

УДК 532.536.

**Алехин А.Д.<sup>1</sup>, Абдикаримов Б.Ж.<sup>2</sup>, Бурмистров А.Н.<sup>3</sup>, Рудников Е.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко Просп. Глушкова 4, физический факультет, 03022, Киев, Украина. E-mail: alekhin@univ.kiev.ua

<sup>2</sup>Кызылордтнский национальный университет имени Коркыт Ата, Кызылорда, Республика Казахстан

<sup>3</sup>Донецкий национальный медицинский университет, Кропивницкий, Украина. E-mail: burmistrov1937@gmail.com

## **Расширенные уравнения критической изотермы и гравитационного эффекта**

*Проведена апробация модели системы в критическом состоянии как Ван-дер-Ваальсового газа флуктуаций параметра порядка при критической температуре вещества как систем однородных, так и неоднородных в поле гравитации Земли. Проанализированы уравнения состояния при критической температуре вещества молекулярных жидкостей как однородных, так и неоднородных систем. Для этого использованы данные P-V-T измерений и явления гравитационного эффекта в неоднородной системе. Показано, что амплитуда асимптотического слагаемого уравнения критической изотермы однородной системы превышает амплитуду уравнения гравитационного эффекта; молекулярные жидкости однородные и неоднородные в поле гравитации Земли характеризуются диаметрально противоположной полевой-высотной асимметрией уравнения состояния при критической температуре вещества.*

**Введение.** Ранее в работах [1,2] рассматривался вопрос о построении расширенных уравнений кривой сосуществования однокомпонентных веществ [1] и двойных растворов жидкость-газ и жидкость-жидкость [2]. При этом была использована модель системы вблизи критической точки (КТ) как газ флуктуаций параметра порядка со свойствами реального газа Ван-дер-Ваальса [2-4]. Эта модель была апробирована на основе многочисленных экспериментальных данных температурных зависимостей плотности и концентрации широкого класса однокомпонентных молекулярных жидкостей и двойных растворов, а также ионно-электронных жидкостей и их расплавов [5].

В [1,2,6] проведены исследования зависимостей параметров расширенного уравнения от критического значения фактора сжимаемости  $Z_K = P_K V_K / RT_K$  жидкостей и двойных растворов для термодинамического направления кривой сосуществования.

Данная работа посвящена построению расширенного уравнения состояния молекулярных жидкостей вдоль термодинамического направления критической изотермы и его физическому анализу.

**1. Уравнения критической изотермы на основе Ван-де-Ваальсовой модели газа флуктуаций параметра порядка.** Используя вид термодинамического потенциала  $F_0^*$  [7,8], на основе Ван-дер-Ваальсовой модели газа флуктуа-

ций [3], уравнение флуктуационной части термодинамического потенциала вблизи КТ представляется в виде [2]

$$F_{\phi} = \frac{F_0}{\omega} \left( 1 + \left( \frac{1}{\omega} - 1 \right) \Delta \rho_0 \right) \left( 1 - \frac{n-1}{n} x \right) - AC_0^2 R_c^{-4}. \quad (2)$$

Физический смысл параметра  $\omega = (1 - V_{\phi} / V_K) = (1 - \rho_K / \rho_{\phi})$  рассмотрен в [2]; здесь  $\rho_{\phi} = \rho_K / (1 - \omega)$  – плотность вещества внутри флуктуации параметра порядка в объеме  $v_{\phi} = 4 / 3\pi R_c^3$ ; коэффициент  $A \sim a$ , связанный с параметром уравнения Ван-дер-Ваальса  $a$  [9], характеризует силы взаимодействия между кластерами флуктуаций параметра порядка на расстояниях  $r \geq R_c$ ;  $F_0 / (P_K V_K) = (N_{\phi} k_B T_K) / (P_K V_K) = C_0 R_c^{-3}$  [7,8];  $\Delta \rho_0 = dF_0 / d\mu^*$ ; параметр ФТФП [7,8]  $C_0 = (\rho_K / \rho_{\phi}) \cdot V_K / [(4/3)\pi Z_K N_A] \approx 10^{22} \text{ см}^3$  [10]; вдоль направления критической изотермы ( $t \rightarrow 0$ ) параметр  $x = N_{\phi n} / N_{\phi} = x_0 (\Delta \mu^*)^{\Delta_0 / (\beta \delta)}$  (при  $\Delta \mu \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow 0$ ) [2] по аналогии с моделью Ван-дер-Ваальса для молекул вещества [11] определяет полевую зависимость степени ассоциации флуктуаций параметра порядка в системе [12];  $N_{\phi}$  – общее число флуктуаций в одном моле вещества, которые занимают объём  $V_{\phi} = (4/3)\pi R_c^3 \cdot N_{\phi}$ ;  $N_{\phi n}$  – число флуктуаций параметра порядка, которые образуют комплексы из  $n$  флуктуаций. Используем теперь соотношение (2) для построения расширенного уравнения критической изотермы ( $t = 0$ ) для пространственно однородных систем. Тогда, исходя из полевой зависимости радиуса корреляции  $R_c = d_0 (\Delta \mu^*)^{-\xi}$  ( $\xi = 0,405$ ) [7], на основе (2) получаем полевую зависимость плотности вещества в виде

$$\Delta \rho (\Delta \mu^*) = dF_{\phi} \cdot d\mu^* = D_0 |\Delta \mu^*|^{\frac{1}{\delta}} \text{sign}(\Delta \mu^*) \pm D_1 |\Delta \mu^*|^{\frac{2}{\delta}} \mp D_2 |\Delta \mu^*|^{\frac{1}{\delta} + \frac{\delta-1}{2\delta}} \pm D_3 |\Delta \mu^*|^{\frac{1-\alpha}{\beta \delta}} + D_4 |\Delta \mu^*|^{\frac{1}{\delta} + \frac{\Delta}{\beta \delta}} \quad (3)$$

Параметры этого уравнения  $D_n$  имеют вид:

$$D_0 = 3\xi C_0 d_0^3 / \omega; \quad D_1 = (3\xi + 1 / \delta) / 3\xi \cdot k D_0^2; \quad D_2 = (4 / 3) A C_0 d_0 D_0 \omega;$$

$$D_3 = 3C_0 v d_0^2 d_1 / \omega; \quad D_4 = (3\xi + \Delta / (\beta \delta)) / 3\xi \cdot (n - 1) / n \cdot x D_0.$$

Знак "+" в (3) соответствует плотностям  $\rho > \rho_E$ , знак "-" –  $\rho < \rho_E$ ,  $k = (1 - \omega) / \omega$ .

Учет указанных физических факторов, в использованной модели газа флуктуаций параметра порядка [2, 3] приводит к полевой асимметрии уравнения критической изотермы (3). Из (3) следует, что при одинаковых значениях  $|\Delta \mu|$  величина параметра порядка  $\Delta \rho = (\rho - \rho_K) / \rho_K$  удовлетворяет неравенству  $|\Delta \rho(\rho > \rho_K)| > |\Delta \rho(\rho < \rho_K)|$ .

На рис 1-4 представлены литературные данные  $P - V - T$  измерений вблизи критической точки [13-16] зависимости плотности  $\Delta \rho(\Delta P^* > 0)$  и  $\Delta \rho(\Delta P^* < 0)$  пространственно однородных низкотемпературных жидкостей  $\text{CO}_2$

**Таблица**

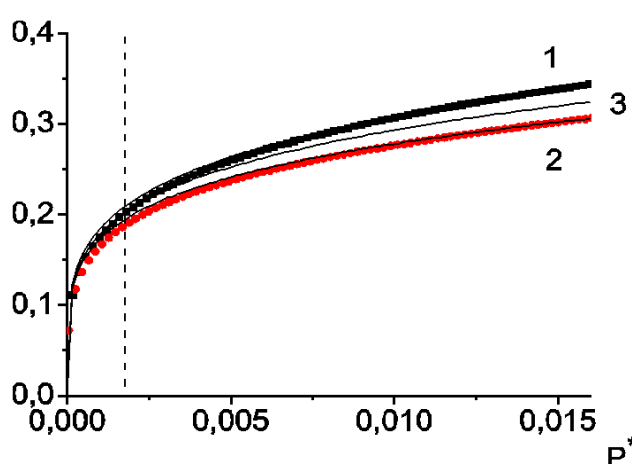
Параметры уравнений критической изотермы и гравитационного эффекта при критической температуре вещества

Вещество	P-V-T данные				Гравитационный эффект		
	$D_0$	$D_1$	$D_2 - D_3$	$D_4$	$D'_0$	$D'_1$	$D'_5$
CO <sub>2</sub>	0,78±01	0,06	0,12	0,05	1,17±02	0,14	700
Этан	0,75±01	0,08	0,05	0,2	1,43±02	0,29	1400
Гептан	0,76±01	0,12	0,15	0,05	1,9±02	0,75	12000
Бензол	0,79±01	0,12	0,15	0,05	2,05±02	0,81	12000

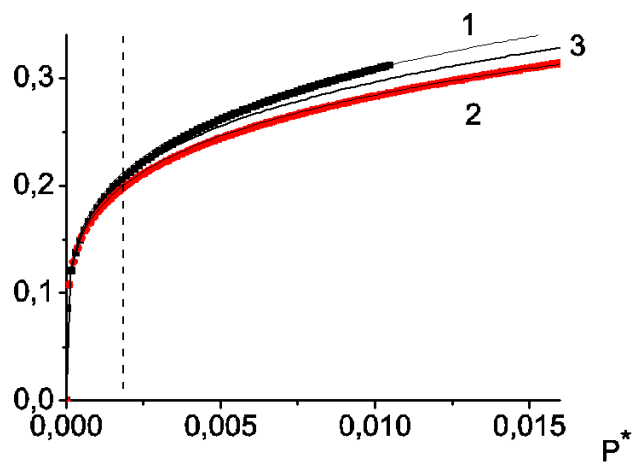
и этана, а также высокотемпературных – гептана и бензола, в диапазоне изменения давления  $|\Delta P^*| = |P - P_K| / P_K = (0 \div 2 \cdot 10^{-2})$  ( $|\Delta P^*| = |\Delta \mu^*|$ ). Эти данные были аппроксимированы расширенным уравнением критической изотермы (3). Параметры этого уравнения  $D_n$  представлены в Таблице.

При расчетах параметров  $D_n$  были использованы значения критических показателей [7], полученные в [17,18] методом введения малых параметров в соотношения ФТФП:  $\delta = 4,635$ ,  $\beta = 0,338$ ,  $\alpha = 0,091$ ,  $\alpha_\mu = 0,057$ . Применение данного метода позволило определить величины критических показателей с погрешностью, которая не превосходит 1%. Как видно, величины этих показателей близки к их значениям, полученным на основе ренормгрупповых преобразований для трехмерной модели Изинга [19,20].

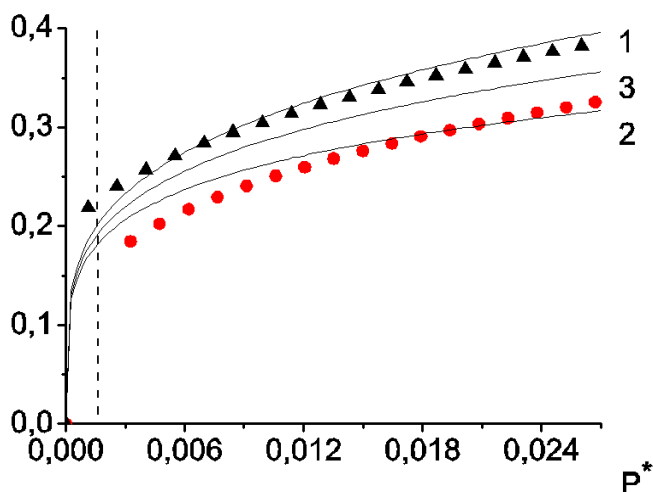
С использованием параметров  $D_n$  были построены (рис. 1-4) полевые зависимости плотности вещества  $|\Delta \rho_1(\Delta P^*, \rho > \rho_K)|$  – линия 1 и  $|\Delta \rho_2(\Delta P^*, \rho < \rho_K)|$  – линия 2; линия 3 показывает полевую зависимость симметричной части уравнения критической изотермы



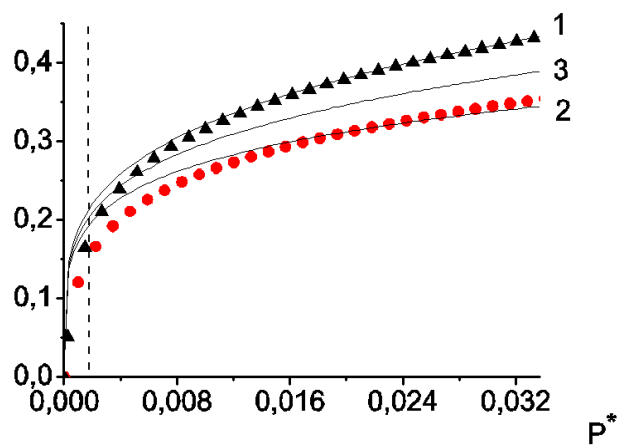
**Рис. 1.** Зависимость приведенной плотности  $\Delta \rho = (\rho - \rho_K) / \rho_K$  однородного CO<sub>2</sub> от приведенного давления  $\Delta P^* = (P - P_K) / P_K$  вдоль направления критической изотермы в диапазоне изменения давления  $|\Delta P^*| = (0 \div 1,6 \cdot 10^{-2})$



**Рис. 2.** Зависимость приведенной плотности  $\Delta \rho$  однородного C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> от приведенного давления  $\Delta P^*$  вдоль направления критической изотермы в диапазоне изменения давления  $|\Delta P^*| = (0 \div 1,6 \cdot 10^{-2})$



**Рис. 3.** Зависимость приведенной плотности  $\Delta\rho$  однородного гептана от приведенного давления  $\Delta P^*$  вдоль направления критической изотермы в диапазоне изменения давления  $|\Delta P^*|=(0\div 2\cdot 10^{-2})$



**Рис. 4.** Зависимость приведенной плотности  $\Delta\rho$  однородного бензола от приведенного давления  $\Delta P^*$  вдоль направления критической изотермы в диапазоне изменения давления  $|\Delta P^*|=(0\div 2\cdot 10^{-2})$

$$|\Delta\rho(\Delta P^*)| = (\rho_1 + \rho_2) / 2\rho_K - 1|.$$

Из представленных  $P-V-T$  данных (рис. 1-4) следует, что уравнение критической изотермы  $\Delta\rho(\Delta P^*)$  (3) является асимметричной функцией полевой переменной  $\Delta P^*$ . При одинаковых значениях изменения давления  $\Delta P^*$  изменение плотности  $|\Delta\rho(\Delta P^* > 0, \rho > \rho_K)| > |\Delta\rho(\Delta P^* < 0, \rho < \rho_K)|$ . Этот результат подтверждает асимметричный вид уравнения (3), полученного на основе Ван-дер-Ваальсовой модели газа флуктуаций параметра порядка.

Как видно из рис. 1-4, в области полевого параметра  $\Delta P^* = (P - P_K) / P_K \leq 10^{-3}$  уравнение критической изотермы в пределах ошибок эксперимента является симметричным. Полевая асимметрия уравнения состояния вещества при критической температуре начинает проявляться в области полей  $\Delta P^* > 10^{-3}$ .

**2. Уравнение гравитационного эффекта при критической температуре вещества.** Необходимо отметить, что рассмотренное выше уравнение состояния вещества относится к системам пространственно однородным. Однако в реальных условиях проведения физического эксперимента вблизи критической точки вследствие аномального возрастания сжимаемости вещества под действием гравитационного поля Земли система становится пространственно неоднородной вдоль высоты [9]. Такие системы традиционно [9] характеризуются полевой переменной гидростатического давления  $h = \rho_K g z / P_K$ . Здесь  $z$  – высота, отсчитанная вверх от уровня с критической плотностью вещества  $\rho(z = 0) = \rho_K$ .

Экспериментальные [21, 22] и теоретические [23, 24] исследования пространственно неоднородных систем – явления гравитационного эффекта (ГЭ):  $\Delta\rho(h)$  ( $h \sim z$ ), начаты еще в 50-60-х годах прошлого столетия. Экспериментальные исследования гравитационного эффекта продолжены на кафедре молекулярной физики Киевского университета имени Тараса Шевченко оптически-ми методами рефрактометрии и светорассеяния [4,25-27] методом прохождения медленных нейтронов [28].

Экспериментальные исследования явления гравитационного эффекта [4, 25-27] оптическими методами светорассеяния и рефрактометрическим показали, что пространственная неоднородность жидкости является несимметричной функцией высоты  $z$ , отсчитанной от уровня критической изохоры ( $\rho = \rho_K$ ,  $z=0$ , ось  $z$  направлена вверх). Высотная асимметрия величины  $|\Delta P^*(h)| = |\Delta\mu^*(h)|$  следует из экспериментальных данных [4,29,30] высотных зависимостей интенсивности рассеянного света  $I(h) \sim I(z) \sim (d\rho/d\mu^*)(z)$  и градиента плотности вещества  $(d\rho/dh)(z)$ . В этих работах было показано, что при одинаковых значениях полевой переменной  $h = \rho_K gz / P_K$  выполняются неравенства:  $I(h < 0) > I(h > 0)$  и  $(d\rho/dh)(h < 0) < (d\rho/dh)(h > 0)$ . Отсюда следует диаметрально противоположная высотная асимметрия сжимаемости  $((d\rho/d\mu^*)(h < 0) > (d\rho/d\mu^*)(h > 0))$  и градиента плотности вещества  $((d\rho/dh)(h < 0) < (d\rho/dh)(h > 0))$  [4,29]. Различная высотная асимметрия производных  $(d\rho/dh)(h)$  и  $(d\rho/d\mu^*)(h)$  связана с высотной асимметрией химического потенциала  $|\Delta\mu^*(h)| \gg |h|$  и его градиента  $d\mu^*/dh$  во внешнем поле, характеризуемом переменной  $h$ . В связи с этим было предложено асимметричное уравнение высотной зависимости химического потенциала в гравитационном поле соответственно в виде ряда [4,29,30]

$$\Delta\mu^*(h) = -A_1 h - A_2 h^2. \quad (4)$$

Здесь  $A_n^* = (1/n!) d^n \mu^* / dh^n$  – коэффициенты разложения  $\Delta\mu^*(h)$  в ряд Тейлора по малому параметру  $h = \rho_K gz / P_K \ll 1$ . Из (3), (4) следует, что при одинаковых значениях высоты  $|z|$  выполняется неравенство  $|\Delta\rho(z > 0, \rho < \rho_K)| > |\Delta\rho(z < 0, \rho > \rho_K)|$  [4,29-31]. То есть, знак высотной асимметрии гравитационного эффекта  $\Delta\rho(z)$  является противоположным знаку полевой асимметрии  $P-V-T$  – измерений  $\Delta\rho(\Delta\mu^*)$ . Из (4) следует также, что  $|\Delta\mu^*(h < 0, \rho > \rho_K)| < |\Delta\mu^*(h > 0, \rho < \rho_K)|$ .

В настоящей работе разложение (4) было использовано при построении уравнения гравитационного эффекта при критической температуре вещества. Для этого в уравнении критической изотермы (3) величину высотного изменения химического потенциала  $\Delta\mu^*$  необходимо записать в виде разложения (4). Тогда высотное распределение плотности неоднородного вещества вдоль на-

правления критической изотермы – уравнения гравитационного эффекта следует представить в виде

$$\Delta\rho(h) = D'_0 |h|^{\frac{1}{\delta}} \text{sign}(h) \pm D'_1 |h|^{\frac{2}{\delta}} \mp D'_2 |h|^{\frac{1}{\delta} + \frac{\delta-1}{2\delta}} \pm D'_3 |h|^{\frac{1-\alpha}{\beta\delta}} \mp D'_5 |h|^{\frac{1}{\delta}+1}. \quad (5)$$

Здесь

$$D'_0 = |3\xi C_0 d_0^3 A_1^{3\xi-1} V_K^{3\xi-1} / \omega | \sim |d\mu^* / dh|^{3\xi-1},$$

$$D'_1 = D'_0 |[(1-\omega)(6\xi-1)3\xi / \omega - 3\xi] C_0 d^3 A_1^{3\xi-1} V_K^{3\xi-1} (1+\dots) / \omega|,$$

$$D'_2 = D'_0 |(4/3) A C_0 d_0 A_1^\xi V_K^\xi \omega [1+\dots]|, D'_3 = |3C_0 \Lambda d_0^2 d_1 / \omega_0 \cdot A_1^{3\xi} V_E^{3\xi}|,$$

$$D'_5 = D'_0 |A_2 / A_1|, (\delta-1) / 2\delta \approx 2 / \delta.$$

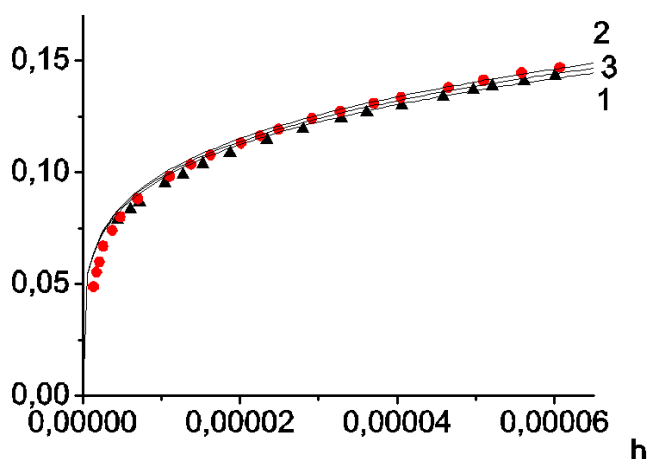
Из (5) следует, что уравнение гравитационного эффекта  $\Delta\rho(h)$  несимметрично относительно уровня критической изохоры  $h=0$ . В отличие от уравнения критической изотермы (3), в (5) добавляется слагаемое с коэффициентом  $D'_5$ , связанное с высотной асимметрией химического потенциала неоднородного вещества в гравитационном поле (4). Именно этим асимметричным слагаемым может быть объяснена экспериментально наблюдаемая [4,29-31] диаметрально противоположная высотная асимметрия зависимостей  $\Delta\rho(\Delta\mu^*)$  (3) и  $\Delta\rho(h)$  (5).

Уравнение (5) проанализировано на основе данных гравитационного эффекта в  $C_2H_6$  и  $CO_2$ , гептане, бензоле (рис. 5 – 8). С использованием величин параметров  $D'_n$ , табл. 1, были построены уравнения гравитационного эффекта, показанные на рис. 5-8:  $|\Delta\rho_1(h, \rho > \rho_K)|$  – линия 1 и  $|\Delta\rho_2(h, \rho < \rho_K)|$  – линия 2; линия 3 показывает высотную зависимость симметричной части уравнения гравитационного эффекта  $|\Delta\rho(h) = (\rho_1 + \rho_2) / 2\rho_K - 1|$ .

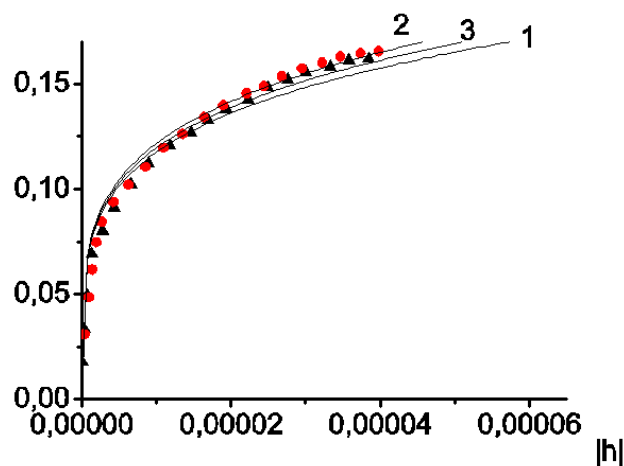
Из этих данных (рис. 5-8) следует, что, в отличие от полевой зависимости  $\Delta\rho(\Delta\mu^*)$  однородных систем, высотная зависимость плотности неоднородной жидкости  $\Delta\rho(h)$  изменяет знак асимметрии на противоположный. На одинаковых высотах  $z$  относительно уровня критической изохоры  $z=0$  изменение плотности  $|\Delta\rho(h > 0, \rho < \rho_K)| > |\Delta\rho(h < 0, \rho > \rho_K)|$ . Исходя из разложения (4), это связано с высотной асимметрией давления  $|\Delta P^*(h)| = |\Delta\mu^*(h)|$  (4) в поле гравитации Земли  $h$  [4,29-31]. Полученные экспериментальные данные  $\Delta\rho(h)$  в исследованном интервале высот были аппроксимированы полевой зависимостью

$$\Delta\rho(h) = D'_0 |h|^{\frac{1}{\delta}} \text{sign}(h) \pm D'_1 |h|^{\frac{2}{\delta}} \mp D'_5 |h|^{\frac{1}{\delta}+1} \quad (6)$$

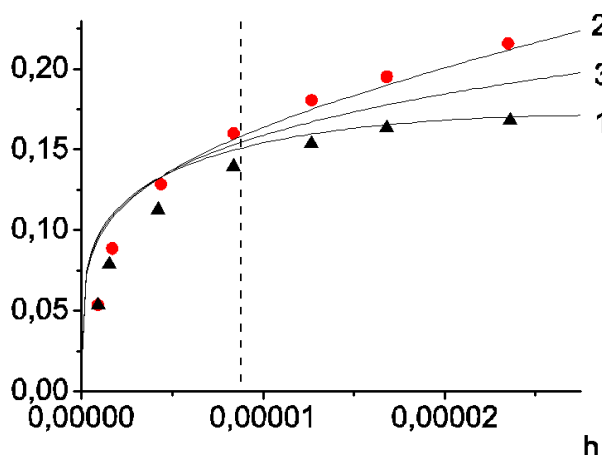
В уравнении (6) существенным является учет высотной асимметрии химического потенциала (4) в поле гравитации Земли, за которую ответственен коэффициент  $D'_5 \sim A_2$ . Параметры уравнения (6) также представлены в табл. 1. Как показывают экспериментальные данные по гравитационному эффекту, асимметричные слагаемые с коэффициентами  $D'_1$  и  $D'_5$  противоположны по знаку. При этом, относительно большие значения коэффициента  $D'_5$  в табл. 1



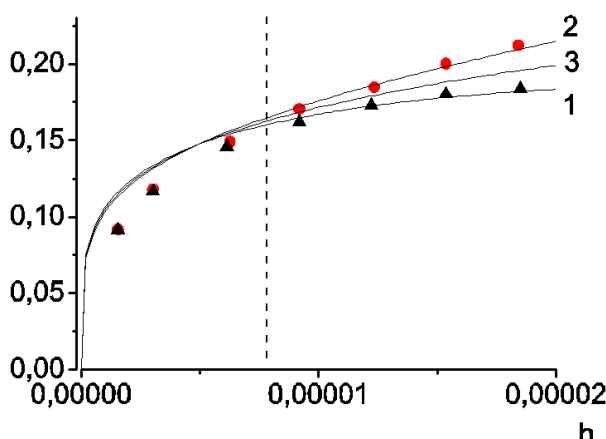
**Рис. 5.** Зависимость приведенной плотности  $\Delta\rho$  неоднородного  $\text{CO}_2$  от приведенной высоты  $h$  вдоль направления критической изотермы



**Рис. 6.** Зависимость приведенной плотности  $\Delta\rho$  неоднородного  $\text{C}_2\text{H}_6$  от приведенной высоты  $h$  вдоль направления критической изотермы



**Рис. 7.** Зависимость приведенной плотности  $\Delta\rho$  неоднородного гептана от приведенной высоты  $h$  вдоль направления критической изотермы. Область применимости симметричного уравнения состояния показана вертикальной пунктирной чертой



**Рис. 8.** Зависимость приведенной плотности  $\Delta\rho$  неоднородного бензола от приведенной высоты  $h$  вдоль направления критической изотермы. Область применимости симметричного уравнения состояния показана вертикальной пунктирной чертой

связаны с большим значением параметра  $A_2$  в (4). В качестве примера, приведем здесь значения коэффициентов  $A_1$  и  $A_2$  для н-пентана:  $A_1 \approx -140$ ,  $A_2 \approx -1,1 \cdot 10^6$  [4,29].

На рис. 1-8. сплошными линиями нанесены зависимости (3), (5) с параметрами  $D_n$  и  $D'_n$  (табл. 1). Из этих данных следует, что данные гравитационного эффекта  $\Delta\rho(h) \sim \Delta\rho(\Delta P^*)$  в первом приближении могут быть использованы для анализа полевой зависимости уравнения критической изотермы в симметричном приближении. Такой вывод справедлив вследствие того, что данные

гравитационного эффекта  $\Delta\rho(h)$  в макрообразцах высотой  $L=1\div 10$  см соответствуют выделенному малому диапазону изменения давления  $|\Delta P^*|=0\div 10^{-4}$ , который на два порядка меньше, чем диапазон  $P-V-T$  измерений  $|\Delta P^*|=0\div 10^{-2}$  при  $T=T_k$ . В связи с этим, вследствие малости изменения полевой переменной  $|\Delta P^*|=0\div 10^{-4}$  данные гравитационного эффекта  $\Delta\rho(h)$  соответствуют симметричным данным  $P-V-T$  измерений  $\Delta\rho(\Delta P^*)$ . Это позволяет анализировать поведение как неоднородного, так и однородного вещества в близкой асимптотической окрестности критической точки. На рис. 1-4 эта близкая окрестность критической точки выделена вертикальной пунктирной чертой. В этой близкой по полевой переменной  $|\Delta P^*|=|\Delta\mu^*|<10^{-3}$  окрестности критической точки данные  $P-V-T$  измерений, как правило, являются недостаточно достоверными либо отсутствуют.

### Выводы:

1. В работе, используя модель системы в критическом состоянии как Ван-дер-Ваальсовый газ флуктуаций параметра порядка [1-4], предложено уравнение критической изотермы.

2. Показано, что полевая зависимость критической изотермы является несимметричной функцией полевой переменной  $|\Delta\mu^*(h)|=|\Delta P^*(h)|$ : при одинаковых значениях  $|\Delta P^*|$  величина параметра порядка  $\Delta\rho=(\rho-\rho_K)/\rho_K$  соответствует неравенству  $|\Delta\rho(\Delta P^*>0, \rho>\rho_K)|>|\Delta\rho(\Delta P^*<0, \rho<\rho_K)|$ . Этот знак полевой асимметрии параметра порядка  $\Delta\rho(\Delta P^*)$  в рамках данной модели связан с силами взаимодействия между флуктуациями параметра порядка на расстояниях  $r\geq R_C$ .

3. Анализ экспериментальных данных гравитационного эффекта  $\Delta\rho(h)$  также показал, что высотная зависимость плотности вещества в поле гравитации Земли  $h=\rho_K g z / P_K$  является несимметричной функцией полевой переменной  $h$ : величина параметра порядка  $\Delta\rho(h)$  удовлетворяет противоположному неравенству  $|\Delta\rho(h>0, \rho<\rho_K)|>|\Delta\rho(h<0, \rho>\rho_K)|$ . Изменение знака высотной асимметрии уравнения гравитационного эффекта  $\Delta\rho(h)$  по сравнению с полевой асимметрией однородного вещества  $\Delta\rho(\Delta P^*)$  связано с высотной асимметрией внутреннего поля  $|\Delta\mu^*(h)|=|\Delta P^*(h)|>>|h|$  в неоднородной системе, возникающего под действием поля гравитации Земли  $h=\rho_K g z / P_K$ .

4. Исходя из анализа данных гравитационного эффекта  $\Delta\rho(h)\sim\Delta\rho(\Delta P^*)$ , вследствие малости высотного изменения полевой переменной давления  $|\Delta P^*|=0\div 10^{-4}$  (рис. 5-8.) в макрообразцах высотой  $L=1\div 10$  см, эти данные могут быть использованы для прогнозирования полевой зависимости плотности вещества  $\Delta\rho(\Delta P^*)$  в симметричном асимптотическом приближении  $\Delta P^*\rightarrow 0$ .



Следовательно, в этом диапазоне изменения давления  $\Delta P^*$  асимметричными слагаемыми уравнения критической изотермы можно пренебречь.

### Литература:

1. *Алехин А.Д., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г.* // Журн. физ. химии. – 2011. – Т.85. № 4. – С. 613.
2. *Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г.* // Журн. физ. химии. – 2010. – Т.84. № 8. – С. 1.
3. *Алехин А.Д.* // Известия вузов. Физика. – 1983. – Вып.3. – С. 103.
4. *Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г.* Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев: Политехника, 2013. – 402 с.
5. *Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г.* // Укр. физ. журн. – 2009. – Т.54. № 10. – С. 995.
6. *Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Рудников Е.Г., Ковальчук В.И.* // Журн. физ. химии. – 2017. – Т. 91. № 8. – С. 1286.
7. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука. 1982. – 382 с.
8. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 271 с.
9. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констант Ф.* Курс термостатики Т.2. – М.: ОНТИ. 1936. – 439с.
10. *Алехин А.Д.* // Укр. физ. журн. – 1988. – Т. 33. № 1. – С. 152.
11. *Кипнис А.Я., Явелов Б.Е.* Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс. – Ленинград: Наука, 1985. – 309 с.
12. *Алехин А.Д.* // Вестник Киевского университета. Серия физ-мат. науки. – 2003. Вып 2. – С. 322.
13. *Span R. and Wagner W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1996. – Vol. 25(6). – P. 1509.
14. *Buecker D. and Wagner W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2006. – Vol. 35(1). – P. 205.
15. *Span R. and Wagner W.* // Int. J. Thermophys. – 2003. – Vol.24(1). – P. 41.
16. *Polt A., Platzer B., and Maurer G.* // Chem. Tech. (Leipzig). 1992. – 44(6). – P. 216.
17. *Алехин А. Д.* // Оптика и спектр. 1980. – Т. 49. №4. – С. 113.
18. *Алехин А. Д., Билоус О. И.* // Теплофизика высоких температур. – 2015. – Т. 53, № 2. – С. 204.
19. *Ма Ш.* Современная теория критических явлений. Пер. с англ. – М.: Мир. 1980. – 298 с.
20. *Pelissetto A., Vicari E.* // To appear in Physics Reports. – April 2002. – 150 p.
21. *Palmer H.B.* // J. Chem. Phys. – 1954. – Vol. 22. № 4. – P. 625.
22. *Lorenzen H.L.* // Acta Chemica Scandinavica. – 1953. – Vol. 7. № 10. – P. 1335.
23. *Воронель А.В., Гитерман М.Ш.* // ЖЭТФ. – 1960. – Т. 39. №. 4(10). – С.1162.
24. *Гитерман М.Ш., Мальшиенко С.П.* // ЖЭТФ. – 1967. – Т. 53. 6(12). – С.2079.

25. Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И. Молекулярная физика. – Киев: Изд. Киево-могилянская академия, 2007. – 327 с.
26. Алехин А.Д., Крупский Н.П., Чальый А.В. // ЖЭТФ. – 1972. – Т. 63. 4(10). – С. 1417.
27. Алехин А. Д. // Оптика и спектр. – 1980. – Т. 49. №4. – С. 113.
28. Булавин Л. А. Критические явления в жидкостях. – Киев: Киевский университет, 1997. – 174 с.
29. Алехин А.Д. // Известия вузов. Физика. – 1986. – Вып. 1. – С. 78.
30. Алехин А.Д., Рудников Е.Г. // Укр. физ. журн. – 2002. – Т. 47. № 10. – С. 942.
31. Алехин А.Д., Рудников Е.Г., Копыльчук В.П. // Укр. физ. журн. – 1999. – Т. 44. № 7. – С.824.

***Alekhin A.D., Abdikarimov B.Zh., Burmistrov A.N., Rudnikov Ye.G.***

### **Extended equations of the critical isotherm and the effect of gravity**

#### SUMMARY

*The model of the system in a critical state as Van der Waals gas of fluctuations of the order parameter at the critical temperature of substance, both homogeneous systems and inhomogeneous systems in the Earth's gravity field, has been approved. This model is in agreement with modern physical ideas on the critical state of substance and takes into account: 1) internal volume of fluctuations of the order parameter; 2) the attractive forces between fluctuations at distances greater than the correlation length; 3) the presence of complexes of quasi-associations of fluctuations of the order parameter when the system moving away from the critical point; 4) the role of fluctuations of the entropy in the form of the algebra of fluctuating variables.*

*Based on the fluctuation theory of phase transitions and on the Van der Waals model of gas of fluctuations of the order parameter for the system, the extended equations of state have been proposed and analyzed at the critical temperature of both low-temperature (ethane and carbon dioxide) and high-temperature molecular liquids (benzene and n-heptane). Wherein, the experimental data of P-V-T measurements for homogeneous systems and the data of the phenomenon of the effect of gravity under the Earth's gravity field for inhomogeneous systems have been used for specified liquids.*

*A comparative analysis of the data of P-V-T measurements and the data of phenomenon of the effect of gravity allowed to conclude that the amplitude of the asymptotic term of the equation of the critical isotherm for homogeneous system significantly exceeds the corresponding amplitude of the equation of the effect of gravity at the critical temperature. This result is explained in the paper by the appearance of an internal inhomogeneous critical field in the system under the action of the Earth's gravity field in the direction of the gravity field. It has also been shown that homogeneous and inhomogeneous molecular liquids under the Earth's field of gravity are characterized by the diametrically opposite field-altitude asymmetry of the extended equation of state at the critical temperature of the substance. This result is related in the paper with altitudinal asymmetry of the internal critical field in inhomogeneous system.*

**Альо́хін О.Д., Абдіка́рімов Б.Ж., Бурмі́стров О.М., Рудні́ков Є.Г.**

## **Розширені рівняння критичної ізотерми та гравітаційного ефекту**

### **Анотація**

*Проведено апробацію моделі системи у критичному стані як Ван-дер-Ваальсового газу флуктуацій параметра порядку при критичній температурі речовини як систем однорідних, так і неоднорідних у полі гравітації Землі. Дана модель узгоджується із сучасними фізичними уявленнями про критичний стан речовини і враховує: 1) власний об'єм флуктуацій параметра порядку; 2) сили притягання між флуктуаціями на відстанях, більших за радіус кореляції; 3) наявність комплексів квазіасоціацій флуктуацій параметра порядку при віддаленні від критичної точки; 4) роль флуктуацій ентропії у формі алгебри флуктуюючих величин.*

*На основі флуктуаційної теорії фазових переходів та Ван-дер-Ваальсової моделі газу флуктуацій параметра порядку системи запропоновано та проаналізовано розширені рівняння стану при критичній температурі як низькотемпературних (етан та двоокис вуглецю), так й високотемпературних молекулярних рідин (безол та гептан). При цьому для зазначених рідин використані експериментальні дані P-V-T вимірювань для однорідних систем та дані явища гравітаційного ефекту у полі гравітації Землі для неоднорідних систем.*

*Порівняльний аналіз даних P-V-T вимірювань та даних явища гравітаційного ефекту дозволив заключити, що амплітуда асимптотического доданку рівняння критичної ізотерми однорідної системи значно перевищує амплітуду рівняння гравітаційного ефекту при критичній температурі. Цей результат пояснюється в роботі виникненням у системі під дією поля гравітації Землі внутрішнього неоднорідного критичного поля у напрямку дії поля гравітації. Також показано, що молекулярні рідини однорідні й неоднорідні у полі гравітації Землі характеризуються діаметрально протилежною польовою-висотною асиметрією розширеного рівняння стану при критичній температурі речовини. Цей результат пов'язаний у роботі із висотною асиметрією внутрішнього критичного поля в неоднорідній системі.*