

# АНОМАЛИИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСИ МЕТАН–ПЕНТАН В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ–ПАР

М.Ю. Беляков<sup>1</sup>, Е.Е. Городецкий<sup>1,2</sup>, В.Д. Куликов<sup>1</sup>, В.П. Воронов<sup>1</sup>,  
Б.А. Григорьев<sup>2,3</sup>

1 – Институт проблем нефти и газа РАН; 2 – Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина; 3 – Газпром ВНИИГАЗ

## 1. Введение

Околокритическое поведение жидкостей является объектом интенсивного исследования на протяжении последних пятидесяти лет. Среди публикаций по этой тематике можно указать работы [1–4]. В настоящее время критические жидкости применяются в различных промышленных отраслях. В частности, использование критических жидкостей из-за их специфических свойств постоянно растет в технологиях, где применяется сверхкритическая экстракция [5–6], а также в пищевой [7], медицинской [8] и других отраслях. Заметим, что в природных условиях значительное число углеводородных месторождений находится в околокритическом термобарическом состоянии. Традиционные методы, применяемые в этих технологиях для описания свойств критических жидкостей, обычно основаны на использовании различных модификаций кубических уравнений [9–10], которые, как известно, неточны в критической области, так как не учитывают флуктуаций плотности.

Флуктуационная теория жидкостей представляет собой альтернативный подход по отношению к классическим уравнениям состояния. Флуктуационная природа аномального поведения термодинамических свойств в окрестности критической точки предполагает независимость термодинамического потенциала от деталей межмолекулярного взаимодействия и, таким образом, имеет место универсальность поведения жидкостей в критической области [11]. Подход, основанный на скейлинговом уравнении состояния, был успешно использован различными авторами для описания околокритических свойств как однокомпонентных жидкостей, так и бинарных, и тройных смесей [12–15]. Недавно нами предложен новый подход для описания околокритических свойств смесей с фиксированным составом, который не зависит от числа компонентов исследуемой смеси [16–17]. Предложенный подход основан на флуктуационной теории фазовых переходов и изоморфизме критических явлений. Было показано, что все термодинамические свойства многокомпонентной смеси могут быть параметризованы универсальным образом через

два скейлинговых поля 3D- модели Изинга при условии, что речь идет о двухфазном сосуществовании в окрестности критической точки. Подход, предложенный в данной работе, был использован для анализа свойств смеси метан–пентан. В отличие от предварительно изученных смесей, эта система не обнаруживает типичного аномального поведения изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  в области низких концентраций пентана.

## 2. Теоретическая модель

Перечислим кратко основные положения предложенного теоретического подхода, детали которого изложены в работах [16–19]. Хорошо известно, что жидкости и жидкие смеси в окрестности критической точки принадлежат к классу универсальности 3D- модели Изинга [20]. В рамках модели Изинга вводятся три поля  $h_1$ ,  $h_2$ , и  $h_3$ , причем, критическая точка соответствует условию  $h_1 = h_2 = h_3 = 0$ . Любые два поля из трех являются независимыми, в то время как третье поле играет роль термодинамического потенциала системы. Выберем для этой цели скейлинговое поле  $h_3$ , тогда его можно записать как функцию полей  $h_1$  и  $h_2$  в виде

$$h_3 = |h_2|^{2-\alpha} f(z), \quad z = |h_1|/|h_2|^{\beta+\gamma}. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha = 0.11$ ,  $\beta = 0.325$  и  $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta$  – универсальные критические показатели трехмерной модели Изинга [21]. Скейлинговые плотности  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ , сопряженные скейлинговым полям  $h_1$  и  $h_2$  могут быть определены из соотношения

$$dh_3 = \varphi_1 dh_1 + \varphi_2 dh_2. \quad (2)$$

Следующим существенным моментом является предположение о том, что все поля  $h_k$  являются аналитическими функциями приведенной температуры  $\tau = T/T_c - 1$ , приведенного давления  $\Delta P = (P - P_c)/\rho_c RT_c$  и приведенных химических потенциалов компонентов смеси  $\Delta\mu_i = (\mu_i - \mu_{ic})/RT_c$ . Таким образом, в околкритической области поля  $h_k(\Delta\bar{P}, \tau, \Delta\bar{\mu}_i)$  могут быть разложены в ряд по термодинамическим полям, т.е.

$$h_k = h_{k\tau}^{(c)} \tau + h_{kP}^{(c)} \Delta P + \sum_{i=1}^n h_{ki}^{(c)} \Delta \mu_i + \dots \quad (k=1,2,3),$$

(3)

где  $h_{mn}^{(c)}$  обозначают производные, взятые в критической точке смеси. В дальнейшем эти величины рассматриваются как некоторые неуниверсальные параметры модели. Отметим, что эти разложения соответствуют концепции перемешивания термодинамических полей в довольно общей формулировке так называемого “complete scaling” [22–24]. Используя уравнения (1) – (3), можно представить все необходимые термодинамические переменные в следующем виде [19]:

$$\begin{aligned} \Delta \rho &= c_{\rho 1} \varphi_1 + c_{\rho 2} \varphi_2 + c_{\rho 3} h_2 + c_{\rho 4} h_1 + c_{\rho 5} h_3 + c_{\rho 6} \varphi_1^2 + \dots \\ \tau &= c_{\tau 1} \varphi_1 + c_{\tau 2} \varphi_2 + c_{\tau 3} h_2 + c_{\tau 4} h_1 + c_{\tau 5} h_3 + c_{\tau 6} \varphi_1^2 + \dots \\ \Delta P &= c_{P 1} \varphi_1 + c_{P 2} \varphi_2 + c_{P 3} h_2 + c_{P 4} h_1 + c_{P 5} h_3 + c_{P 6} \varphi_1^2 + \dots \\ \Delta \mu_i &= c_{i 1} \varphi_1 + c_{i 2} \varphi_2 + c_{i 3} h_2 + c_{i 4} h_1 + c_{i 5} h_3 + c_{i 6} \varphi_1^2 + \dots \end{aligned}$$

(4)

где  $\Delta \rho = \rho/\rho_c - 1$  есть приведенная плотность смеси, а коэффициенты  $c_{mn}$  рассматриваются как неуниверсальные параметры модели. Фактически, система (4) представляет собой разложение термодинамических переменных по скейлинговым переменным. Чтобы применять эти уравнения для вычисления термодинамических свойств реальной смеси, необходимо установить явный вид скейлинговых полей и плотностей. Для этой цели была использована хорошо известная параметрическая линейная модель [25]:

$$\begin{aligned} h_3 &= r^{2-\alpha} (1 - a_2 \theta^2 + a_4 \theta^4) \\ h_1 &= a_1 r^{\beta+\gamma} \theta (1 - \theta^2), \quad \varphi_1 = \theta r^\beta \\ h_2 &= r (1 - b^2 \theta^2), \quad \varphi_2 = a_3 r^{1-\alpha} (\theta_s^2 - \theta^2). \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $b^2$ ,  $\theta_s^2$  и  $a_i$  – есть универсальные параметры линейной модели, которые выражаются только через универсальные критические индексы (смотри, например, работу [19]).

Различные физические величины, включая изохорную теплоемкость  $C_{\rho,x}$  и производную  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ , могут быть получены в аналитическом виде в рамках предложенной модели [19]. Эти выражения обеспечивают аномальное поведение типа «касп» в окрестности критической точки, а также зануление скачков обеих величин в самой критической точке.

Наконец, развитый подход позволяет получить уравнение пограничной кривой многокомпонентной смеси. Так как пограничная кривая ограничивает область двухфазного равновесия, вдоль этой кривой условие  $\theta^2 = 1$  должно выполняться строго. Принимая во внимание, что в главном приближении  $\varphi_1$  пропорциональна  $\Delta\rho$ , можно исключить скейлинговскую плотность  $\varphi_1$  из системы (4). В этом случае мы получаем два простых уравнения, связывающих температуру и давление на пограничной кривой, со средней плотностью смеси

$$\tau(\Delta\rho) = C_{1\tau} \Delta\rho + C_{2\tau} \Delta\rho^2 + C_{3\tau} |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} + C_{4\tau} |\Delta\rho|^{1/\beta} + \dots$$

(6)

$$\Delta P(\Delta\rho) = C_{1P} \Delta\rho + C_{2P} \Delta\rho^2 + C_{3P} |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} + C_{4P} |\Delta\rho|^{1/\beta} + \dots$$

Коэффициенты  $C_{i\tau}$ ,  $C_{iP}$  а также величины  $T_c$ ,  $P_c$  и  $\rho_c$  рассматриваются как подгоночные параметры. Важно отметить, что с помощью уравнений (6) легко получить сингулярное поведение производных, взятых вдоль DBC, а именно, вторые производные  $(d^2\tau / d\Delta\rho^2)_{\text{DBC}}$  и  $(d^2\Delta P / d\Delta\rho^2)_{\text{DBC}}$  демонстрируют поведение типа «касп» в окрестности критической точки, тогда как третьи производные будут расходиться как  $|\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta - 3}$  при  $\rho \rightarrow \rho_c$ .

### 3. Обсуждение экспериментальных результатов

Экспериментальное исследование было выполнено на высокоточном адиабатическом калориметре, специально сконструированном для высоких давлений [26]. Непосредственно измеряемыми величинами являются температурные зависимости давления  $P(T)$  и количество тепла  $H(T)$ , поданного в ячейку. Измерения выполнялись на различных изохорах в сканирующем режиме, при этом скорость изменения температуры не превышала 1.6 К/час. Погрешность измерения температуры составляет приблизительно  $5 \cdot 10^{-4}$  К, точность измерения давления была не хуже чем  $3 \cdot 10^{-4}$  МПа. Погрешность определения плотности так же, как и погрешность определения концентрации

компонентов была приблизительно равна  $10^{-4}$  г и  $10^{-4}$  моль/л, соответственно. Точки пограничной кривой (точки фазовых переходов жидкость–пар при фиксированной средней концентрации) определялись как точки излома на зависимостях  $P(T)$  и  $H(T)$ . Изохорная теплоемкость  $C_{\rho,x}$  и производная  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  для каждой изученной изохоры получаются численным дифференцированием зависимостей  $P(T)$  и  $H(T)$ .

Для изучения околоскритических аномалий и определения критических параметров смесей были предварительно исследованы три системы [16–19], а именно, метан–пентан смесь, тройная смесь метан–пропан–пентан и четырнадцатикомпонентная система, моделирующая природный газовый конденсат. На рис. 1 показано типичное поведение изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ , величины измерены на околоскритических изохорах тройной смеси. Как видно из рис.1, в окрестности точек фазового перехода жидкость–пар эти величины демонстрируют аномалии типа «касп». Околоскритическое поведение четырнадцатикомпонентной смеси оказывается совершенно аналогичным [19]. Отметим, что такое поведение является типичным для смесей и находится в полном соответствии с теоретическими результатами, полученными для этих величин [16, 17, 19].

Поведение смеси метан–пентан оказывается более сложным. Эта система была исследована при трех различных составах, а именно, концентрации пентана были равны 0.0196, 0.0345 и 0.096 мольных фракций пентана. Околоскритическое поведение теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  в смеси  $C_1 + 0.096 C_5$  аналогично поведению тройной и четырнадцатикомпонентной смеси. Однако температурные зависимости изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  для двух низких концентраций пентана сильно отличаются от их типичного поведения, показанного на рис. 1. Фактически, теплоемкости смесей, в которых концентрации пентана были равны 0.0195 и 0.0345 мольных фракций, обнаруживают совершенно гладкое поведение вместо сингулярного в окрестности точек фазового перехода. На рис. 2 изображены температурные зависимости изохорной теплоемкости и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ , измеренные на изохорах, близких к критической для трех заданных составов смеси. С нашей точки зрения, отсутствие «каспов» на кривых теплоемкости означает, что при низких концентрациях пентана критические точки смеси оказываются близкими к некоторой особой точке на фазовой диаграмме этой смеси. В некотором смысле, можно сказать, что смесь метан–пентан занимает промежуточное положение среди бинарных

смесей, обладающих фазовой диаграммой *I*-го типа (критический locus непрерывен) и *V*-го типа (линия критических точек имеет разрыв, кроме того, в системе появляется линия трехфазного равновесия, ограниченная верхней и нижней конечными критическими точками) в соответствии со стандартной классификацией [27]. Типичным представителем системы этого типа является смесь метан–гексан. Результаты детального анализа термодинамических и кинетических свойств этой системы в окрестности верхней и нижней конечных критических точек приведен в работе [28].

Для того чтобы выяснить природу особого поведения смеси метан–пентан, обратимся к работе [29], в которой изучается поведение изохорной теплоемкости в тройной смеси метан–пентан–гептан. Обозначим общую молярную концентрацию тяжелых компонент через  $X$ , а содержание гептана во фракции метан–гептан обозначим как  $Z$ , т.е.  $X = (n_2 + n_3) / (n_1 + n_2 + n_3)$  и  $Z = n_3 / (n_2 + n_3)$ . Здесь  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  равны числу молей метана, пропана и гептана. Измерения были выполнены таким образом, что общая молярная концентрация тяжелых компонент  $X$  была зафиксирована и равна 0.0345, тогда как содержание гептана  $Z$  в тяжелой фракции могло меняться от единицы до нуля. Таким образом, уменьшение содержания гептана  $Z$  трансформирует непрерывным образом систему от бинарной смеси метан–гептан (системы с разрывным критическим locusом) к смеси метан–пентан (бинарной смеси с непрерывным locusом).

На рис. 3 демонстрируется аномальное поведение теплоемкости исследуемой тройной смеси. Причем, третья, обогащенная гептаном фаза обеспечивает постоянство химического потенциала тяжелой компоненты в указанном температурном интервале. Было также установлено, что уменьшение содержания гептана  $Z$  в тройной системе приводит к уменьшению как амплитуды аномалии теплоемкости, так и ширины температурного интервала области трехфазного равновесия [29]. Рис. 3 служит иллюстрацией этого утверждения. Температурные зависимости теплоемкости были измерены на критических изохорах при фиксированном значении  $X = 0.0345$  и различных значениях  $Z$ . Как видно из рис. 3, амплитуда аномалии теплоемкости действительно уменьшается с уменьшением  $Z$  и, в конце концов, полностью исчезает при малом значении  $Z = 0.019$  (кривая 5).

Сравнение ширины области трехфазного равновесия с теоретическим предсказанием [30] приводит к заключению, что критическая точка тройной смеси

оказывается близкой к трикритической точке, при условии, что общая молярная концентрация тяжелых компонент  $X$  и содержание гептана во фракции пентан–гептан  $Z$  равны, соответственно, 0.0345 и 0.019. Смесь метан–пентан с концентрациями пентана 0.0196 и 0.0345 мольных фракций оказывается довольно близкой к вышеупомянутой тройной системе, поэтому можно предположить, что исчезновение типичного сингулярного поведения изохорной теплоемкости и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  является следствием близости критической точки смеси в заданном интервале концентраций к трикритической точке [31].

Напомним, что уравнения (6) были успешно использованы для описания точек пограничных кривых для нескольких смесей, включая тройную смесь метан–пропан–пентан и 14-ти компонентную систему [17, 19]. С другой стороны, принимая во внимание особый характер смеси метан–пентан, возникает вопрос, можно ли применить универсальные уравнения (6) для описания DBC данных этой системы или потребуются некоторая модификация уравнений (6)? С нашей точки зрения, на этот вопрос можно ответить положительно, т.е. универсальные уравнения (6) могут быть использованы для описания пограничных кривых этой смеси.

На рис. 4 показана обработка данных  $(T, \rho)$  и  $(P, \rho)$  пограничных кривых смеси метан–пентан с помощью уравнений (6) для трех заданных составов. Как следует из этого описания, теоретическая модель и экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии друг с другом. Критические параметры смеси  $T_c$ ,  $P_c$ , и  $\rho_c$  были найдены непосредственно из обработки DBC данных на простые зависимости (6). Полученные величины критических параметров представлены в Таблице 1, в то время как Таблицы 2–4 (см. Приложение) содержат экспериментальные значения точек пограничных кривых.

Существует принципиальная возможность экспериментальной проверки согласованности величин критических параметров, полученных в рамках предложенной модели и их реальных значений. Имеется в виду одновременное зануление скачков теплоемкости и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  в критической точке смеси. Строго говоря, скачок производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  равен нулю также и в криконтентерме. Хотелось бы отметить, что корректное определение этих скачков, возникающих при переходе из двухфазной в однофазную область, представляет в действительности сложную экспериментальную задачу, требующую высокоточных измерений.

Таблица 1

**Критические параметры смеси метан–пентан**

Мольная фракция пентана	$T_c$ , К	$P_c$ , МПа	$\rho_c$ , г/см <sup>3</sup>
0.0196	201.2	5.83	0.224
0.0345	203.2	6.16	0.258
0.096	235.7	11.30	0.306

В том случае, когда такие данные были получены, становится возможным оценить интервал плотности, в котором находится критическая плотность.

Экспериментальные данные для зависимостей скачков теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  от средней плотности смеси  $\rho$  показаны на рис. 5–7. Величины скачков теплоемкости и скачков производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  представлены в Таблицах 2–4. Анализ данных, представленных на рис. 5–7, приводит к выводу, что исчезновение обоих скачков имеет место в диапазоне плотностей  $0.211 \div 0.214$  г/см<sup>3</sup> для смеси, содержащей 0.0196 мольных фракций пентана. Для смеси, содержащей 0.0345 мольных фракций пентана, аналогичная оценка дает  $0.2488 \div 0.25417$  г/см<sup>3</sup>. Наконец, для смеси, в которой концентрация пентана была равна 0.096 мольных фракций, критическая плотность оказывается внутри интервала  $0.295 \div 0.342$  г/см<sup>3</sup>. Сравнение этих оценок с соответствующими величинами критических плотностей (см. Таблицу 1) показывает довольно хорошую согласованность теоретического описания с экспериментальными результатами. Таким образом, упрощенные универсальные уравнения (6) обеспечивают адекватное описание пограничных кривых смеси метан–пентан.

**Выводы**

Необычное околоскритическое поведение температурных зависимостей изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  (подавление температурных аномалий типа «касп»), наблюдаемых в определенной области концентраций в смеси метан–пентан, может быть следствием появления особой точки на фазовой диаграмме этой системы. Основываясь на аргументах работы [29], мы полагаем, что смесь в области низких концентраций пентана близка к трикритической точке. В этом случае необходима модификация скейлингового подхода для того, чтобы учесть описание трикритического поведения измеренных термодинамических величин в рамках уравнения состояния. Тем

не менее, нами установлено, что упрощенные уравнения пограничных кривых остаются применимыми даже в области трикритического поведения. Полученные экспериментальные данные и теоретическое описание находятся в хорошем соответствии друг с другом. Более того, величины критических плотностей, найденные из подгонки уравнений (6), хорошо согласуются с величинами  $\rho_c$ , полученными из наблюдаемых скачков изохорных теплоемкостей и  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ , зануляющихся в самой критической точке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Behnejad H., Sengers J.V., Anisimov M.A.* Thermodynamic Behavior of Fluids near critical Points// Applied Thermodynamics of Fluids. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010. P. 321-366.
2. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 272 с.
3. *Sengers J.V., Levelt Sengers J.M.H.* Thermodynamic behavior of fluids near the critical point //Ann. Rev. Phys. Chem. 1986. Vol. 37. P.189-222.
4. *Anisimov M.A., Sengers J.V.* Critical and Crossover Phenomena in Fluids and Fluid Mixtures//Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 381-434.
5. *Kemmere M., de Vries T., Vorstman M., Keurentjes J.* A novel process for the catalytic polymerization of olefins in supercritical carbon dioxide //J.Chem. Eng. Sci. 2001. Vol. 56. P. 4197-4204.
6. *Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Полякова В.С.* Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2006. Т.1, № 1. С. 27-51.
7. *Gironi F., Maschetti M.* Separation of fish oils ethyl esters by means of supercritical carbon dioxide: Thermodynamic analysis and process modelling //Chem. Eng. Sci. 2006. Vol. 61. P. 5114-5124.
8. *Pathnak P., Mezziani M.J., Desai T.* Formation and stabilization of ibuprofen nanoparticles in supercritical fluid processing // J. Supercritical Fluids. 2006. Vol. 37. P. 279-286.
9. *Firoozabadi A.* Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs, McGraw-Hill, 1999. 355 p.

10. *Anderko A.* Cubic and Generalized Van der Waals Equations// Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. Amsterdam: Elsevier, 2000. P. 75-119.
11. *Fisher M.E.* Critical Phenomena //Lecture Notes in Physics. Berlin: Springer, 1982. Vol. 186. P. 1-139.
12. *Rainwater J.C., Williamson F.R.* Vapor-liquid equilibrium of near-critical binary alkane mixtures // Int. J. Thermophys. 1986. Vol.7. P. 65-74.
13. *Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Sengers J.V.* Crossover between vapor-liquid and consolute critical phenomena // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 51. P. 1199-1215.
14. *Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Povodyrev A.A., and 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.
15. *Abdulkadirova Kh.S., Peters C.J., Sengers J.V., Anisimov M.A.* An isomorphic Peng-Robinson equation for phase-equilibria properties of hydrocarbon mixtures in the critical region // J. Supercritical Fluids, 2010. Vol. 55. P. 594- 602.
16. *Беляков М.Ю, Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Куликов В.Д.* Термодинамические свойства многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость-пар // Письма в ЖЭТФ.2008. Т.88, №5. С. 351-355.
17. *Belyakov M.Yu., Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D.* Phase behavior and anomalies of thermodynamic properties in a multi-component near-critical fluid mixture //Chem. Phys. 2009. Vol. 362. P. 85-90.
18. *Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Muratov A.R., Voronov V.P., Grigoriev B.A., and Volkov A.N.* Anomalous properties of dew-bubble curves in the vicinity of liquid-vapor critical points // Fluid Phase Equil. 2013. Vol. 358. P. 91-97.
19. *Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Voronov V.P., Grigoriev B.A.* Scaled Equation of State for Multi-component Fluids//Chem. Phys. 2014. Vol. 445. P. 53-58.
20. *Финнер М.Е.* Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с.
21. *Fisher M.E., Zinn S.-Y., and Upton P.J.* Trigonometric models for scaling behavior near criticality//Phys. Rev. B. 1999.Vol. 59. P. 14533-14545.

22. *Fisher M.E. and Orkoulas G.* The Yang-Yang anomaly in fluid criticality: Experiment and scaling theory // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85. P. 696-699.
23. *Kim Y.C., Fisher M. E. and Orkoulas G.* Asymmetric fluid criticality. I. Scaling with pressure mixing // *Phys. Rev. E* . 2003. Vol. 67. P. 061506.
24. *Wang J., Cerdeiriña C. A., Anisimov M.A., and Sengers J.V.* Principle of isomorphism and complete scaling for binary-fluid criticality // *Phys. Rev. E.* 2008. Vol. 77. P. 031127-1-12.
25. *Schofield P.* Parametric representation of the equation of state near a critical point// *Phys. Rev. Lett.* 1969. Vol. 22, № 12. P. 606-608.
26. *Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Safonov S.S.* Thermodynamic Properties of Methane in Quartz Powder // *J. Phys. Chem. B.* 2007. Vol. 111. P. 11486-11496.
27. *Rowlinson J.S. and Swinton F.L.* Liquids and Liquid Mixtures, Butterworth Scientific, 1982. 328 p.
28. *Cheng H., Anisimov M.A., and Sengers J.V.* Prediction of thermodynamic and transport properties in the one-phase region of methane + *n*-hexane mixtures near their critical end points // *Fluid Phase Equil.* 1997. Vol. 128. P. 67-96.
29. *Voronov V.P., Gorodetskii E.E., and Berestov A.T.* Anomaly of heat capacity near tricritical and upper critical end points // *JETP* 2003. Vol. 97. P. 93-100.
30. *Lindh R., Pegg I.L., Knobler C.M., and Scott R.L.* Approaches to the Tricritical Point in Quasibinary Fluid Mixtures // *Phys. Rev. Lett.* 1983. Vol. 52, № 10. P. 839-842.
31. *Griffiths R.B.* Thermodynamic model for tricritical points in ternary and quaternary fluid mixtures // *J. Chem. Phys.* 1974. Vol. 60. P. 195-206.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 15-08- 08867).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 2

**Смесь C<sub>1</sub>+ 0.0196 C<sub>5</sub>: точки пограничной кривой и величины скачков**

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T$ , К	$P$ , МПа	$\Delta(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ МПа/К	$\Delta C_{\rho,x}$ Дж/моль/К
0,2667	192,721	4,715	0,145	32,6
0,2534	195,654	5,076	0,0953	28,4
0,2334	198,993	5,510	0,0505	17,3
0,2207	200,920	5,751	0,0336	7,25
0,2135	203,461	6,107	0,0141	3,22
0,2112	205,650	6,446	0,0056	0,40
0,2095	207,426	6,722	0,0089	0,81
0,2064	209,809	7,080	0,0141	1,61
0,2024	212,751	7,503	0,0174	2,21
0,1936	219,049	8,323	0,0204	2,30
0,1806	227,055	9,158	0,0201	2,62
0,1615	238,740	9,994	0,0147	3,00
0,1469	247,066	10,264	0,0129	3,49
0,1355	252,650	10,238	0,0078	3,65
0,1248	258,164	10,086	0,0077	5,60
0,0992	269,578	9,192	0,0045	6,90
0,0704	280,900	7,340	0,0017	8,40
0,0279	280,500	5,969	-0,0054	11,06

Таблица 3

Смесь C<sub>1</sub>+ 0.0345 C<sub>5</sub>: точки пограничной кривой и величины скачков

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T$ , К	$P$ , МПа	$\Delta(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ МПа/К	$\Delta C_{\rho,x}$ Дж/моль/К
0,2756	185,80	3,798	0,1180	22,10
0,2624	197,93	5,354	0,0730	14,50
0,2542	202,94	6,022	0,0348	8,56
0,2488	205,19	6,399	0,0020	1,00
0,2470	206,51	6,627	0,0145	1,26
0,2458	207,82	6,848	0,0185	1,76
0,2441	210,68	7,029	0,0193	1,82
0,2427	208,87	7,325	0,0237	2,32
0,2322	217,93	8,506	0,0258	3,15
0,2268	221,64	9,025	0,0225	3,20
0,2209	225,63	9,591	0,0193	2,55
0,2131	230,63	10,197	0,0148	2,40
0,2052	235,46	10,750	0,0230	4,30
0,1911	244,31	11,406	0,0215	4,20
0,1747	253,87	11,885	0,0190	5,50
0,1577	263,47	12,005	0,0121	4,30
0,1415	272,00	11,811	0,0113	5,10
0,1218	281,05	11,237	0,0086	6,85
0,0988	291,19	10,053	0,0054	6,40
0,0748	299,08	3,283	0,00297	8,46
0,0530	301,46	8,256	0,0008	11,70
0,0273	297,49	6,160	-0,0008	15,30

Таблица 4

Смесь  $C_1 + 0.095 C_5$ : точки пограничной кривой и величины скачков

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T$ , К	$P$ , МПа	$\Delta(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ МПа/К	$\Delta C_{\rho,x}$ Дж/моль/К
0,3800	194,141	4,672	0,3040	18,86
0,3416	214,020	8,005	0,0620	2,98
0,2952	243,410	12,356	0,0623	5,80
0,2643	256,370	13, 803	0,0541	7,62
0,2575	259,696	14,147	0,0521	6,88
0,2478	265,911	14,450	0,0497	7,51
0,2353	272,553	14,801	0,0450	7,62
0,2278	277,183	14,951	0,0423	8,36
0,2193	282,185	15,054	0,0442	9,62
0,2054	290,164	15,100	0,0370	9,80
0,1876	299,697	14,911	0,0298	10,10
0,1498	317,792	13,661	0,0155	11,70
0,1119	332,840	11,380	0,0082	14,92
0,0866	338,830	9,292	0,0033	19,06
0,0726	340,942	7,981	0,0013	22,40
0,0464	339,270	5,293	-0,0016	25,41
0,0290	331,079	3,311	-0,0028	28,20

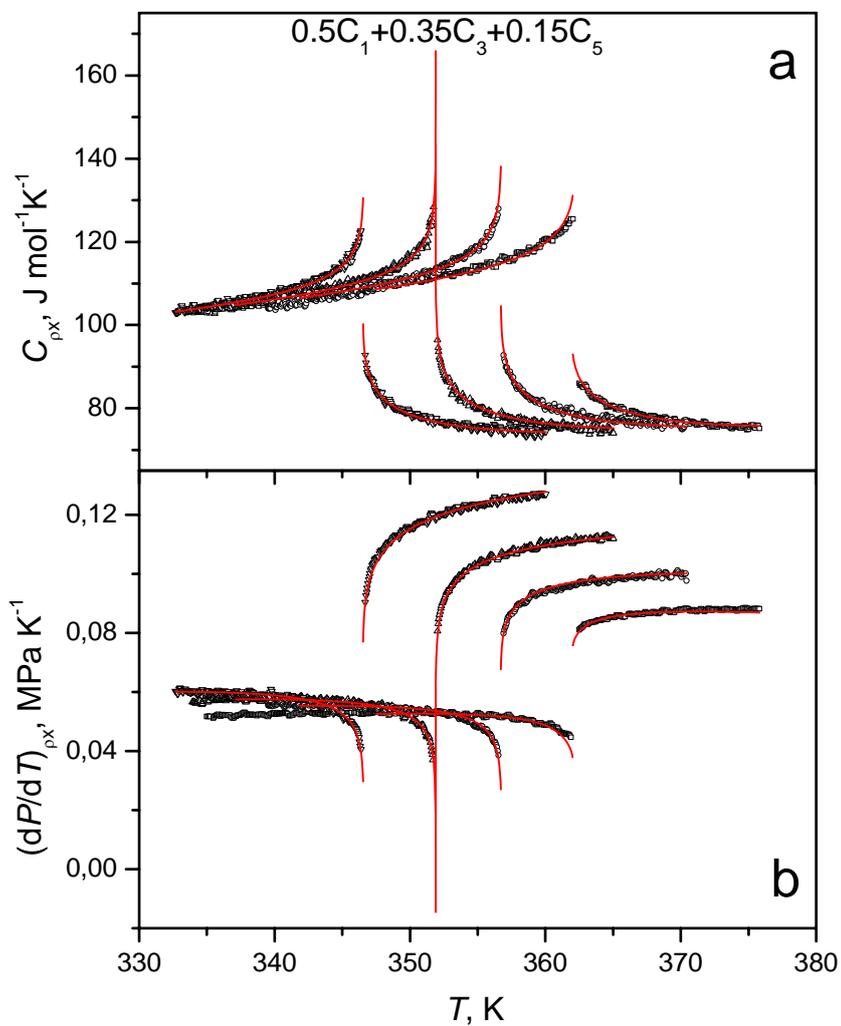


Рис. 1. Типичное поведение изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  (а) и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  (б) в одно- двухфазной областях, измеренных вдоль околоскритических изохор. Сплошные линии на рисунках представляют зависимости, полученные в рамках развитого подхода [4]

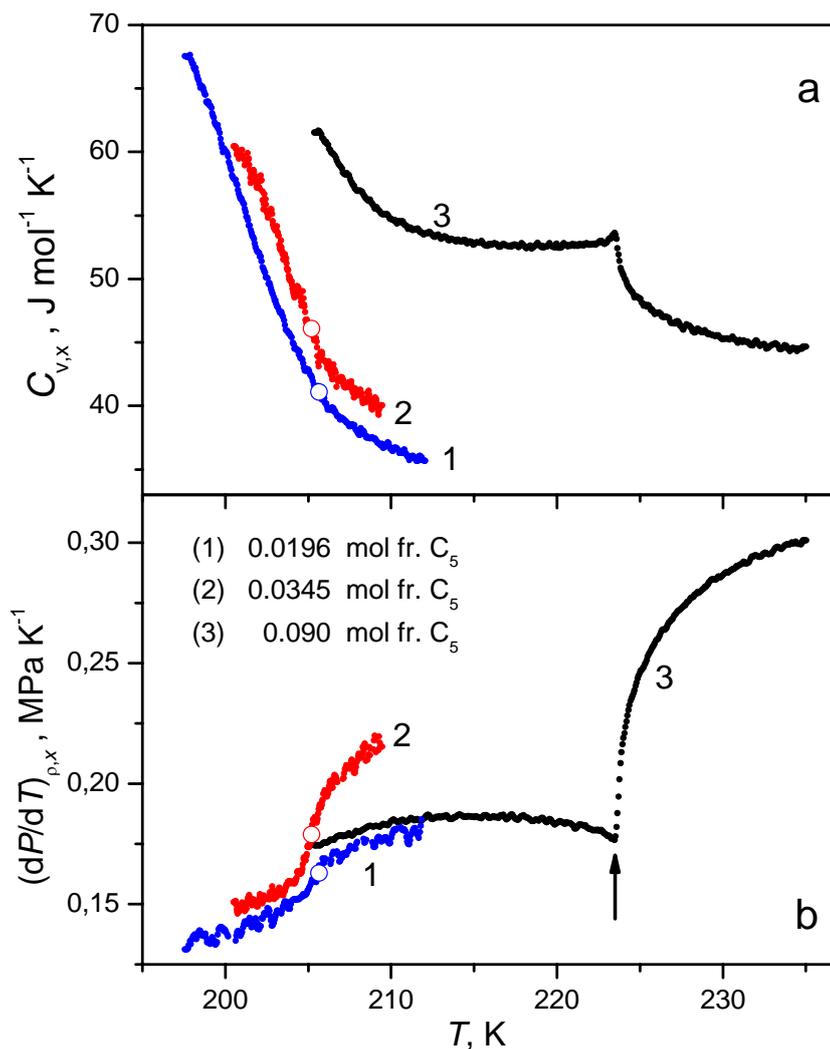


Рис. 2. Температурные зависимости изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  (а) и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  (б) в смеси метан–пентан, измеренные на околокритических изохорах для трех заданных составов. Соответствующие величины плотностей этих изохор равны (1) – 0.2112, (2) – 0.2488, (3) – 0.3223 г/см<sup>3</sup>. Точки фазовых переходов для смесей (1) и (2) обозначены пустыми кружками. Точки фазовых переходов для смеси (3) обозначены стрелкой

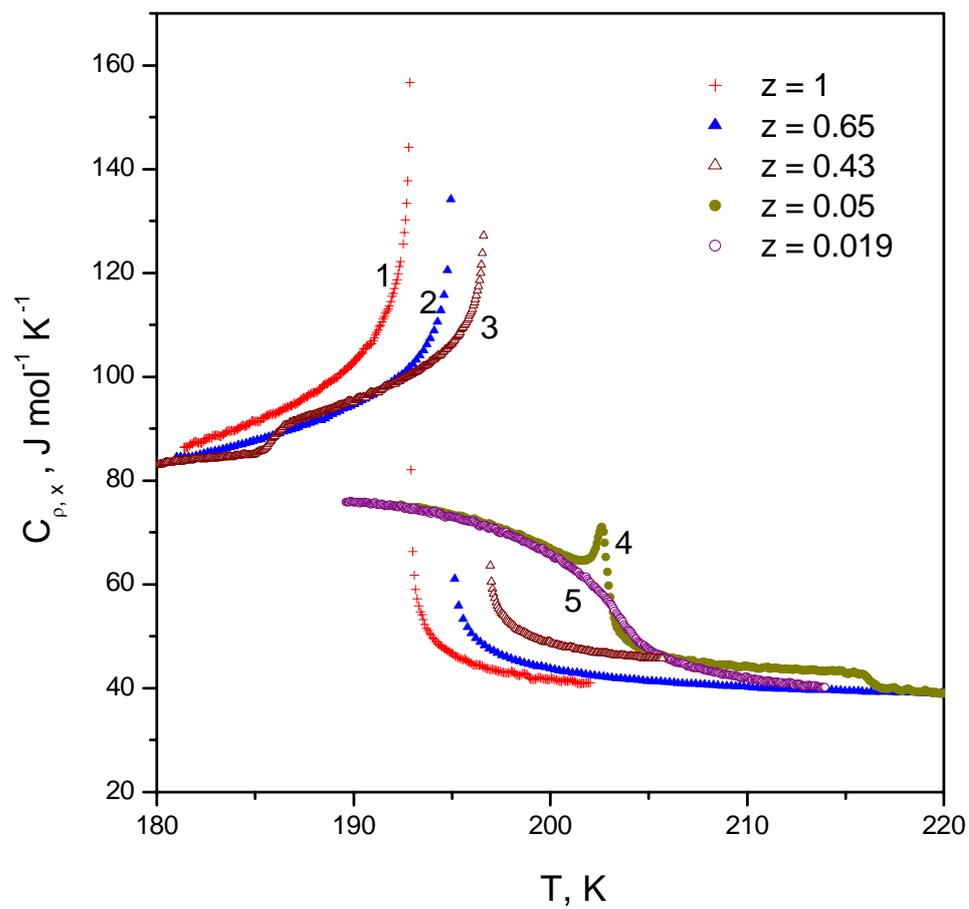


Рис. 3. Температурные зависимости изохорной теплоемкости, измеренные на критических изохорах при фиксированных  $X = 0.0345$  для разных  $Z = 1.0 - (1)$ ,  $0.65 - (2)$ ,  $0.43 - (3)$ ,  $0.05 - (4)$ ,  $0.019 - (5)$

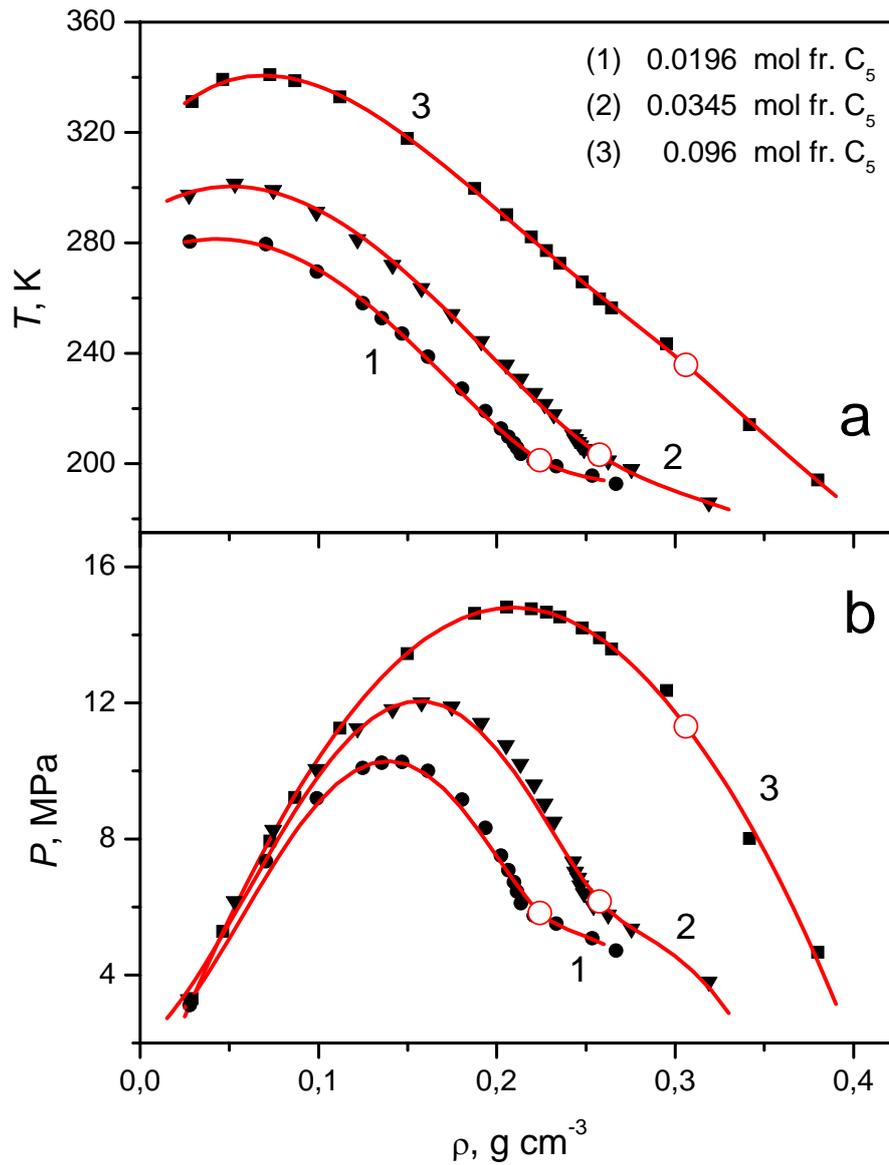


Рис. 4. Пограничные кривые смеси метан–пентан в переменных  $(T, \rho)$  и  $(P, \rho)$ . Символами обозначены экспериментальные точки, сплошные линии представляют зависимости вычисленные в соответствии с уравнениями (6). Положения вычисленных критических точек обозначены пустыми кружками

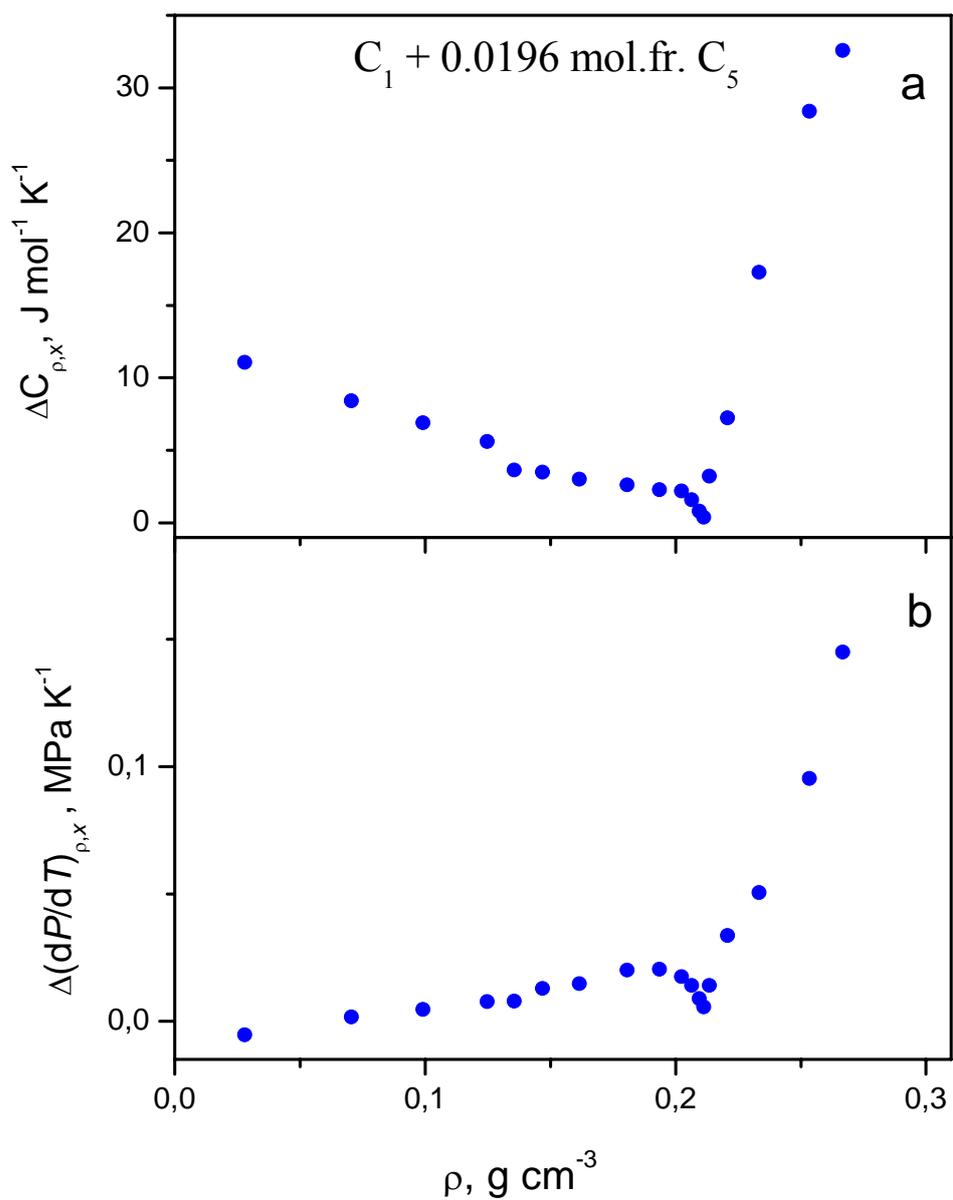


Рис. 5. Скачки изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  в зависимости от средней плотности смеси  $\rho$  для смеси  $C_1 + 0.0195 C_5$

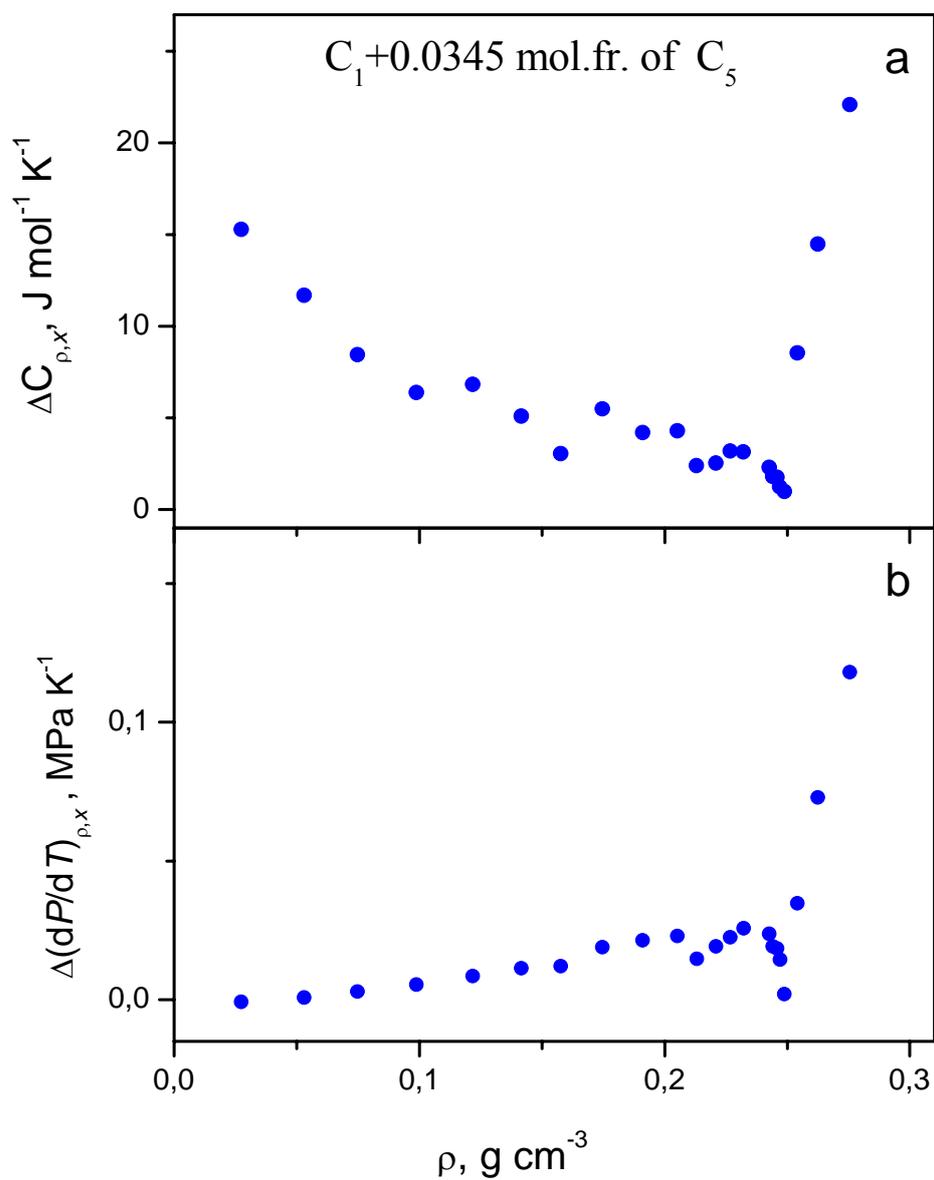


Рис. 6. Скачки изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  в зависимости от средней плотности смеси  $\rho$  для смеси  $C_1 + 0.0345 C_5$

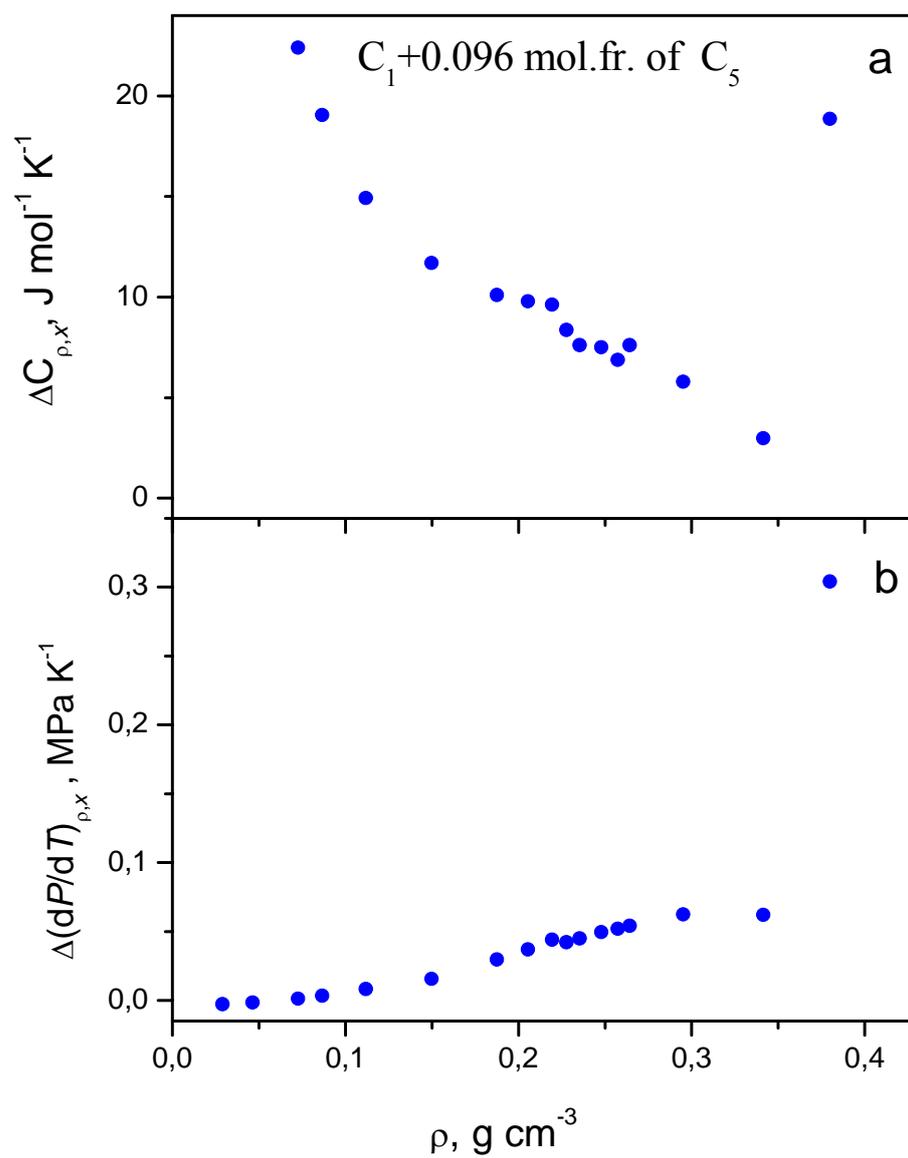


Рис. 7. Скачки изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  в зависимости от средней плотности смеси  $\rho$  для смеси  $C_1 + 0.095 C_5$