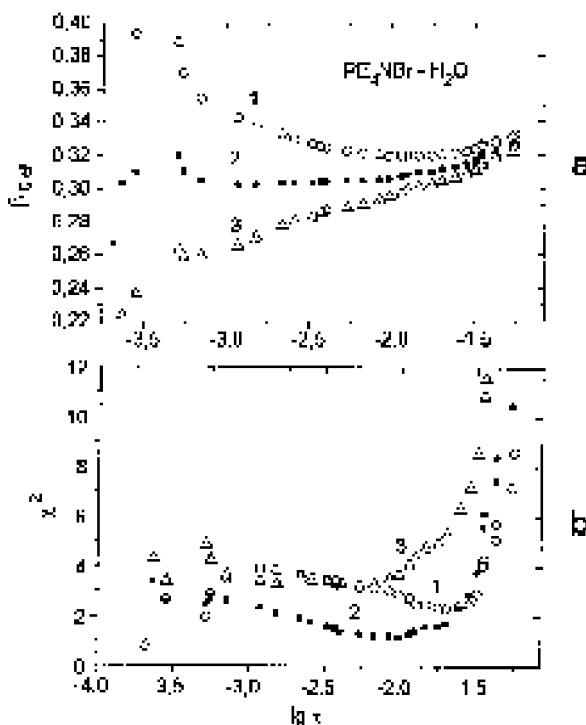


Рис. 2. Температурні залежності ефективних значень $\beta_{0,ef}$ (а) та відповідних їм значень χ^2 (б) для різних можливих значень критичної температури: $T_c = 404.90$ К (криві 1) (○); $T_c = 404.884$ К (криві 2) (●); $T_c = 404.87$ К (криві 3) (△).

На користь встановленого нами значення критичної температури ($T_c = 404.884$ К) свідчить також рис. 3, на якому представлені залежності показника ступеня $\beta_{0,ef}$ від критичного значення T_c яке обирається для трьох інтервалів апроксимації, що були вибрані в межах визначеної нами асимптотичної області ($6 \cdot 10^{-5} < \tau < 1 \cdot 10^{-2}$) і включали, відповідно, 15, 12 та 9 точок, найближчих до критичної. Із рис. 3а видно, що залежності $\beta_{0,ef}$ від можливих значень T_c для кожного інтервалу є майже прямими лініями з різним нахилом. Для всіх трьох інтервалів ці залежності перетинаються практично в одній точці з координатами $T_c = (404.884 \pm 0.001)$ К і $\beta_0 = 0.304 \pm 0.002$. Цій же точці відповідають положення всіх трьох мінімумів у залежностях χ^2 від T_c (див. рис. 3б).

Найвагомішим аргументом проти встановленого нами значення критичної температури $T_c = 404.884$ К може бути те, що це значення нижче за температуру шести експериментальних точок, при яких, на думку експериментаторів, спостерігається меніск. Однак, самі автори [9] пишуть про складність відрізнити помутніння, викликане гетерогенністю при $T < T_c$, від критичної опалесценції. До речі, автори [9] самі виключили із статистичного аналізу саме ті експериментальні точки, температура яких вища за $T = 404.88$ К, мотивуючи це великими похибками їх виміру.

В даній роботі ми наводимо результати додаткового дослідження ролі експериментальних точок, виміряних при $T > T_c = 404.884$ К. При апроксимації одночленною формулою (5) масиву експериментальних даних із 27 виміряних точок ($\tau < 85 \cdot 10^{-3}$), що складають, на думку авторів [9], асимптотичну область, за різних значень T_c починаючи із значення $T_c = 404.90$ К [9] і понижуючи його з кроком 0.002 К, спостерігається монотонне зменшення $\beta_{0,ef}$ і послідовне зменшення χ^2 (див. рис. 4, точки (●)). При досягненні значення $T_c = 404.89$ К для дальшого пониження T_c необхідно виключити із масиву даних, що описується, експериментальні дані, виміряні при $T = 404.89$ К (чотири експериментальні точки). Вилучення цих точок не змінило ходу $\beta_{0,ef}$ і відповідних значень χ^2 при дальшому пониженні значень T_c (див. рис. 4, точки (x)). Аналогічна ситуація мала місце при $T_c = 404.88$ К, що призвело до вилучення із апроксимації ще двох експериментальних точок, виміряних при цій температурі, тобто в цілому саме тих шести експериментальних точок, які авторами [9] взагалі в статистичну обробку не включались. Однак, у цьому випадку при вилученні вказаних точок, хоч і не змінився монотонний спад $\beta_{0,ef}$ з дальшим зменшенням T_c , значення χ^2 стали зроста-

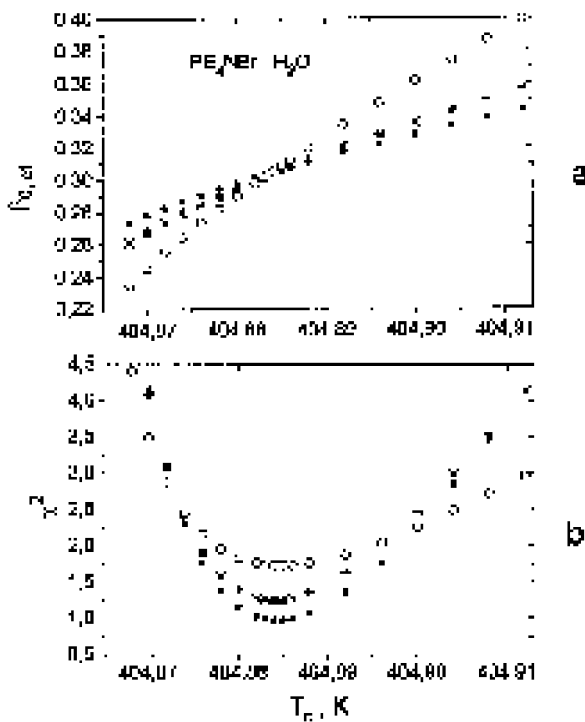


Рис. 3. Залежність ефективних значень критичного показника $\beta_{0,ef}$ і відповідних значень χ^2 від значення T_c , що варіюється, при апроксимації експериментальних даних формулою (10) для температурних інтервалів: $(6 \cdot 10^{-5} < \tau < 2.5 \cdot 10^{-3})$, що включає 15 експериментальних точок (\bullet), $(6 \cdot 10^{-5} < \tau < 1.17 \cdot 10^{-3})$, що включає 12 експериментальних точок ($*$), $(6 \cdot 10^{-5} < \tau < 5.1 \cdot 10^{-4})$, що включає 9 експериментальних точок (\circ).

ти (див. рис. 4, точки (\circ)). Таким чином, в момент вилучення шести найбільш сумнівних високотемпературних експериментальних точок із таблиці 1 [9] спостерігається мінімальне значення χ^2 . Щоб в'ясувати, чи є це значення χ^2 мінімальним при $T_c = 404.88$ К, для масиву даних, що залишився після вилучення шести сумнівних точок, ми провели відповідний розрахунок, змінюючи значення T_c в зворотному напрямку, тобто збільшуючи його. Результати апроксимації, наведені на рис. 4, точки (\circ), показали, що мінімум χ^2 у цьому випадку дещо занижений, трохи зміщений і спостерігається при $T_c = 404.884$ К, що збігається зі встановленим нами раніше значенням критичної температури.

Таким чином, у результаті викладених вище досліджень вдалося уточнити значення критичної температури та визначити граничний критичний показник ступеня КР, який виявився рівним $\beta_0 = 0.303 \pm 0.005$.

Із залежності $\beta_{0,ef}$ від $\lg \tau$, що показана точками (\bullet) на рис. 2, а також із аналізу залишків апроксимації симетричної частини КР з показником $\beta_0 = 0.303 \pm 0.005$ впливає, що для опису всіх експериментальних даних необхідно ввести

принаймні один поправочний член в масштабному рівнянні (3). Здійснивши апроксимацію масиву експериментальних даних двочленним виразом

$$(x^I - x^{II}) / 2x_c = B_0 \tau^{\beta_0} + B_2 \tau^{\beta_2} \quad (12)$$

із вільними значеннями показників ступеня β_0, β_2 та амплітуд B_0, B_2 , ми одержали:

$$B_0 = 2.9871 + 0.083, \quad \beta_0 = 0.2992 + 0.0037, \\ B_2 = 4.10 + 1.1, \quad \beta_2 = 1.144 + 0.14. \quad (13)$$

(Додаткові значущі цифри приведені в зв'язку з необхідністю їх врахування при відтворенні адекватного опису експериментальних даних.) Про адекватність опису симетричної частини КР з параметрами (13) свідчать залишки

$$\Delta R = (x^I - x^{II}) / 2 - x_c (B_0 \tau^{\beta_0} + B_2 \tau^{\beta_2}), \quad (14)$$

що представлені на рис. 5а, і відповідне значення середньої залишкової суми квадратів, що припадає на одну точку, $S = 1 \cdot 10^{-4}$. Цей опис є майже удвічі кращим за тричленну апроксимацію авторів [9], залишки якої відповідають значенню $S = 1.8 \cdot 10^{-4}$.

Одержаний нами результат, безумовно, не заперечує ключових висновків авторів [9] про те, що досліджувана іонна суміш не виявляє ознак класичної поведінки. Ми можемо лише підтвердити цей висновок. Хотілося б, однак, акцентувати увагу на іншому. Як і у випадку КС індивідуальних рідин, теоретично розраховане значення показника $\beta_0 = 0.326$ не відповідає абсолют-

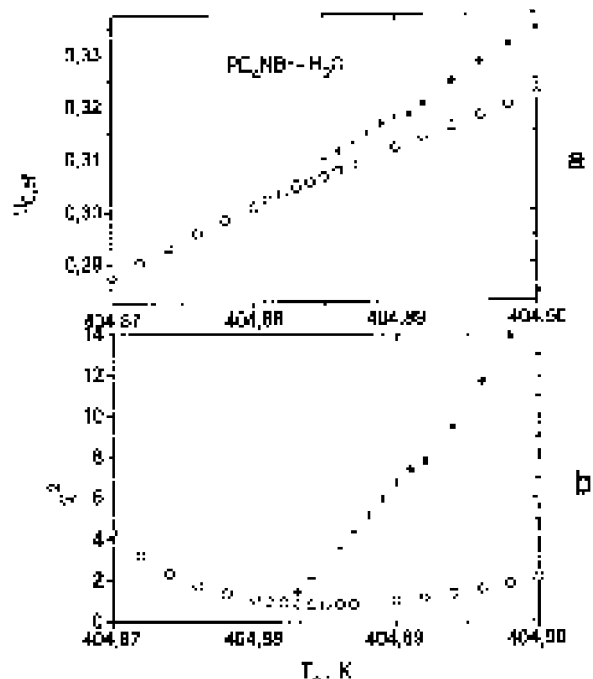


Рис. 4. Залежність $\beta_{0,ef}$ та відповідних значень χ^2 від значення T_c для асимптотичної області, що включає експериментальні точки 16–42 (\bullet), 16–38 (\times), 16–36 (\circ) роботи [9] (нумерація точок виконана в порядку зростання температури).

ному мінімуму χ^3 або залишковій сумі квадратів, навіть якщо до апроксимаційного виразу включити додаткові члени. Крім того, асимптотична область опису, одержаного в даній роботі (як видно із рис. 1б, де наведені залишки ΔR_0 від опису провідним членом формули (13)), охоплює 10—12 експериментальних точок, найближчих до критичної. В той же час залишки ΔR_0 від опису провідним членом формули (8), одержаної в роботі [9], представленої на рис. 1а, на нашу думку, взагалі не дають підстав говорити про існування асимптотичної області в цьому випадку.

Цікавою ілюстрацією, що підтверджує переваги одержаного в нашій роботі опису симетричної частини КС, є, на наш погляд, рис. 6. Представлені на ньому залежності одержані при апроксимації експериментальних даних формулою (6) з трьома членами в правій частині при фіксуванні значення $\Delta = 0.5$ і варіації значення β_0 в широких межах. Для восьми можливих значень

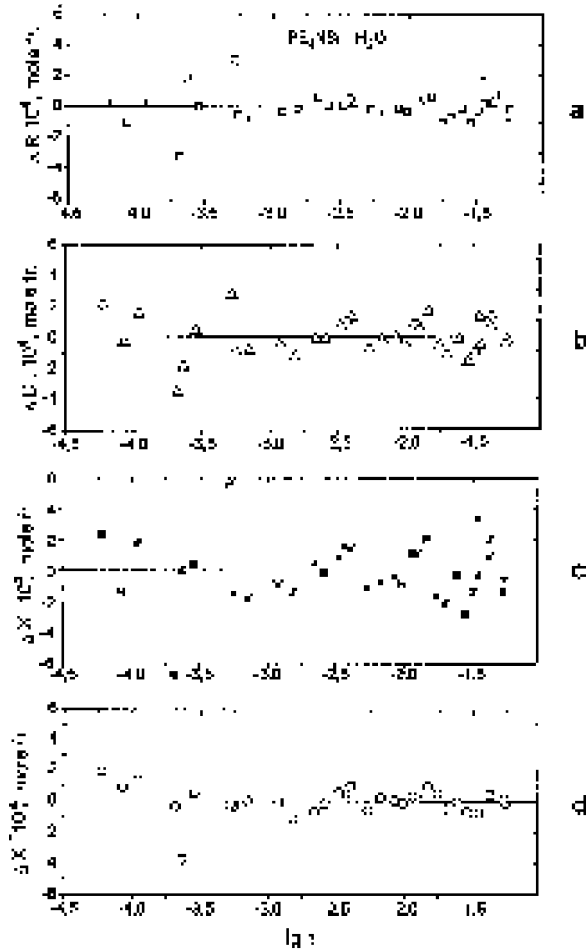


Рис. 5. Залишки від апроксимації симетричної частини КР рівнянням (14) ΔR , діаметра КР рівнянням (18) ΔD , нижньої Δx^I та верхньої Δx^{II} гілок КР рівнянням (19):
 $\Delta R = (x^I - x^{II})/2 - x_c [2.98711\tau^{0.29922} + 4.10\tau^{1.144}]$,
 $\Delta D = (x^I + x^{II} - 2x_c)/2 - x_c [3.909\tau^{0.666} + 26.37\tau^{2.232}]$,
 $\Delta x^I = (x^I - x_c) - x_c [2.98711\tau^{0.29922} + 4.10\tau^{1.144}] + (3.909\tau^{2.232} + 26.37\tau^{2.232})$,
 $\Delta x^{II} = (x^{II} - x_c) - x_c [2.98711\tau^{0.29922} + 4.10\tau^{1.144}] + (3.909\tau^{2.232} + 26.37\tau^{2.232})$.

T_c перебором β_0 з кроком 0.001 добиралося таке значення β_0 , за якого середнє значення залишкової суми квадратів S_{1-34} при апроксимації формулою (6) з фіксованими показниками було мінімальним S_{min} . Графіки відповідних залежностей β_0 та S_{min} від фіксованого значення T_c наведені на рис. 6а та 6б. Очевидно, що і для будь-якого заздалегідь фіксованого β_0 можна знайти значення T_c , що відповідає значенню S_{min} , однак це не значить, що одержане значення S_{min} буде абсолютним мінімумом.

Для ілюстрації сказаного на рис. 6д наведені залежності залишкової суми квадратів S_{1-34} від значень β_0 , які фіксувались при апроксимації, для трьох значень критичної температури: 1) $T_c = 404.90$ К з роботи [9], (крива (Δ)); 2) $T_c = 404.884$ К, яке одержане в даній роботі і дає minimum minimum для S_{1-34} (крива (\bullet)); і 3) $T_c = 404.871$ К, яке обране з тих міркувань, щоб глибина мінімуму S_{1-34} була рівна за величиною глибині мінімуму S_{1-34} , що відповідає описові роботи [9], але цей мінімум знаходився б по інший бік від minimum minimum (крива (\square)). Із рис. 6д наочно видно, що при $T_c = 404.90$ К [9] значення $\beta_0 = 0.335$, яке відповідає мінімуму S_{1-34} і з точки зору статистичного аналізу експериментальних даних абсолютно рівноправне зі значенням $\beta_0 = 0.325$, що відповідає $T_c = 404.871$ К. Одержане в даній роботі значення $\beta_0 = 0.300$ (при $T_c = 404.884$ К) відповідає аб-

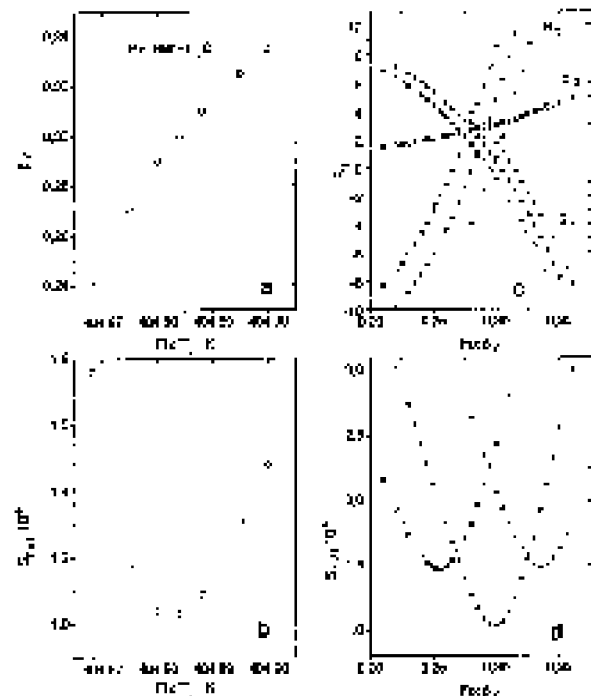


Рис. 6. Набір залежностей, одержаних при апроксимації експериментальних даних симетричної частини КР формулою (6) при варіації значень критичної температури та критичного показника β_0 при фіксованому значенні $\Delta = 0.5$.

солотному мінімуму тричленного опису (6). На рис. 6с представлені значення амплітуд B_0, B_2, B_4 рівняння (6) для трьох розглянутих значень T_c та широкого спектру значень β_0 . Цікаво, що обидва розглянутих нами способи опису даних (двочленим рівнянням (12) з вільними показниками й амплітудами та знаходження minimum minimum при описі рівнянням (6) з фіксованими показниками) дали одні й ті самі результати для значення критичної температури ($T_c = 404.884$ К), критичного показника провідного члена ($\beta_0 = 0.300$) і залишкової суми квадратів ($S = 1 \cdot 10^{-4}$). Однак, першому способу слід віддати перевагу, оскільки рівняння (12) має лише один поправочний член до асимптотичного, а не два, як рівняння (6).

2. Асиметрична частина кривої розширення та форма її гілок

Автори експериментальних даних [9] не аналізували асиметричну частину або “діаметр” КР даної іонної суміші. Для проведення такого аналізу важливе значення має визначення критичної концентрації, що є аналогічним вибору значення критичної густини для індивідуальних речовин [18, 19]. В роботі [9] вказується лише приблизне значення критичної концентрації, рівне $x_c = 0.03$. Аналіз “діаметра”, тобто півсуми $(x^I + x^{II}) / 2$ для гілок КР, показав, що найменше її експериментальне значення спостерігається при $T = 404.80$ К і складає $(x^I + x^{II}) / 2 = 0.02955$. Ця величина і була вибрана нами як перше наближення до значення критичної концентрації x_c . Базуючись на принципі експериментальної досяжності асимптотичної критичної області для “діаметра” ми дослідили температурну залежність ефективних значень показника ступеня $\beta_{1,ef}$ при апроксимації експериментальних даних формулою:

$$(x^I - x^{II}) / 2x_c - 1 = B_{1,ef} \tau^{\beta_{1,ef}}. \quad (15)$$

На рис. 7 наведені залежності $\beta_{1,ef}$ від логарифму найбільшого значення приведеної температури інтервалів апроксимації, одержаних шляхом вилучення по одній найбільш віддаленій од T_c експериментальній точці, для трьох різних можливих значень x_c . Із рис. 7 видно, що для $x_c = 0.0295$ показник $\beta_{1,ef}$ практично в усьому інтервалі не змінюється і рівний $\beta_{1,ef} = 0.67 + 0.05$. Аналіз температурних залежностей масштабних функцій, виконаний за аналогією з роботами [14, 16], також підтвердив встановлене вище значення β і x_c . Переконливим підтвердженням правильності значення $\beta = 0.67$ є, на наш погляд, рис. 8, де представлено залежності масштабної функції

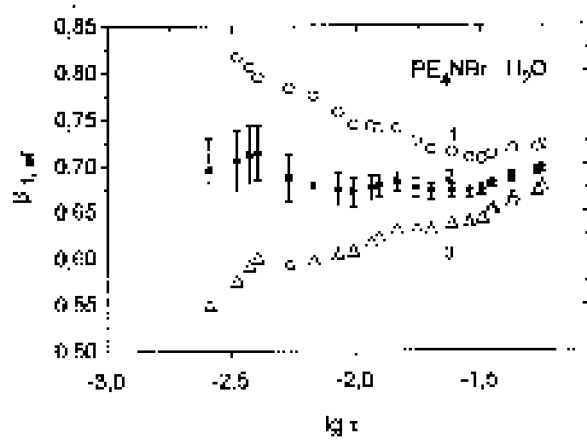


Рис. 7. Температурні залежності $\beta_{1,ef}$, одержані при апроксимації асиметричної частини КР рівнянням (5) для різних значень критичної концентрації: $x_c = 0.0297$ (крива 1 (o)); $x_c = 0.0295$ (крива 2 (•)), $x_c = 0.0293$ (крива 3 (Δ)).

$$\Psi_d = (x^I + x^{II} - 2x_c) / 2x_c \tau^{\beta_1} \quad (16)$$

від τ для критичного показника $\beta_1 = 0.67$, встановленого в даній роботі (крива а) і для значення $\beta_1 = 0.89$ (крива б), що широко використовується в літературі. Із рис. 8 видно, що експериментальні дані по “діаметру” КР, представлені з використанням встановленого нами значення критичного показника β_1 , лягають на пряму горизонтальну лінію з деяким розкидом поблизу критичної точки. Для $\beta_1 = 0.89$ величина Ψ_d не виявляє тенденції прямування до постійного значення, як це очікується із розширеного масштабного рівняння кривої співіснування, що, на нашу думку, переконливо свідчить про штучність процедури нав’язування вказаного числового значення $\beta_1 = 0.89$ при описанні експериментальних даних.

Опис “діаметра” КР двочленим виразом із вільними показниками ступеня та амплітудами вказав на необхідність залишити поправочний член у рівнянні (4), однак вузькість досліджуваного інтервалу не дала змоги точно визначити

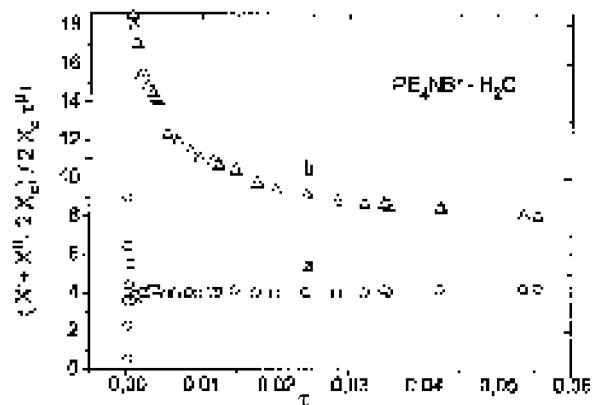


Рис. 8. Поведінка масштабної функції Ψ_d (16) при критичному показникові $\beta_1 = 0.67$, що встановлений в даній роботі (крива а), та значенні $\beta_1 = 0.89$, що широко використовується в літературі (крива б).

параметри цього члена. Показники ступеня та амплітуди в цьому випадку рівні:

$$\beta_1 = 0.666 + 0.016, \quad B_1 = 3.909 + 0.33, \\ \beta_3 = 2.232 + 0.99, \quad B_3 = 26.37 + \text{inf}. \quad (17)$$

Для цього опису середнє значення залишкової суми квадратів, що припадає на одну точку, становить $S = 1.2 \cdot 10^{-4}$.

Про адекватність опису діаметра КР дво-членним виразом свідчить рис. 5б, на якому представлені залишки від апроксимації всього масиву “діаметра” з параметрами (17):

$$\Delta D = (x^i + x^{ii}) / 2 - x_c (1 + B_1 \tau^{\beta_1} + B_3 \tau^{\beta_3}). \quad (18)$$

Одержані в даній роботі два члени для опису симетричної частини КР і два члени для асиметричної частини КР добре описують температурні залежності концентрацій на гілках КР чотиричленним рівнянням з параметрами (13) та (17):

$$(x^{i, II} - x^c) / x_c = \pm (2.9871 \pm 0.083) \tau^{(0.2992 \pm 0.0037)} \pm \\ \pm (4.10 \pm 1.1) \tau^{(1.144 \pm 0.14)} + (3.909 \pm 0.33) \tau^{(0.666 \pm 0.16)} + \\ + (26.37 \pm \text{inf}) \tau^{(2.232 \pm 0.99)}. \quad (19)$$

Залишки від опису гілок КР рівняннями (19) приведені на рис. 5в та 5г. Слід відмітити, що в (16) та (18), як і в (13), для значень амплітуд та показників ступеня збережені значущі цифри нижчих розрядів ніж ті, що відповідають похибкам, з метою точного відтворення одержаного опису. Округлення помітно спотворює апроксимаційні формули і не дає адекватного опису експериментальних даних.

3. Висновки

Застосувавши розроблену нами раніше методику статистичної обробки експериментальних даних по КС рідина — пара індивідуальних речовин для кривої розшарування іонної бінарної суміші $\text{Pe}_4\text{NBr} - \text{H}_2\text{O}$, одержаних в [9], ми уточнили значення критичної температури та критичної концентрації, які виявились рівними $T_c = 404.884 \text{ K}$ та $x_c = 0.0295$, та знайшли значення критичних показників рівняння КР, які вияви-

лись рівними $\beta_0 = 0.300 + 0.004$ та $\beta_1 = 0.67 + 0.05$. Ці значення відповідають абсолютним мінімумам залишкових сум квадратів і дозволяють адекватно описати всі експериментальні дані для симетричної та асиметричної частин КР дво-членними формулами. Показано, що фіксоване в [9] значення $\beta_0 = 0.326$ є штучно привнесеним в статистичну обробку і нічим не виділяється серед більших і менших значень, які не відповідають оптимальності опису експериментальних даних.

Одержані результати дозволяють зробити такі висновки:

1. Встановлене нами значення $\beta_0 = 0.300 + 0.004$ свідчить про те, що форма КР іонного розчину не узгоджується з моделлю Ізінга ($\beta_0 = 0.326$) і з формою КС рідина — пара індивідуальних речовин ($\beta_0 = 0.35$). Це вказує на те, що в околі критичної точки деталі міжчастинкової взаємодії істотно впливають на форму кривої співіснування фаз. Можливо, ця відміна обумовлена тим, що виміряна при атмосферному тиску КР не ізоморфна КС, або тим, що іонні розчини та індивідуальні речовини не входять до одного класу універсальності.

2. Одержані значення критичних індексів КР $\beta_0 = 0.300 + 0.004$ та $\beta_1 = 0.67 + 0.05$ істотно відрізняються від класичних значень $\beta_0 = 0.5$ і $\beta_1 = 1.0$, і цим ми підтверджуємо висновки роботи [9] про неklasичну поведінку бінарної суміші $\text{Pe}_4\text{NBr} - \text{H}_2\text{O}$ поблизу критичної точки змішування.

3. Встановлена неklasична поведінка іонного розчину в області $2 \cdot 10^{-5} < \tau < 5 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ скоріше за все свідчить про те, що дальнодіюча кулонівська взаємодія між зарядженими частинками екранується сольватованими оболонками, тобто сольватовані іони взаємодіють майже так само, як і звичайні нейтральні молекули.

Автори вдячні проф. Дж. Левелт-Сенгерс із Національного Бюро Стандартів США за надісланий репринт з таблицею своїх експериментальних даних по КР іонного розчину, які є предметом досліджень даної статті, а також за дискусію з приводу значень критичних показників ступеня.

Література

1. Киселёв С. Б. Масштабное уравнение состояния индивидуальных веществ и бинарных растворов в широкой окрестности критических точек. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.— М., 1989.— 149 с.
2. Пагашинский А. З., Покровский В. Л. Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.— 381 с.
3. Анисимов М. А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах.— М.: “Наука”, 1987.— 271 с.
4. Алехин А. Д. Флуктуация плотности и критическая опалесценция в гравитационном поле // Опт. и спектр.— 1979.— Т. 47.— С. 788.
5. М. Кац. Вероятность и смежные вопросы.— М.: “Мир”, 1965.— 407 с.
6. Stell G. Critical behaviour of ionic-fluid models // Phys. Rev. A.— 1992.— V. 45.— P. 7620—7631.
7. Weingartner H., Wiegand S. and Schroer W. Near critical light scattering of an ionic fluid with liquid-liquid phase transition // J. Chem. Phys.— 1992.— V. 96, N 1.— P. 848—885.
8. The susceptibility critical exponent for nonaqueous ionic binary mixture near a consolute point/ K. C. Zang, M. E. Briggs, R. V. Gammon and J. M. H. Levelt-Stengers // J. Chem. Phys.— 1992.— V. 97, N 11.— P. 8692—8697.

9. Japas M. L. and Levelt-Sengers J. M. H. Critical behaviour of a conducting ionic solution near its consolute point // *J. Phys. Chem.*— 1990.— V. 94.— P. 5361—5368.
10. Sengers J. V. and Levelt-Sengers J. M. H. Thermodynamic behaviour of fluids near the critical point // *Ann. Rev. Phys. Chem.*— 1986.— V. 37.— P. 189—222.
11. Wegner F. J. Corrections to the scaling laws // *Phys. Rev. B.*— 1972.— V. 5.— P. 4529—4535.
12. Шиманская Е. Т., Безручко И. В., Басок Б. И., Шиманский Ю. И. Экспериментальное определение критических показателей асимметричных и неасимптотических поправок в уравнении кривой сосуществования фреона-113 // *ЖЭТФ.*— 1981.— Т. 80, в. 1.— С. 274—292.
13. Шиманская Е. Т., Шиманский Ю. И., Олейникова А. В., Жукова М. Н. Критический индекс β кривой сосуществования этилена // *Укр. физ. ж.*— 1990.— Т. 35, № 7.— С. 1029—1033.
14. Шиманская Е. Т., Олейникова А. В., Шиманский Ю. И. Форма кривой сосуществования вблизи критической точки неона и дейтериевого водорода // *Физика низких температур.*— 1990.— Т. 16, № 11.— С. 1377—1382.
15. Шиманская Е. Т., Шиманский Ю. И., Олейникова А. В. О критическом индексе β кривой сосуществования азота // *Журнал физ. химии.*— 1992.— Т. 66.— С. 1054—1061.
16. Shimansky Yu. I. and Shimanskaya E. T. Scaling, Crossover, Classic Behaviour in the Order Parameter Equation for coexisting Phases of Benzene from Triple Point to Critical Point // *International J. Thermophys.*— 1996.— V. 17, N 3.— P. 651.
17. Shimanskaya E. T., Shimansky Yu. I. and Oleinikova A. V. Coexistence Curve Equation for Individual Liquids in the Vicinity of Critical Point // *International J. Thermophys.*— 1996.— V. 17, N 3.— P. 641.
18. Shimanskaya E. T., Shimansky Yu. I. The Scaling Equation of C_6H_6 Coexistence Curve from Triple to Critical Point // *High Temperatures — High Pressures.*— 1997.— V. 29.— P. 509—518.
19. Шиманская Е. Т., Шиманский Ю. И., Олейникова А. В. Сингулярность диаметра кривой сосуществования дейтериевого водорода вблизи критической точки и «квантовые «эффекты»» // *Физика низких температур.*— 1992.— Т. 18.— С. 1150—1158.

Yu. I. Shimansky, E. T. Shimanska and A. V. Oleinikova
**CRITICAL EXPONENTS AND THE DEMIXING
 CURVE EQUATION**

OF AN IONIC SOLUTION NEAR THE CRITICAL POINT

The experimental data on the liquid-liquid coexistence curve of the binary mixture Pe_4NBr -water (M. S. Japas, M. J. H. Levelt Sengers, *J. Phys. Chem.* 94, p. 5361 (1990)) are fitted with scaling equation, using the complex methods proposed by us for coexistence curve of simple fluids. The equation including four terms fits adequately both branches of the demixing curve. The found values of critical exponents $\beta_0 = 0.300 \pm 0.004$ and $\beta_1 = 0.67 \pm 0.05$ agree neither Ising nor mean-field theory predictions. The influence of the details of intermolecular interaction on critical behaviour may be assumed.