

# ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ – ПАР

М.Ю. Беляков, В.П. Воронов, Е.Е. Городецкий, В.Д. Куликов  
ИПНГ РАН, e-mail: gorod@ogri.ru

## Введение

Хорошо известно, что критическое поведение, как простых флюидов, так и их растворов, принадлежит классу универсальности трехмерной модели Изинга [1]. В соответствии с концепцией универсальности критических явлений [2–5] сингулярная часть термодинамического потенциала жидкой системы в окрестности критической точки является функцией двух масштабных полей: упорядочивающего поля  $h_1$  и температуроподобного поля  $h_2$ . Другими словами, принцип универсальности утверждает, что сингулярная часть термодинамического потенциала в окрестности критической точки любого флюида может быть представлена в виде

$$f_{sing} = |h_2|^{2-\alpha} \Psi(z), \quad (1)$$

где  $\Psi$  – известная универсальная функция масштабно инвариантного аргумента  $z = |h_1|/|h_2|^{\beta+\gamma}$ . В рамках одного и того же класса универсальности критические показатели  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  являются константами. Для трехмерной модели Изинга критические показатели равны  $\alpha \approx 0.11$ ,  $\beta \approx 0.325$  и  $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta \approx 1.24$  [6, 7].

В частном случае, когда упорядочивающее поле  $h_1 = 0$ , асимптотическое поведение параметра порядка  $\varphi_1 = (\partial f_{sing} / \partial h_1)_{h_2}$ , масштабной плотности  $\varphi_2 = (\partial f_{sing} / \partial h_2)_{h_1}$ , восприимчивости  $\chi_1^{(1,2)} = (\partial^2 f_{sing} / \partial h_1^2)_{h_2}$  и теплоемкости  $C_{h_1=0}^{(1,2)} \propto \chi_2 = (\partial^2 f_{sing} / \partial h_2^2)_{h_1}$  в однофазной (1) и двухфазной (2) областях описываются хорошо известными степенными зависимостями:

$$\varphi_1 = \pm B_0 |h_2|^\beta, \quad \varphi_2 = \frac{A^{(1,2)}}{1-\alpha} h_2 |h_2|^{-\alpha}, \quad \chi_1^{(1,2)} = \Gamma^{(1,2)} |h_2|^{-\gamma}, \quad C_{h_1=0}^{(1,2)} = A^{(1,2)} |h_2|^{-\alpha}. \quad (2)$$

Амплитуды аномалий  $A^{(1,2)}$ ,  $V_0$  и  $\Gamma^{(1,2)}$  оказываются различными в различных системах. Однако отношения амплитуд выше и ниже критической точки  $A^{(1)}/A^{(2)}$ ,  $\Gamma^{(1)}/\Gamma^{(2)}$ , а также комбинация  $A^{(1,2)}\Gamma^{(1,2)}/V_0^2$  являются универсальными величинами [8].

Для описания той или иной конкретной системы необходимо задать связь двух масштабных полей  $h_1$  и  $h_2$  с термодинамическими полями, характеризующими рассматриваемую систему. В соответствии с гипотезой перемешивания полей [2, 9] величины  $h_1$  и  $h_2$  являются линейными комбинациями безразмерных отклонений температуры и приведенных химических потенциалов компонент раствора от их критических значений. Из гипотезы следует также, что при фиксированных значениях химических потенциалов компонент раствора аномалии различных физических величин в смесях совпадают с аномалиями соответствующих величин в окрестности критической точки жидкость – пар однокомпонентного флюида. Основная проблема, возникающая при сравнении экспериментальных данных с теорией, связана с тем, что большинство существующих измерений (в том числе и наши измерения) выполнено при фиксированной средней плотности  $\rho = \text{const}$  и мольном составе смеси  $x_i = \text{const}$ . Анализ поведения различных физических величин на пути  $\rho = \text{const}$  и  $x_i = \text{const}$  в двухкомпонентных растворах посвящено значительное количество работ [см., например, 5, 10–13]. Причем подавляющее большинство из них ограничивается случаем критической изоохоры.

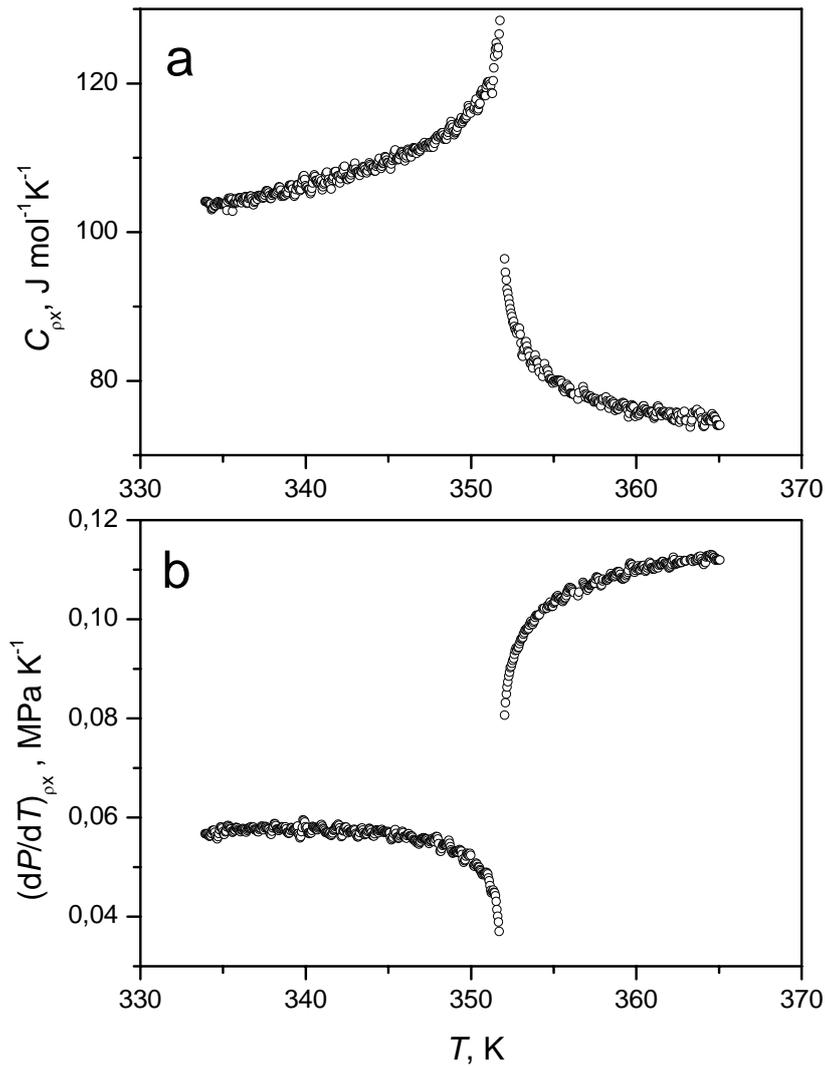
В настоящей работе представлены результаты измерений температурных зависимостей давления  $P$  на различных изохорах и аномалий изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  в трехкомпонентной смеси метан + 0.35 мольных долей пропана + 0.15 мольных долей пентана. Измерения проведены на десяти различных изохорах. В теоретической части работы предложен новый универсальный метод перехода от экспериментальных термодинамических переменных к масштабным полям  $h_1$  и  $h_2$ , позволивший с высокой точностью описать результаты измерений аномалий теплоемкости  $C_{\rho,x_i}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  на четырех околокритических изохорах.

## Описание эксперимента

Исследование фазового поведения изохорной теплоемкости  $C_{p,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$  в трехкомпонентной углеводородной смеси (метан + 0.35 мольных долей пропана + 0.15 мольных долей пентана) проведено на прецизионном адиабатическом сканирующем калориметре с объемом ячейки 15.22 см<sup>3</sup>. Ячейка соединена тонким капилляром с тензодатчиком, служащим для измерения давления, и с системой заполнения.

Принципиальная схема калориметра и способ измерения приведены в работах [14, 15]. Для поддержания адиабатического режима измерений ячейка окружена двумя медными экранами, температура которых строго “следовала” за температурой ячейки. Чтобы исключить теплообмен по капилляру, в непосредственной близости от ячейки капилляр соединяли теплопроводом с медным кольцом, температура которого поддерживалась равной температуре ячейки. Температура в верхней части капилляра была приблизительно на 1 К выше для предотвращения в нем конденсации смеси. Вся конструкция помещалась в вакуумную рубашку и в дьюар с жидким азотом. Температура в ячейке измерялась платиновым термометром (с номинальным сопротивлением 100 Ом), который находился в гильзе внутри ячейки. Погрешность измерения температуры в собственной шкале термометра не превышала  $5 \cdot 10^{-4}$  К. Давление газа в ячейке измерялось тензопреобразователем давления, помещенным в термостат, с относительной погрешностью  $4 \cdot 10^{-4}$  МПа.

Смесь нужного состава готовили в пробоотборнике высокого давления объемом  $\approx 120$  см<sup>3</sup> и затем заполняли ячейку. Масса смеси в ячейке определялась взвешиванием пробоотборника до и после заполнения ячейки. Изменение плотности в ячейке осуществлялось путем выпуска части смеси, находившейся в однофазном состоянии, в пробоотборник. Новое значение плотности смеси в ячейке определялось взвешиванием пробоотборника. Погрешность определения плотности с учетом паразитного объема капилляров была не хуже 1.5–2%. Для исключения градиентов температуры и концентраций смесь в ячейке перемешивалась магнитной мешалкой с периодом 10 с. Весь процесс измерений энтальпии (количества тепла, поданного в ячейку), температуры и давления в ячейке, а также контроль адиабатического режима осуществлялись компьютерной системой. Значения теплоемкости и производной  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$  вычислялись



**Рис. 1.** Иллюстрация аномального поведения изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  (a) и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  (b) на околокритической изохоре  $\rho = 0.2559 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$

численным дифференцированием энтальпии и давления по температуре. Измерения энтальпии и давления были проведены на десяти различных изохомах в диапазоне плотностей  $0.185 \div 0.444 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Температура фазового перехода из однофазного в двухфазное состояние для каждой изохоры определялась по скачку теплоемкости. Поскольку в дальнейшем нас будет интересовать околокритическое поведение данной смеси, ограничимся четырьмя изохомами, наиболее близкими к критической. Результаты

измерений теплоемкости  $C_{p,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$  на одной из околоскритических изохор представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что обе величины явно имеют аномальное поведение в окрестности точки фазового перехода. Характер поведения изохорной теплоемкости  $C_{p,x}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$  позволяет предположить, что в окрестности критической точки аномалии этих величин оказываются связанными друг с другом.

### Термодинамика смесей в окрестности критической точки жидкость – пар

Рассмотрим произвольную смесь с фиксированным составом  $x_i$  ( $i=1\dots N$ ). Данному составу смеси соответствует вполне определенная критическая точка фазового перехода жидкость–пар. В соответствии с концепцией универсальности критических явлений сингулярная часть термодинамического потенциала в окрестности критической точки является универсальной функцией двух масштабных полей: упорядочивающего поля  $h_1$  и температуроподобного поля  $h_2$ . В рамках гипотезы перемешивания термодинамических полей [9] и гипотезы изоморфности [3, 5] связь масштабных полей  $h_1$  и  $h_2$  с температурой  $T$  и химическими потенциалами компонентов смеси  $\mu_i$  может быть задана в виде линейных соотношений

$$h_1 = a_{1\tau}\tau + a_{11}\Delta\bar{\mu}_1 + a_{12}\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + a_{1N}\Delta\bar{\mu}_N, \quad h_2 = a_{2\tau}\tau + a_{21}\Delta\bar{\mu}_1 + a_{22}\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + a_{2N}\Delta\bar{\mu}_N. \quad (3)$$

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 указанных переменных является давление  $P$ . Термодинамическое тождество для давления имеет вид

$$d\bar{P} = \bar{s} d\tau + \bar{\rho} d\Delta\bar{\mu}_1 + \bar{\rho}x_2 d\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + \bar{\rho}x_N d\Delta\bar{\mu}_N, \quad (4)$$

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,  $\rho_c$  – критическая плотность, а  $x_i$  (при  $i \geq 2$ ) – мольная концентрация компонента смеси. Представим давление в виде суммы сингулярной и регулярной частей

$$\bar{P}(\tau, \Delta\bar{\mu}_i) = P_s(h_1, h_2) + P_r(\tau, \Delta\bar{\mu}_i). \quad (5)$$

Регулярная часть давления  $P_r$  является аналитической функцией переменных  $\tau$  и  $\Delta\bar{\mu}_i$ . Сингулярная часть  $P_s$  предполагается известной универсальной функцией масштабных полей  $h_1$  и  $h_2$ , причем

$$dP_s = \varphi_1 dh_1 + \varphi_2 dh_2, \quad (6)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – сопряженные поля масштабные плотности.

Используя формулы (3)–(6), нетрудно определить физические плотности  $\bar{\rho}$  и  $\bar{\rho}x_i$  как первые производные от давления по соответствующим химическим потенциалам:

$$\begin{aligned} \bar{\rho} &= a_{11}\varphi_1 + a_{21}\varphi_2 + p_1, \\ \bar{\rho}x_2 &= a_{12}\varphi_1 + a_{22}\varphi_2 + p_2, \\ &\dots \\ \bar{\rho}x_N &= a_{1N}\varphi_1 + a_{2N}\varphi_2 + p_N. \end{aligned} \quad (7)$$

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. Учитывая, что средний состав смеси фиксирован и ограничиваясь линейными членами разложения, имеем

$$p_i = x_i + p_{i\tau}\tau + p_{i1}\Delta\bar{\mu}_1 + p_{i2}\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + p_{iN}\Delta\bar{\mu}_N, \quad (8)$$

где  $x_1 = 1$ . Коэффициенты  $p_{ij}$  являются неуниверсальными константами и соответствуют производным от регулярной части давления, взятым в критической точке. Подставляя  $p_i$  в (7), получим систему термодинамических уравнений, которую можно рассматривать как

систему уравнений для определения химических потенциалов  $\Delta\bar{\mu}_i$ . Вблизи критической точки данная система линейна. Ее решение имеет вид:

$$\begin{aligned}\Delta\bar{\mu}_1 &= b_{11}\varphi_1 + b_{12}\varphi_2 + b_{1\tau}\tau + b_{1\rho}\Delta\bar{\rho}, \\ \Delta\bar{\mu}_2 &= b_{21}\varphi_1 + b_{22}\varphi_2 + b_{2\tau}\tau + b_{2\rho}\Delta\bar{\rho}, \\ &\dots \\ \Delta\bar{\mu}_N &= b_{N1}\varphi_1 + b_{N2}\varphi_2 + b_{N\tau}\tau + b_{N\rho}\Delta\bar{\rho},\end{aligned}\tag{9}$$

где  $\Delta\bar{\rho} = \bar{\rho} - 1$ , а неуниверсальные константы  $b_{ij}$  представляют собой комбинации производных  $p_{ij}$ , коэффициентов  $a_{ij}$  и концентраций  $x_i$ . Исключая химические потенциалы в уравнениях (3) при помощи (9), нетрудно выразить  $\tau$  и  $\Delta\bar{\rho}$  через масштабные поля и плотности:

$$\begin{aligned}\tau &= c_{\tau 1}\varphi_1 + c_{\tau 2}\varphi_2 + c_{\tau 3}h_2 + c_{\tau 4}h_1, \\ \Delta\bar{\rho} &= c_{\rho 1}\varphi_1 + c_{\rho 2}\varphi_2 + c_{\rho 3}h_2 + c_{\rho 4}h_1.\end{aligned}\tag{10}$$

Существенно, что вблизи критической точки полученные уравнения справедливы для любых смесей с фиксированным составом. При этом легко убедиться, что для однокомпонентных жидкостей  $c_{\tau 1} = c_{\tau 2} = 0$ . Кроме того, уравнения (9) и (10) позволяют определить другие термодинамические величины через масштабные переменные. В частности, используя (5) и раскладывая регулярную часть давления в ряд Тейлора, имеем:

$$\bar{P} = P_s(h_1, h_2) + \bar{P}_c + \bar{s}_c\tau + \Delta\bar{\mu}_1 + x_2\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + x_N\Delta\bar{\mu}_N + \frac{1}{2}(p_{\tau\tau}\tau^2 + 2p_{1\tau}\Delta\bar{\mu}_1\tau + \dots).\tag{11}$$

Здесь в разложении регулярной части удержаны члены второго порядка малости. Эти члены позволяют воспроизвести поправки, необходимые в дальнейшем при описании эксперимента. Учитывая, что в данной работе представлены экспериментальные данные на изохорах ( $\Delta\bar{\rho} = \text{const}$ ) и подставляя в (11) выражения для  $\Delta\bar{\mu}_i$  и  $\tau$ , после несложных преобразований получим:

$$\Delta\bar{P} = P_s(h_1, h_2) + \tilde{c}_{P2}\varphi_2 + \tilde{c}_{P3}h_2 + \tilde{c}_{P4}h_1 + c_{P5}\varphi_2^2 + c_{P6}\varphi_2h_2 + \dots,\tag{12}$$

где  $\Delta\bar{P} = \bar{P} - \bar{P}_c(1 + k_{p0}\Delta\bar{p} + k_{p1}\Delta\bar{p}^2)$ , а  $\tilde{c}_{pi} = c_{pi}(1 + k_{pi}\Delta\bar{p})$ . Отметим также, что в выражении (12) плотность  $\varphi_1$  была исключена. Это можно сделать при помощи формулы (10), выразив  $\varphi_1$  через величины  $\Delta\bar{p}$ ,  $\varphi_2$ ,  $h_2$  и  $h_1$ . Аналогичным образом получается выражение для энтропии  $\bar{s}$ . Из формул (3)–(6) следует, что первая производная от термодинамического потенциала по температуре может быть представлена в виде

$$\bar{s} = a_{1\tau}\varphi_1 + a_{2\tau}\varphi_2 + p_\tau. \quad (13)$$

Раскладывая  $p_\tau = (\partial P_r / \partial \tau)_{\Delta\bar{p}_i}$  вблизи критической точки и исключая плотность  $\varphi_1$  при помощи (10), для энтропии находим:

$$\Delta\bar{s} = \tilde{c}_{s2}\varphi_2 + \tilde{c}_{s3}h_2 + \tilde{c}_{s4}h_1 + c_{s5}\varphi_2^2 + c_{s6}\varphi_2h_2 + \dots, \quad (14)$$

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

Выражения (10), (12) и (14) 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 может считаться известным [16–18]. Величины коэффициентов  $c_{ij}$  и  $k_{ij}$  определяются значениями производных регулярной части термодинамического потенциала в критической точке, коэффициентами перемешивания  $a_{ij}$  и концентрациями  $x_i$ . Эти коэффициенты являются неуниверсальными константами вещества и могут быть найдены из обработки экспериментальных данных. Таким образом, расчеты теплофизических свойств реальных окологранных флюидов сводятся к несложным параметрическим вычислениям.

Отметим, что выражения (10), (12) и (14) 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 (10) определяется выражением

$$\tau = \bar{c}_{\tau 1} \Delta \bar{\rho} + (c_{\tau 2} - \bar{c}_{\tau 1} c_{\rho 2}) \varphi_2 + (c_{\tau 3} - \bar{c}_{\tau 1} c_{\rho 3}) h_2, \quad (15)$$

где  $\bar{c}_{\tau i} = c_{\tau i} / c_{\rho i}$ . Кроме того, чтобы производить расчеты теплофизических свойств, необходимо задать масштабное уравнение состояния. В данной работе ограничимся параметрической линейной моделью [16]:

$$\begin{aligned} P_s &= r^{2-\alpha} (1 - a_2 \theta^2 + a_4 \theta^4), \\ h_1 &= a_1 r^{\gamma+\beta} \theta (1 - \theta^2), \quad \varphi_1 = r^\beta \theta, \\ h_2 &= r (1 - b^2 \theta^2), \quad \varphi_2 = a_3 r^{1-\alpha} (\theta_s^2 - \theta^2). \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь  $b^2$ ,  $\theta_s^2$  и  $a_i$  – универсальные параметры модели:

$$\begin{aligned} b^2 &= \frac{(\gamma - 2\beta)}{\gamma(1 - 2\beta)}, \quad a_3 = \frac{(2 - \alpha)}{\theta_s^2}, \quad a_2 = \frac{a_3}{\gamma} \left( \frac{\gamma - \alpha}{1 - \alpha} - \frac{2\alpha}{1 - 2\beta} \right), \\ \theta_s^2 &= \frac{\gamma(\gamma - 1)}{(1 - \alpha)(\gamma - 2\beta)}, \quad a_1 = \frac{2\alpha a_3}{\gamma(1 - 2\beta)}, \quad a_4 = \frac{a_3}{\gamma} \left( 1 - \frac{2\alpha}{1 - 2\beta} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Переменная  $r$  соответствует обобщенному расстоянию до критической точки ( $r \geq 0$ ), а величина  $\theta$  характеризует отклонение от критической изохоры ( $-1 \leq \theta \leq 1$ ). Заметим также, что неуниверсальные амплитуды линейной модели уравнения состояния учитываются коэффициентами  $c_{ij}$ , а переменную  $r$  удобно определить так, чтобы  $c_{\rho 1} = 1$  (в этом случае  $\bar{c}_{\tau 1} = c_{\tau 1}$ ).

Используя формулы (10), (12) и (14)–(16), 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. Так, для теплоемкости имеем:

$$\frac{C_{\rho,x}^{(1,2)}}{\rho_c R \bar{T}} = \left( \frac{\partial \Delta \bar{s}(r, \theta)}{\partial \tau(r, \theta)} \right)_{\rho,x}^{(1,2)} = \frac{\tilde{C}_2 \tilde{\chi}_2^{(1,2)} + \tilde{c}_{s3} + \tilde{C}_4 \tilde{\chi}_{12}^{(1)} + c_{s6} \Phi_2}{\Delta_2 \tilde{\chi}_2^{(1,2)} + \Delta_3 + \Delta_4 \tilde{\chi}_{12}^{(1)}}, \quad (18)$$

где  $\bar{T} = T/T_c$ . Обобщенная восприимчивость  $\tilde{\chi}_2^{(1)}$  определяется как  $\tilde{\chi}_2^{(1)} = \chi_2^{(1)} - (\chi_{12}^{(1)})^2 / \chi_1^{(1)}$ , а  $\tilde{\chi}_2^{(2)} = \chi_2^{(2)}$ . Величина  $\tilde{\chi}_{12}^{(1)}$  соответствует отношению восприимчивостей в однофазной области:  $\tilde{\chi}_{12}^{(1)} = \chi_{12}^{(1)} / \chi_1^{(1)}$ . Здесь использованы определения для “сильной”  $\chi_1 = (\partial^2 P_s / \partial h_1^2)_{h_2}$ , “слабой”  $\chi_2 = (\partial^2 P_s / \partial h_2^2)_{h_1}$  и “перекрестной”  $\chi_{12} = (\partial^2 P_s / \partial h_1 \partial h_2)$  обобщенных восприимчивостей. Кроме того, неуниверсальные коэффициенты  $\tilde{C}_i$  и  $\Delta_i$  имеют вид

$$\Delta_2 = c_{\tau 2} - c_{\tau 1} c_{\rho 2}, \quad \Delta_3 = c_{\tau 3} - c_{\tau 1} c_{\rho 3}, \quad \Delta_4 = \Delta_3 c_{\rho 2} - \Delta_2 c_{\rho 3} - (c_{\tau 4} - c_{\tau 1} c_{\rho 4}), \quad (19)$$

$$\tilde{C}_2 = \tilde{c}_{s2} + 2c_{s5} \Phi_2 + c_{s6} h_2, \quad \tilde{C}_4 = \tilde{c}_{s3} c_{\rho 2} - \tilde{c}_{s2} c_{\rho 3} - \tilde{c}_{s4}.$$

Отметим, что в данной работе обобщенная восприимчивость  $\tilde{\chi}_2^{(1,2)}$  определена с первой неасимптотической поправкой [19], а именно  $\tilde{\chi}_2^{(1,2)} = A_0^{(1,2)} r^{-\alpha} (1 + A_1^{(1,2)} r^\Delta)$ , где  $\Delta \approx 0.5$  [7]. При этом асимптотические амплитуды  $A_0^{(1)} = (1 - \alpha)(2 - \alpha)$  и  $A_0^{(2)} = a_3 (1 - 2\beta) / (\gamma - 1) b^2$  – универсальны, а амплитуды  $A_1^{(1,2)}$  – неуниверсальны. Можно также показать, что в рамках предложенной модели  $\tilde{\chi}_{12}^{(1)} = \gamma a_1 r^{1-\beta-\alpha} \theta$ .

Аналогичное выражение можно получить для производной  $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$ . Используя уравнения (10), (12), (15) и (16), имеем:

$$\frac{1}{\rho_c R} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho,x}^{(1,2)} = \left( \frac{\partial \Delta \bar{P}(r, \theta)}{\partial \tau(r, \theta)} \right)_{\rho,x}^{(1,2)} = \frac{\tilde{P}_2 \tilde{\chi}_2^{(1,2)} + \tilde{c}_{p3} + \tilde{P}_4 \tilde{\chi}_{12}^{(1)} + c_{p6} \Phi_2}{\Delta_2 \tilde{\chi}_2^{(1,2)} + \Delta_3 + \Delta_4 \tilde{\chi}_{12}^{(1)}}, \quad (20)$$

где

$$\tilde{P}_2 = \tilde{c}_{p2} + 2c_{p5} \Phi_2 + c_{p6} h_2, \quad \tilde{P}_4 = \tilde{c}_{p3} c_{\rho 2} - \tilde{c}_{p2} c_{\rho 3} - \tilde{c}_{p4}. \quad (21)$$

Таким образом, полученные выражения для теплоемкости  $C_{\rho,x}$  и производной  $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$  вместе с формулами (10), (12), (15) и (16) представляют собой теоретическую модель, которая может быть непосредственно использована при расчете термодинамических свойств смесей и описании экспериментальных данных на различных околокритических изохорах.

## Сравнение с экспериментом

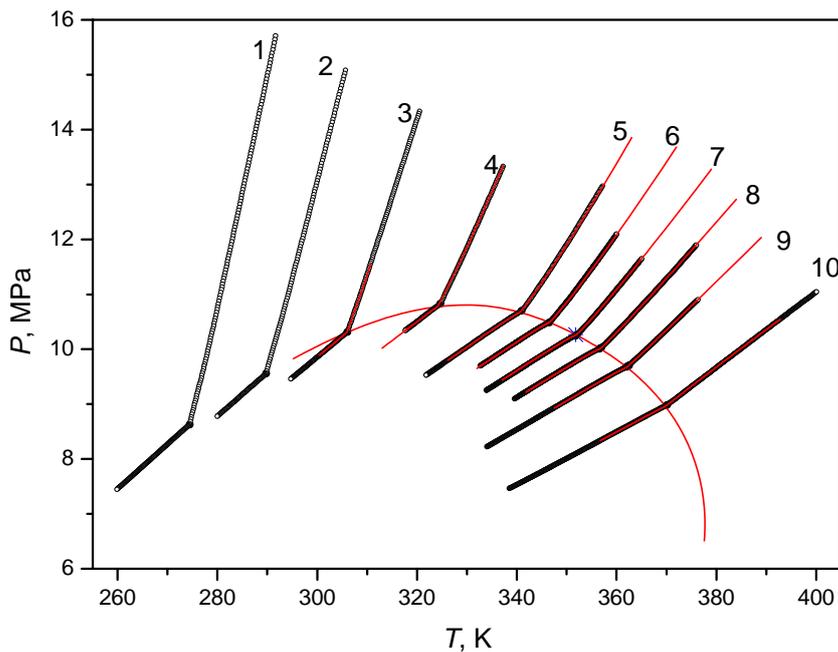
Чтобы произвести расчет термодинамических свойств, необходимо определить неуниверсальные параметры модели. Для этого задаются начальные значения всех неуниверсальных параметров. В однофазной области из уравнений (10) и (16) находятся переменные  $r$  и  $\theta$ , соответствующие экспериментальной температуре  $T$  и плотности  $\rho$ . В двухфазной области  $\theta^2 = 1$  и переменная  $r$  определяется из уравнений (15) и (16). Далее параметрические переменные  $r$  и  $\theta$  подставляются в выражения для термодинамических характеристик, а полученные расчетные величины сравниваются с экспериментальными данными. Окончательные значения неуниверсальных параметров модели определяются в результате процедуры оптимизации по методу наименьших квадратов, исходя из наилучшего соответствия эксперименту.

В данной работе оптимизация теоретической модели производилась в окрестности критической точки на расстояниях  $0 \leq r \leq 0.2$ . Найденные значения неуниверсальных параметров приведены в таблице (см. табл. В конце статьи). Отметим также, что при оптимизации модели значения  $T_c$ ,  $P_c$  и  $\rho_c$  рассматривались как подгоночные. Определенные таким образом критические параметры оказались равными:  $T_c = 351.785$  К,  $P_c = 10.2646$  МПа и  $\rho_c = 0.2563$  г·см<sup>-3</sup>. Учитывая, что плотности смеси на изохорах определены с погрешностью 1.5–2%, при обработке экспериментальных данных значения плотностей рассматривались как подгоночные параметры. Это привело к некоторой коррекции в пределах экспериментальной погрешности значений плотностей на околоскритических изохорах.

На рис. 2 представлены  $P - T$  экспериментальные данные и расчетные зависимости, полученные при помощи уравнений (10), (12), (15) и (16). Как видно из рисунка, расчетные значения прекрасно согласуются с экспериментальными данными, как в однофазной, так и в двухфазной областях. Отметим, что две дальние изохоры с данными плотностями  $\rho = 0.4187$  г·см<sup>-3</sup> и  $\rho = 0.444$  г·см<sup>-3</sup> не попадают в расчетную область, поскольку для этих изохор  $r > 0.2$ . На рис. 3 представлен расчет пограничных кривых для данной системы в широком интервале температур, давлений и плотностей. Результат оптимизации данных для изохорных теплоемкостей  $C_{\rho,x}$  и производных  $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$  в однофазной и двухфазной областях представлен на рис. 4. Как видно из рисунков,

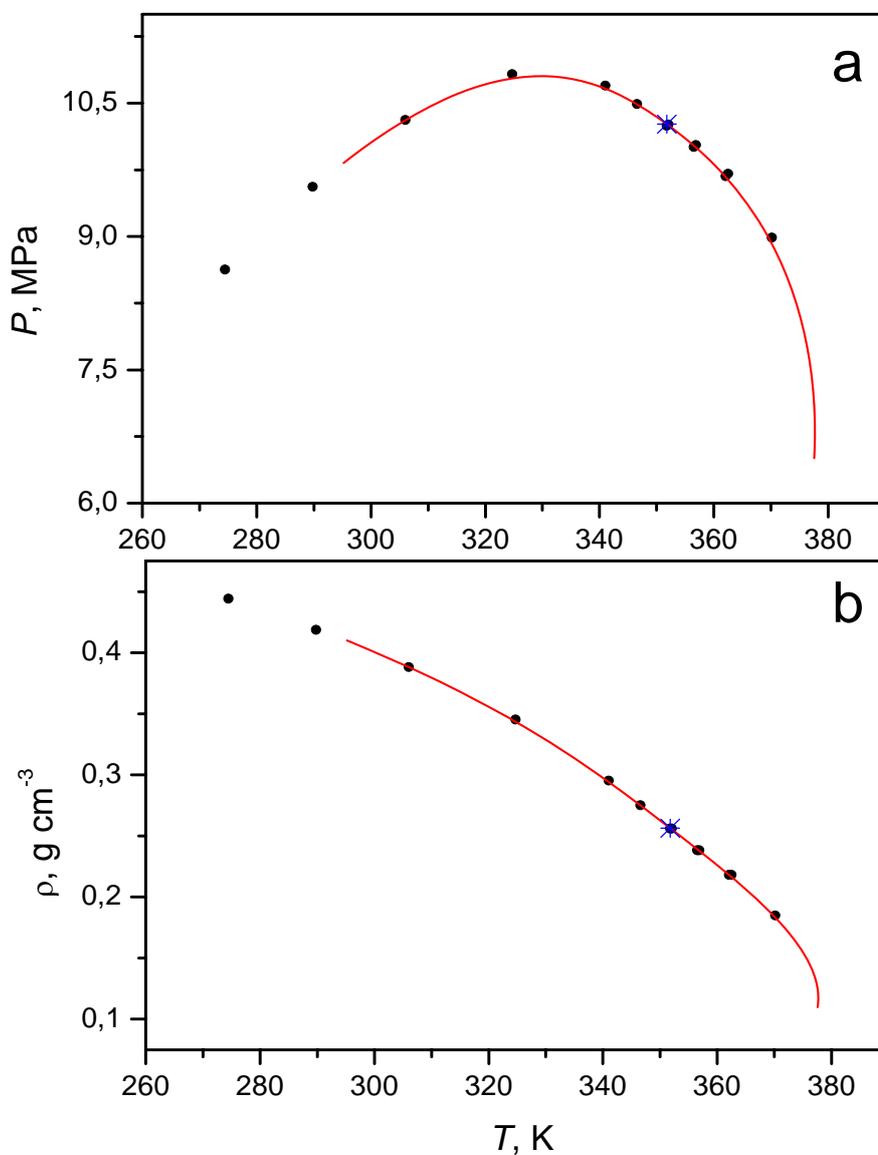
расчетные значения, полученные в рамках теоретической модели, хорошо согласуются с результатами измерений.

Таким образом, в рамках сформулированного выше уравнения состояния реальной жидкой системы получены выражения для наблюдаемых термодинамических характеристик, которые в околокритической области хорошо согласуются с экспериментом. Из формул (18) и (20) следует, что значения величин  $C_{p,x}$  и  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$  конечны в критической точке и равны  $C^{(cr)}$  и  $P_T^{(cr)}$ . Различия в поведении изохорных теплоемкостей и производных от давления по температуре в однофазной и двухфазной областях, а также величины скачков в точках перехода непосредственно связаны с разными амплитудами восприимчивости  $\tilde{\chi}_2$ . При этом резкие изменения значений термодинамических характеристик вблизи критической точки возможны лишь в области  $\tilde{\chi}_2 \gg \Delta_3/\Delta_2$ , что соответствует условию так называемой перенормировки критических показателей [20].

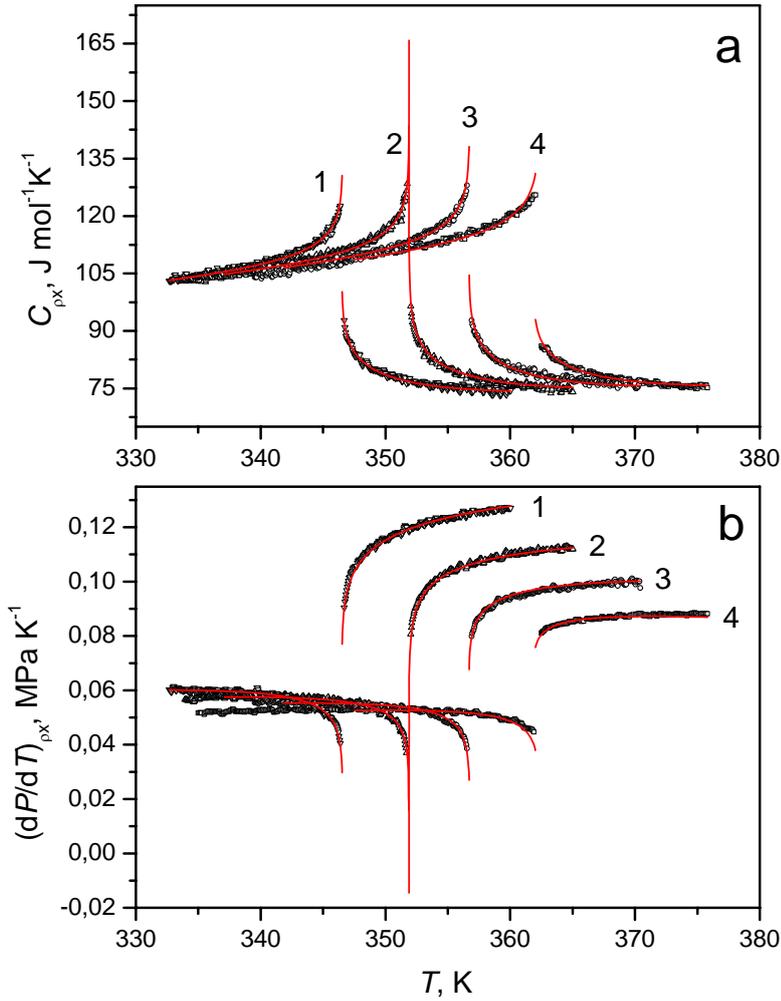


**Рис. 2.** Температурная зависимость давления на десяти изохорах:  
 1 –  $0.444 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; 2 –  $0.4187 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; 3 –  $0.3883 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; 4 –  $0.3451 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  
 5 –  $0.2954 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; 6 –  $0.2751 (0.2725) \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; 7 –  $0.2559 (0.2541) \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ;  
 8 –  $0.2384 (0.2397) \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; 9 –  $0.2183 (0.2194) \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; 10 –  $0.185 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$

В скобках указаны первоначальные значения экспериментальных плотностей. Линии соответствуют аппроксимации экспериментальных данных в соответствии с уравнениями (10), (12), (15) и (16). Подгоночные параметры модели представлены в таблице. Положение критической точки отмечено звездочкой



**Рис. 3.** (a)  $P-T$  и (b)  $\rho-T$  пограничные кривые трехкомпонентной смеси метана + 0.15 м.д. пропана + 0.35 м.д. пентана. Кружки соответствуют экспериментальным данным. Линиями представлен расчет по уравнениям (10), (12), (15) и (16). Неуниверсальные параметры модели взяты из таблицы. Положение критической точки отмечено звездочкой



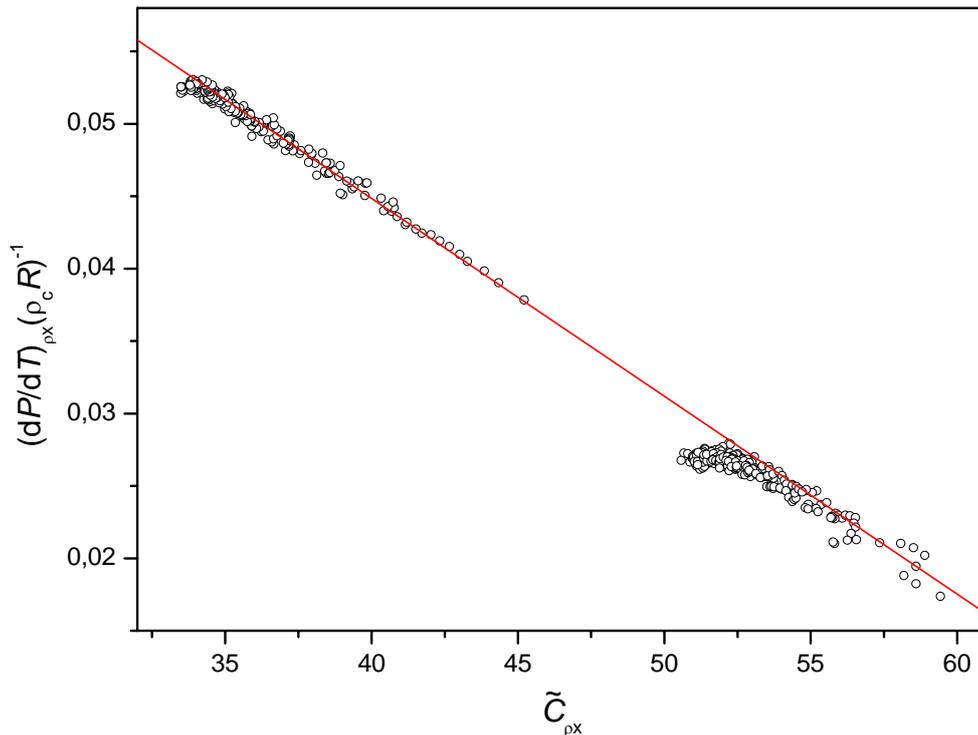
**Рис.4.** (а) Аппроксимация экспериментальных данных для изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  на околокритических изохорах в соответствии с уравнениями (10), (15), (16) и (18): 1 – 0.2751 (0.2725)  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; 2 – 0.2559 (0.2541)  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; 3 – 0.2384 (0.2397)  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; 4 – 0.2183 (0.2194)  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Исходные значения экспериментальных плотностей указаны в скобках. Значения подгоночных параметров представлены в таблице. (б) Аппроксимация экспериментальных данных для производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  на тех же изохорах, что и на рис. 4а в соответствии с уравнениями (10), (15), (16) и (20). Значения подгоночных параметров представлены в таблице

Заметим, что если в уравнениях (18) и (20) ограничиться только асимптотическими членами, то обе величины оказываются зависящими только от восприимчивости  $\tilde{\chi}_2$ . В этом случае исключение из этих уравнений  $\tilde{\chi}_2$  приводит в линейной связи между изохорной теплоемкостью  $\tilde{C}_{\rho,x}^{(1,2)} = C_{\rho,x}^{(1,2)} / \rho_c R \bar{T}$  и производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}^{(1,2)} / \rho_c R$ , а именно

$$\frac{1}{\rho_c R} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho, x}^{(1,2)} = \frac{(\Delta_2 \tilde{c}_{p3} - \Delta_3 \tilde{c}_{p2})}{(\Delta_2 \tilde{c}_{s3} - \Delta_3 \tilde{c}_{s2})} \tilde{C}_{\rho, x}^{(1,2)} + \frac{(\tilde{c}_{p2} \tilde{c}_{s3} - \tilde{c}_{p3} \tilde{c}_{s2})}{(\Delta_2 \tilde{c}_{s3} - \Delta_3 \tilde{c}_{s2})}. \quad (22)$$

Существенно, что экспериментальная проверка данного соотношения в близкой окрестности критической точки может быть выполнена непосредственно, без привлечения дополнительных предположений. На самом деле поправочные члены оказываются малыми только для изохоры  $\rho = 0.2559 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , которая наиболее близка к критической.

Линейная связь между изохорной теплоемкостью и производной от давления по температуре для данной изохоры представлена на рис. 5. Из рисунка видно, что величины  $\tilde{C}_{\rho, x}$  и  $(\partial P / \partial T)_{\rho, x}$  действительно пропорциональны друг другу в окрестности



**Рис. 5.** Зависимость производной  $(\partial P / \partial T)_{\rho, x}$  от теплоемкости  $\tilde{C}_{\rho, x}$  на наиболее близкой к критической изохоре  $\rho = 0.2559 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Прямая линия соответствует уравнению (22)

критической точки, а вдали от нее возникают отклонения от линейной зависимости. Для других изохор поправочные члены в уравнениях (18) и (20) оказываются существенными, и количественные расхождения между значениями, рассчитанными по уравнению (22), и экспериментальными точками достаточно велики.

## **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. Предложенное уравнение состояния позволяет производить расчеты различных термодинамических свойств жидкостей в однофазной и двухфазной областях, а также рассчитывать пограничные кривые фазовых равновесий жидкость – пар. Результаты таких расчетов хорошо согласуются с экспериментом и могут быть использованы в инженерной практике.

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Fisher M.E.* // Critical Phenomena, Lecture Notes in Physics. / F.J.W. Nahne, ed. Springer, Berlin, 1982. Vol. 186. P. 1.
2. *Saam W.F.* // Phys. Rev. A . 1970. Vol. 2. P. 1461.

3. *Anisimov M.A., Voronelya A.B., Gorodetskiy E.E.* // *ЖЭТФ*. 1971. Т. 60. С. 1117.
4. *Levelt Sengers J.M.H., Hocken R.J., Sengers J.V.* // *Physics Today*. 1977. Vol. 30 (12). P. 42.
5. *Anisimov M.A., Gorodetskiy E.E., Kulikov V.D., Sengers J.V.* // *Phys. Rev. E*. 1995. Vol. 51. P. 1199.
6. *Liu A.J., Fisher M.E.* // *Physica A*. 1989. Vol. 156. P. 35.
7. *Guida R., Zinn-Justin J.* // *J. Phys. A*. 1998. Vol. 31. P. 8103.
8. *Fisher M.E., Zinn S.-Y., Upton P.J.* // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 59. P. 14533.
9. *Покровский В.Л.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1973. Т. 17. С. 219.
10. *Anisimov M.A., Gorodetskiy E.E., Shmakov N.G.* // *Sov. Phys. JETP*. 1973. Vol. 36. P. 1143.
11. *Anisimov M.A., Berestov A.T., Kiselev S.B.* // *Sov. Phys. JETP*. 1982. Vol. 55. P. 667.
12. *Anisimov M.A., Gorodetskiy E.E., Kulikov V.D., Povodyrev A.A., Sengers J.V.* // *Physica A*. 1995. Vol. 220. P. 227; 1996. Vol. 223. P. 272.
13. *Belyakov M.Yu., Kiselev S.B., Rainwater J.C.* // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107. P. 3085.
14. *Entov E.E., Levchenko V.A., Voronov V.P.* // *Int. J. Thermophys.* 1993. Vol. 14. P. 221.
15. *Воронов В.П.* // *ЖЭТФ*. 2000. Т. 118. С. 163.
16. *Schofield P., Litster J.D., Ho J.F.* // *Phys. Rev. Lett.* 1969. Vol. 23. P. 1098.
17. *Avdeeva G.M., Migdal A.A.* // *Sov. Phys. JETP Lett.* 1972. Vol. 16. P. 178.
18. *Brezin E., Wallace D.E., Wilson K.G.* // *Phys. Rev. B*. 1973. Vol. 7. P. 232.
19. *Wegner F.J.* // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 5. P. 4529.
20. *Fisher M.E.* // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 176. P. 257.

Таблица

Коэффициенты в уравнениях (10) и (15)									
$c_{\tau 1}$	$c_{\tau 2}$	$c_{\tau 3}$	$c_{\tau 4}$	$c_{\rho 1}$	$c_{\rho 2}$	$c_{\rho 3}$	$c_{\rho 4}$		
-0.2017	0.0745	0.2875	0	1	0.0083	-0.3282	0		
Коэффициенты в уравнении (12)									
$c_{p 2}$	$c_{p 3}$	$c_{p 4}$	$c_{p 5}$	$c_{p 6}$	$k_{p 0}$	$k_{p 1}$	$k_{p 2}$	$k_{p 3}$	$k_{p 4}$
-0.0013	0.0236	0.0176	0.0032	-0.0101	0.326	-0.384	0.539	0.502	0.618
Коэффициенты в уравнении (18)									
$c_{s 2}$	$c_{s 3}$	$c_{s 4}$	$c_{s 5}$	$c_{s 6}$	$k_{s 2}$	$k_{s 3}$	$k_{s 4}$	$A_1^{(1)}$	$A_1^{(2)}$
1.674	-0.290	0	-0.315	0.947	-0.264	-5.583	-0.113	-0.1116	0.0117