

ИЗОМОРФНОЕ ОПИСАНИЕ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ ОКОЛОКРИТИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ

Е. Е. Городецкий*, В. Д. Куликов, Л. В. Федюнина, М. А. Анисимов†

*Институт проблем нефти и газа Российской академии наук
117917, Москва, Россия*

† *Institute for Physical Science and Technology,
University of Maryland at College Park, MD 20742, USA*

Поступила в редакцию 16 августа 1996 г.

На основе гипотезы перемешивания полей предложен общий подход, позволяющий описывать свойства бинарных растворов в окрестности их критических точек, включая область двухфазных состояний. В качестве иллюстрации эффективности данного метода получено в аналитическом виде уравнение пограничных кривых бинарного раствора и показано, что вид этих кривых определяется главным образом критическими линиями $T_c(x)$ и $P_c(x)$. В частности, зная поведение критических линий, нетрудно оценить величину максимального давления, при котором еще возможно двухфазное равновесие, и ширину области ретроградной конденсации.

В настоящей работе на основе развитого в [1–3] подхода получены в аналитическом виде уравнения пограничных кривых бинарных растворов (сечений двухфазной области при постоянной концентрации) и, в частности, найдена связь формы этих кривых с критическими параметрами растворов. На примере смеси метан–этан показано, что полученное уравнение количественно описывает имеющиеся в литературе экспериментальные данные.

В соответствии с общей концепцией универсальности критических явлений [4] будем считать, что сингулярная часть термодинамического потенциала любой системы в окрестности точки фазового перехода второго рода является универсальной функцией двух скейлинговских полей: упорядочивающего поля h_1 и «температуроподобного» поля h_2 , термодинамически сопряженных соответственно величинам φ_1 с масштабной размерностью параметра порядка и φ_2 с масштабной размерностью энергии. В развиваемом подходе эта универсальная функция считается известной.

В реальных жидкостях скейлинговские поля h_1 и h_2 являются линейными комбинациями физических полей [4]. В случае двухкомпонентных растворов такими физическими полями являются отклонение химического потенциала μ_1 растворителя и температуры T от их критических значений $\mu_{1c}(\mu)$ и $T_c(\mu)$, определяемых разностью химических потенциалов компонентов $\mu = \mu_2 - \mu_1$:

$$\begin{aligned} h_1 &= \left(\frac{\partial h_1}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu} \Delta \mu_1 + \left(\frac{\partial h_1}{\partial T} \right)_{\mu_1, \mu} \Delta T = a_1 \Delta \mu_1 + a_2 \Delta T, \\ h_2 &= \left(\frac{\partial h_2}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu} \Delta \mu_1 + \left(\frac{\partial h_2}{\partial T} \right)_{\mu_1, \mu} \Delta T = b_2 \Delta \mu_1 + b_1 \Delta T, \end{aligned} \quad (1)$$

* e-mail: gorod@fluid.msk.ru

где $\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_{1c}(\mu)$ и $\Delta T = T - T_c(\mu)$. В работах [1–3] нами было показано, что если критическая линия жидкость–газ непрерывна [5], то величины a_1 и b_1 всегда могут быть выбраны равным $1/RT_c(\mu)$ и $1/T_c(\mu)$. Что касается параметра b_2 , то он отвечает за асимметрию кривой сосуществования и обычно мал. Его присутствие в наших уравнениях не является принципиальным, и, чтобы не загромождать формулы, мы в дальнейшем будем им пренебрегать.

При таком выборе переменных плотностью термодинамического потенциала является давление:

$$P = P^s(h_1, h_2) + P^r(\mu_1, T, \mu). \quad (2)$$

Здесь $P^s = \rho_c(\mu)RT_c(\mu)\tilde{P}^s$, $\rho_c(\mu)$ — критическая плотность, P^r — регулярная часть давления, а \tilde{P}^s — упоминавшаяся ранее, известная универсальная функция скейлинговских полей h_1 и h_2 :

$$\tilde{P}^s(h_1, h_2) = h_2^2 |h_2|^{-\alpha} [f_0(z) + |h_2|^\Delta f_1(z)]. \quad (3)$$

Здесь $z = h_1/h_2^{\beta+\gamma}$, $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.325$, $\gamma = 1.24$ и $\Delta = 0.51$ — универсальные критические индексы [6]; R — универсальная газовая постоянная. Второе слагаемое в выражении для сингулярной части давления представляет собой первую поправку к асимптотическому поведению этой величины. «Плотности», сопряженные скейлинговым полям h_1 и h_2 , равны

$$\varphi_1 = \left(\frac{\partial \tilde{P}^s}{\partial h_1} \right)_{h_2}, \quad \varphi_2 = \left(\frac{\partial \tilde{P}^s}{\partial h_2} \right)_{h_1}. \quad (4)$$

Плотности других физических величин нетрудно найти из условия

$$dP = s dT + \rho d\mu_1 + \rho x d\mu, \quad (5)$$

где s — плотность энтропии, а x — молярная доля второго компонента. Тогда для молярной плотности раствора ρ и его концентрации x получаем

$$\rho = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu} = \rho_c(\mu) \varphi_1 + \left(\frac{\partial P^r}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu}, \quad (6)$$

$$x = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{T, \mu_1} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu}^{-1} = \frac{RT_c \left[\left(\frac{\partial h_1}{\partial \mu} \right)_{\mu_1, T} \varphi_1 + \left(\frac{\partial h_2}{\partial \mu} \right)_{\mu_1, T} \varphi_2 \right] + \rho_c^{-1} \left(\frac{\partial P^r}{\partial \mu} \right)_{\mu_1, T}}{\varphi_1 + \rho_c^{-1} \left(\frac{\partial P^r}{\partial \mu_1} \right)_{T, \mu}}. \quad (7)$$

Последнее уравнение определяет концентрацию раствора как функцию от T и μ . Если концентрация x фиксирована, то уравнение (7) задает μ как функцию от T и x . Заметим, что аналогичным образом плотности любых термодинамических величин могут быть выражены через величины φ_1 и φ_2 , обладающие определенной масштабной размерностью.

Так как точки пограничной кривой принадлежат одновременно соответствующим точкам линий сосуществования жидкость–газ, поле $h_1 \{ \Delta\mu_1(\mu), \Delta T(\mu) \}$ обращается в

этих точках в нуль. Отсюда следует, что поля $\Delta\mu_1(\mu)$ и $\Delta T(\mu)$ на этой линии связаны линейным соотношением $\Delta\mu_1 = (\partial\mu_1/\partial T)_{h_1=0}\Delta T(\mu)$, а поле $h_2 \propto \Delta T(\mu)$. С учетом этого обстоятельства для скейлинговских плотностей в двухфазной области получаем

$$\varphi_1 = \pm B_0|\tau(\mu)|^\beta \left(1 + B_1|\tau(\mu)|^\Delta\right), \quad \varphi_2 = \frac{A_0^-}{1-\alpha}\tau(\mu)|\tau(\mu)|^{-\alpha}, \quad (8)$$

где A_0^- — амплитуда сингулярной части изохорной теплоемкости в двухфазной области при $\mu = \text{const}$ [2, 3]; B_0 и B_1 — амплитуды, определяющие главный член и вегнеровскую поправку в кривой сосуществования, а $\tau(\mu) = T/T_c(\mu) - 1$.

Представим регулярные части производных, входящих в уравнение (7), в виде

$$\rho_c(\mu)^{-1} \left(\frac{\partial P^r}{\partial \mu_1}\right)_{T,\mu} = 1 + d_1\tau(\mu), \quad \rho_c(\mu)^{-1} \left(\frac{\partial P^r}{\partial \mu}\right)_{T,\mu_1} = x_c(\mu) + d_2\tau(\mu), \quad (9)$$

где d_1 и d_2 — некоторые параметры, подставим их в уравнение (7) и получим

$$x \simeq \left[RT_c \left(\frac{\partial h_1}{\partial \mu}\right)_{\mu_1,T} - x_c \right] \varphi_1 + RT_c \left(\frac{\partial h_2}{\partial \mu}\right)_{\mu_1,T} \varphi_2 + \dot{x}_c(\mu) + D\tau(\mu), \quad (10)$$

где введено обозначение $D = d_2 - x_c d_1$. При переходе к чистым компонентам этот коэффициент должен обращаться в нуль. Комбинация $RT_c(\mu)(\partial h_1/\partial \mu)_{\mu_1,T} - x_c$ сводится к $-\rho_c^{-1}(\partial P/\partial \mu)_{h_1,T}$. Значение этой производной вдоль линии нулевого поля h_1 при $\mu = \text{const}$, взятое в критической точке, равно

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{h_1=0,T}^c = \frac{dP_c}{d\mu} - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{h_1=0,\mu_c}^c \frac{dT_c}{d\mu} \equiv -K_0 \frac{dT_c}{d\mu}. \quad (11)$$

В работах [2, 3] для термодинамической производной, стоящей в левой части (11), было принято обозначение K_1 . В настоящей работе нам удобно выделить явно из этой величины производную $dT_c/d\mu$. В силу отмеченной выше малости коэффициента b_2 , равного $(\partial h_2/\partial \mu_1)_T$, производная $RT_c(\partial h_2/\partial \mu)_T$ в (10) сводится просто к $R(dT_c/d\mu)$.

Уравнение (10) описывает как кривую сосуществования двухкомпонентного раствора [7], так и пограничную кривую. Уравнение пограничной кривой определяет связь между давлением и температурой на линии, ограничивающей область двухфазных состояний при заданной средней концентрации.

На фазовой диаграмме (рис. 1) критической точке C соответствует критическое значение химического потенциала μ_c и критическое значение концентрации $x_c(\mu_c)$, равное средней концентрации раствора x . В то же время химический потенциал μ в различных точках пограничной кривой оказывается различным.

Найдем связь между давлением в произвольной точке пограничной кривой, химический потенциал которой равен μ (точка A на рис. 1), и давлением $P_c(\mu_c) = P_c(x_c)$. Прежде всего учтем, что в самом давлении вклад сингулярной части P^s всегда мал (зачисляется в критической точке как $|\tau(\mu)|^{2-\alpha}$ по сравнению с линейными членами в регулярной части. Другими словами, давление на пограничной кривой определяется в главном приближении только P^r . Разлагая регулярную часть давления по $\Delta T = T - T_c(\mu_c)$ и $\Delta \mu = \mu - \mu_c$ с учетом условия $h_1 = 0$, получаем

$$\Delta P = P - P_c(\mu_c) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{h_1=0,\mu_c}^c \Delta T - K_0 \frac{dT_c}{d\mu} \Delta \mu. \quad (12)$$

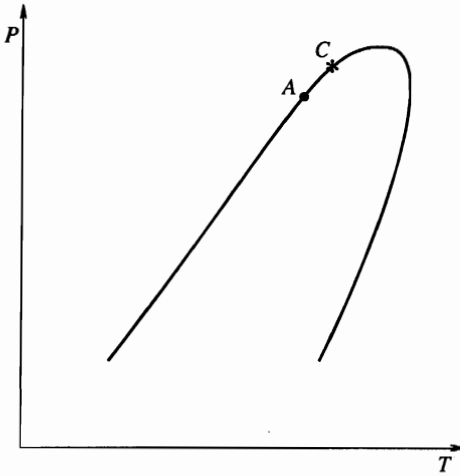


Рис. 1. Типичная пограничная кривая двухкомпонентной смеси

Это уравнение дает связь между давлением, температурой и химическим потенциалом на пограничной кривой. Очевидно, что для получения уравнения пограничной кривой нам необходимо еще одно уравнение, связывающее эти три переменные. Его можно получить из условия постоянства концентрации на пограничной кривой. Положив в левой части уравнения (10) $x = x_c(\mu_c)$ и разлагая в правой части этого уравнения величины $\tau(\mu)$ и $x_c(\mu)$ по $\Delta\mu$ вблизи $\mu = \mu_c$, получим уравнение

$$\left(\frac{dx}{d\mu} - \frac{D}{T_c} \frac{dT_c}{d\mu} \right) \Delta\mu + D\tau(\mu_c) + \frac{K_0}{\rho_c} \frac{dT_c}{d\mu} \varphi_1 - R \frac{dT_c}{d\mu} \varphi_2 = 0. \quad (13)$$

Здесь плотности φ_1 и φ_2 определяются выражениями (8), в которых

$$\tau(\mu) = \tau(\mu_c) - \frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{d\mu} \Delta\mu = \frac{1}{T_c K_0} \left(\Delta P - \frac{dP_c}{dT_c} \Delta T \right). \quad (14)$$

Уравнения (8), (12) и (13) определяют связь между давлением и температурой на пограничной кривой. Фактически, уравнение (13) можно рассматривать как параметрическое уравнение пограничной кривой. Оно содержит двузначность (см. (8)): левой ветви пограничной кривой (ветвь AC на рис. 1) соответствует знак «+», а правой ветви — знак «-». В дальнейшем мы везде будем полагать, что вдоль всей линии критических точек выполняется условие $dx_c/d\mu_c = x(1-x)/RT_c(x)$ [3]. Заметим, что равенство нулю параметра K_0 при некоторой концентрации $x = x_A$ соответствует азеотропной точке [1-3]. Из уравнения (13) видно, что в этом случае пограничная кривая вырождается в линию

$$P - P_c(x_A) = (\partial P / \partial T)_{n_1=0, \mu_c}^c [T - T_c(x_A)],$$

т. е. в этом отношении азеотропная смесь ведет себя как чистое вещество.

Таким образом, пограничные кривые двухкомпонентных растворов определяются следующим набором физических параметров:

- 1) производными dT_c/dx , dP_c/dx и связанной с ними производной dP_c/dT_c ;
- 2) амплитудами асимптотического (B_0) и вегнеровского (B_1) членов в кривой сосуществования смеси;

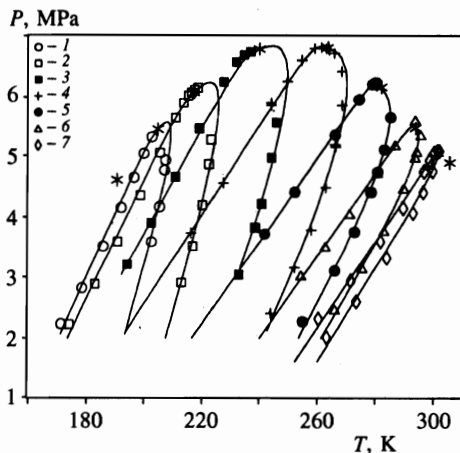


Рис. 2. Сечения фазовой диаграммы системы метан-этан при различных концентрациях x (молярная доля этана). Линиями представлены значения, рассчитанные по уравнению (13). Значения подгоночных параметров B_1 и D при соответствующих концентрациях приведены в фигурных скобках. 1 — $x = 0.075\{3.25, -0.77\}$; 2 — $x = 0.15\{1.99, -1.22\}$; 3 — $x = 0.30\{1.01, -1.95\}$; 4 — $x = 0.50\{0.47, -2.31\}$; 5 — $x = 0.70\{0.02, -2.09\}$; 6 — $x = 0.85\{0.16, -1.60\}$; 7 — $x = 0.95\{0.51, -1.15\}$. Символы — экспериментальные данные [8]. Критические точки смесей и чистых компонентов обозначены звездочками

3) производной $(\partial P / \partial T)_{h_1=0, \mu_c}^c$ или параметром K_0 (как видно из (11), параметр K_0 не является независимым, а выражается через перечисленные выше величины);

4) амплитудой теплоемкости A_0^- ;

5) коэффициентом асимметрии жидкость-газ $D = d_2 - x d_1$.

Производные dT_c/dx , dP_c/dx могут быть непосредственно измерены. Остальные параметры, строго говоря, должны рассматриваться как подгоночные. Лишь в простейших случаях, когда амплитуды B_0, B_1, A_0 и производные $(\partial P / \partial T)_{h_1=0}^c = (\partial P / \partial T)_{\rho=\rho_c}^c$ в чистых компонентах оказываются близкими, для их определения достаточно использовать аддитивные правила смешения без каких-либо дополнительных подгоночных параметров. Именно такая ситуация приближенно реализуется в рассмотренном ниже примере смеси метан-этан.

На рис. 2 представлены результаты обработки экспериментальных данных для системы метан-этан в соответствии с уравнениями (12), (13). Для построения пограничных кривых мы использовали данные по линиям критических точек $T_c(x)$ и $P_c(x)$, кривым сосуществования и теплоемкостям чистых компонентов [9, 10]; величины производных $(\partial P / \partial T)_{\rho=\rho_c}^c$ для чистых метана и этана взяты из работы [11]:

$$\frac{1}{\rho_c R} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho=\rho_c}^{c(\text{CH}_4)} = 1.72, \quad \frac{1}{\rho_c R} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho=\rho_c}^{c(\text{C}_2\text{H}_6)} = 1.81;$$

$$B_0^{(\text{CH}_4)} = 1.52, \quad B_0^{(\text{C}_2\text{H}_6)} = 1.61;$$

$$A_0^{-(\text{CH}_4)} = 5.1, \quad A_0^{-(\text{C}_2\text{H}_6)} = 6.5.$$

При вычислении соответствующих величин для раствора использовались простейшие правила смешения:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{h_1=0, \mu_c}^c = (1-x)\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho=\rho_c}^{c(\text{CH}_4)} + x\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho=\rho_c}^{c(\text{C}_2\text{H}_6)}, \tag{15}$$

$$B_0 = (1-x)B_0^{(\text{CH}_4)} + xB_0^{(\text{C}_2\text{H}_6)}, \quad A_0^- = (1-x)A_0^{- (\text{CH}_4)} + xA_0^{- (\text{C}_2\text{H}_6)}.$$

Параметры D и B_1 использовались в качестве подгоночных и оказались плавными функциями концентрации. Как и следовало ожидать, коэффициент D зануляется при переходе к чистым компонентам. Значения параметров B_1 и D приведены в подрисунковой подписи к рис. 2. Как видно из рис. 2, уравнения (12), (13) вполне удовлетворительно описывают имеющиеся по данной смеси экспериментальные данные.

Для многих технических приложений важно знать величины максимального давления P_{max} и температуры T_{max} , при которых еще возможно двухфазное равновесие. В главном приближении для оценки расстояния от этих особых точек пограничной кривой до критической точки в уравнении (13) следует оставить линейные по ΔT и ΔP члены, а также член $\propto |\tau(\mu)|^\beta$. При этом величины $\Delta P_{max} = P_{max} - P_c(x)$ и $\Delta T_{max} = T_{max} - T_c(x)$ могут быть найдены аналитически:

$$\Delta P_{max} = \frac{1-\beta}{\beta} T_c(x) \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{h_1=0, \mu_c}^c - \frac{D}{T_c} \frac{dP_c}{dx} \right]^{-\beta/(1-\beta)} \times$$

$$\times \left[\frac{\beta B_0 x(1-x)}{T_c^2} \frac{K_0}{\rho_c R} \frac{dT_c}{dx} \frac{dP_c}{dx} \right]^{1/(1-\beta)}, \tag{16}$$

$$\Delta T_{max} = T_c(x) \frac{1-\beta}{\beta} \left(1 - \frac{D}{T_c} \frac{dT_c}{dx} \right)^{-\beta/(1-\beta)} \left[\beta B_0 x(1-x) \frac{K_0}{\rho_c R} \left(\frac{1}{T_c} \frac{dT_c}{dx} \right)^2 \right]^{1/(1-\beta)}. \tag{17}$$

Величина ΔT_{max} определяет ширину температурной области, в которой могут наблюдаться явления ретроградной конденсации [5]. Из (17) видно, что ширина этой области определяется в основном комбинацией $(K_0/\rho_c R)(T_c^{-1} dT_c/dx)^2$. Так как в отсутствие азеотропной точки параметр $K_0/\rho_c R$ обычно порядка единицы, ширина области ретроградной конденсации определяется, в основном, производной dT_c/dx и тем шире, чем больше эта производная.

Число подгоночных параметров может быть уменьшено, если измерять величины $\Delta T^* = T(P_c) - T_c(x)$ и $\Delta P^* = P_c(x) - P(T_c)$. Первая из них определяет «ширину» пограничной кривой на критической изобаре, а вторая — на критической изотерме¹⁾. Таким образом, подставляя в (13) один раз $\Delta P = 0$, а другой раз $\Delta T = 0$, получим два уравнения, из которых коэффициенты B_1 и D могут быть выражены через остальные параметры и эти экспериментально определенные величины. Тем самым число подгоночных параметров может быть уменьшено до трех.

В заключение заметим, что уравнение (13) совпадает в главном приближении с уравнением, полученным ранее Рэйнвотером [12] в рамках модели Леонга-Гриффитса [13]. Связь более общего подхода, использованного в данной работе, с мо-

¹⁾ Эти величины имеют смысл, если критическая точка не совпадает с особыми точками пограничной кривой.

делью Леонга–Гриффитса рассмотрена в [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-18235) и частично (М. А. А.) Департамента энергии США (грант DE FG02-95ER-14509).

Литература

1. М. А. Анисимов, Е. Е. Gorodetskii, V. D. Kulikov, and J. V. Sengers, Письма в ЖЭТФ **60**, 522 (1994).
2. М. А. Анисимов, Е. Е. Gorodetskii, V. D. Kulikov, and J. V. Sengers, Phys. Rev. E **51**, 1199 (1995).
3. М. А. Анисимов, Е. Е. Gorodetskii, V. D. Kulikov et al., Physica A **220**, 277 (1995); **223**, 272 (1996).
4. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
5. J. S. Rowlinson and F. L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth, London (1982).
6. J. V. Sengers and J. M. H. Levelt Sengers, Ann. Rev. Phys. Chem. **37**, 189 (1986).
7. H. Cheng, M. A. Anisimov, and J. V. Sengers, submitted to Fluid Phase Equil. (1996).
8. O. T. Bloomer, D. C. Gami, and J. D. Parent, Institute of Gas Technology Research Bulletin **22**, 42 (1953).
9. A. A. Povodyrev, S. B. Kiselev, and M. A. Anisimov, Int. J. Thermophys. **14**, 1187 (1993).
10. A. A. Povodyrev, G. X. Gin, S. B. Kiselev, and J. V. Sengers, submitted to Int. J. Thermophys. (1996).
11. S. B. Kiselev and J. V. Sengers, Int. J. Thermophys. **14**, 1 (1993).
12. J. C. Rainwater, Int. J. Thermophys. **10**, 357 (1989).
13. S. S. Leung and R. B. Griffiths, Phys. Rev. A **8**, 2670 (1973).