

---

---

## ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

---

---

УДК 532.536

*Алехин А. Д.*

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

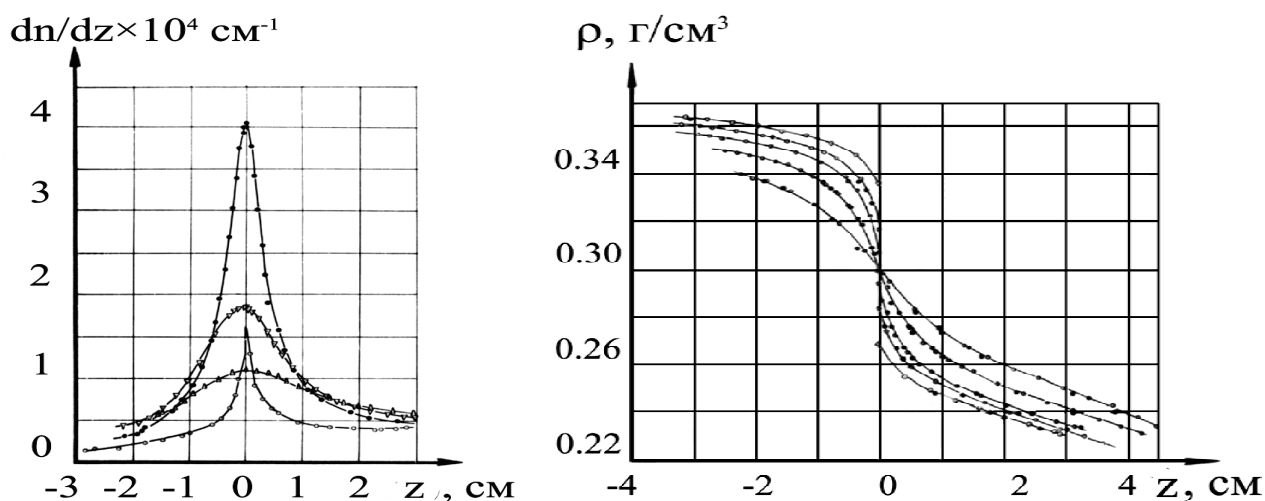
### **Влияние диффузии и вязкости на полевую асимметрию гравитационного эффекта в критическом флюиде**

*В работе по данным методов светорассеяния, рефрактометрического представлен краткий обзор результатов исследований гравитационного эффекта в неоднородном веществе в критическом состоянии – критического флюида (КФ). На основе этих данных проанализирована полевая–высотная асимметрия различных свойств неоднородного вещества: параметра порядка  $\Delta\rho(z)$ , интенсивности рассеянного света  $I(z)$ , градиента плотности  $d\rho(z)/dz$  вещества. Показано, что знак высотной асимметрии этих равновесных свойств неоднородного вещества качественно связан с их кинетическими характеристиками: коэффициентами диффузии и вязкости при переходе системы из однородного состояния в неоднородное.*

***Ключевые слова:** гравитационный эффект, критический флюид, коэффициент диффузии, коэффициент вязкости, неоднородное критическое поле*

В настоящее время продолжают широкие экспериментальные и теоретические исследования различных свойств вещества в критическом состоянии – критического флюида (КФ) [1]. Интерес к этим исследованиям в первую очередь связан с широким практическим использованием уникальных свойств КФ в современных промышленных технологиях [2,3]. К сожалению, в настоящее время не выяснен истинный механизм физических процессов, ответственных за их успешное практическое использование. В связи с этим весьма актуальным является построение уравнения состояния такого КФ.

При этом необходимо отметить, что вблизи критической температуры  $T_k$  вследствие неограниченного возрастания сжимаемости вещества [1, 4] в состоянии равновесия система становится пространственно неоднородной по высоте [5]. Данное явление, именуемое как гравитационный эффект – высотные изменения показателя преломления  $n(z)$ , плотности  $\rho(z)$ , градиента плотности  $d\rho(z)/dz$ , интенсивности рассеянного света  $I(z) \sim d\rho(z)/dP$ , сжимаемости  $d\rho(z)/dP$  вещества в критическом состоянии исследуется различными оптическими [6-8] и нейтронными [9] методами. Влияние гравитационного эффекта на уравнения состояния обсуждается в [10].

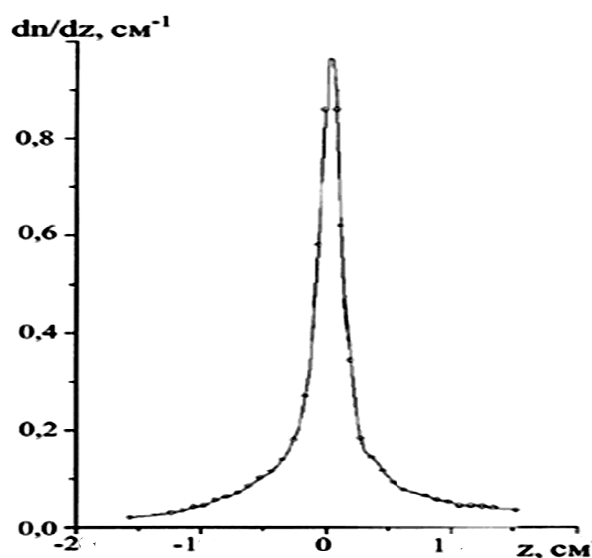


**Рис. 1-2.** Высотные зависимости: градиента показателя преломления (рис. 1) и плотности (рис. 2) в бензоле при различных температурах  $T > T_k$ ,  $T = T_k$  и  $T < T_k$ .

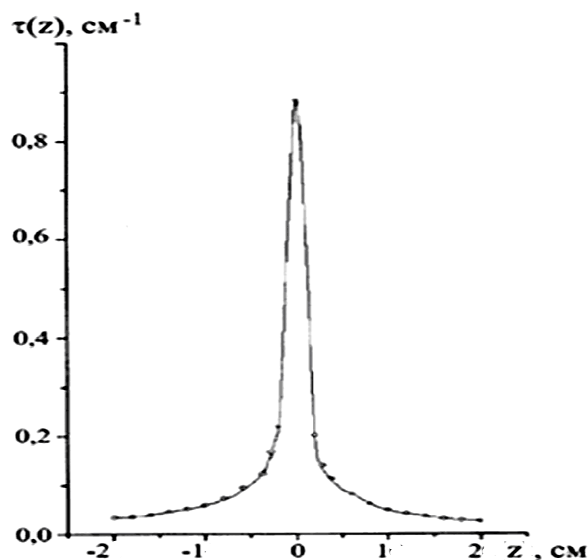
В качестве примера, вид экспериментальных данных гравитационного эффекта [8, 9, 11] различных равновесных свойств неоднородного КФ: высотные зависимости плотности вещества  $\rho(z)$ , интенсивности рассеянного света  $I(z) \sim d\rho/d\mu(z) \sim d\rho/dz(z)$ , сжимаемости  $d\rho/d\mu(z)$ , градиента плотности вещества  $d\rho/dz(z)$ , градиента показателя преломления вещества  $dn/dz(z)$  представлены на рис. 1-4

Как следует из данных гравитационного эффекта [7-9, 11-13], во флуктуационной области температур  $t = (T - T_k)/T_k = 10^{-5} \div 10^{-2}$  [1, 4] в поле гравитации Земли  $h = \rho_k g z / P_k$  в камерах высотой  $L \approx (1 \div 20)$  см плотность  $\rho(z)$  изменяется на 10÷15%. В то же время, градиент плотности  $d\rho/dz(z, t)$  и интенсивность рассеянного света  $I(z, t) \sim d\rho/dP(z, t)$  – изменяются с высотой почти на два порядка. Здесь  $\rho_k, P_k, T_k$  – критические значения плотности, давления и температуры,  $z$  – высота, отсчитанная вверх от уровня с критической плотностью вещества (при  $z = 0, \rho = \rho_k$ ),  $g$  – ускорение свободного падения.

Анализ явления гравитационного эффекта в неоднородном КФ выявил [8, 14, 15] его высотную асимметрию относительно уровня  $z = 0$  с критической плотностью вещества ( $\rho = \rho_k$ ). Высотная асимметрия поля  $\Delta U(z) = \Delta \mu(z)$  следует из экспериментальных данных асимметричных высотных зависимостей интенсивности рассеянного света  $I(z) \sim d\rho(z)/d\mu \sim d\rho(z)/dh \sim dn(z)/dz$ , градиента плотности  $d\rho(z)/dh$  и градиента показателя преломления  $dn(z)/dh$  вещества (Рис. 3, 4). На уровне  $z = 0$  с критической плотностью вещества ( $\rho = \rho_k$ ) интенсивность рассеянного света  $I(h) \sim I(z) \sim d\rho/d\mu(z = 0)$  и градиент плотности вещества  $d\rho(z)/dh(z=0)$  достигают максимальных значений. Исходя из рис. 3, 4, при одинаковых значениях полевой переменной  $|h = \rho_k g z / P_k|$  выполняются неравенств-



**Рис. 3.** Высотная зависимость градиента показателя преломления  $dn/dz(z)$  н-пентана при критической температуре вещества  $T_k$ .



**Рис. 4.** Высотная зависимость коэффициента экстинкции  $\tau(z)$  н-пентана при критической температуре вещества  $T_k$ .

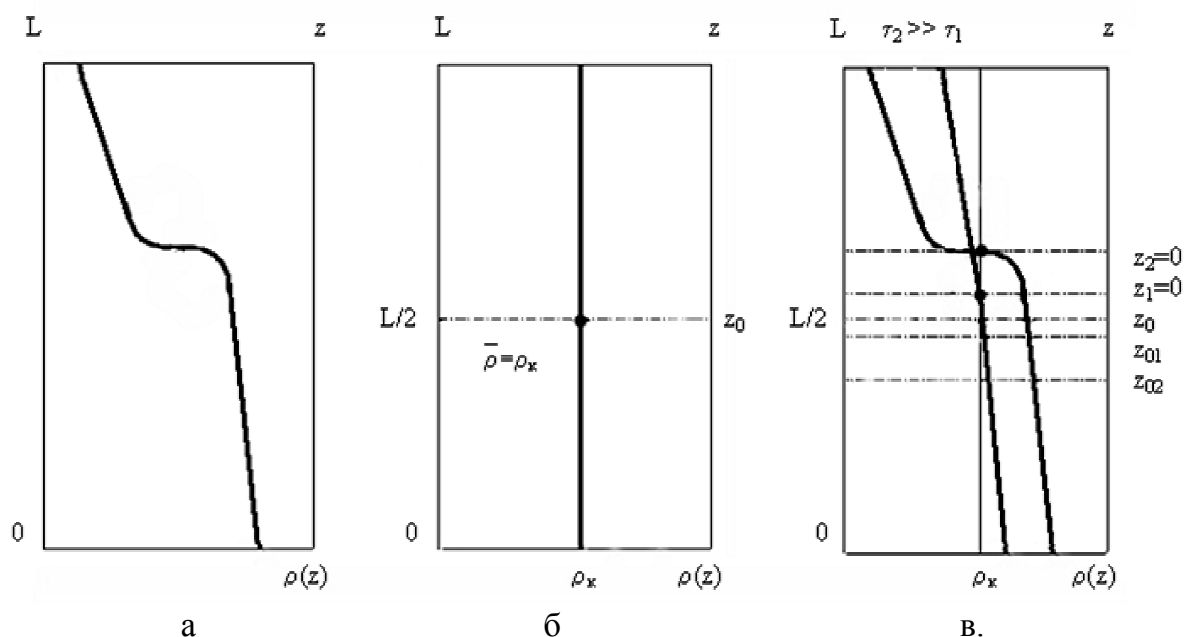
ва:  $I(h < 0) > I(h > 0)$  и  $dp/dh(h < 0) < dp/dh(h > 0)$ . Отсюда следует диаметрально противоположная высотная асимметрия сжимаемости ( $dp/d\mu(h < 0) > dp/d\mu(h > 0)$ ) и градиента плотности вещества ( $dp/dh(h < 0) < dp/dh(h > 0)$ ). Тогда в поле гравитации Земли градиент химического потенциала представляется в виде  $d\mu/dh = (d\mu/d\rho)(d\rho/dh)$ . В связи с этим, различную высотную асимметрию производных  $dp/dh(h)$  и  $dp/d\mu(h)$  следует связать с высотной асимметрией производной  $d\mu/dh$ , а следовательно с высотной асимметрией химического потенциала  $\Delta\mu(h) \gg h$  во внешнем поле  $h$ .

В работах [8,14,15] по данным гравитационного эффекта в н-пентане (рис. 3, 4) асимметрическое уравнения высотной зависимости химического потенциала в гравитационном поле представлено в виде

$$|\Delta\mu(h)| = |-140h - 1.13 \cdot 10^6 \cdot h^2| \quad (2)$$

Согласно (2), при одинаковых полях  $|h| \sim |z|$  в более плотной фазе ( $h < 0, \rho > \rho_k$ ) высотное изменение химического потенциала меньше, чем в разреженной фазе ( $h > 0, \rho < \rho_k$ ) ( $|\Delta\mu(h < 0)| < |\Delta\mu(h > 0)|$ ). Следует отметить, что в уравнении асимметрии химического потенциала (2) весьма важным является адекватный выбор координаты  $z = 0$  с критической плотностью вещества  $\rho = \rho_k$ .

В оптических исследованиях гравитационного эффекта (рис. 1, 3, 4) уровню  $z=0$  с критической плотностью вещества  $\rho = \rho_k$  соответствует максимальное значение градиента плотности вещества  $dp(z)/dh(z=0) \sim dn(z)/dh(z=0)$  и интенсивности рассеянного света  $I(h=0) \sim dp/dh(h=0)$ . Вследствие этого, определе-



**Рис. 5.** Схематическое изображение высотных зависимостей плотности неоднородного вещества при критической температуре (рис. 5а), для перемешанной системы  $\bar{\rho} = \rho_k$  (рис. 5б), при переходе неоднородной системы в состояние равновесия (рис. 5в).

ние координаты  $z(\rho = \rho_k) = 0$  с критической плотностью вещества не представляется затруднительным.

К сожалению, в нейтронных исследованиях гравитационного эффекта [9] определение координаты уровня  $z = 0$  ( $\rho = \rho_k$ ) по экспериментальным данным высотного распределения плотности неоднородного вещества  $\rho(z)$  (рис. 5, б) существенно усложняется, поскольку при  $t \rightarrow 0$  производная  $dp/dh(z = 0) \rightarrow \infty$ .

К настоящему времени физический механизм высотной асимметрии гравитационного эффекта не исследован. В связи с этим, в данной работе предложенный механизм образования высотной асимметрии внутреннего поля  $\Delta\mu(h)$  (2) предлагается качественно связать с кинетическими характеристиками неоднородного КФ: коэффициентами диффузии  $D(h)$  и вязкости  $\eta(h)$ , влияющими на процесс установления равновесия в макро-неоднородном веществе в критическом состоянии.

Для этого рассмотрим ячейку высокого давления высотой  $L$ , с критической плотностью заполнения вещества ( $\bar{\rho} = \rho_k$ ) (рис. 5 а,б,в). При критической температуре вещества ( $T = T_k$ ) вследствие неограниченного возрастания сжимаемости вещества при  $t \rightarrow 0$  [1,4] в состоянии термодинамического равновесия по высоте системы (рис. 5а) реализуется явление гравитационного эффекта – высотное распределение плотностью вещества  $\rho(z)$ . Определить на этом рисунке координаты

нату  $z = 0$  с критической плотностью вещества и  $z_0$  центра массы такой неоднородной системы весьма затруднительно. Поэтому предварительно тщательно размещаем эту неоднородную систему до полной её однородности (рис. 5б). Тогда во всей системе плотность вещества будет равна критической ( $\bar{\rho} = \rho_k$ ). Центр массы такой системы с координатой  $z = 0$  будет находиться в центре ячейки на высоте  $L/2$  относительно дна ячейки.

Через некоторое время  $\tau_1$  (рис. 5в) при переходе системы в состояние равновесия под действием поля гравитации Земли  $h$  начнется перенос молекул вещества из верхней части камеры в нижнюю. В связи с этим, уровень с критической плотностью вещества  $\rho_k(z = 0)$  переместится вверх и займет положение  $z_1 = 0$ . В то же время, положение центра масс системы  $z_0$  сместится вниз и займет положение  $z_{01}$ . При этом плотность вещества в верхней части камеры  $z_b > 0$  станет меньше критической плотности ( $\rho_b(z > 0) < \bar{\rho} = \rho_k$ ), а плотность вещества у дна камеры  $z_n < 0$  будет превышать критическую плотность вещества ( $\rho_n(z < 0) > \bar{\rho} = \rho_k$ ). В связи с таким высотным распределением плотности вещества  $\rho(z)$  вязкость системы в верхней части камеры  $\eta_1(z_b > 0, \rho < \rho_k)$  станет меньше, чем вязкость в нижней части камеры  $\eta_2(z_n < 0, \rho > \rho_k)$ , ( $\eta_1(z_b, \rho < \rho_k) < \eta_2(z_n, \rho > \rho_k)$ ).

В то же время, иная кинетическая характеристика неоднородного КФ – коэффициент диффузии  $D(z)$ , будет характеризоваться диаметрально противоположным неравенством  $D_2(z_n < 0, \rho > \rho_k) < D_1(z_b > 0, \rho < \rho_k)$ . Исходя из знака этих неравенств, в верхней части камеры  $z > 0$ , скорость движения молекул неоднородного вещества вертикально вниз  $v_1(\rho < \rho_k)$  будет превышать скорость  $v_2(\rho > \rho_k)$  в нижней части камеры ( $v_1(\rho < \rho_k) > v_2(\rho > \rho_k)$ ). В связи с этим величина параметра порядка в верхней части камеры  $|\Delta\rho_b| = |\rho_b - \rho_k|/\rho_k$  будет превышать  $|\Delta\rho_n| = |\rho_n - \rho_k|/\rho_k$  в нижней части камеры ( $|\Delta\rho_b| > |\Delta\rho_n|$ ). В этом случае координата с критической плотностью вещества  $\rho(z = 0) = \rho_k$  переместится вверх к уровню  $z_1 = 0$ , на высоту  $l$  выше уровня половины высоты камеры  $L/2$ . Исходя из постоянства массы вещества в камере, смещение  $l$  координаты критической плотности вещества относительно уровня  $L/2$  может быть определено исходя из равенства

$$\int_0^{L/2+l} |\Delta\rho_n(z)| dz = \int_{L/2-l}^0 |\Delta\rho(z)| dz. \quad (3)$$

При переходе системы в состояние равновесия через значительное время  $\tau_2 \gg \tau_1$  при увеличении величины гравитационного эффекта  $\Delta\rho(z)$ , исходя из неравенства  $|\Delta\rho_b(z > 0)| > |\Delta\rho_n(z < 0)|$ , уровень  $z = 0$  с критической плотностью вещества будет монотонно подниматься вверх к уровню  $z_2 = 0$ . В связи с этим ко-

ордината центра массы такой неоднородной системы при температуре  $T = T_k$  будет опускаться ниже середины камеры к уровню  $z_{02}$ .

При увеличении температуры вещества ( $T > T_k$ ) величина гравитационного эффекта уменьшается, что приводит к уменьшению величины параметра порядка  $\Delta\rho(z)$ . В этом случае координата с критической плотностью вещества будет смещаться вниз камеры, а координата центра масс неоднородного вещества будет подниматься вверх. При температурах вещества  $\Delta T > 10$  К, величина гравитационного эффекта становится пренебрежимо малой. Тогда при  $\bar{\rho} = \rho_k$  координата центра масс вещества  $z_0$  будет вновь соответствовать половине высоты камеры  $L/2$ .

Проанализированная выше на основе равенства (3) высотная асимметрия гравитационного эффекта  $|\Delta\rho_v(z > 0)| > |\Delta\rho_n(z < 0)|$  в критическом состоянии вещества подтверждается всеми экспериментальными данными гравитационного эффекта [8, 14, 15], полученными оптическими методами рефрактометрии, а также литературными данными [16, 17].

### Основные результаты и выводы.

1. В работе представлен краткий анализ данных гравитационного эффекта, полученных оптическими методами. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о высотной асимметрии различных свойств неоднородного вещества: интенсивности рассеянного света  $I(z)$ , градиента плотности  $d\rho(z)/dz$ , параметра порядка  $\Delta\rho(z)$  и высотной асимметрии химического потенциала вещества  $\Delta\mu(h, T_k)$ .
2. Исследовано влияние кинетических характеристик неоднородного вещества: коэффициента диффузии  $D$ , коэффициента вязкости  $\eta$  на высотную асимметрию химического потенциала  $|\Delta\mu(h)|$  в неоднородном КФ и величину гравитационного эффекта  $\Delta\rho(z)$ . Показано, что в поле гравитации Земли величина параметра порядка подчиняется неравенству  $\Delta\rho(z > 0, \rho < \rho_k) > \Delta\rho(z < 0, \rho > \rho_k)$ .
3. В связи с этим, при критическом заполнении системы веществом  $\bar{\rho} = \rho_k$  при критической температуре вещества уровень  $z = 0$  с критической плотностью вещества  $\rho_k$  реализуется выше середины образца с неоднородным веществом.

### Литература:

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука. 1982, – 382 с.

2. *Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С.* // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27.
3. *Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т.5, № 1. – С. 12.
4. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 271 с.
5. *Ван-дер-Ваальс И.Д., Констамм Ф.* Курс термостатики – М.: ОНТИ. 1936. – Т.2. – 439с.
6. *Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И.* Критическое состояние чистых веществ. Киев: Изд. Киевского университета, 1961. – 40 с.
7. *Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т.* Молекулярная физика. – Киев: Киево-Могилянская академия. 2007. – 462 с.
8. *Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г.* Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. Киев: Политехника, 2013. – 402 с.
9. *Булавин Л.А.* Свойства жидкостей в критической области. Киев: Изд. Киевского национального университета им. Т. Шевченко, 2002. – 208 с.
10. *Артюховская Л.М., Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И.* Исследование кривой сосуществования и изотермической сжимаемости бензола вблизи критической точки жидкость - пар // Украинский физический журнал. – 1970. – Т.15, № 2. – С.1974.
11. *Артюховская Л.М., Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И.* // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1973. – Т.64, вып.5. – С.1679.
12. *Alekhin A.D.* Gravity influence on internal field of liquid near the critical point // Journal of Molecular Liquids. – 2006. – Vol. 127. 1–3. – P. 62.
13. *Алехин А.Д., Рудников Е.Г.* Гравитационный эффект в высокотемпературных жидкостях вблизи критической точки // Журнал физических исследований. – 2004. – Т.8, № 2. – С. 103.
14. *Алехин А.Д.* Полевая асимметрия уравнения критической изотермы и гравитационного эффекта // Известия вузов. Физика. – 1986. – Вып. 1. – С. 78.
15. *Алехин А.Д., Рудников Е.Г.* Полевая асимметрия изменения химического потенциала неоднородного вещества в гравитационном поле вблизи критической точки // Украинский физический журнал. – 2002. – Т. 47, № 10. – С. 942.
16. *Palmer H.B.* // The Journal of Chemical Physics. – 1954. – Vol. 22, № 4. – P. 625.
17. *Lorenzen H.L.* // Acta Chemica Scandinavica. – 1953. – Vol. 7, № 10. – P. 1335.

**Альохін О. Д.**

**Вплив дифузії та в'язкості на польову асиметрію гравітаційного ефекту у критичному флюїді**

**АНОТАЦІЯ**

У роботі за даними методів світлорозсіяння, рефрактометричного, проходження повільних нейтронів представлений короткий огляд результатів досліджень гравітаційного ефекту в неоднорідному речовині в критичному стані - критичного флюїду. На основі цих даних проаналізовано польову-висотну асиметрію різних властивостей неоднорідної речовини: параметра порядку  $\Delta\rho(z)$ , інтенсивності розсіяного світла  $I(z)$ , градієнта густини  $d\rho(z)/dz$  речовини. Показано, що польова-висотна асиметрія інтенсивності розсіяного світла  $I(z) \sim d\rho/d\mu(h)$  та градієнта густини  $d\rho(z)/dz \sim d\rho/dh(h)$  речовини є діаметрально протилежними. Різна висотна асиметрія цих величин  $d\rho(z)/dz \sim d\rho/dh(h)$  та  $I(z) \sim d\rho/d\mu(h)$  пояснюється в роботі висотною асиметрією похідної хімічного потенціалу  $d\mu/dh$ , а отже - висотною асиметрією хімічного потенціалу  $(\Delta\mu(h)) \gg h$  у зовнішньому полі  $h$ .

До теперішнього часу фізичний механізм висотної асиметрії гравітаційного ефекту не був досліджений. У зв'язку з цим, в даній роботі механізм утворення висотної асиметрії внутрішнього критичного поля  $\Delta\mu(h)$  пропонується пов'язати із кінетичними характеристиками неоднорідного критичного флюїду: коефіцієнтами дифузії  $D(h)$  й в'язкості  $\eta(h)$ , при переході системи з однорідного стану в неоднорідний під дією внутрішнього асиметричного поля  $|\Delta U(z)| = |\Delta\mu(z)| \gg |h = \rho_k g z / P_k|$ . Для цього у роботі розглянуто комірку високого тиску висотою  $L$ , з критичною густиною її заповнення речовиною. Показано, що при критичному заповненні системи речовиною  $\bar{\rho} = \rho_k$  при критичній температурі речовини  $T_c$  рівень  $z = 0$  з критичною густиною речовини реалізується вище середини зразка з неоднорідним речовиною.

На основі літературних даних  $P$ - $V$ - $T$ -вимірювань та даних гравітаційного ефекту в бензолі й етані знайдено величину висотної зміни внутрішнього критичного поля та показано, що величина критичного внутрішнього неоднорідного поля у неоднорідному критичному флюїді значно перевищує польову змінну гравітаційного поля Землі  $|\Delta U(h, T_k)| = |\Delta\mu(h, T_k)| \gg |h|$ . Показано також, що величина цього поля за кубічним законом залежить від критичної температури речовини:  $|\Delta\mu(z, T_{k1})| / |\Delta\mu(z, T_{k2})| \approx (T_{k1} / T_{k2})^3$ .

**Alekhin A.D.**

**Influence of diffusion and viscosity on the field asymmetry of the effect of gravity in the critical fluid**

**SUMMARY**

A brief review of the results of studies of the effect of gravity in inhomogeneous substance near a critical state of a critical fluid (CF) has been presented in paper, based on the data of light scattering, refractometry, and slow neutron transmission methods.

Based on these data, the field-altitude asymmetry of various properties of an inhomogeneous substance has been analyzed, namely order parameter  $\Delta\rho(z)$ , scattered light intensity  $I(z)$ , density gradient  $d\rho(z)/dz$  of the substance. It had been shown that the field-altitude asymmetries of the scattered light intensity  $I(z) \sim d\rho/d\mu(h)$  and the density gradient  $d\rho(z)/dz \sim d\rho/dh(h)$



of the substance are diametrically opposite. The different altitudinal asymmetry of these quantities  $d\rho/dh(h)$  and  $d\rho/d\mu(h)$  is explained in paper by the altitude asymmetry of the derivative of the chemical potential  $d\mu/dh$ , and hence with the altitude asymmetry of the chemical potential  $\Delta\mu(h) \gg h$  in the external field  $h$ .

To the present time, the physical mechanism of the altitude asymmetry of the gravity effect has not been studied. In this regard the mechanism of the formation of the vertical asymmetry of the internal critical field  $\Delta\mu(h)$  has proposed in paper to be associated with the kinetic characteristics of the inhomogeneous critical fluid: the diffusion coefficients  $D(h)$  and viscosity coefficients  $\eta(h)$ , when the system passes from a homogeneous state to an inhomogeneous one under the action of an internal asymmetric fields  $|\Delta U(z)| = |\Delta\mu(z)| \gg |h = \rho_c g z / P_c|$ . For this purpose, a high-pressure cell with a height  $L$ , with a critical filling density of the substance is considered in paper.

It has been shown that when the system is under critical density filling by substance  $\bar{\rho} = \rho_c$  the critical level of substance  $z = 0$  with the critical density  $\rho_c$  at the critical temperature  $T_c$  is realized above the middle of the sample with an inhomogeneous substance.

Based on the literature data of P-V-T-measurements and the gravity effect in benzene and ethane, the values of the altitudinal change in the internal critical field have been found.

It has been shown that the value of the critical internal inhomogeneous field in the inhomogeneous critical fluid significantly exceeds the variable of the Earth's gravity  $|\Delta U(h, T_c)| = |\Delta\mu(h, T_c)| \gg |h|$ . It has been also shown that the magnitude of this field according to the cubic law depends on the critical temperature  $T_c$  of the substance:  $|\Delta\mu(z, T_{c1})| / |\Delta\mu(z, T_{c2})| \approx (T_{c1} / T_{c2})^3$ .