ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 532.536.

Алехин А.Д.¹, Бурмистров А.Н.², Рудников Е.Г.¹, Останчук Ю.Л.¹ ¹Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко Просп. Глушкова 4, физический факультет,03022, Киев, Украина E-mail: alekhin@univ.kiev.ua ²Донецкий национальный медицинский университет, Кропивницкий, Украина

Микропоплавковый метод высотного определения давления в критическом флюиде и условие его равновесия в поле гравитации Земли

Представлен новый экспериментальный метод высотного определения давления в неоднородном критическом флюиде - микропоплавковый манометр. Показано, что высотное изменение приведенного давления $\Delta P^*(z) = (P(z) - P_\kappa)/P_\kappa$ в неоднородном критическом флюиде значительно превосходит величину высотного изменения гидростатического давления $|h| = \rho_\kappa g |\Delta z|/P_\kappa (|\Delta P^*| >> |h|)$. Методами светорассеяния и рефрактометрическим подтверждено условие равновесия неоднородного критического флюида в поле гравитации Земли $|\Delta P^*(T_\kappa,L, \bar{\rho}| = |\Delta U^*(T_\kappa,L, \bar{\rho})$, зависящее от критической температуры вещества T_κ , линейного размера системы L, средней плотности ее заполнения веществом $\bar{\rho}$. Это условие равновесия качественно отлично от условия равновесия неоднородного вещества.

Введение.

В настоящее время значительно возрос интерес к экспериментальным и теоретическим исследованиям равновесных и кинетических свойств вещества в критическом состоянии, именуемом в научной литературе как сверхкритический флюид (СКФ) [1-3] или критический флюид (КФ) [4]. Интерес к этим исследованиям, в первую очередь, связан с широким практическим использованием уникальных свойств СКФ в новейших промышленных технологиях.

Перечень научных направлений практического использования СКФ очень широк [1-3]: это космическая и энергетическая отрасли, химическая. медицинская, нефте-газовая, электронная и фармацевтическая промышленности; очистка окружающей среды от химического, бактериологического и радиоактивного заражения среды, изучение гидротермальных свойств СКФ, влияющих на формирование земной коры и многого другого. К сожалению, в настоящее время не выяснен истинный механизм физических процессов, ответственных за их успешное практическое использование.

Для наиболее успешного практического использования уникальных свойств КФ в новейших промышленных технологиях необходимо знание уравнения состояния вещества в реальных условиях его использования. При этом необходимо учитывать, что в состоянии термодинамического равновесия при неограниченном возрастании сжимаемости вещества под действием гравитаци-



Рис. 1. Высотные зависимости плотности $\rho(z)$ в неоднородном гептане при различных температурах $\Delta T = T - T_{\kappa} > 0$



онного поля Земли КФ становится пространственно неоднородным по высоте [5-7].

1. Краткий обзор результатов экспериментальных исследований явления гравитационного эффекта в КФ. Явление гравитационного эффекта: высотное изменение плотности $\rho(z)$, градиента плотности $\frac{d\rho(z)}{dz}$, интенсивности рассеянного света $I(z) \sim \frac{d\rho(z)}{dP}$ вещества вблизи критического состояния экспериментально изучается различными оптическими [5, 6] и нейтронными [7] методами.

В качестве примера, на рис. 1, 2. показаны высотные зависимости интенсивности рассеянного света и плотности неоднородного вещества в критическом состоянии. Анализ этих данных гравитационного эффекта [5-7] (рис.1-2) показывает, что в поле гравитации Земли $h=\rho_{\kappa}gz/P_{\kappa}$ в области температур $\tau=(T-T_{\kappa})/T_{\kappa}=10^{-5}\div10^{-2}$ в камерах высотой $L\approx(1\div10)$ см плотность $\rho(z)$ изменяется на 10÷15%. В то же время, градиент плотности $\frac{d\rho(z,\tau)}{dz}$ и интенсивность рассеянного света $I(z,\tau) \sim \frac{d\rho(z)}{dP}$ – изменяются с высотой почти на два порядка (z – высота, отсчитанная от уровня с критической плотностью вещества; на высо-

те z=0, $\rho=\rho_{\kappa}$, при z>0, $\rho<\rho_{\kappa}$, при z<0, $\rho>\rho_{\kappa}$). Здесь T_{κ} , ρ_{κ} , P_{κ} – соответственно критические значения температуры, плотности, давления.

$$\Delta P^{*}(z) \models \left| h \right| = \rho_{\kappa} g \left| z \right| / P_{\kappa}.$$
⁽¹⁾

Л.Д. Ландау [9] было показано, что условие равновесия (1) может быть использовано лишь для систем вдали от критического состояния при отсутствии в системе крупномасштабных флуктуаций параметра порядка, свойства которых определяются современной ФТФП [10]. Исходя из ФТФП [10], эта критическая флуктуационная область характеризуется термодинамическими параметрами $\tau_{\phi} = (T - T_{\kappa})/T_{\kappa} \le 10^{-2}, \ \Delta \rho_{\phi} = (\rho - \rho_{\kappa})/\rho_{\kappa} \le 10^{-1}, \ \Delta P_{\phi}^{*} = (P - P_{\kappa})/P_{\kappa} \le 10^{-2}$ [11].

Согласно многочисленным экспериментальным данным [5-7,12-15], явление гравитационного эффекта также наблюдается в указанном выше диапазоне изменения параметров флуктуационной области: τ_{ϕ} , $\Delta \rho_{\phi}$, ΔP_{ϕ} . То есть, согласно всем этим данным, можно предположить, что явление гравитационного эффекта указывает на наличие в неоднородном веществе крупномасштабных флуктуаций параметра порядка [10].

В связи с этим предложенное Ван-дер-Ваальсом [8] условие равновесия в неоднородной физической системе в поле гравитации Земли (1) может быть использовано только за пределами флуктуационной области ФТФП [10].

Совместный анализ многочисленных экспериментальных данных гравитационного эффекта оптическими методами светорассеяния и рефрактометрическими [5-7,12-15]: $I(z) \sim \frac{d\rho(z)}{dP}, \ \frac{d\rho(z)}{dh}, \ \rho(z), \ проведенный в работах [16,17]$

впервые показал, что величина производной $dP^*/dh >> 1 \left(\frac{dP^*(z)}{dh} \sim \frac{d\rho(z)}{dz} \middle/ I(z) \right).$

Из этого сильного неравенства следует, что в неоднородном КФ величина высотного изменения давления $\Delta P^*(z)$ значительно превосходит высотное изменение гидростатического давления $\Delta P^*(z) >> /h/=\rho_{\kappa}g/z//P_{\kappa}$.

Исходя из полученного результата $|\Delta P^*| >>/h/$ [16] сделан вывод [5,17], что в неоднородном критическом флюиде под действием поля гравитации Земли $h = \rho_{\kappa}gz/P_{\kappa}$ проявляется внутреннее приведенное неоднородное поле $(|\Delta U(z)| = |\Delta P^*(z)| = (10 \div 10^2)/h/>>/h/)$. Проявление в системе столь значительного внутреннего поля является свидетельством ряда нелинейных физических процессов, происходящих в такой неоднородной системе. Подтверждением этого вывода являються результаты проведенных нами исследований различных

свойств этого внутреннего неоднородного поля [5,17,18]. Эти исследования [5, 17, 18] впервые показали, что величина приведенного внутреннего электромагнитного поля $|\Delta U(T_{\kappa}, L, \bar{\rho}/=|\Delta P^*|>>/h|$ зависит от ряда внутренних и внешних факторов: критической температуры вещества T_{κ} [5,17] ($|\Delta U|=|\Delta P^*|\sim T_{\kappa}^3$), то есть, от сил межмолекулярного взаимодействия, имеющих электромагнитную природу; от линейных размеров L и формы системы [18]; средней плотности $\bar{\rho}_3$ заполнения образца веществом [19]. В этих работах впервые показано, что при увеличении линейного размера макросистемы $L=1\div10$ см градиент внутреннего электромагнитного поля уменьшается ($dP^*/dh=dU/dh \sim L^{-x}$, $x \approx 0.4$).

2. Микропоплавковый метод высотного определения давления в неоднородном КФ. К сожалению, к настоящему времени экспериментальных исследований высотного распределения давления $\Delta P(z)$ в неоднородной системе в поле гравитации Земли не проводилось. В связи с этим, для восполнения этой информации в данной работе представлен новый микропоплавковый метод определения высотного изменения давления $\Delta P(z)$ в неоднородном КФ.

Данный метод первоначально был применен в работах [6, 20] для определения высотного распределения плотности неоднородного вещества $\Delta\rho(z)$ в поле гравитации Земли вблизи КТ жидкость-пар. Суть метода заключалась в том, что размещение в неоднородной среде вблизи КТ достаточно большого количества кварцевых поплавков ($n \ge 10$) с известной средней плотностью $\overline{\rho} > \rho_{\kappa}$, $\overline{\rho}(z) < \rho_{\kappa}$ позволяет прямым методом определить эту плотность неоднородного вещества $\rho(z)$ в точках расположения поплавков.

Для иллюстрации на рисунке 3. приведена фотография высотного распределения кварцевых микропоплавков с различной средней плотностью $\overline{\rho}(z)$ в оптической камере с неоднородным бензолом при различных температурах выше и ниже критической.

Для сравнения этих экспериментальных даннях $\overline{\rho}(z)$ (рис. 3) метода микропоплавков на рис. 4 представлены экспериментальные данные высотного распределения плотности неоднородного вещества – бензола при этих же температурах $T > T_{\kappa}$, $T < T_{\kappa}$, полученные рефрактометрическим методом Теплера вблизи критической температуры парообразования [6].

Анализ и сопоставление этих экспериментальных данных (рис. 3, 4) свидетельствует об их количественном соответствии во всей флуктуационной области ФТФП [10] при температурах как закритических ($T > T_{\kappa}$), так и докритических ($T < T_{\kappa}$).

В настоящей работе метод микропоплавков был использован в качестве датчика давления – микропоплавкового манометра для измерения высотного распределения давления $\Delta P^*(z)$ в неоднородных системах в поле гравитации Земли вблизи критической температуры парообразования. Для этого данный манометр был проградуирован по данным *P*- ρ -*T* измерений [21] вблизи КТ при постоянной температуре вещества (табл. 1).



Рис. 3. Высотное распределение плотности $\rho(z)$ в неоднородном бензоле при различных температурах по данным рефрактометрического метода Теплера



Рис. 4. Высотное распределение кварцевых микропоплавков вблизи критической точки с различной средней плотностью $\overline{\rho}(z)$ в оптической камере с неоднородным бензолом при различных температурах $T > T_{\kappa}$, $T < T_{\kappa}$

Таблица 1

Z, M	P,	р, кт/м ³	∆P*=	∆p*=	h	∆P*/h
	МПа		$(P-P(z=0))/P_{\kappa}$	(ρ–ρ (z=0))/ρ _κ		
0,035	4,923	263,650	-2,027·10 ⁻³	-0,150	2,168·10 ⁻⁵	94
0,028	4,925	269,950	$-1,622 \cdot 10^{-3}$	-0,129	1,734·10 ⁻⁵	94
0,021	4,927	277,580	$-1,216 \cdot 10^{-3}$	-0,105	1,302·10 ⁻⁵	94
0,014	4,929	286,850	-8,110·10 ⁻⁴	-0,075	8,672·10 ⁻⁶	94
0,007	4,931	297,870	-4,050·10 ⁻⁴	-0,039	4,336·10 ⁻⁶	94
0	4,933	310,030	0	0	0	
-0,007	4,935	321,730	4,050·10 ⁻⁴	0,038	-4,336·10 ⁻⁶	94
-0,014	4,937	331,430	8,110·10 ⁻⁴	0,069	-8,672·10 ⁻⁶	94
-0,021	4,939	338,950	1,216·10 ⁻³	0,093	$-1,302 \cdot 10^{-5}$	94
-0,028	4,941	344,810	1,622.10-3	0,112	-1,734·10 ⁻⁵	94
-0,035	4,943	349,540	2,027·10 ⁻³	0,127	-2,168·10 ⁻⁵	94

Высотное распределение давления и плотности в неоднородном бензоле

В этой таблице сопоставлены данные для давления $\Delta P^*(z)$, взятые из литературных *P*- ρ -*T* измерений [21] в бензоле при температуре $\Delta T = T - T_{\kappa} \approx 0.5$ К в области изменения плотности $\rho = (246.4 \div 372.2)$ кг/м³ с экспериментальными данными гравитационного эффекта в бензоле для плотности $\rho(z)$ с шагом 10^{-2} кг/м³ высотного распределения поплавков [20] в оптической камере размером *L*=7 см на уровнях $\Delta z = z - z_0 = (-3.5 \div 3.5)$ см. Здесь z_0 – уровень с критической плотностью вещества ρ_{κ} . Следует отметить, что преимуществом и отличительной особенностью использования предложенного датчика давления на основе

явления гравитационного эффекта [20] – микропоплавкового манометра, является возможность проводить исследования уравнения критической изотермы $\rho(z)$ с малым шагом по давлению ~10⁻³ МПа, что недостижимо с использованием одних только данных *P*-*V*-*T* измерений [21].

Из этой таблицы следует, что в области высот $\Delta z = (0 \div 3.5)$ см величина приведеного давления $\Delta P^* = (P - P_0)/P_{\kappa}$ изменяется в пределах величин $\Delta P^* = (0 \div 10^{-2})$. В то же время в пределах этих высот изменение гидростатического давления составляет величину $|h| = \rho_{\kappa}g/z/P_{\kappa} = (0 \div 10^{-4})$. Как видно, высотное изменение приведенного давления $|\Delta P^*|$ значительно превышает величину высотного изменения гидростатического давления $|h|: |\Delta P^*/h| \approx 10^2 >> 1$.

Полученный результат полностью подтверждает аналогичные результаты экспериментальных исследований гравитационного эффекта, полученных ранее оптическими методами светорассеяния и рефрактометрическими [5, 17].

Представленный выше краткий обзор результатов экспериментальных исследований гравитационного эффекта [4, 12-15] оптическими методами рассеяния света и рефрактометрическим, а также анализ литературных данных гравитационного эффекта [5, 6, 14, 15], позволяют качественно по-иному подойти к представлению вида условия равновесия (1) неоднородного критического флюида [8]. Вместо классического условия равновесия Ван-дер-Ваальса (1) для неоднородных систем в поле гравитации Земли, в настоящей работе были использованы результаты экспериментальных исследований давления $/\Delta P^*/>/h/$, полученные в настоящей работе новым методом микропоплавкового манометра. При этом было учтено также влияние на высотное распределение давления различных внутренних и внешних факторов: критической температуры вещества T_{κ} [5,17]; от линейных размеров L и формы системы [18]; от средней плотности ρ_3 заполнения образца веществом [19]. Учет этих нелинейных свойств неоднородного КФ приводит к качественно иному, отличному от (1), условию равновесия неоднородного вещества в поле гравитации Земли

$$|\Delta P^*(T_{\kappa},L, \overline{\rho})| = |\Delta U(T_{\kappa},L, \overline{\rho})| >> |h|.$$
⁽²⁾

Выводы:

1. В работе представлен краткий обзор результатов экспериментальных исследований гравитационного эффекта, свидетельствующий о нелинейных свойствах неоднородного КФ в поле гравитации Земли. Эти свойства КФ являются основой их успешного практического использования в современных промышленных технологиях [1-3].

2. На основе анализа экспериментальных данных гравитационного эффекта, полученных оптическими методами светорассеяния и рефрактометрическим показано, что диапазон изменения термодинамических параметров проявления гравитационного эффекта в КФ совпадают с координатами флуктуационной критической области ФТФП [10]. С точки зрения авторов данной работы, полученный результат указывает на то, что явление гравитационного эффекта $\Delta \rho(z)$ и величина высотного изменения давления $\Delta P^*(z) />>/h/$ в неоднородном КФ

связаны с наличием в системе крупномасштабных флуктуаций параметра порядка в области аномально большой сжимаемости вещества.

3. Представлен новый экспериментальный метод исследования высотного распределения давления в неоднородном КФ – микропоплавковый манометр. При помощи этого метода показано, что высотное изменение давления $\Delta P^*(z)$ в неоднородном КФ значительно превосходит величину высотного изменения гидростатического давления $|h| = \rho_{\kappa}g/z|/P_{\kappa}$ ($|\Delta P^*| >> |h|$). Этот вывод является прямым экспериментальным подтверждением подобного результата, полученного ранее оптическими методами светорассеяния и рефрактометрическим [5, 17].

4. Исходя из полученного результата ($|\Delta P^*| >> |h|$) экспериментальных исследований явления гравитационного эффекта в неоднородном КФ оптическими методами светорассеяния, рефрактометрическим, а также методом микропоплавков подтвержден вид его условия равновесия в поле гравитации Земли $|\Delta P^*(T_\kappa, L, \bar{\rho})|$. Это условие равновесия качественно отлично от условия равновесия неоднородного вещества $|\Delta P^*(z)| = |h|$ вдали от критической точки [9].

Литература:

- 1. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2006. – Т. 1. № 1. – С. 27.
- 2. Горбатый Ю.Э., Бондаренко Г.В. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2007. Т.2. № 2. С.5.
- 3. Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеєва И.И., Сокол М.Я. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т.5. № 1. – С. 12.
- 4. *Алехин А.Д., Билоус О.И.* // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2014. № 2. С. 74.
- 5. Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев: Политехника, 2013. 402 с.
- 6. Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т. Молекулярная физика. Киев: Киево-Могилянская академия. 2007. – 462 с.
- 7. *Булавин Л.А.* Свойства жидкостей в критической области. Киев: Киевский университет. 2002. 271 с.
- 8. Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Т.2. М.: ОНТИ, 1936. 439с.
- 9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. / 3-е изд., доп., М.: Наука, 1976. 584 с.
- 10. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
- 11. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. Москва: Наука Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 272 с.
- 12. Алехин А.Д. // Известия вузов. Физика. 1983. № 4. С. 39.
- 13. *Алехин А.Д., Шиманский Ю.И. //* Известия Вузов. Физика. 1976. Вып. 11. С. 82.

- 14. *Traube K. J.* // Chem. Phys. 1954. Vol. 22, № 4. P. 625.
- 15. *Palmer H.B.* VDI. Forschungsheft 487. Beilage zu "Forschung auf dem Gebiete des ingenieur wessens". Ausgabe B. Band. 1961. P. 1.
- 16. Алехин А.Д. // Укр. Физ. Журн. 1981. Т. 26, № 11. С. 1817.
- 17. Alekhin A.D. // Journal of Molecular Liquids. 2006. Vol. 127. № 1–3. P. 62.
- 18. Алехин А.Д. // Известия вузов. Физика. 1985. № 10. С. 39.
- 19. Алехин А.Д. // Укр. Физ. Журн. 2006. Т. 51. № 7. С. 660.
- 20. Завалин И.В., Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И. // Укр. Физ. Журн. 1964. – Т. 9. № 5. – Р. 491.
- 21. Polt A., Platzer B., Maurer G. // Chem. Tech. (Leipzig). 1992. Vol. 44, № 6. P. 216.

Alekhin A.D., Burmistrov A.N., Rudnikov Ye.G., Ostapchuk Yu.L.

Micro-floating method of high-altitude determination of pressure in the critical fluid and condition of its equilibrium under the Earth gravity

Summary

Based on the analysis of the experimental data of the effect of gravity obtained by optical methods of light scattering and refractometry, it has been shown that the range of changes in the thermodynamic parameters of the manifestation of the effect of gravity in the critical fluid coincides with the coordinates of the fluctuation critical region. From the point of view of the authors of this paper, the obtained result indicates that the phenomenon of the effect of gravity $\Delta \rho(z)$ and the magnitude of the altitude change in pressure $|\Delta P^*(z)| >> |h|$ in the inhomogeneous critical fluid are related with the presence in the condensed system of largescale fluctuations of the order parameter in the region of abnomally large compressibility of the substance near the critical point.

In continuation of studies of the phenomenon of the effect of gravity, a new experimental method for altitudinal determination of pressure in inhomogeneous critical fluid namely micro-floating manometer has been presented. Using this method, it has been shown that the altitudinal change in the reduced pressure $\Delta P^*(z)=(P(z)-P_c)/P_c$ in inhomogeneous critical fluid is significantly, by one - two orders of magnitude, greater $(|\Delta P^*|>>|h|)$ than the magnitude of the altitudinal change in hydrostatic pressure $|h|=\rho_c g/z/P_c$. Here P(z) is the altitudinal change in pressure, P_c is the critical value of pressure of the substance, ρ_c is the critical value of density of the substance, g is the acceleration of Earth's gravity.

Based on earlier studies using optical light scattering and refractometric methods, the condition of equilibrium for the inhomogeneous critical fluid under the Earth's gravity field $|\Delta P^*(T_c, L, \overline{\rho})| = |\Delta U(T_c, L, \overline{\rho})| >> |h|$ has been confirmed. This condition of equilibrium depends on the critical temperature of the substance T_c , on the macroscopic linear size L of the sample cell with substance, and on the average density $\overline{\rho}$ of its filling with substance. Here $|\Delta U^*| >> |h|$ is the change in the reduced internal field along the height of the inhomogeneous system. This condition of equilibrium is qualitatively different from the condition of equilibrium, $|\Delta P^*(z)| = |h|$, of the inhomogeneous substance far from the critical point.

Альохін О.Д., Бурмістров О.М., Рудніков Є.Г., Остапчук Ю.Л.

Мікроплавневий метод висотного визначення тиску у критичному флюїді та умова його рівноваги у полі гравітації Землі

Анотація

На основі аналізу експериментальних даних гравітаційного ефекту, отриманих оптичними методами розсіяння світла та рефрактометричним показано, що діапазон зміни термодинамічних параметрів проявлення гравітаційного ефекту у критичному флюїді збігається із координатами флуктуаційної критичної області. З точки зору авторів даної роботи, отриманий результат вказує на те, що явище гравітаційного ефекту $\Delta \rho(z)$ та величина висотної зміни тиску $|\Delta P^*(z)| >> |h|$ у неоднорідному критичному флюїді пов'язані із наявністю у конденсованій системі великомасштабних флуктуацій параметра порядку в області аномально великої стисливості речовини поблизу критичної точки.

У продовження досліджень явища гравітаційного ефекту в роботі представлений новий експериментальний метод висотного визначення тиску в неоднорідному критичному флюїді - мікроплавневий манометр. Із використанням цього методу показано, що висотна зміна приведеного тиску, $\Delta P^*(z) = (P(z) - P_\kappa)/P_\kappa$, у неоднорідному критичному флюїді значно, на один - два порядки, перевишує $(|\Delta P^*| >> |h|)$ величину висотної зміни гідростатичного тиску $|h| = \rho_\kappa g |z|/P_\kappa$ в системі. Тут P(z) – висотна зміна тиску, P_κ – критичне значення тиску речовини, g – прискорення вільного падіння в полі гравітації Землі.

На основі раніше проведених досліджень оптичними методами розсіяння світла та рефрактометричним підтверджено умову рівноваги неоднорідного критичного флюїду в поле гравітації Землі $|\Delta P^*(T_{\kappa}, L, \overline{\rho})| = |\Delta U^*(T_{\kappa}, L, \overline{\rho})|$. Ця умова рівноваги залежить від критичної температури речовини T_{κ} , макроскопічного лінійного розміру камери з речовиною L, середньої густини її заповнення речовиною $\overline{\rho}$. Тут $|\Delta U^*| >> |h| - зміна$ приведеного внутрішнього поля уздовж висоти неоднорідної системи. Ця умова рівноваги ваги якісно відмінна від умови рівноваги неоднорідної речовини, $|\Delta P^*(z)| = |h|$, віддалік від критичної точки.