

УДК 532.536

Альошин О.Д., д.ф.-м. н., проф.  
Білоус О.І., к.ф.-м. н., доц.  
Репула А.М., студ.

### Визначення критичних температур речовини за даними критичної опелесценції

В роботі запропоновано новий метод визначення величин критичної температури речовини за даними температурної залежності інтенсивності розсіяного світла вздовж термодинамічного напрямку критичної ізохори.

Для цього необхідно використати величини інтенсивності розсіяного світла при двох різних температурах  $T_1$  та  $T_2$  і величину критичного показника ізотермічної стисливості речовини  $\gamma = 1.231$  вздовж термодинамічного напрямку критичної ізохори.

Ключові слова: фактор стисливості, рівняння стану, критична температура

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, веб сайт: <http://criticalfluid.com.ua/>  
e-mail: [alekhin@univ.kiev.ua](mailto:alekhin@univ.kiev.ua), [o\\_bilous@ua.fm](mailto:o_bilous@ua.fm)

Alekhin A.D., Sci.Dr., Pr.  
Bilous O.I., Ph.D.  
Repula A.M., stud.

### Determination of critical temperatures of substance is from data of critical opalescence

The new method of determination of sizes of critical temperature of substance is in-process offered from data of temperature dependence of intensity of the dissipated light along thermodynamics direction of critical isochor.

For this purpose it is necessary to use the sizes of intensity of the dissipated light for two different temperatures of  $T_1$  and  $T_2$  and size of critical index of isothermal compressibility of substance  $\gamma = 1.231$  along thermodynamics direction of critical isochor.

Key words: factor of compressibility, equalization of the state, critical temperature

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, веб сайт: <http://criticalfluid.com.ua/>  
e-mail: [alekhin@univ.kiev.ua](mailto:alekhin@univ.kiev.ua), [o\\_bilous@ua.fm](mailto:o_bilous@ua.fm)

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

На даний час, у зв'язку з широким практичним використанням унікальних властивостей речовини в критичному стані [1-3] все більше уваги приділяється дослідженню їх рівняння стану. Згідно флуктуаційної теорії фазових переходів (ФТФП) [4-6], вздовж граничних критичних напрямків – критичної ізохори, критичної ізотерми, границі поділу фаз ці рівняння стану, відповідно, мають вигляд:

$$\Delta\rho = \Gamma_0 \Delta\mu \cdot t^{-\gamma}; \Delta\rho = D_0 \Delta\mu^{\frac{1}{\delta}}; \Delta\rho = B_0 \Delta|t|^{\beta}. \quad (1)$$

Тут  $\Delta\rho = (\rho - \rho_c) / \rho_c$ ,  $\Delta\mu = (\mu - \mu_c) / \mu_c$   $[t = (T - T_c) / T_c]$ ,  $\rho_c$ ,  $T_c$ ,  $\mu_c$  – критичні значення густини, температури, хімічного потенціалу;  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  – критичні показники ФТФП [4-6]. Величини цих критичних показників  $\gamma = 1.233$ ,  $\beta = 0.338$ ,  $\delta = 4.63$  одержані в роботах [7, 8] методом введення малих параметрів в рівняння ФТФП. Як бачимо їх значення близькі до їх величин,

одержаних сучасними методами ренурмгрупових перетворень [4-6, 9, 10].

Раніше в роботах [11-12] було показано, що амплітуди  $\Gamma_0$ ,  $B_0$ ,  $D_0$  цих рівнянь стану лінійно пов'язані з фактором стисливості речовини  $Z_c = P_c V_c / RT_c$ .

Тобто, для визначення амплітуд  $\Gamma_0$ ,  $B_0$ ,  $D_0$  необхідно знати значення величину фактора стисливості  $Z_c$ , а отже і критичних параметрів речовини  $P_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$ .

На першому етапі метою даної роботи є визначення критичної температури речовини,  $T_c$ , за даними інтенсивності розсіяного світла поблизу критичної точки.

Згідно ФТФП [4-6], температурна залежність стисливості речовини  $\frac{d\rho}{d\mu} = \Gamma_0 \cdot t^{-\gamma}$ , вздовж термодинамічного напрямку критичної ізохори, а отже, інтенсивності розсіяного світла

представляється як  $I(t) \sim \frac{d\rho}{d\mu}(t) \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\gamma}$ . На

основі цього співвідношення, використовуючи виміряні значення інтенсивності розсіяного світла при двох температурах  $T_1$  і  $T_2$  критична температура,  $T_c$ , може бути представлена у вигляді:

$$T_c = \frac{T_2 - T_1 \left( \frac{I_1}{I_2} \right)^{1/\gamma}}{1 - \left( \frac{I_1}{I_2} \right)^{1/\gamma}}, \quad \gamma = 1.233 \quad (2)$$

При проведенні розрахунків критичної температури, за формулою (2), треба врахувати ряд вимог [13]:

1. Необхідно, щоб вимірювання інтенсивності розсіяного світла проводилось в речовині, густина якої була б критичною,  $\rho = \rho_c$ .
2. Дослідження  $I(t)$ , повинні проводитися в області температур,  $(\Delta T = T - T_c)$  для яких виконується Релеєвський закон розсіяння світла  $I \sim (\lambda)^{-4}$  [14].
3. Необхідно, щоб інтенсивність первинного розсіяння  $I_p \sim (\lambda)^{-4}$ , в цих експериментах, значно перевищувала інтенсивність вторинного розсіяння світла  $I_v \sim (\lambda)^{-8}$ ,  $\left( \frac{I_v}{I_p} \ll 10^{-2} \right)$  [13].

Для виконання цих умов в роботі були використані експериментальні дані інтенсивності розсіяного світла в неоднорідних системах: н-пентані, циклопентані, розчинах н-пентан-циклопентан в полі гравітації Землі поблизу критичної точки [13, 15]. Ці дані,  $I(t, z)$ , показані на рис.1, 2.

Як видно з цих даних, рис.1, 2, поблизу критичної точки, під дією поля гравітації Землі, внаслідок необмеженого зростання стисливості речовини система стає просторово-неоднорідною по висоті,  $z$ . При критичному заповненні оптичної камери з речовиною [13],  $\bar{\rho} = \rho_c$  і температур вище критичної  $T > T_c$  в центрі камери  $z = 0$ , утворюється критична густина речовини  $\rho(z = 0) = \rho_c$ . Саме цій висоті відповідає максимальне значення інтенсивності розсіяного світла  $I_{\max}(z = 0, \rho = \rho_c)$ . На висотах  $z < 0$  (низ камери) густина речовини  $\rho(z) > \rho_c$ ; на висотах  $z > 0$  (верх камери),  $\rho(z) < \rho_c$ .

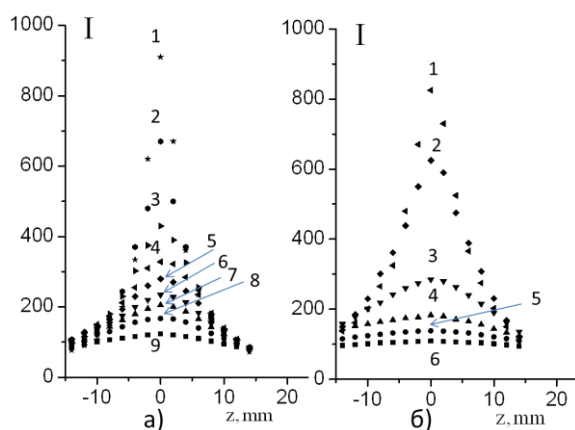


Рис.1. а) Висотні залежності інтенсивності розсіяного світла в н-пентані, при різних температурах: 1.  $T = 470.21$  K, 2.  $T = 470.375$  K, 3.  $T = 470.65$  K, 4.  $T = 470.86$  K, 5.  $T = 471.02$  K, 6.  $T = 471.3$  K, 7.  $T = 471.48$  K, 8.  $T = 471.79$  K, 9.  $T = 472.36$  K, б) Висотні залежності інтенсивності розсіяного світла в циклопентані, при різних температурах: 1.  $T = 512.04$  K, 2.  $T = 512.22$  K, 3.  $T = 512.9$  K, 4.  $T = 513.54$  K, 5.  $T = 514.39$  K, 6.  $T = 514.88$  K

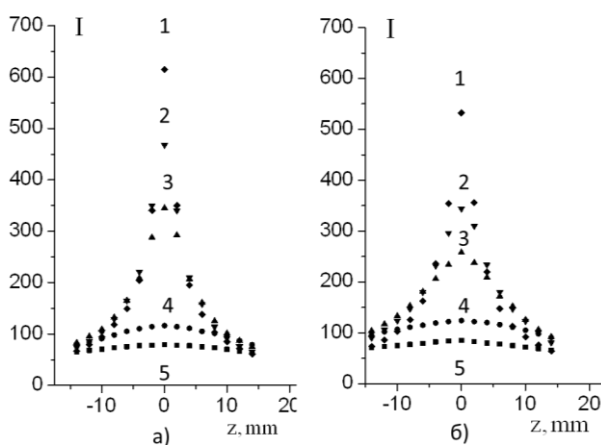


Рис.2. а) Висотні залежності інтенсивності розсіяного світла в суміші циклопентан-н-пентан ( $X = 38.6\%$ ), при різних температурах: 1.  $T = 484.19$  K, 2.  $T = 484.36$  K, 3.  $T = 484.57$  K, 4.  $T = 485.92$  K, 5.  $T = 486.8$  K, б) Висотні залежності інтенсивності розсіяного світла в суміші циклопентан-н-пентан ( $X = 56.7\%$ ), при різних температурах: 1.  $T = 491.9$  K, 2.  $T = 492.19$  K, 3.  $T = 492.45$  K, 4.  $T = 493.39$  K, 5.  $T = 494.13$  K.

Отже, виходячи з цього, інтенсивність розсіяного світла неоднорідною речовиною в полі гравітації Землі в критичному стані змінюється за висотою. При наближенні до критичної

температури, інтенсивність розсіяного світла зростає. Як видно з рис.1, 2, найбільше зростання спостерігається на рівні  $z = 0$  з критичною густиною. Саме ці дані  $I(t, z = 0)$  необхідно використовувати для розрахунків критичної температури речовини за формулою (2).

Крім того, раніше, в роботах [13], при використанні різних довжин хвиль  $\lambda$ , було показано, що закон Релея-Енштейна  $I(\lambda) \sim (\lambda)^{-4}$  виконується в області температур  $\Delta T = (T - T_c) \geq 0,4$  К.

Саме тому, при розрахунках величин критичних температур досліджуваних об'єктів (рис.1, 2), за формулою (2) були використані дані  $I(t, z = 0)$  температурної залежності інтенсивності розсіяного світла на висоті  $z = 0$  з критичною густиною  $\rho(0) = \rho_c$  в цій області температур. Ці дані показані на рис.3, 4

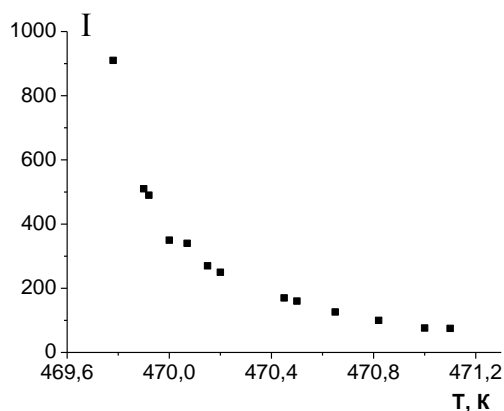


Рис. 3. Температурна залежність інтенсивності розсіяного світла в н-пентані на висоті  $z = 0$ , з критичною густиною  $\rho_c$ .

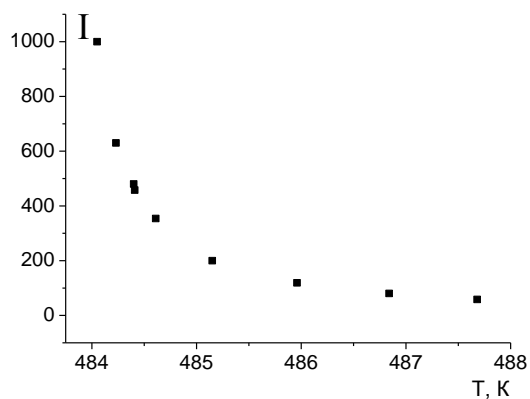


Рис. 4. Температурна залежність інтенсивності розсіяного світла в суміші циклопентан-н-пентан ( $X = 38,6\%$ ) на висоті  $z = 0$ , з критичною густиною  $\rho_c$ .

Залежності  $I(t)$  для інших досліджуваних об'єктів, має такий же вигляд.

На основі цих даних  $I(t, z = 0)$ , рис.1-4, за формулою (2), були розраховані величини їх критичних температур. Результати розрахунків критичних температур показані на рис. 5, рис. 6.

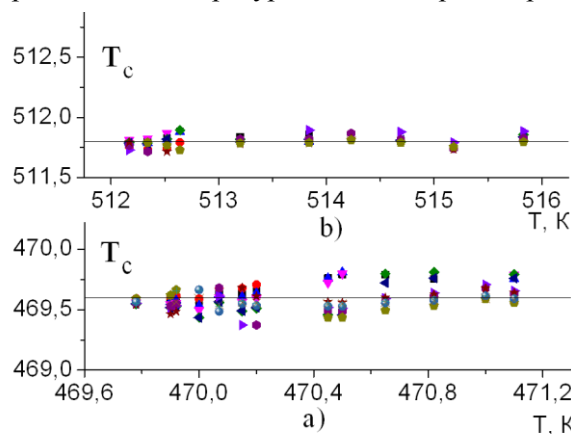


Рис. 5 Визначення критичної температури за розрахунковою формулою (2) в а) н-пентан, б) циклопентан.

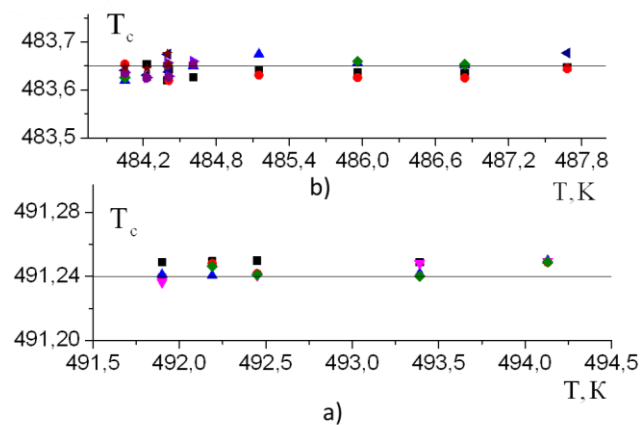


Рис. 6. Визначення критичної температури за розрахунковою формулою (2) в а) суміші циклопентан-н-пентан ( $X = 56,7\%$ ), б) суміші циклопентан-н-пентан ( $X = 38,6\%$ ).

Значення одержаних величин критичних температур представлені в табл. Для порівняння одержаних значень, у другій колонці представлені значення критичних температур цих об'єктів одержаних в [13, 15], за даними інтенсивності розсіяного світла поблизу критичної точки. В цих роботах, за критичну температуру приймалась температура, при якій інтенсивність розсіяного світла на висоті  $z = 0$  (з критичною густиною) приймала максимальне значення.

Порівнюючи ці результати (табл) бачимо, що відмінність розрахованих значень  $T_c$  від експериментально визначених, становить 0,2 К.

Таблиця 1

Значення розрахованих та експериментальних критичних температур досліджуваних розчинів

Досліджувані Об'єкти	$T_c$ , К розраховані	$T_c$ , К експеримент
н-пентан	469.61±0.2	469.80±0.2
Циклопентан	511.80±0.2	511.50±0.2
Розчин Циклопентан-н- пентан (X = 38.6%)	483.65±0.2	483.76±0.2
Розчин Циклопентан-н- пентан (X = 56.7%)	491.24±0.2	491.36±0.2

Тобто, відносна різниця визначення  $T_c$  складає величину  $\varepsilon_T = \frac{\delta T_c}{T_c} = 4 \cdot 10^{-5}$ , при  $T_c \sim 500$  К. Така

відмінність розрахованих значень критичної температури речовини не суттєво впливає на величину абсолютних значень фактора стисливості  $Z_c = P_c V_c / RT_c = (0.2 \div 0.3)$  і становить величину  $\delta Z_c = 10^{-4}$ .

Отже, запропонований в роботі метод визначення критичних температур речовини за даними інтенсивності розсіяного світла, може бути успішно застосований при розрахунках критичного фактору стисливості речовини  $Z_c = P_c V_c / RT_c$ .

#### Список використаних джерел

1. Supercritical fluids: Theory and practice. – Moscow, 2008, V.3, № 2. P.1 -101. (in Russian).
2. Vostrikov A.A., Fadeeva O.N., Fadeeva H.H., Socol M.Ya. Formation of nanoparticles  $Al_2O_3$  at aluminum oxidation by water at sub- and supercritical parameters// Supercritical fluids: Theory and practice. – 2010, V.5, № 1. P. 12-25. (in Russian).
3. Alekhin A.D. Supercritical fluid in the field of gravitation of Earth // Monitoring. Science and technologies. – 2011. – 1(6). – P. 69-78. (in Russian).
4. Patashinskiy A.Z., Pokrovskiy V.A. Fluctuation theory of phase transitions. – Moscow, Science. – 1982. (in Russian).
5. Stenli G. Phase transitions and critical phenomena. М. – 1973. – 419 p. (in Russian).
6. Ma Sh. Modern theory of the critical phenomena. – М., 1980. – 298 p. (in Russian).
7. Alekhin A.D. Critical indices for systems of different space dimensionality // Journal of Molecular Liquids – 2005. – 120/1-3 – P. 43-45.
8. Алехин А.Д., Билоус О.И. Сопоставление величин критических показателей критического флюида в различных теоретических подходах // Мониторинг. Наука и технолоии. - 2013. - № 1(14). - С.58-65. (in Russian).
9. Pelissetto A., Vicary E., Critical Phenomena and Renormalization-Group Theory // Phys.Rep., 2002. – V.368, P.549-699
10. Pogorelov A.A. Suslov I.M. Otsenka of critical indexes from teoretiko-field ренормгруппы: mathematical sense «standard values» // JETP. – 2008. – V. 133, P. 1277-1289. (in Russian).
11. Alekhin A.D. Bilous O.I. Communication of amplitudes of the parametrical equation of a state with a critical factor of compressibility of substance // Monitoring. Science and tekhnololiya.- 2012. - № 1(10). - P.68-73. (in Russian).
12. Alekhin A.D. Bilous O.I., Rudnikov E.G. Parametrical representation of gravitational effect in a critical fluid // Monitoring. Science and tekhnololiya. - 2012. - № 3(12). - P.82-88. (in Russian)
13. Alekhin A.D., Dorosh A.K, Rudnikov E.G. The critical state of matter in the Earth's gravity field. Kyiv. "Politehnica"– 2008. – 404 p. (in Ukraine)
14. Wolkenstein M. W. Molecular optics. М. – L., 1951. – 744 p. (in Russian)
15. Alekhin A.D., Golik A.Z., Krypskiy N.P., Chaluy A.V., Shumansciy Ya.I. Light dispersion itermodinamicheskы properties of double solutions in critical area of steam formation // Physics of a liquid state. 1987 – P. 65-80. (in Russian).

Надійшла до редколегії 16.01.14