

УДК 535.361.2+536.63

DOI 10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art21

**ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ
ИЗОПЛЕР УГЛЕВОДОРОДНОЙ БИНАРНОЙ СМЕСИ
В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
«ЖИДКОСТЬ – ГАЗ» В РАМКАХ ФЛУКТУАЦИОННОЙ ТЕОРИИ**

Куликов В.Д., Беляков М.Ю.
Институт проблем нефти и газа РАН
E-mail: kulikov@ipng.ru

Аннотация. В рамках теории скейлинга и концепции изоморфизма критических явлений в смесях исследованы особенности поведения кривых с фиксированным отношением объемов жидкой и газовой фаз, т.е. изоплер. В окрестности критической точки жидкость – газ бинарной смеси получены уравнения изоплер в переменных P – T (давление – температура). Получены и исследованы выражения для производных по температуре вдоль изоплер в P – T и T – ρ (температура – плотность) переменных. Найдены уравнения, определяющие положения особых точек (криконденбар и крикондентерм) на изоплерах и пограничных кривых смеси. Показано, что если объемы сосуществующих фаз равны, то изоплера практически линейно зависит от температуры. В переменных T – ρ получен критерий, определяющий знак наклона этой изоплеры в окрестности критической точки.

Ключевые слова: критическая точка жидкость – газ, теория скейлинга, универсальные критические индексы, бинарные смеси, изоплера, пограничная кривая.

**SPECIFIC BEHAVIOR OF ISOPLERES IN HYDROCARBON BINARY MIXTURES IN
THE VICINITY OF LIQUID–VAPOR CRITICAL POINT IN THE FRAMEWORK OF
FLUCTUATION THEORY**

Kulikov V.D., Belyakov M.Yu.
Oil and Gas Research Institute RAS
E-mail: kulikov@ipng.ru

Abstract. The peculiarities of the behavior of the curves with fixed ratio of liquid and gas phase volumes (i.e. isopleres) have been studied in the framework of scaling theory and the concept of isomorphism of critical phenomena in mixtures. The P – T (pressure–temperature) dependencies for isopleres in binary mixture were derived in the vicinity of liquid-vapor critical

point. The temperature derivatives for isopleths in P - T and T - ρ (temperature–density) variables were studied. The equations determining the positions of special points (critical points and critical isopleths) on isopleths and dew-bubble curves were obtained. It was shown that if the volumes of coexisting phases are equal, the isopleth exhibits almost linear temperature dependence. The condition defining the sign of the slope of this curve near the critical point in T - ρ variables was obtained.

Keywords: liquid–vapor critical point, scaling theory, universal critical exponents, binary mixtures, isopleth, dew-bubble curve.

В данной статье представлена модель, основанная на теории скейлинга, гипотезе перемешивания термодинамических полей и принципе изоморфизма критических явлений в смесях. Наилучшим образом она используется для описания термодинамических свойств бинарных смесей с заданным составом, но может быть распространена также и на трехкомпонентные смеси и смеси с большим числом компонент. Заметим, что авторы ограничились окрестностью критической точки фазового перехода «жидкость – газ».

Необходимо подчеркнуть, что излагаемый подход в силу своей простоты претендует главным образом на качественное, а не на количественное описание. Его сильной стороной является возможность записывать термодинамические величины смесей в компактном аналитическом виде; он также позволяет выделять наиболее существенные параметры, управляющие поведением смесей. В предыдущей работе авторов [1] в рамках этого же подхода были получены уравнения изоплер в переменных T - ρ (температура – плотность) – кривых, при движении вдоль которых отношение объемов жидкой v_L и газовой v_G фаз остается постоянным. В данной работе, являющейся логическим продолжением [1], детально исследованы особенности поведения изоплер в переменных T - ρ и P - T (давление – температура), получены уравнения, определяющие положения особых точек на этих кривых.

Получим уравнение изоплеры в традиционных переменных P - T . Для набора термодинамических переменных (μ_1, μ, T) , где $\mu = \mu_2 - \mu_1$, а μ_1 и μ_2 – химические потенциалы компонент, давление P является термодинамическим потенциалом. В рамках масштабной теории его можно представить в виде суммы универсальной сингулярной части P_s , зависящей от двух масштабных переменных h_1, h_2 , и неуниверсальной регулярной части $P_r(T, \mu_1, \mu)$. Скейлинговые поля h_1 и h_2 в простейшем случае

представляют собой линейные комбинации отклонений температуры T и химических потенциалов μ_1, μ от их значений в критической точке смеси. В соответствии с принципом изоморфизма критических явлений эти два поля могут быть записаны в виде:

$$h_1 = a_{11} (\mu_1 - \mu_{1c}(\mu)) / R T_c(\mu) + a \tau(\mu), \quad (1)$$

$$h_2 = \tau(\mu) + a_{21} (\mu_1 - \mu_{1c}(\mu)) / R T_c(\mu), \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, a_{11}, a, a_{21} – так называемые коэффициенты перемешивания [2], $\tau(\mu) = T / T_c(\mu) - 1$. В соответствии с основной идеей изоморфизма критических явлений [3–6], критические параметры смеси: температура $T_c(\mu)$, плотность $\rho_c(\mu)$, давление $P_c(\mu)$ и т.д. – зависят от «скрытого поля» – разности химических потенциалов компонентов $\mu = \mu_2 - \mu_1$.

Так как в области двухфазного сосуществования поле $h_1 = 0$, исключаем из поля h_2 величину $\mu_1 - \mu_{1c}(\mu) = -(a R / a_{11}) (T - T_c(\mu))$, т.е. $h_2 = (1 - a a_{21} / a_{11}) \tau(\mu)$. Тогда сингулярную часть давления $P_s = \rho_c(\mu) R T_c(\mu) A_0^* |h_2|^{2-\alpha} / (1-\alpha)(2-\alpha)$ можно записать в виде:

$$P_s = \rho_c R T_c \left(1 - \frac{a a_{21}}{a_{11}} \right)^{2-\alpha} \frac{A_0^* |\tau(\mu)|^{2-\alpha}}{(1-\alpha)(2-\alpha)}, \quad (3)$$

где $\alpha = 0.11$ – универсальный критический индекс, A_0^* – неуниверсальная амплитуда. Введем амплитуду A_0 , равную $A_0 = A_0^* (1 - a a_{21} / a_{11})^{2-\alpha}$, тогда получим окончательно

$$P_s = \rho_c R T_c \frac{A_0 |\tau(\mu)|^{2-\alpha}}{(1-\alpha)(2-\alpha)}. \quad (4)$$

Регулярная часть давления P_r в двухфазной области с учетом условия $h_1 = 0$ в линейном приближении есть $P_r \approx P_c(\mu) + \rho_c(\mu) (s_c(\mu) - a R / a_{11})(T - T_c(\mu))$. Здесь $s_c(\mu)$ – значение молярной энтропии в «изоморфной» критической точке смеси, зависящей от «скрытого поля» μ . Учитывая определение $(\partial P / \partial T)_{h_1=0}^c = \rho_c(\mu) (s_c(\mu) - a R / a_{11}) = (\partial P / \partial T)_{cxc}^c$, получаем для регулярной части давления $P_r \approx P_c(\mu) + (\partial P / \partial T)_{cxc}^c (T - T_c(\mu))$. Смысл параметра $(\partial P / \partial T)_{cxc}^c$ довольно подробно обсуждается в работе [4]. Приближенно его можно считать аналогом наклона кривой сосуществования в P – T – μ -переменных, взятого в критической точке смеси.

Из приведенных выше соотношений следует, что в окрестности критической точки смеси сингулярная часть давления P_s имеет более высокий порядок малости, чем регулярная часть P_r и, в принципе, в рамках этого приближения ее можно не учитывать. Раскладывая $P_c(\mu) = P_c(\mu_c + \Delta\mu)$, получим для давления:

$$P \approx P_c(x) + \frac{dP_c}{d\mu} \Delta\mu - T_c \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc}^c |\tau(\mu)|. \quad (5)$$

Здесь было учтено равенство $P(\mu_c) = P_c(x)$, где $P_c(x)$ есть критическое давление при заданном составе смеси x . Аналогичным образом раскладываем величину $\tau(\mu)$ $\tau(\mu_c + \Delta\mu) \approx \tau(\mu_c) - T_c^{-1} (dT_c/d\mu) \Delta\mu$. С учетом равенства $\tau(\mu_c) = \tau(x)$ приходим к соотношению $\Delta\mu \approx T_c (\tau(x) + |\tau(\mu)|) / (dT_c/d\mu)$. Наконец, исключая $\Delta\mu$ из уравнения (5) с помощью последнего соотношения, получаем окончательно

$$\Delta P = P - P_c(x) \approx T_c \frac{dP_c}{dT_c} \tau(x) + T_c \left[\frac{dP_c}{dT_c} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc}^c \right] |\tau(\mu)|, \quad (6)$$

где $\tau(x)$ задается уравнением, полученным в работе [1], при выводе уравнения изоплеры в T - ρ -переменных, а именно:

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

Таким образом, изоплера в переменных P - T задается параметрической системой (6)–(7), причем $\tau(\mu) = T/T_c(\mu) - 1$ в этих уравнениях выполняет роль параметрической переменной, точнее $|\tau(\mu)|$, поскольку в двухфазной области эта величина отрицательная. Параметр ω , играющий важную роль в данном подходе, равен $\omega = (\lambda - 1)/(\lambda + 1)$, где $\lambda = v_L/v_G$. Из этого определения следует, что ω изменяется в пределах $(-1; 1)$, соответствующих веткам пограничной кривой (dew-bubble curve, или DBC).

В двухфазной области в окрестности критической точки фазового перехода «жидкость – пар» масштабные плотности φ_1 и φ_2 в уравнении (7), являющиеся первыми производными от P_s по полям h_1 и h_2 , могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} \varphi_1 &= \pm B_0 |\tau(\mu)|^\beta (1 + B_1 |\tau(\mu)|^\Delta + B_2 |\tau(\mu)|^{2\Delta}), \\ \varphi_2 &= -\frac{A_0}{1-\alpha} |\tau(\mu)|^{1-\alpha} (1 + A_1 |\tau(\mu)|^\Delta), \end{aligned} \quad (8)$$

где $\beta = 0.325$ – универсальный критический индекс, одинаковый для всех жидкостей, $\Delta \approx 0.51$ – универсальный индекс неасимптотических поправок Вегнера. Неуниверсальные амплитуды $B_i(x)$ и $A_i(x)$ зависят от компонентного состава смеси. Величины $K_1(x)$, $K_2(x)$ в уравнении (7), ранее введенные в работах [1, 4, 5], равны:

$$K_1(x) = \frac{1}{\rho_c} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc}^c \frac{dT_c}{d\mu} - \frac{dP_c}{d\mu} \right] = \frac{1}{\rho_c} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc}^c - \frac{dP_c}{dT_c} \right] \frac{dT_c}{d\mu} = K_0(x) R \frac{dT_c}{d\mu},$$

$$K_2(x) = \frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dx}.$$
(9)

Коэффициент $D(x)$ обозначает комбинацию $(d_2 - x d_1)$, где параметры d_1 и d_2 возникают из регулярных частей плотностей ρ и ρ_2 .

Получим выражения для регулярных частей плотностей ρ_r и ρ_{2r} в двухфазной области. Разложим ρ_r в окрестности критической точки смеси $(\rho_c(\mu), T_c(\mu), \mu_{1c}(\mu))$:

$$\rho_r \approx \rho_c(\mu) + \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \mu_1} \right)_{T,\mu} (\mu_1 - \mu_{1c}(\mu)) + \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T} \right)_{\mu_1,\mu}^c (T - T_c(\mu)).$$
(10)

Так как в двухфазной области поле $h_1 = 0$, исключим $\mu_1 - \mu_{1c}(\mu)$ из этого выражения, тогда

$$\rho_r \approx \rho_c(\mu) + \left[\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T} \right)_{\mu_1,\mu}^c - \frac{a R}{a_{11}} \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \mu_1} \right)_{T,\mu} \right] (T - T_c(\mu)) = \rho_c(\mu) [1 + d_1 \tau(\mu)],$$
(11)

где d_1 обозначает комбинацию производных, взятых в критической точке смеси:

$$d_1 = \frac{T_c}{\rho_c} \left[\left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T} \right)_{\mu_1,\mu}^c - \frac{a R}{a_{11}} \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial \mu_1} \right)_{T,\mu} \right].$$
(12)

Совершенно аналогичные вычисления можно проделать для регулярной части плотности второго компонента ρ_{2r} , в результате чего получается следующее выражение:

$$\rho_{2r} \approx \rho_c(\mu) [x_c(\mu) + d_2 \tau(\mu)], \text{ где } d_2 = \frac{T_c}{\rho_c} \left[\left(\frac{\partial \rho_{2r}}{\partial T} \right)_{\mu_1,\mu}^c - \frac{a R}{a_{11}} \left(\frac{\partial \rho_{2r}}{\partial \mu_1} \right)_{T,\mu} \right].$$
(13)

Предположим, что параметр d_1 линейным образом зависит от концентрации смеси, а именно $d_1 = d_1^{(1)}(1-x) + d_1^{(2)}x$, где $d_1^{(1)}$ и $d_1^{(2)}$ относятся к чистым компонентам; тогда для d_2 можно принять $d_2 = d_1^{(2)}x$. В результате параметр $D(x)$ при этих предположениях оказывается равным $D(x) = (d_1^{(2)} - d_1^{(1)})x(1-x)$, т.е. при переходе к чистым компонентам он обращается в ноль.

Необходимо отметить, что изоплера, соответствующая $\omega = 0$ (объемы жидкой и газовой фаз равны друг другу), выделена тем, что в уравнении (7) пропадает главный член, пропорциональный $|\varphi_1|$. Это означает, что в достаточно широком интервале температур зависимость $P-T$ будет практически линейной, за исключением узкой

окрестности критической точки, где вклад слагаемого, пропорционального φ_2 , становится существенным.

На рис. 1 показаны пограничная кривая и изоплеры в P - T -переменных для модельной смеси 0.5 м.д. метана + 0.5 м.д. этана при различных значениях параметра ω . Линии критических точек $T_c(x)$, $\rho_c(x)$ и $P_c(x)$ были взяты из работы [7].

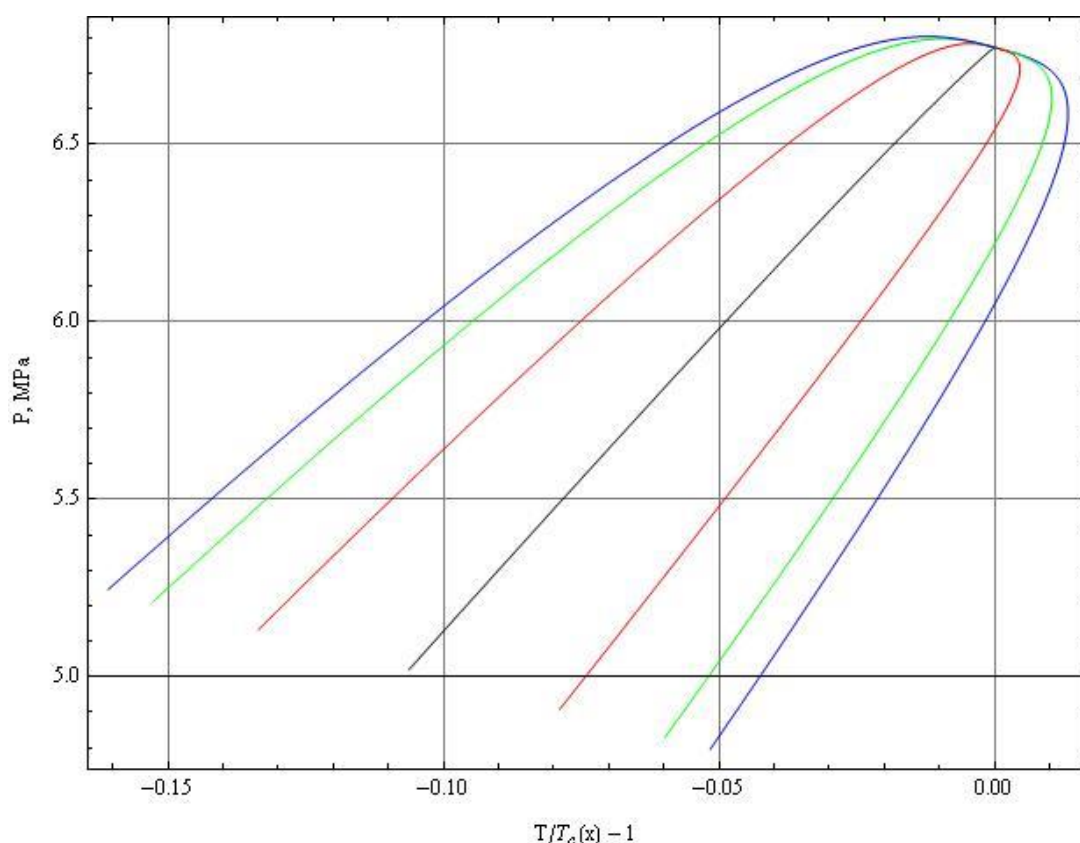


Рис. 1. Пограничная кривая (синяя линия) и изоплеры бинарной смеси 0.5C1+ 0.5C2 в переменных P - $\tau(x)$. Черная линия – изоплера при $\omega = 0$; красная линия – изоплера при $\omega = 0.5$ (bubble points) и $\omega = -0.5$ (dew points); зеленая линия – изоплера при $\omega = 0.85$ (bubble points) и $\omega = -0.85$ (bubble points)

При построении этих кривых для параметра $(\partial P / \partial T)_{exc}^c$ использовалось линейное правило смешения $(\partial P / \partial T)_{exc}^c = (1-x)(\partial P / \partial T)_{\rho_{c1}}^{(1)} + x(\partial P / \partial T)_{\rho_{c2}}^{(2)}$, где величины $(\partial P / \partial T)_{\rho_{c1,2}}^{(1,2)}$ обозначают наклоны кривых сосуществования чистых компонентов в переменных P - T , взятые в их критических точках (0.144 МПа/К и 0.102 МПа/К соответственно). Для неуниверсальных амплитуд $B_0(x)$, $A_0(x)$ и прямолинейного диаметра d_1 также было использовано линейное правило смешения. Значения этих параметров для чистых компонентов были взяты из обработки кривых сосуществования метана и

этана: $B_0^{(1)}=1.52$, $B_0^{(2)}=1.61$, $A_0^{(1)}=8.97$, $A_0^{(2)}=11.83$, $d_1^{(1)}=-0.73$ и $d_1^{(2)}=-0.60$. Как видно из этого рисунка, каждая изоплера, у которой параметр ω лежит в интервале $-1 \leq \omega < 0$, имеет собственные особые точки: криконденбару и крикондентерму. Заметим также, что линии, соединяющие точки максимального давления и максимальных температур на этих изоплерах, являются линиями максимального объема жидкой фазы при движении вдоль изобар и изотерм в ретроградной области.

Найти положения особых точек на изоплерах можно, взяв вдоль них производную dP/dT . Дифференцируя по температуре уравнение (6), имеем:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dP_c}{dT_c} - T_c \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{exc}^c - \frac{dP_c}{dT_c} \right] \frac{d|\tau(\mu)|}{dT}, \quad (14)$$

где $d|\tau(\mu)|/dT$ находим, дифференцируя по температуре уравнение (7):

$$\frac{d|\tau(\mu)|}{dT} = -T_c(x)^{-1} \left[1 - K_2 D + X_F \chi_2 + \omega \tilde{X}_B \chi_{12} \right]^{-1}. \quad (15)$$

Величины $\chi_{12} = \partial|\varphi_1|/\partial|\tau(\mu)|$ и $\chi_2 = \partial\varphi_2/\partial\tau(\mu)$ равны

$$\chi_{12} = \beta B_0 |\tau(\mu)|^{\beta-1} \left(1 + B_1 (1 + \Delta/\beta) |\tau(\mu)|^\Delta + B_2 (1 + 2\Delta/\beta) |\tau(\mu)|^{2\Delta} \right), \quad (16)$$

$$\chi_2 = A_0 |\tau(\mu)|^{-\alpha} \left(1 + A_1 (1 + \Delta/(1-\alpha)) |\tau(\mu)|^\Delta \right). \quad (17)$$

Здесь $X_F = x(1-x)K_2^2(x)$ и $\tilde{X}_B = x(1-x)K_0(x)K_2^2(x)$. Тогда dP/dT вдоль изоплеры есть

$$\frac{dP}{dT} = \frac{dP_c}{dT_c} + \frac{(\partial P/\partial T)_{exc}^c - dP_c/dT_c}{1 - K_2 D + X_F \chi_2 + \omega \tilde{X}_B \chi_{12}}. \quad (18)$$

Отметим, что, если бы мы удержали сингулярную часть давления P_s , это привело бы к появлению в числителе уравнения (18) члена более высокого порядка малости пропорционального φ_2 . Замена параметра ω в уравнении (18) на ± 1 , дает выражение для производной вдоль пограничной линии смеси $(dP/dT)_{DVC}$, причем «+1» относится к «жидкой» ветке пограничной кривой ($\lambda \rightarrow \infty$), а «-1» относится к «газовой ветке» DVC ($\lambda \rightarrow 0$).

Исследуем поведение этой производной на разных изоплерах. Если $\omega \neq 0$, то из (18) следует, что в достаточно широкой окрестности критической точки мы имеем:

$$\frac{dP}{dT} \approx \frac{dP_c}{dT_c} + \frac{\rho_c R}{\omega \beta B_0 x(1-x)K_2^2(x)} |\tau(\mu)|^{1-\beta}, \quad (19)$$

т.е. все эти изоплеры, включая пограничную кривую, подходят к критической точке с одинаковым наклоном dP_c/dT_c .

При $\omega = 0$ в поведении этой производной можно выделить две характерные области температур:

$$\frac{dP}{dT} \approx \begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc} - \frac{1}{T_c} \frac{dP_c}{dx} D(x), & |\tau(\mu)| \gg \left(\frac{A_0 X_F}{1 - K_2 D} \right)^{1/\alpha} \\ \frac{dP_c}{dT_c} + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{cxc} - \frac{dP_c}{dT_c} \right] \frac{|\tau(\mu)|^\alpha}{X_A}, & |\tau(\mu)| \ll \left(\frac{A_0 X_F}{1 - K_2 D} \right)^{1/\alpha} \end{cases} \quad (20)$$

Из этого следует, что при удалении от критической точки наклон этой изоплеры практически постоянен, но не равен dP_c/dT_c . Однако в узкой окрестности критической точки, которая, в принципе, может оказаться экспериментально недостижимой, значение производной dP/dT снова начинает приближаться к dP_c/dT_c . На рис. 2 показано поведение производных dP/dT , взятых вдоль пограничной кривой и изоплер с различными значениями параметра ω для модельной смеси 0.5 м.д. метана + 0.5 м.д. этана.

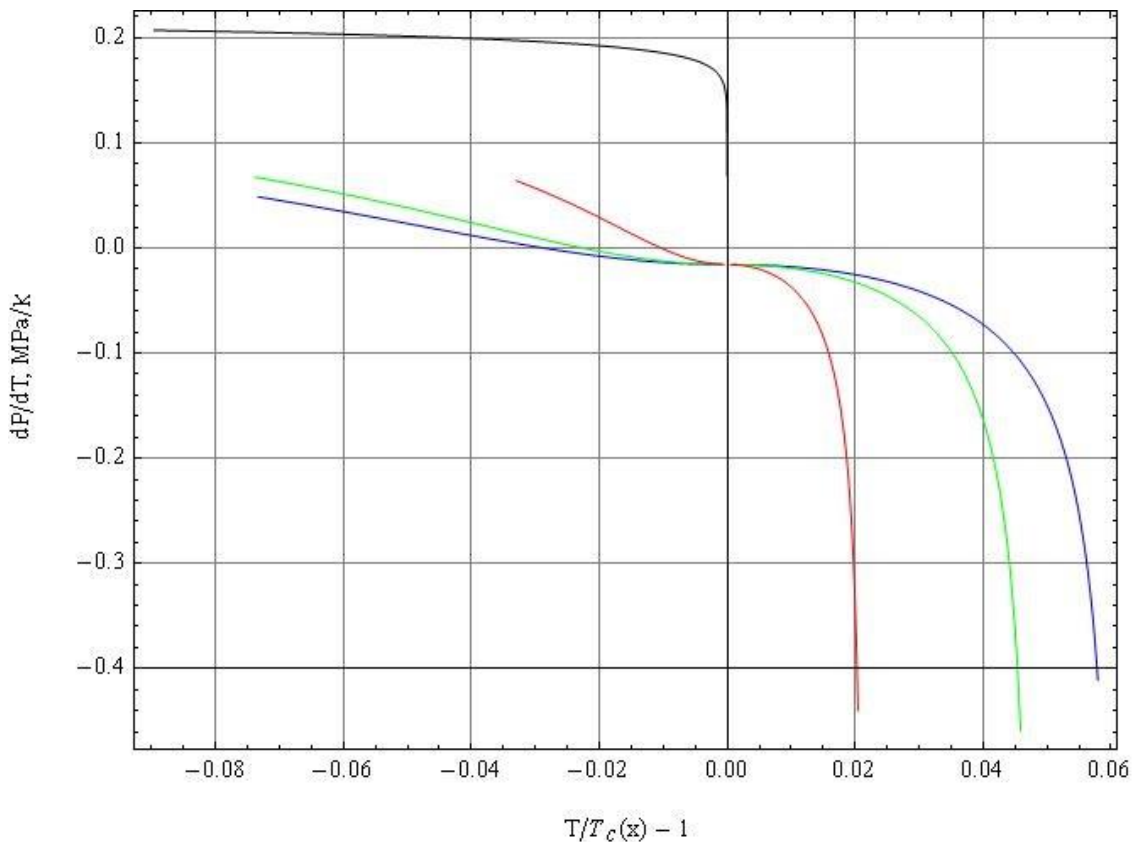


Рис. 2. Производные dP/dT как функции $\tau(x)$ вдоль пограничной кривой и изоплер бинарной смеси 0.5C1 + 0.5C2. Синяя линия – производная вдоль пограничной кривой (DVC); черная, красная и зеленая линии соответствуют производным вдоль изоплер при $\omega = 0$, $\omega = \pm 0.5$ и $\omega = \pm 0.85$

Уравнение (18) дает возможность определить положение особых точек на изоплерах, поскольку точки максимальных давлений соответствуют условию $dP/dT = 0$, а точки максимальных температур на них соответствуют условию $dT/dP = 0$. Другими словами, обращение в ноль числителя уравнения (18) определяет криконденбару изоплеры, а зануление знаменателя дает, соответственно, ее крикондентерму. Таким образом, криконденбара на изоплере задается уравнением:

$$\omega \tilde{X}_B \chi_{12} + X_F \chi_2 + \frac{(\partial P / \partial T)_{cxc}^c}{dP_c / dT_c} - K_2 D = 0. \quad (21)$$

Положительные значения ω в этом уравнении соответствуют $dP_c / dT_c > 0$, а отрицательные значения ω соответствуют $dP_c / dT_c < 0$. Поскольку крикондентерма всегда находится на «газовой ветке» изоплеры, ей соответствуют отрицательные значения ω :

$$\omega \tilde{X}_B \chi_{12} + X_F \chi_2 + 1 - K_2 D = 0. \quad (22)$$

Численное решение трансцендентных уравнений (21) – (22) дает необходимые значения параметрической переменной $|\tau(\mu)|$, которые затем нужно подставить в уравнения (6) и (7), чтобы найти величины $\Delta P_{\max}(\omega) = P_{\max}(\omega) - P_c(x)$ и $\Delta T_{\max}(\omega) = T_{\max}(\omega) - T_c(x)$.

Если в уравнении (21) ω заменить на ± 1 , а в (22) положить $\omega = -1$, то решения этих уравнений будут давать значения $|\tau(\mu)|$, соответствующие P_{\max} и T_{\max} на пограничной кривой, т.е. максимальному давлению и максимальной температуре, при которых возможно двухфазное равновесие в смеси. Заметим, что в работе [5] в рамках асимптотического приближения (слагаемое, пропорциональное χ_2 , и неасимптотические поправки в χ_{12} в уравнениях (21) – (22) были опущены) получены явные выражения для P_{\max} и T_{\max} пограничной кривой бинарной смеси.

Вычислим теперь производную dp/dT вдоль изоплер. Для этого используем уравнение, полученное в работе [1], определяющее плотность на изоплере:

$$\frac{\rho}{\rho_c(x)} - 1 = \omega |\varphi_1| + a_{21} RT_c \varphi_2 + \frac{K_3(x)}{K_2(x)} (\tau(x) + |\tau(\mu)|) - d_1 |\tau(\mu)|, \quad K_3(x) = \frac{1}{\rho_c} \frac{d\rho_c}{dx}. \quad (23)$$

Коэффициент перемешивания a_{21} в уравнении (23), введенный первоначально в работе [2], отвечает за криволинейный диаметр кривой сосуществования. Дифференцируя уравнение (23) по температуре, имеем:

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{d\rho_c}{dT_c} + \rho_c \left[\omega \chi_{12} - a_{21} \chi_2 + \frac{T_c}{\rho_c} \frac{d\rho_c}{dT_c} - d_1 \right] \frac{d|\tau(\mu)|}{dT}, \quad (24)$$

где $d|\tau(\mu)|/dT$ определяется выражением (15). Подстановка (15) в (24) дает:

$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{d\rho_c}{dT_c} - \frac{\rho_c}{T_c} \cdot \frac{(\omega \chi_{12} - a_{21} \chi_2 + K_3/K_2 - d_1)}{\omega \tilde{X}_B \chi_{12} + X_F \chi_2 + 1 - K_2 D}. \quad (25)$$

Проанализируем уравнение (25). Как и в предыдущем случае, производную вдоль пограничной кривой $(d\rho/dT)_{DBC}$ можно найти из общего выражения (25), заменив множитель ω на ± 1 . Знаменатели уравнений (18) и (25) одинаковые, их обращение в ноль определяет точки криконденсатерм изоплер с отрицательным параметром ω в переменных T - P или T - ρ .

В окрестности критической точки смеси для всех изоплер с $\omega \neq 0$ и для пограничной кривой значение производной стремится к величине

$$\frac{d\rho}{dT} \approx \frac{d\rho_c}{dT_c} - \frac{\rho_c}{T_c \tilde{X}_B} + O(|\tau(\mu)|^{1-\beta-\alpha}). \quad (26)$$

Вообще говоря, наклон T - ρ пограничной кривой в критической точке обычно отрицателен, нам не известны примеры систем, у которых эта комбинация параметров имеет другой знак.

Наконец, при $\omega = 0$ эта производная в окрестности критической точки стремится к величине:

$$\frac{d\rho}{dT} \approx \frac{d\rho_c}{dT_c} + \frac{\rho_c}{T_c} \frac{a_{21}}{X_F} + O(|\tau(\mu)|^\alpha). \quad (27)$$

На рис. 3 показано поведение производных $dT/d\rho$ в зависимости от плотности смеси, взятых вдоль пограничной кривой и изоплер с различными значениями параметра ω для модельной смеси 0.5 м.д. метана + 0.5 м.д. этана.

Обсудим знак производной в уравнении (27). Обычно наклон этой изоплеры в критической точке отрицателен. Может ли изоплера при некоторых значениях параметров, входящих в (27), стать вертикальной, а затем сменить знак наклона на положительный? Иначе говоря, нужно рассмотреть условие $d\rho_c/dT_c + a_{21} \rho_c/T_c X_F \geq 0$. Вспоминая определение X_F , перепишем это неравенство в более удобном виде:

$$\psi(x) = \frac{1}{K_2} \left(K_3 + \frac{a_{21}}{x(1-x)K_2} \right) \geq 0. \quad (28)$$

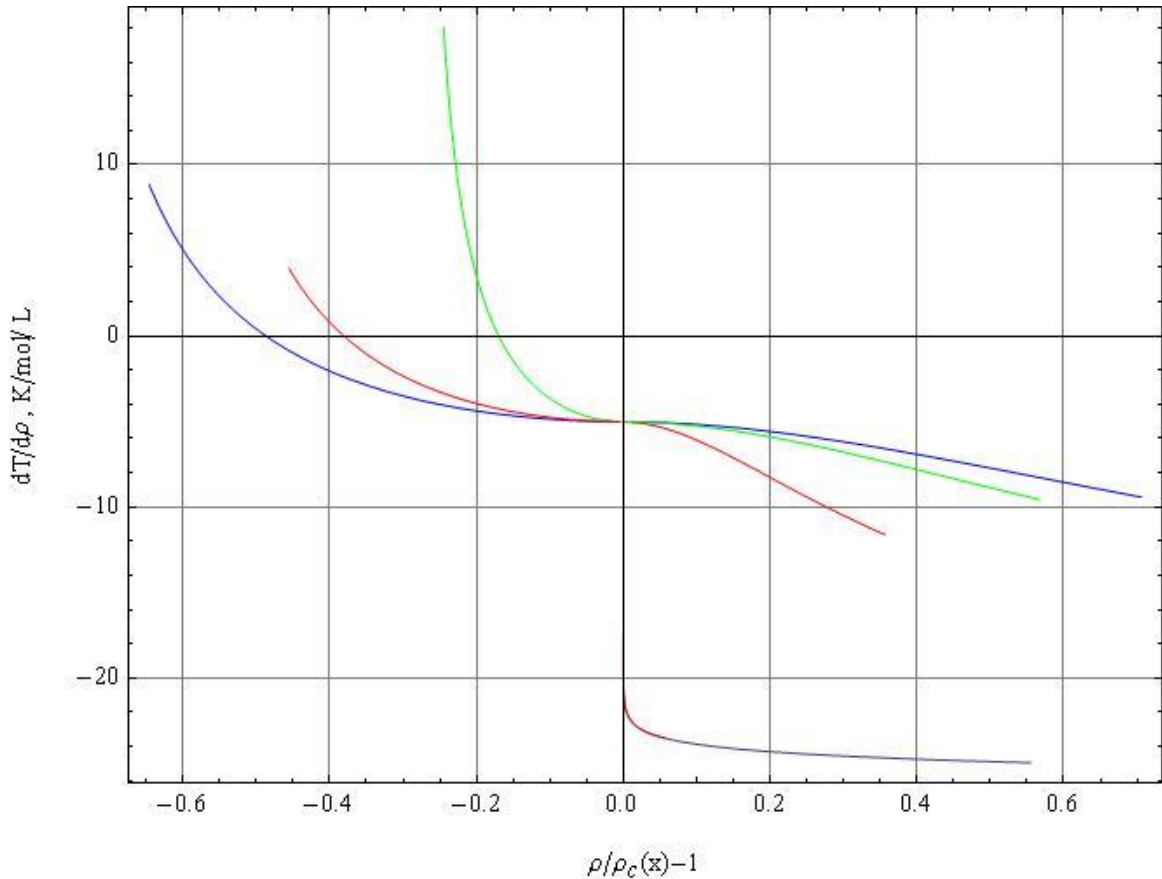


Рис. 3. Производные dT/dp в зависимости от плотности смеси вдоль пограничной кривой и изоплер бинарной смеси 0.5C1+ 0.5C2. Синяя линия – производная вдоль пограничной кривой (DVC); черная, красная и зеленая линии соответствуют производным вдоль изоплер при $\omega = 0$, $\omega = \pm 0.5$ и $\omega = \pm 0.85$

Неравенство (28) распадается на два простейших случая:

$$\text{а) } \begin{cases} K_2 > 0 \\ K_2 K_3 \geq -a_{21} / x(1-x) \end{cases} \quad \text{б) } \begin{cases} K_2 < 0 \\ K_3 K_2 \leq -a_{21} / x(1-x) \end{cases} . \quad (29)$$

Прежде чем их анализировать, сделаем замечание о знаке коэффициента a_{21} . В чистых жидкостях коэффициент $a_{21} < 0$; предположим, что и в смесях $a_{21}(x)$ остается отрицательным. Тогда неравенства (29) сводятся к следующим выражениям:

$$\text{а) } K_2 K_3 \geq \frac{|a_{21}|}{x(1-x)}, \quad (K_2 > 0), \quad \text{б) } |K_2| K_3 \leq -\frac{|a_{21}|}{x(1-x)}, \quad (K_2 < 0). \quad (30)$$

Случай (а) может быть реализован для $K_3 > 0$, случай (б) соответствует $K_3 < 0$. Значит, в принципе могут существовать такие бинарные системы, у которых при некоторой концентрации смеси изоплера с $\omega = 0$ пойдет из критической точки смеси вертикально вниз или даже отклонится влево.

На рис. 4 построен параметр $\psi(x)$ для двух систем: метан – этан и метан – пентан. Из этого рисунка следует, что для первой смеси этот параметр всегда отрицателен, а для смеси C1 – C5 в области малых концентраций $8 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 0.05$ параметр $\psi(x)$ становится положительным. Это означает, что в этой области появляется возможность смены знака наклона изоплеры с $\omega = 0$ с отрицательного на положительный. При построении $\psi(x)$ для смеси C1 – C5 линии критических точек $T_c(x)$ и $\rho_c(x)$ были взяты из работы [8]. Для оценки коэффициента асимметрии $a_{21}(x)$ использовано линейное правило смешения, т.е. $a_{21}(x) \approx -0.05(1-x) - 0.01x$.

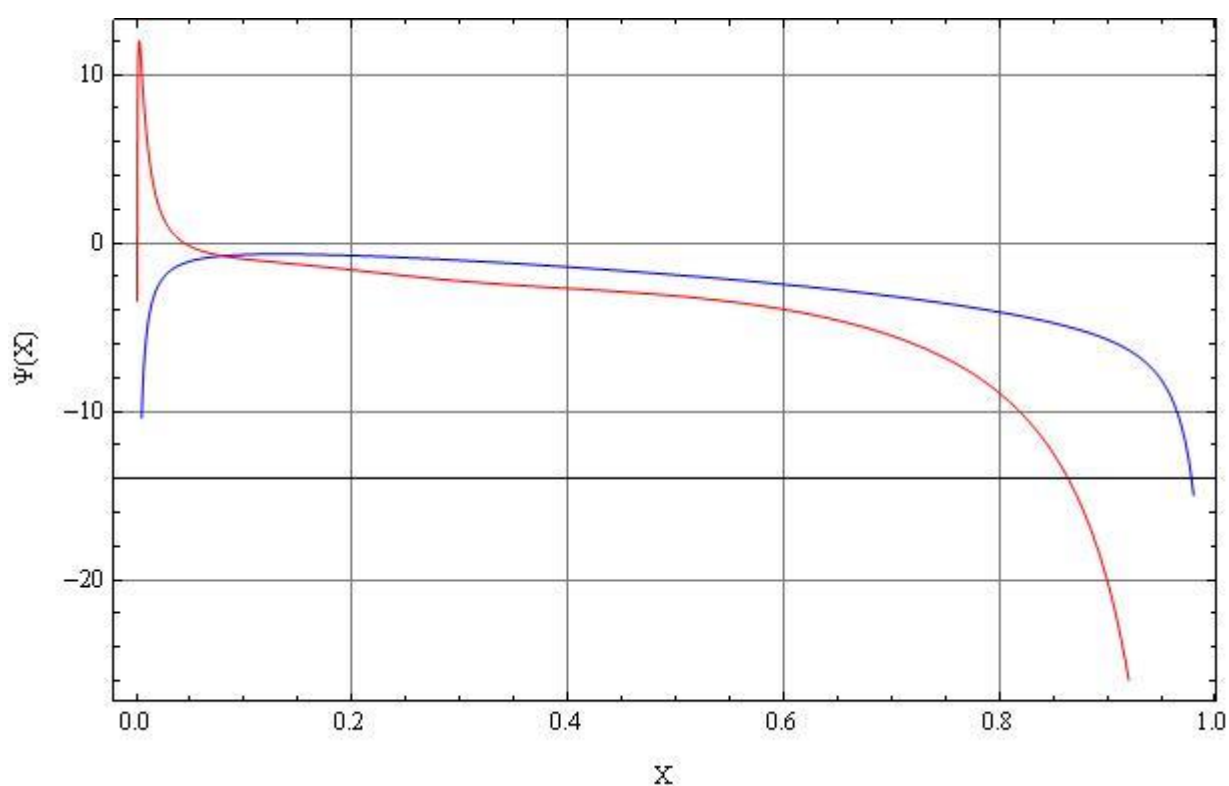


Рис. 4. Знак наклона изоплеры с параметром $\omega = 0$ в окрестности критической точки в зависимости от состава смеси x для системы метан – этан (синяя линия) и системы метан – пентан (красная линия)

Исследование поведения изоплеры с параметром $\omega = 0$ представляет для нас особый интерес, поскольку эта линия, обладая минимальной кривизной, дает возможность достаточно точно определить положение критической точки на пограничной кривой, при условии, что экспериментально получены хотя бы несколько точек, принадлежащих этой изоплере.

Статья написана в рамках выполнения государственного задания (тема «Исследование термодинамических свойств углеводородных смесей в околокритической области и моделирование гидротермодинамических, физико-химических и геомеханических процессов в геосредах с целью повышения эффективности разработки трудноизвлекаемых запасов нефти и газа», № АААА-А16-116030110081-2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Куликов В.Д., Беляков М.Ю. Параметрические уравнения изоплер углеводородной бинарной смеси в окрестности критической точки жидкость – пар // Актуальные проблемы нефти и газа. 2017. Вып. 2(17). 9 с. – Режим доступа: <http://www.oilgasjournal.ru> (Дата обращения 22.11.2018).
2. Покровский В.Л. О возможности экспериментальной проверки гипотезы конформной инвариантности // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 17, № 4. С. 219–221.
3. Анисимов М.А., Воронель А.В., Городецкий Е.Е. Изоморфизм критических явлений // ЖЭТФ. 1971. Т. 60, № 3. С. 1117–11130.
4. Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Povodyrev A.A., Sengers J.V. A general isomorphism approach to thermodynamic and transport properties of binary fluid mixtures near critical points // Physica A. 1995. Vol. 220. P. 277–324.
5. Городецкий Е.Е., Куликов В.Д., Федюнина Л.В., Анисимов М.А. Изоморфное описание двухфазной области околокритических бинарных растворов // ЖЭТФ. 1997. Т. 111, № 1. С. 120–126.
6. 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. Vol. 172. P. 114–118.
7. Rainwater J.C., Friend D.G. Composition dependence of a field variable along the binary fluid mixture critical locus // Physics Lett. A. 1994. Vol. 191. P. 431–437.
8. Voronov V.P., Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Muratov A.R. Phase behavior of methane – pentane mixture in bulk and in porous media // Transport in Porous Media. 2003. Vol. 52, Iss. 2. P. 123–140.