Письма в ЖЭТФ, том 88, вып. 5, с. 351 – 355

Термодинамические свойства многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость – пар

М. Ю. Беляков, В. П. Воронов, Е. Е. Городецкий[1]*, В. Д. Куликов*

Институт проблем нефти и газа РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 14 июля 2008 г.

Предложен новый метод описания физических свойств многокомпонентных смесей в окрестности их критических точек, основанный на переходе от экспериментальных термодинамических переменных к масштабным полям. Метод не зависит от числа компонент смеси и, в этом смысле, является универсальным. На примере изученной нами ранее смеси метан – пропан – пентан показано, что в рамках предлагаемого подхода может быть получено количественное описание аномалий изохорной теплоемкости и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ в широкой окрестности критической точки, включая некритические изохоры.

PACS: 64.70.Fx

Введение. В соответствии с принципом универсальности критических явлений и гипотезой изоморфности [1 – 3] аномалии различных физических величин в окрестности критической точки растворов при фиксированных значениях химических потенциалов его компонент совпадают с аномалиями соответствующих величин в окрестности критической точки однокомпонентного флюида. Основная проблема, возникающая при описании реальных смесей, связана с тем, что подавляющее большинство существующих измерений выполнено не при фиксированных значениях химических потенциалов, а при фиксированной средней плотности и мольном составе смеси: $\rho = \text{const}$, $x_i = \text{const}$. В настоящей работе предлагается новый универсальный метод описания физических свойств многокомпонентных смесей в окрестности их критических точек, основанный на переходе от экспериментальных термодинамических переменных к масштабным полям. На примере исследованной нами ранее смеси метан $+0.35$ м.д. пропана $+0.15$ м.д. пентана [4] показано, что в рамках предлагаемого подхода аномалии различных термодинамических величин в окрестности ее критической точки могут быть описаны с хорошей точностью.

Термодинамика смесей в окрестности критической точки жидкость – пар. Рассмотрим произвольную смесь с фиксированным составом x_i ($i = 1\ldots N$). Данному составу смеси соответствует вполне определенная критическая точка фазового перехода жидкость – пар. Сингулярная часть термодинамического потенциала жидкой системы в окрестности критической точки является функцией двух масштабных полей [5]: упорядочивающего поля h_1 и температуроподобного поля h_2. В рамках гипотезы перемешивания термодинамических полей [1, 6] величины h_1 и h_2 могут быть представлены в виде

$$h_1 = a_{1\tau}\tau + a_{11}\Delta\bar{\mu}_1 + a_{12}\Delta\bar{\mu}_2 + \ldots + a_{1N}\Delta\bar{\mu}_N,$$
$$h_2 = a_{2\tau}\tau + a_{21}\Delta\bar{\mu}_1 + a_{22}\Delta\bar{\mu}_2 + \ldots + a_{2N}\Delta\bar{\mu}_N. \tag{1}$$

Здесь $\tau = T/T_c - 1$, $\Delta\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_{1c}$, $\Delta\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i - \bar{\mu}_{ic} - \Delta\bar{\mu}_1$, где $\bar{\mu}_i = \mu_i/RT_c$ – безразмерные химические потенциалы, сопряженные молярной плотности смеси ($i = 1$) и молярной плотности соответствующего компонента ($i > 1$), а T_c и $\bar{\mu}_{ic}$ – критические значения температуры и химических потенциалов. Плотностью термодинамического потенциала смеси в переменных τ и $\Delta\bar{\mu}_i$ является давление P. Дифференциальное соотношение для давления имеет вид

$$d\bar{P} = \bar{s}d\tau + \bar{\rho}d\Delta\bar{\mu}_1 + \bar{\rho}x_2 d\Delta\bar{\mu}_2 + \ldots + \bar{\rho}x_N d\Delta\bar{\mu}_N, \tag{2}$$

где $\bar{P} = P/\rho_c RT_c$, $\bar{s} = s/\rho_c R$ – безразмерная энтропия единицы объема, $\bar{\rho} = \rho/\rho_c$ – приведенная мольная плотность, ρ_c – критическая плотность, а x_i – мольная концентрация компонента смеси. Представим давление в виде суммы сингулярной и регулярной частей:

$$\bar{P}(\tau, \Delta\bar{\mu}_i) = P_s(h_1, h_2) + P_r(\tau, \Delta\bar{\mu}_i), \tag{3}$$

где P_r – аналитическая функция переменных τ и $\Delta\bar{\mu}_i$. Сингулярная часть давления P_s предполагается известной универсальной функцией масштабных полей, причем

$$dP_s = \varphi_1 dh_1 + \varphi_2 dh_2, \tag{4}$$

где φ_1 и φ_2 – сопряженные полям масштабные плотности.

[1] e-mail: gorod@ogri.ru

Используя формулы (1)–(4), нетрудно определить физические плотности $\bar{\rho}$ и $\bar{\rho}x_i$ как первые производные от давления по соответствующим химическим потенциалам:

$$\bar{\rho}x_i = \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{\mu}_i}\right)_{T,\bar{\mu}_j} = a_{1i}\varphi_1 + a_{2i}\varphi_2 + p_i, \qquad (5)$$

где $x_1 = 1$. Вблизи критической точки величины $p_i = (\partial P_r/\partial \Delta\bar{\mu}_i)_{\tau,\Delta\bar{\mu}_{j\neq i}}$ могут быть разложены в ряд Тейлора. Ограничиваясь линейными членами разложения и подставляя их в (5), получим систему термодинамических уравнений, которую вместе с соотношениями (1) можно рассматривать как систему для определения величин τ, $\Delta\bar{\rho}$ и $\Delta\bar{\mu}_i$. Ее решение имеет вид:

$$\begin{aligned} \tau &= c_{\tau 1}\varphi_1 + c_{\tau 2}\varphi_2 + c_{\tau 3}h_2 + c_{\tau 4}h_1, \\ \Delta\bar{\rho} &= c_{\rho 1}\varphi_1 + c_{\rho 2}\varphi_2 + c_{\rho 3}h_2 + c_{\rho 4}h_1, \\ \Delta\bar{\mu}_i &= c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + c_{i3}h_2 + c_{i4}h_1. \end{aligned} \qquad (6)$$

Существенно, что вблизи критической точки полученные уравнения справедливы для смесей с фиксированным составом и произвольным числом компонент. При этом легко убедиться, что для однокомпонентных жидкостей $c_{\tau 1} = c_{\tau 2} = 0$. Уравнения (6) позволяют выразить любую термодинамическую величину через масштабные переменные. В частности, раскладывая регулярную часть давления (3) в ряд по τ и $\Delta\bar{\mu}_i$ и используя выражения (6), после несложных преобразований получим

$$\begin{aligned} \Delta\bar{P} = P_s(h_1,h_2) &+ \tilde{c}_{P2}\varphi_2 + \tilde{c}_{P3}h_2 + \\ &+ \tilde{c}_{P4}h_1 + c_{P5}\varphi_2^2 + c_{P6}\varphi_2 h_2 + \ldots, \end{aligned} \qquad (7)$$

где $\Delta\bar{P} = \bar{P} - \bar{P}_c(1 + k_{P0}\Delta\bar{\rho} + k_{P1}\Delta\bar{\rho}^2)$, а $\tilde{c}_{Pi} = c_{Pi}(1 + k_{Pi}\Delta\bar{\rho})$. Здесь в разложении регулярной части удержаны члены второго порядка малости. Эти члены позволяют воспроизвести поправки, необходимые в дальнейшем при описании эксперимента. В формуле (7) и ниже плотность φ_1 исключена с помощью второго уравнения системы (6). Аналогичным образом получается выражение для энтропии

$$\Delta\bar{s} = \tilde{c}_{s2}\varphi_2 + \tilde{c}_{s3}h_2 + \tilde{c}_{s4}h_1, \qquad (8)$$

где $\Delta\bar{s} = \bar{s} - \bar{s}_c(1 + k_{s0}\Delta\bar{\rho} + k_{s1}\Delta\bar{\rho}^2)$, а $\tilde{c}_{si} = c_{si}(1 + k_{si}\Delta\bar{\rho})$.

Выражения (6)–(8) задают связь между наблюдаемыми термодинамическими величинами и двумя независимыми переменными масштабной теории. Фактически эти выражения представляют собой уравнение состояния реальной жидкой системы в окрестности критической точки перехода жидкость – пар. Стоящие в правой стороне масштабные поля и плотности связаны между собой уравнением состояния флуктуационной теории фазовых переходов, которое можно считать известным [7]. Значения коэффициентов c_{ij} и k_{ij} определяются производными в критической точке. Эти коэффициенты являются неуниверсальными константами вещества и могут быть найдены из обработки экспериментальных данных.

Отметим, что выражения (6)–(8) позволяют проводить расчеты теплофизических свойств в однофазной и двухфазной областях. При этом в двухфазной области $h_1 = 0$, а связь между термодинамическими величинами и единственной масштабной переменной вместо уравнений (6) определяется выражением

$$\Delta\tau = (c_{\tau 2} - c_{\rho 2}c_{11})\varphi_2 + (c_{\tau 3} - c_{\rho 3}c_{11})h_2, \qquad (9)$$

где $\Delta\tau = \tau - c_{11}\Delta\bar{\rho}$, $c_{11} = c_{\tau_1}/c_{\rho 1}$. Кроме того, чтобы производить расчеты теплофизических свойств, необходимо задать масштабное уравнение состояния. В данной работе ограничимся параметрической линейной моделью [8]:

$$\begin{aligned} \varphi_1 = r^{\beta}\theta, \quad & \varphi_2 = r^{1-\alpha}(\theta_s^2 - \theta^2), \\ h_1 = r^{\gamma+\beta}\theta(1-\theta^2), \quad & h_2 = r(1 - b^2\theta^2). \end{aligned} \qquad (10)$$

Здесь $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$, $\gamma = 1.24$ – критические показатели [9], $b^2 = (\gamma - 2\beta)/\gamma(1-2\beta)$ и $\theta_s^2 = \gamma(\gamma-1)/(1-\alpha)(\gamma-2\beta)$ – универсальные константы. Заметим также, что неуниверсальные амплитуды линейной модели учитываются коэффициентами c_{ij}, а переменную r удобно определить так, чтобы $c_{\rho 1} = 1$ (в этом случае $c_{11} = c_{\tau 1}$). В общем случае для описания достаточно широкой окрестности критической точки в уравнениях (10) следовало бы учитывать неасимптотические поправки Вегнера [10]. Однако проще уравнения (10) оставить неизменными, а неасимптотические поправки ввести непосредственно в масштабные восприимчивости, через которые выражаются измеряемые в настоящей работе термодинамические величины (см. ниже формулы (11) и (12)).

Используя формулы (6)–(10), нетрудно получить выражения для изохорной теплоемкости $C_{\rho,x}^{(1,2)}$ и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}^{(1,2)}$ в однофазной (1) и двухфазной (2) областях. Оба выражения являются дробно-линейными функциями восприимчивости χ_2, коэффициенты которых выражаются через c_{ij} и k_{ij}:

$$\frac{C_{\rho,x}^{(1,2)}}{\bar{T}} = \rho_c R\left(\frac{\partial\Delta\bar{s}(r,\theta)}{\partial\Delta\tau(r,\theta)}\right)_{\rho,x}^{(1,2)} = \frac{\widetilde{C}^{(cr)}\chi_2^{(1,2)} + \widetilde{C}_0}{\chi_2^{(1,2)} + D_0}, \qquad (11)$$

Коэффициенты в формулах (6) и (9)							
$c_{\tau 1}$	$c_{\tau 2}$	$c_{\tau 3}$	$c_{\tau 4}$	$c_{\rho 1}$	$c_{\rho 2}$	$c_{\rho 3}$	$c_{\rho 4}$
−0.1907	0.4852	0.5708	0	1	−0.1948	−2.1184	0
Коэффициенты в формулах (11)							
$C^{(cr)}$, Дж/моль·К		$C_1^{(cr)}$	C_0, Дж/моль·К	C_1	D_0	$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$
162.19		−0.1914	−42.615	−1.0683	0.4185	0.3477	0.3705
Дополнительные коэффициенты в формулах (12)							
$P_T^{(cr)}$, МПа/К	$P_1^{(cr)}$	P_0, МПа/К	P_1	$k^{(1)}$, МПа/К		$k^{(2)}$, МПа/К	
−0.0116	10.394	0.1483	1.9059	−0.0751		0.0995	

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho,x}^{(1,2)} = \rho_c R \left(\frac{\partial \Delta \bar{P}(r,\theta)}{\partial \Delta \tau(r,\theta)}\right)_{\rho,x}^{(1,2)} = = \frac{\widetilde{P}_T^{(cr)} \chi_2^{(1,2)} + \widetilde{P}_0 + k^{(1,2)}\varphi_2}{\chi_2^{(1,2)} + D_0}, \quad (12)$$

где $\widetilde{C}^{(cr)} = C^{(cr)}(1 + C_1^{(cr)}\Delta\bar{\rho})$, $\widetilde{C}_0 = C_0(1 + C_1\Delta\bar{\rho})$, $\widetilde{P}_T^{(cr)} = P_T^{(cr)}(1 + P_1^{(cr)}\Delta\bar{\rho})$, $\widetilde{P}_0 = P_0(1 + P_1\Delta\bar{\rho})$, а $\bar{T} = T/T_c$. Коэффициенты $C_i^{(cr)}$, C_i, $P_i^{(cr)}$, P_i и D_0 представляют собой неуниверсальные константы и в данной работе рассматриваются как независимые подгоночные параметры. Поправка $k^{(1,2)}\varphi_2$ эффективно учитывает члены высокого порядка малости (φ_2^2, $\varphi_2 h_2$ и т.п.) в выражении для давления (7). Обобщенная восприимчивость χ_2 с учетом первой неасимптотической поправки Вегнера [10] имеет вид $\chi_2^{(1,2)} = A_0^{(1,2)} r^{-\alpha}(1 + A_1^{(1,2)} r^{\Delta})$. Причем $A_0^{(1)} = (1-\alpha)\theta_s^2$ и $A_0^{(2)} = (1-\alpha)(1-\theta_s^2)/(b^2-1)$ – универсальные амплитуды, а $\Delta \approx 0.5$ [9]. Отметим, что на околокритических изохорах коэффициенты $\widetilde{C}^{(cr)}$ и $\widetilde{P}_T^{(cr)}$ приблизительно равны величинам теплоемкости $C_{\rho,x}$ и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ в точках перехода смеси из двухфазного в однофазное состояние.

Описание эксперимента. Исследование фазового поведения изохорной теплоемкости $C_{\rho,x}$ и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ в трехкомпонентной углеводородной смеси (метан +0.35 м.д. пропана +0.15 м.д. пентана) проведено на прецизионном адиабатическом сканирующем калориметре с объемом ячейки 15.2 см^3. Принципиальная схема калориметра и способ измерения описаны в работах [11, 12]. Непосредственно измеряемыми величинами были: плотность смеси (погрешность измерения 1.5–2%), температура (погрешность $5 \cdot 10^{-4}$ К), давление (погрешность $3\cdot 10^{-4}$ МПа), энтальпия (количество тепла, поданного в ячейку; погрешность 0.02%). Температура и давление перехода из однофазного в двухфазное состояние определялись по изломам температурных зависимостей энтальпии и давления с погрешностью ±0.03 К и ±0.002 МПа соответственно. Значения теплоемкости и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ вычислялись численным дифференцированием энтальпии и давления по температуре.

Сравнение с экспериментом. В данной работе оптимизация теоретической модели производилась по методу наименьших квадратов в окрестности критической точки на расстояниях $0 \le r \le 0.15$. В отличие от работы [4], ни одна из изохор, выбранных для анализа, не рассматривалась в качестве критической. Действительное положение критической точки перехода жидкость – пар определялось в рамках описанной выше самосогласованной процедуры. Найденные значения неуниверсальных параметров приведены в таблице. Отметим также, что при оптимизации модели T_c и ρ_c рассматривались как подгоночные. Определенные таким образом критические параметры оказались равными: $\rho_c = 0.2540\,\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$, $T_c = 352.817$ К. При обработке экспериментальных данных значения плотностей рассматривались как подгоночные параметры в пределах погрешности их определения.

Экспериментальные данные для изохорных теплоемкости $C_{\rho,x}$ и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ для четырех значений плотностей смеси и результаты их обработки на модель (11) и (12) представлены на рис.1 и 2. Как видно из рисунков, расчетные зависимости, полученные в рамках теоретической модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Из формул (11) и (12) следует, что $C_{\rho,x}$ и $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ конечны в критической точке и равны $C^{(cr)}$ и $P_T^{(cr)}$. Различия в поведении $C_{\rho,x}$ и $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ в однофазной и двухфазной областях, а также их скачков в точках перехода, непосредственно связаны с разными амплитудами восприимчивости χ_2. При этом аномалии термодинамических производных вблизи критической точки возможны лишь в области $\chi_2 \gg D_0$, что соответствует условию так называемой перенормировки критических показателей [13].

Заметим также, что теплоемкость $\widetilde{C}_{\rho,x}^{(1,2)} = C_{\rho,x}^{(1,2)}/\bar{T}$ и производная $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}^{(1,2)}$ на околокритических изохорах связаны друг с другом линейным соотношением

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)^{(1,2)}_{\rho,x} = $$
$$= \frac{(D_0\widetilde{P}_T^{(cr)} - \widetilde{P}_0)}{(D_0\widetilde{C}^{(cr)} - \widetilde{C}_0)}\widetilde{C}^{(1,2)}_{\rho,x} + \frac{(\widetilde{P}_0\widetilde{C}^{(cr)} - \widetilde{C}_0\widetilde{P}_T^{(cr)})}{(D_0\widetilde{C}^{(cr)} - \widetilde{C}_0)}. \quad (13)$$

Такая связь теплоемкости $\widetilde{C}_{\rho,x}$ и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ является прямым следствием гипотезы

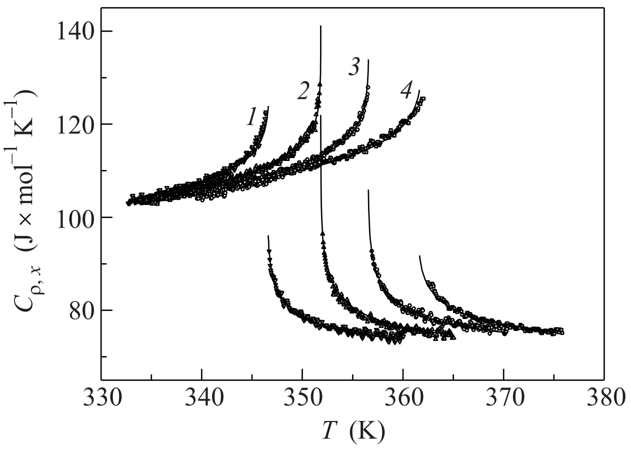

Рис.1. Аппроксимация экспериментальных данных для изохорной теплоемкости $C_{\rho,x}$ по уравнениям (6) и (9)–(11) для изохор, полученных из обработки экспериментальных данных: *1* – $\rho_1 = 0.2770(0.2725)$ г · см$^{-3}$; *2* – $\rho_2 = 0.2577(0.2541)$ г · см$^{-3}$; *3* – $\rho_1 = 0.2397(0.2397)$ г · см$^{-3}$; *4* – $\rho_4 = 0.2193(0.2194)$ г · см$^{-3}$. В скобках приведены исходные экспериментальные значения плотностей. Коэффициенты аппроксимации представлены в таблице

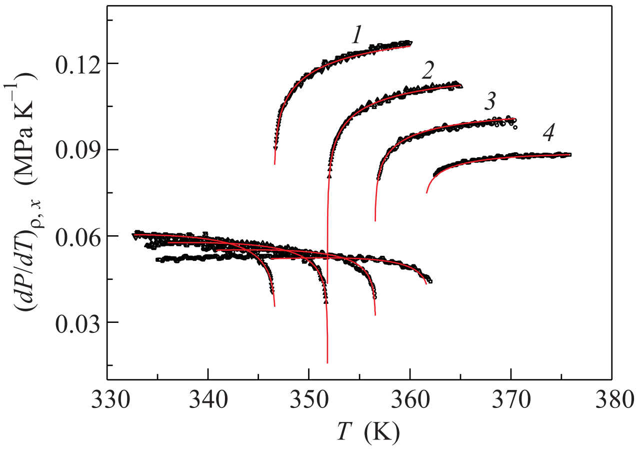

Рис.2. Аппроксимация экспериментальных данных для производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ по уравнениям (6), (9), (10) и (12) для тех же плотностей, что на рис.1. Коэффициенты аппроксимации представлены в таблице

изоморфности. На рис.3 представлена зависимость производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ от изохорной теплоемкости

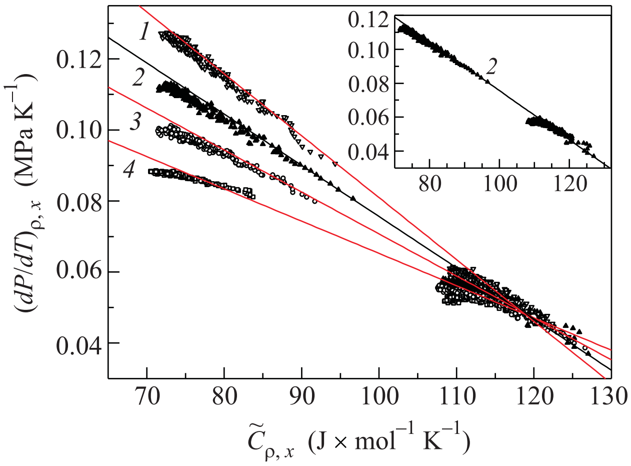

Рис.3. Зависимость производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ от теплоемкости $\widetilde{C}_{\rho,x}$ для тех же плотностей, что на рис.1 и 2. Прямые линии соответствуют расчету по уравнению (13). На врезке отдельно представлена изохора $\rho = 0.2577$ г · см$^{-3}$ как наиболее близкая к критической

$\widetilde{C}_{\rho,x}$ для четырех околокритических изохор. Из рисунка видно, что вблизи критической точки эти величины действительно пропорциональны друг другу.

Заключение. Таким образом, в данной работе на основе гипотез изоморфизма и перемешивания термодинамических полей сформулирован принципиальный подход к построению уравнения состояния в окрестности критической точки жидкость – пар реальной многокомпонентной жидкости. Показано, что в критической области различные термодинамические характеристики вещества могут быть универсальным образом параметризованы через две независимые переменные масштабной теории. Совокупность таких параметризаций фактически представляет собой уравнение состояния жидкой системы вблизи критической точки. Полученные выражения воспроизводят характерные особенности поведения наблюдаемых физических величин. При этом в рамках уравнения состояния воспроизводятся все известные теоретические результаты для однокомпонентных жидкостей и жидких смесей, такие как отношения амплитуд в однофазной и двухфазной областях, перенормировка критических показателей и т.п. Отметим также, что форма выражений для термодинамических величин не зависит от компонентного состава жидкости. В то же время, все неуниверсальные параметры уравнения состояния являются феноменологическими константами, которые определяются производными в критической точке и концентрациями компонентов смеси.

Работа выполнена при поддержке международной нефтегазовой компании "Schlumberger Oilfield Services".

1. W. F. Saam, Phys. Rev. A **2**, 1461 (1970).
2. M. A. Анисимов, А. В. Воронель, Е. Е. Городецкий, ЖЭТФ **60**, 1117 (1971).
3. J. M. H. Levelt Sengers, R. J. Hocken, and J. V. Sengers, Phys. Today **30**(12), 42 (1977).
4. М. Ю. Беляков, В. П. Воронов, Е. Е. Городецкий, В. Д. Куликов, Письма в ЖЭТФ **86**, 22 (2007).
5. M. A. Anisimov, E. E. Gorodetskii, V. D. Kulikov, and J. V. Sengers, Phys. Rev. E **51**, 1199 (1995).
6. В. Л. Покровский, Письма в ЖЭТФ **17**, 219 (1973).
7. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, М.: Наука, 1982.
8. P. Schofield, J. D. Litster, and J. F. Ho, Phys. Rev. Lett. **23**, 1098 (1969).
9. M. E. Fisher, S.-Y. Zinn, and P. J. Upton, Phys. Rev. B **59**, 14533 (1999).
10. F. J. Wegner, Phys. Rev. B **5**, 4529 (1972).
11. V. P. Voronov, E. E. Gorodetskii, and S. S. Safonov, J. Phys. Chem. B **111**, 11486 (2007).
12. В. П. Воронов, ЖЭТФ **118**, 163 (2000).
13. M. E. Fisher, Phys. Rev. **176**, 257 (1968).