

ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОПЛЕР УГЛЕВОДОРОДНОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ – ПАР

В.Д. Куликов, М.Ю. Беляков
ИПНГ РАН
e-mail: kulikov@ipng.ru

В работах [1–4] в рамках масштабной теории, гипотезы перемешивания термодинамических полей и изоморфизма критических явлений было получено уравнение состояния многокомпонентной жидкой смеси и, в частности, было найдено в явном виде уравнение пограничной кривой бинарной смеси в переменных давление – температура (P – T) в непосредственной окрестности критической точки смеси.

В настоящей работе будет показано, как в рамках этого же подхода могут быть получены аналитические уравнения кривых в переменных температура – плотность (T – ρ), при движении вдоль которых отношение объемов жидкой и газовой фаз остается постоянным при фиксированном среднем составе смеси, т.е. изоплер. Традиционно такие кривые строятся в рамках классических кубических уравнений состояния в переменных (P – T). Необходимо сразу заметить, что пограничная кривая (Dew-Bubble Curve или сокращенно DBC) является частным случаем такой изоплеры, поскольку на пограничной кривой одна из фаз (жидкая или газовая) занимает весь объем системы, а объем второй фазы соответственно стремится к нулю.

Фиксируя отношения объемов фаз на разных значениях, мы получим семейство такого рода кривых. Как известно, характерной особенностью изоплер является то, что все они сходятся в критической точке смеси. Это обстоятельство используется для определения ее положения на пограничной кривой.

Введем обозначение $\lambda = v_L / v_G = \text{const}$, где v_L – объем жидкой фазы, а $v_G = 1 - v_L$ – объем газовой фазы смеси (полный объем системы был принят за единицу). Отсюда сразу следует, что на газовой ветке пограничной кривой параметр $\lambda = 0$, а на жидкой ветке этот параметр равен бесконечности.

Поскольку состав смеси x фиксирован, перепишем это условие так, чтобы в него вошел параметр λ :

$$x = \frac{N_{2L} + N_{2G}}{N_L + N_G} = \frac{\rho_{2L} v_L + \rho_{2G} v_G}{\rho_L v_L + \rho_G v_G} = \frac{\rho_{2L} \lambda + \rho_{2G}}{\rho_L \lambda + \rho_G}, \quad (1)$$

где $N_{2L,G}$ – число молей второго компонента в жидкой или газовой фазе, $N_{L,G}$ – общее число молей в жидкой или газовой фазе, $\rho_{2L,G}$ – мольные плотности второго компонента в жидкой или газовой фазе, а $\rho_{L,G}$ – мольные плотности этих фаз.

Выражение (1) удобней переписать в виде:

$$\lambda(\rho_{2L} - x\rho_L) + (\rho_{2G} - x\rho_G) = 0 \quad (2)$$

Преимуществом данного подхода, первоначально предложенного в работах [1–4], является возможность написать явные выражения как для плотностей жидкой и газовой сосуществующих фаз $\rho_{L,G}$, так и для плотностей второго компонента $\rho_{2L,G}$ в фазах, которые затем можно просто подставить в уравнение (2).

Воспользуемся выражениями для этих плотностей, полученными в работе [1]:

$$\begin{aligned} \rho_{L,G} &= \rho_c RT_c (\pm a_{11} |\varphi_1| + a_{21} \varphi_2) + \rho_c(\mu) + \rho_c d_1 \tau(\mu) \\ \rho_{2L,G} &= \rho_c RT_c (\pm a_{12} |\varphi_1| + a_{22} \varphi_2) + \rho_{2c}(\mu) + \rho_c d_2 \tau(\mu) \end{aligned} \quad (3)$$

где $\tau(\mu) = T/T_c(\mu) - 1$. В соответствии с основной идеей изоморфизма [5] критические параметры смеси $T_c(\mu)$, $\rho_c(\mu)$, $\rho_{2c}(\mu) = \rho_c(\mu)x_c(\mu)$, а также критическое давление $P_c(\mu)$ зависят от так называемого «скрытого поля» – разности химических потенциалов компонентов $\mu = \mu_2 - \mu_1$. Масштабные плотности φ_1 и φ_2 в двухфазной области могут быть записаны в виде $|\varphi_1| = B_0 |\tau(\mu)|^\beta$ и $\varphi_2 = -A_0 |\tau(\mu)|^{1-\alpha}/(1-\alpha)$, где $\alpha = 0.11$ и $\beta = 0.324$ – универсальные критические индексы одинаковые для всех жидкостей. Амплитуды B_0 и A_0 наоборот являются неуниверсальными параметрами, величины которых зависят от конкретного вещества. Коэффициенты d_1 и d_2 , возникающие из регулярных частей плотностей ρ и ρ_2 , тоже являются неуниверсальными [1].

Смысл коэффициентов a_{ij} объясняется следующим образом. В теории скейлинга вводятся две переменных (два «поля») h_1 и h_2 , которые являются функциями термодинамических переменных, а именно, температуры T и химических потенциалов компонентов μ_1 и μ_2 .

В соответствии с принципом изоморфизма критических явлений эти две переменные могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} h_1 &= a_{11}(\mu_1 - \mu_{1c}(\mu)) + a(T/T_c(\mu) - 1) \\ h_2 &= (T/T_c(\mu) - 1) + a_{21}(\mu_1 - \mu_{1c}(\mu)) \end{aligned} \quad ,$$

где $\mu = \mu_2 - \mu_1$.

Раскладывая критические параметры $\mu_{1c}(\mu)$ и $T_c(\mu)$ в окрестности критической точки смеси $\mu = \mu_c$, получим:

$$\begin{aligned} h_1 &= a_{11}(\mu_1 - \mu_{1c}(\mu_c)) + a(T/T_c(\mu_c) - 1) + a_{12}(\mu - \mu_c) \\ h_2 &= (T/T_c(\mu_c) - 1) + a_{21}(\mu - \mu_{1c}(\mu)) + a_{22}(\mu - \mu_c) \end{aligned}$$

Таким образом, коэффициенты a_{12} и a_{22} имеют вид:

$$a_{12} = -a_{11} \frac{d\mu_{1c}}{d\mu} - a \frac{dT_c}{d\mu} \quad \text{и} \quad a_{22} = -a_{21} \frac{d\mu_{1c}}{d\mu} - \frac{dT_c}{d\mu}.$$

Так как производную $dT_c/d\mu$ можно записать в виде $(dT_c/dx)(dx/d\mu) = (dT_c/dx) x(1-x)/RT_c$ (аналогичным образом можно представить и производную $d\mu_{1c}/d\mu$), то в пределе чистых компонентов, коэффициенты a_{12} и a_{22} будут стремиться к нулю. Коэффициент a_{11} можно выбрать равным $(RT_c)^{-1}$, а коэффициенты a и a_{21} представляют собой параметры, слабо зависящие от состава смеси.

Подстановка плотностей (3) в уравнение (2) дает

$$\left(\frac{\lambda - 1}{\lambda + 1} \right) K_1(x) |\varphi_1| - R \frac{dT_c(\mu)}{d\mu} \varphi_2 + D(x) \tau(\mu) + x_c(\mu) - x = 0. \quad (4)$$

Здесь были введены обозначения $K_1(x) = RT_c(a_{12} - x a_{11})$ и $D(x) = (d_2 - x d_1)$, кроме того, в работе [1] было показано, что комбинация коэффициентов $RT_c(a_{22} - x a_{21})$, возникающая в (4) при масштабной плотности φ_2 приближенно сводится к величине $-R(dT_c/d\mu)$.

Заметим, что уравнение (4) отличается от уравнения пограничной кривой (DBC), полученного в работе [1] множителем $(\lambda-1)/(\lambda+1)$, что естественно, поскольку этот множитель становится равным “+1” на жидкой ветке DBC и, соответственно, “-1” на газовой ветке пограничной кривой.

Следуя работе [1], параметр $K_1(x)$ запишем в виде:

$$K_1 = \frac{1}{\rho_c} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc}^c \frac{dT_c}{d\mu} - \frac{dP_c}{d\mu} \right]. \quad (5)$$

Параметр $(\partial P / \partial T)_{cxc}^c$, в этом выражении приближенно можно считать аналогом наклона кривой сосуществования в P – T переменных, взятого в критической точке смеси. (При конкретных расчетах для этого параметра можно использовать линейное правило смещения, т.е. $(\partial P / \partial T)_{cxc}^c = (1-x)(\partial P / \partial T)_{\rho_{c1}}^{(1)} + x(\partial P / \partial T)_{\rho_{c2}}^{(2)}$, где параметры $(\partial P / \partial T)_{\rho_{c1,2}}^{(1,2)}$ относятся к наклонам кривых сосуществования чистых компонентов в P – T переменных, взятых в их критических точках). Коэффициент $D(x) = d_2 - d_1 x$ в уравнении (4) при

переходе к чистым компонентам обращается в ноль. Будем считать, что в главном приближении $D(x) \sim x(1-x)$.

Разложим величины $\tau(\mu)$ и $x_c(\mu)$ в окрестности критической точки смеси, тогда в линейном приближении получим:

$$\tau(\mu) = \tau(\mu_c + \Delta\mu) \approx \tau(\mu_c) - T_c^{-1} (dT_c / d\mu) \Delta\mu, \quad x_c(\mu) \approx x_c(\mu_c) + (dx_c / d\mu) \Delta\mu. \quad (6)$$

Поскольку $x_c(\mu_c) = x$ и $\tau(\mu_c) = \tau(x) = T/T_c(x) - 1$, то уравнение (4) можно переписать в виде:

$$\tau(x) = - \left(\frac{\lambda - 1}{\lambda + 1} \right) K_1(x) K_2(x) |\varphi_1| + K_2 R \frac{dT_c}{d\mu} \varphi_2 - (1 - D(x) K_2(x)) |\tau(\mu)|. \quad (7)$$

Здесь было введено обозначение $K_2 = T_c^{-1} (dT_c / dx)$. Таким образом, уравнение (7) задает связь экспериментально измеряемой величины $\tau(x)$ и переменной масштабной теории $\tau(\mu)$.

Осталось найти уравнение, определяющее плотность смеси ρ при движении по изоплере. Поступим следующим образом: объем жидкой фазы при заданном среднем значении ρ дается выражением $v_L = (\rho - \rho_G) / (\rho_L - \rho_G)$. С другой стороны, на изоплере $v_L = \lambda / (1 + \lambda)$, следовательно,

$$\rho = \rho_G + \frac{\lambda}{1 + \lambda} (\rho_L - \rho_G). \quad (8)$$

Подстановка плотностей фаз ρ_L и ρ_G , которые задаются выражениями (3), в (8) приводит к следующему уравнению:

$$\frac{\rho}{\rho_c(x)} - 1 = \frac{(\lambda - 1)}{\lambda + 1} |\varphi_1| + a_{21} R T_c \varphi_2 + \frac{T_c}{\rho_c} \frac{d\rho_c}{dT_c} (\tau(x) + |\tau(\mu)|) - d_1 |\tau(\mu)|. \quad (9)$$

Таким образом, изоплера в переменных $(T-\rho)$ параметрически задается уравнениями (7) и (9), причем в качестве параметрической переменной выступает $\tau(\mu)$.

Важно отметить, что изоплера, соответствующая значению параметра $\lambda=1$ (объемы фаз одинаковы), выделена тем, что в уравнениях (7) и (9) исчезают главные слагаемые пропорциональные $|\varphi_1|$, поэтому, в широком интервале плотностей и температур $(T-\rho)$ зависимость будет практически линейной, за исключением узкой оклокритической области, где вклад от слагаемого пропорционального φ_2 становится существенным.

На рис. 1 в качестве иллюстрации показано поведение нескольких изоплер в переменных $(T-\rho)$ в бинарной смеси метан – этан. Эта бинарная смесь подробно исследовалась в ряде работ, параметры, входящие в уравнения (7) и (9), для этой системы

известны [6]. Рисунок соответствует смеси, в которой мольная концентрация этана $x = 0.5$. Кривые, изображенные на этом рисунке, отличаются лишь значениями λ .

Для нас представляет интерес поведение объема жидкой фазы смеси в зависимости от температуры при движении вдоль изохоры. Дело в том, что один из экспериментальных методов определения критической точки смеси связан с визуальным наблюдением положения мениска в измерительной ячейке. Если, например, фиксировать на разных изохорах те моменты, когда мениск проходит через середину ячейки, а потом провести через эти точки линию до пересечения с пограничной кривой, т.е. фактически изоплеру с $\lambda=1$, то точка пересечения определяет с хорошей точностью положение критической точки смеси.

Для того чтобы получить зависимость $v_L(T)$, подставим выражения для плотностей сосуществующих фаз (3) в определение $v_L = (\rho - \rho_G)/(\rho_L - \rho_G)$, тогда имеем:

$$v_L = \frac{1}{2} + \frac{1}{2|\varphi_1|} \left[\left(\rho / \rho_c(x) - 1 \right) - \frac{K_3(x)}{K_2(x)} (|\tau(\mu)| + \tau(x)) - a_{21} RT_c \varphi_2 + d_1 |\tau(\mu)| \right], \quad (10)$$

где $K_3(x) = \rho_c^{-1} d\rho_c / dx$. Заметим, что в соответствии с так называемым “critical line condition” [7], производная $dx_c/d\mu$ на линии критических точек может быть положена равной $dx_c/d\mu = x(1-x)/RT_c$.

Необходимо еще одно уравнение, которое давало бы связь температуры на изохоре и величины $\tau(\mu)$ в двухфазной области, которое можно получить из условия постоянства средней концентрации смеси x . Это условие имеет вид $x\rho = \rho_{2L}v_L + \rho_{2G}v_G$. Подстановка объемов сосуществующих фаз дает:

$$x\rho = \rho_{2L} \frac{(\rho - \rho_G)}{(\rho_L - \rho_G)} + \rho_{2G} \frac{(\rho_L - \rho)}{(\rho_L - \rho_G)}. \quad (11)$$

Осталось подставить в это соотношение выражения (3), в результате чего получим:

$$\tau_{is}(x) = -\frac{1}{1 - K_1(x)K_3(x)} \left[K_1(x)K_2(x) \left(\frac{\rho}{\rho_c(x)} - 1 \right) - K_2 R \frac{dT_c}{d\mu} \varphi_2 + d_{22}(x) |\tau(\mu)| \right]. \quad (12)$$

Здесь $\tau_{is}(x) = T/T_c(x) - 1$ есть отклонение температуры на изохоре от критической температуры смеси $T_c(x)$ и, кроме того, было введено обозначение

$$d_{22}(x) = 1 - K_1(x)K_3(x) - K_2(x)[D(x) - K_1(x)d_1(x)]. \quad (13)$$

На рис. 2 в качестве иллюстрации к сказанному показаны температурные зависимости объема жидкой фазы v_L в бинарной системе метан – этан на двух изохорах,

построенные по уравнениям (10) и (12). Из рисунка следует, что при средней плотности смеси $\rho > \rho_c(x)$, v_L монотонно растет и становится равным единице в точке перехода в однофазное состояние. При плотностях $\rho < \rho_c(x)$, v_L достигает максимума, величина которого всегда меньше 0.5, после чего объем убывает и обращается в ноль в точке перехода в однофазное состояние. Этот же результат может быть получен в рамках традиционного подхода, основанного на использовании различных модификаций кубических уравнений состояния, но в этом случае приходится численно решать сложную систему трансцендентных уравнений.

Найдем координаты максимума v_L для плотностей $\rho < \rho_c(x)$, для этого необходимо найти решение уравнения $dv_L/dT = 0$. Поскольку $dv_L/dT = (dv_L/d|\tau(\mu)|)/(dT/d|\tau(\mu)|)$, то максимум v_L соответствует условию $dv_L/d|\tau(\mu)| = 0$, тогда имеем:

$$\frac{dv_L}{d|\tau(\mu)|} = \frac{1}{|\varphi_1|} \left[\left(\frac{\rho}{\rho_c(x)} - 1 \right) - \frac{K_3(x)}{K_2(x)} \tau_{is}(x) - a_{21} RT_c \varphi_2 + \left(d_1 - \frac{K_3(x)}{K_2(x)} \right) |\tau(\mu)| \right]. \quad (14)$$

После подстановки плотностей φ_1 и φ_2 и выполнения всех преобразований, получается довольно простое уравнение:

$$C_1(x) |\tau(\mu)|^{1-\alpha} + C_2(x) |\tau(\mu)| = \frac{\rho}{\rho_c(x)} - 1, \quad (15)$$

но коэффициенты $C_1(x)$ и $C_2(x)$ этого уравнения, определяющего позицию максимума объема жидкой фазы v_L выглядят весьма громоздко:

$$\begin{aligned} C_1(x) &= A_0 \frac{(1-\alpha-\beta)}{1-\alpha} (x(1-x)K_3(x)K_2(x) + a_{21} RT_c (1-K_1(x)K_3(x))), \\ C_2(x) &= (1-\beta) \left((1-K_1(x)K_3(x)) \left(d_1 - \frac{K_3(x)}{K_2(x)} \right) + \frac{K_3(x)}{K_2(x)} d_{22}(x) \right). \end{aligned} \quad (16)$$

Решение уравнения (15) находится численно или приближенно.

В настоящей работе предложены достаточно простые уравнения изоплер бинарных смесей, которые адекватно описывают специфическое поведение этих кривых. В заключение отметим, что эти уравнения носят универсальный характер и, в принципе, годятся для описания изоплер бинарных углеводородных смесей, которые обладают непрерывной (или кусочно-непрерывной) линией критических точек. Полученные уравнения могут быть использованы как для анализа характерных особенностей поведения изоплер в окрестности критической точки смеси, так и для определения ее положения на пограничной кривой.

Статья написана в рамках выполнения Государственного задания в сфере научной деятельности на 2017 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Городецкий Е.Е., Куликов В.Д., Федюнина Л.В., Анисимов М.А. Изоморфное описание двухфазной области оклокритических бинарных растворов // ЖЭТФ. 1997. Т. 111. С. 120–126.
2. Belyakov M. Yu., Voronov V.P., Gorodetskii E. E., Kulikov V. D. Anomalies in the thermodynamic properties of mixtures near the liquid-vapor critical point // JETP Lett. 2008. V. 88. P. 302–306.
3. Belyakov M. Yu., Voronov V.P., Gorodetskii E. E., Kulikov V. D. Phase behavior and anomalies of thermodynamic properties in a multicomponent near-critical fluid mixture // Chemical physics. 2009. V. 362. P. 85–90.
4. Belyakov M. Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Muratov A.R., Voronov V.P., Grigoriev B.A., Volkov A.N. Anomalous properties of dew-bubble curves in the vicinity of liquid-vapor critical points // Fluid Phase Equil. 2013. V. 358. P. 91–97.
5. Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е. Изоморфизм критических явлений // ЖЭТФ. 1972. Т. 63. С. 1117–1130.
6. Povodyrev A.A., Kiselev S.B., Anisimov M.A. Thermodynamic behavior of mixtures of methane and ethane in the critical region // Int. J. Thermophys. 1993. V.14. P. 1187–1200.
7. Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Sengers J.V. On the choice of a hidden field variable near the critical point of fluid mixtures // Physics Lett. A. 1992. V. 172. P. 114–118.

ПРИЛОЖЕНИЕ

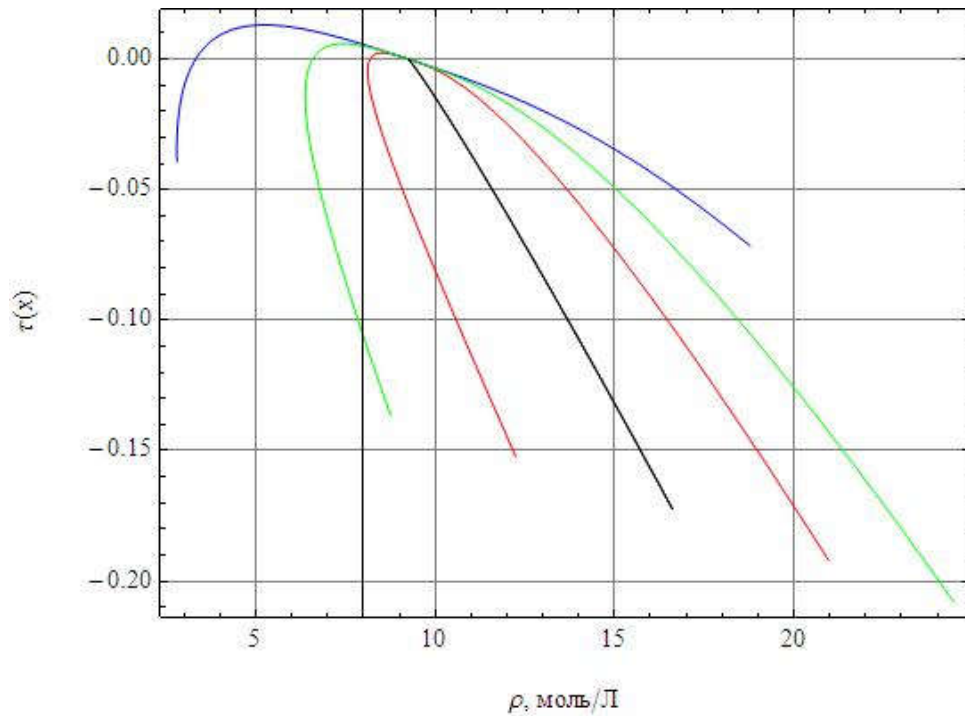


Рис. 1. Изоплеры бинарной смеси 0.5C1+0.5C2 в переменных ρ - $\tau(x)$, построенные по уравнениям (7) и (9). Синяя линия соответствует пограничной кривой смеси. Черная линия – изоплера при $\lambda=1$; красная линия – изоплера при $\lambda=2$ (жидкая ветка) и $\lambda=1/2$ (газовая ветка); зеленая линия – изоплера при $\lambda=4$ (жидкая ветка) и $\lambda=1/4$ (газовая ветка)

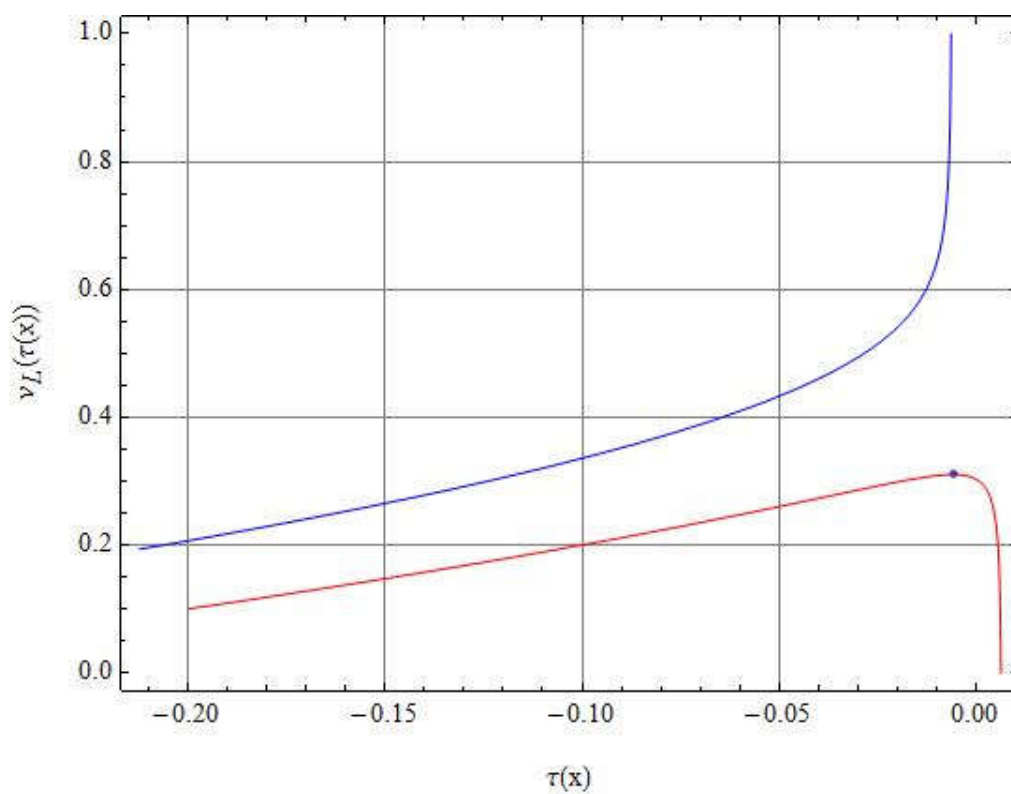


Рис. 2. Поведение объема жидкой фазы v_L на двух изохорах в бинарной смеси 0.5C1+0.5C2, построенного по уравнениям (10) и (12). Синяя линия соответствует плотности $\rho > \rho_c(x)$, красная – плотности $\rho < \rho_c(x)$. Точкой отмечено положение максимума, найденного из численного решения уравнения (15)