

Аномалия термодинамических свойств смесей в окрестности критической точки жидкость – пар

М. Ю. Беляков, В. П. Воронов, Е. Е. Городецкий¹⁾, В. Д. Куликов

Институт проблем нефти и газа РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 апреля 2007 г.

После переработки 30 мая 2007 г.

Экспериментально изучено поведение изохорной теплоемкости и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ в окрестности критической точки жидкость – пар смеси метан – пропан – пентан. Показано, что, в отличие от однокомпонентных систем, в смесях производная $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ имеет характерную аномалию, непосредственно связанную с аномалией изохорной теплоемкости. Из обработки экспериментальных данных только по теплоемкости невозможно сделать выбор между бесконечным ростом теплоемкости и конечным пиком. Однако совместный анализ экспериментальных данных по обеим указанным величинам позволяет однозначно утверждать, что в соответствии с гипотезой изоморфности критических явлений как теплоемкость смеси, так и производная $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ являются сингулярными конечными величинами.

PACS: 64.70.Fx

Введение. В соответствии с концепцией универсальности критических явлений и гипотезой изоморфности [1–3] сингулярная часть термодинамического потенциала растворов в окрестности их критических точек, записанная в полевых переменных (температура T и приведенные химические потенциалы компонентов раствора μ_i), совпадает с сингулярной частью термодинамического потенциала однокомпонентных жидкостей в окрестности критической точки жидкость – пар. При этом зависимость сингулярной части термодинамического потенциала раствора от приведенных химических потенциалов связана с зависимостью критических параметров смеси от этих переменных. Поведение различных физических величин на реально используемом в эксперименте пути постоянной плотности ($\rho = \text{const}$) и мольных концентраций компонентов смеси ($x_i = \text{const}$) можно рассчитать, используя гипотезу изоморфности и стандартные правила термодинамики. Соответствующие результаты хорошо известны [1] и сводятся к так называемой перенормировке критических показателей: $\alpha \rightarrow -\alpha/(1-\alpha)$, $\gamma \rightarrow \gamma/(1-\alpha)$, $\beta \rightarrow \beta/(1-\alpha)$ и т.д. Здесь α – критический показатель теплоемкости, γ – восприимчивости, β – кривой сосуществования. Экспериментально доказать существование перенормировки критических показателей и, тем самым, проверить гипотезу изоморфности весьма сложно из-за малости эффекта и сложного кроссоверного поведения соответствующих величин. В данной работе как эксперименталь-

но, так и теоретически показано, что в случае, если гипотеза изоморфности верна, то появляются величины, поведение которых в окрестности критической точки смесей и однокомпонентных жидкостей радикально отличается друг от друга. Примером такой величины является производная $(\partial P/\partial T)_{\rho,x_i}$, являющаяся гладкой функцией температуры в однокомпонентных системах и сингулярной температурной функцией в смесях.

Описание эксперимента. Объектом для исследования была выбрана трехкомпонентная смесь метан +0.35 мольных долей пропана +0.15 мольных долей пентана. Выбор данной смеси был обусловлен тем, что указанная смесь является основой для моделирования термодинамических свойств некоторых природных углеводородных флюидов. Измерения температурных зависимостей давления и энтальпии смеси проведены на прецизионном адиабатическом калориметре с объемом ячейки 15.2 см³ [4]. Все измерения проводились в сканирующем режиме. Процесс измерения энтальпии (количества тепла, поданного в ячейку), подробно описанный в [5], осуществлялся и контролировался компьютерной системой. Теплоемкость C_{ρ,x_i} и производная $(\partial P/\partial T)_{\rho,x_i}$ смеси вычислялись численным дифференцированием энтальпии и давления по температуре.

Температурные зависимости изохорной теплоемкости и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x_i}$ смеси для четырех плотностей представлены на рис.1 и 2. На рис.1 все кривые имеют характерный для критической точки пик теплоемкости и по своему виду аналогичны кривым зависимости теплоемкости от температуры для

¹⁾e-mail: gorod@ogri.ru

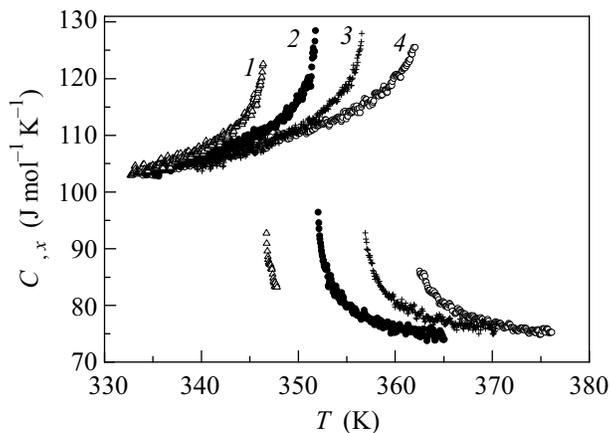


Рис.1. Кривые температурной зависимости изохорной теплоемкости для плотностей, близких к критической: 1 - $\rho_1 = 0.2725 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, 2 - $\rho_2 = 0.2541 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, 3 - $\rho_3 = 0.2397 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, 4 - $\rho_4 = 0.2194 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$

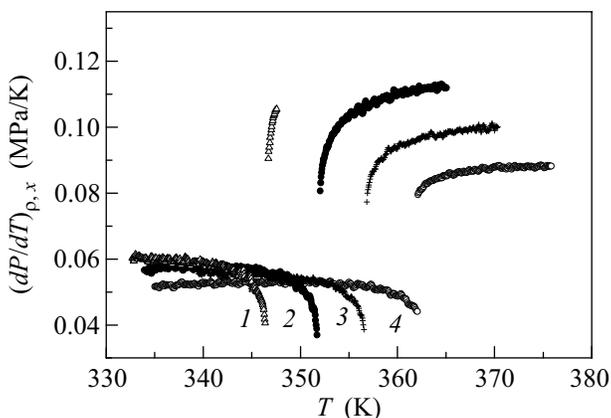


Рис.2. Кривые температурной зависимости $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ для тех же плотностей, что и на рис.1: 1 - $\rho_1 = 0.2725 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, 2 - $\rho_2 = 0.2541 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, 3 - $\rho_3 = 0.2397 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, 4 - $\rho_4 = 0.2194 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$

однокомпонентных систем. В то же время, из рис.2 видно, что производная $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ в изучаемой смеси в отличие от однокомпонентных жидкостей также имеет критическую аномалию, которая характеризуется резким уменьшением этой величины по мере приближения к критической точке. Характер поведения кривых на рис.1 и 2 позволяет предположить, что в окрестности критической точки смеси аномалии изохорной теплоемкости и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ связаны друг с другом.

Термодинамика смесей в окрестности критической точки жидкость – пар. Плотностью термодинамического потенциала смеси в переменных T и μ_i является давление. Представим давление в виде суммы сингулярной и регулярной частей:

$$\bar{P}(\bar{T}, \bar{\mu}_i) = \bar{P}_s(h_1, h_2) + \bar{P}_r(\bar{T}, \bar{\mu}_i). \quad (1)$$

Здесь \bar{P}_s – известная универсальная функция упорядочивающего поля h_1 и температуроподобного поля h_2 [3]. Регулярная часть давления является аналитической функцией переменных \bar{T} и $\bar{\mu}_i$. Температура \bar{T} , давление \bar{P} и химические потенциалы $\bar{\mu}_i$ в (1) и ниже выражены в единицах T_c , $\rho_c RT_c$ и RT_c , где T_c – критическая температура, ρ_c – критическая плотность, а R – газовая постоянная. В дальнейшем ограничимся случаем двухкомпонентного раствора. Увеличение числа компонентов не вносит ничего принципиально нового, но чрезвычайно загромождает формулы. В рамках гипотезы перемешивания полей [6] связь масштабных полей h_1, h_2 с температурой и химическими потенциалами компонентов смеси может быть задана в виде линейных соотношений [2, 6]:

$$h_1 = a_{11} \Delta \bar{\mu}_1 + a_{12} \Delta \bar{\mu}_2 + a\tau, \quad h_2 = a_{21} \Delta \bar{\mu}_1 + a_{22} \Delta \bar{\mu}_2 + b\tau. \quad (2)$$

Здесь $\tau = \bar{T} - 1$, $\Delta \bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_{1c}$, $\Delta \bar{\mu}_2 = \bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_{2c}$, где $\bar{\mu}_1$ – химический потенциал, сопряженный молярной плотности смеси, $\bar{\mu}_2$ – химический потенциал, сопряженный плотности второго компонента, $\bar{\mu}_{ic}$ – значения химических потенциалов в критической точке смеси.

Зависимость теплоемкости $C_{\rho,x}$ и производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ от степени близости к критической точке может быть найдена в рамках стандартных правил термодинамики [7]. Не останавливаясь на этих простых, но громоздких преобразованиях, отметим, что в главном приближении обе эти величины оказываются дробно-линейными функциями изоморфной восприимчивости $\chi_2^{(\pm)} = (\partial^2 \bar{P}_s/\partial h_2^2)_{h_1}$:

$$\tilde{C}_{\rho,x}^{(\pm)} = C^{(cr)} \frac{\chi_2^{(\pm)} + C_0}{\chi_2^{(\pm)} + D_0}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho,x}^{(\pm)} = P_T^{(cr)} \frac{\chi_2^{(\pm)} + P_0^{(\pm)}}{\chi_2^{(\pm)} + D_0}, \quad (3)$$

где верхние индексы “+” и “-” означают, что соответствующая величина относится к однофазной или двухфазной областям, а $\tilde{C}_{\rho,x} = C_{\rho,x}/\bar{T}$. Из структуры выражений (3) видно, что теплоемкость $\tilde{C}_{\rho,x}$ и производная $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ конечны в критической точке ($\chi_2 \rightarrow \infty$). Соответствующие предельные значения указанных величин обозначены $C^{(cr)}$ и $P_T^{(cr)}$. Можно показать, что для двухкомпонентных растворов $P_T^{(cr)} = (dP_c/dT_c) = (\partial P/\partial T)_{DBC}^c$, где $(\partial P/\partial T)_{DBC}^c$ – производная вдоль пограничной кривой (dew-bubble curve) в критической точке. Коэффициенты C_0 , D_0 и $P_0^{(\pm)}$ являются комбинациями производных от регулярной части давления P_r по температуре и химическим потенциалам. Коэффициент $P_0^{(-)}$ в главном приближении равен:

$$P_0^{(-)} = P_0^{(+)}(1 - k\varphi_2), \quad (4)$$

где $\varphi_2 = (\partial P_s / \partial h_2)_{h_1} \sim |h_2|^{1-\alpha}$.

Из выражений (3) однозначно следует, что теплоемкость $\tilde{C}_{\rho,x}$ и производная $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$ связаны линейным соотношением:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rho,x}^{(\pm)} = P_T^{(cr)} \left(\frac{P_0^{(\pm)} - D_0}{D_0 - C_0} \left(1 - \frac{\tilde{C}_{\rho,x}^{(\pm)}}{C^{(cr)}} \right) + 1 \right). \quad (5)$$

Резкое уменьшение производной $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$ в окрестности критической точки возможно лишь в области $P_0 \geq \chi_2^{(\pm)} \gg D_0$. В дальнейшем ограничимся случаем критической изохоры, на которой переход из однофазного в двухфазное состояние происходит при $T = T_c(x)$. При выполнении условия $\chi_2^{(\pm)} \gg D_0$ оказывается, что масштабное поле h_2 связано с реально измеряемой величиной $\tau(x)$ следующим образом: $h_2 \sim \tau(x)^{1/(1-\alpha)}$ [1]. Это приводит к перенормировке всех критических показателей. В частности, восприимчивость $\chi_2^{(\pm)}$ может быть записана в виде

$$\chi_2^{(\pm)} = A_0^{(\pm)} |\tau(x)|^{-\alpha_{\text{eff}}} + A_1^{(\pm)} |\tau(x)|^{\Delta_{\text{eff}}} \quad (6)$$

с эффективным критическим показателем $\alpha_{\text{eff}} = \alpha / (1 - \alpha) = 0.123$ и отношением амплитуд, равным $A_0^{(-)} / A_0^{(+)} = (A^{(-)} / A^{(+)})^{1/(1-\alpha)} = 2.07$, где $A^{(-)} / A^{(+)} = 1.912$ – универсальное отношение амплитуд для однокомпонентных систем [8]. Второй член в (6) описывает неасимптотические поправки в восприимчивости χ_2 . В однокомпонентных системах $\Delta_{\text{eff}} = \Delta - \alpha$, где $\Delta \simeq 0.5$ – критический показатель так называемой поправки Вегнера [9]. Для смесей величина Δ_{eff} неопределенна и может находиться в интервале $\alpha / (1 - \alpha) \leq \Delta_{\text{eff}} \leq (\Delta - \alpha) / (1 - \alpha)$.

Сравнение с экспериментом. Экспериментальная проверка утверждения о линейной связи изохорной теплоемкости $\tilde{C}_{\rho,x}$ и производной $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$, являющейся прямым следствием гипотезы изоморфности, не требует каких-либо модельных представлений о поведении этих величин. На рис. 3 представлена зависимость производной $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$ от изохорной теплоемкости для плотности $\rho_3 = 0.2541 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, которая, как будет показано ниже, наиболее близка к критической плотности. Соответствующие кривые для трех других изофор имеют аналогичный вид. Из приведенного рисунка видно, что рассматриваемые величины действительно пропорциональны друг другу. Небольшое отклонение от линейной зависимости в двухфазной области объясняется в рамках уравнения (5) зависимостью коэффициента $P_0^{(-)}$ от масштабной плотности φ_2 (см. (4)), которая в области перенормировки критических показателей пропорциональна $\tau(x)$. Для обработки экспериментальных дан-

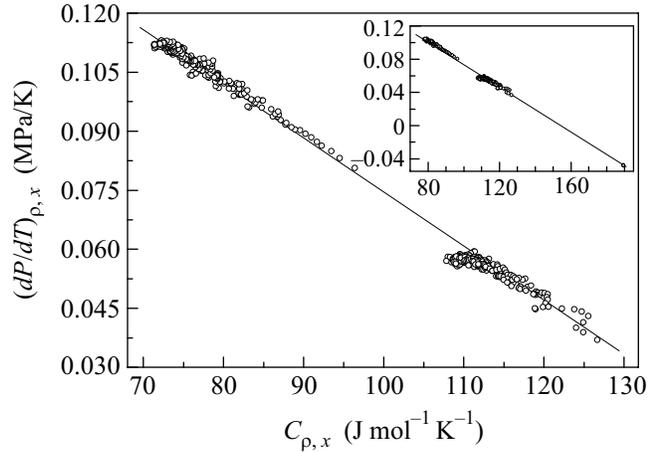


Рис. 3. Зависимость производной $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$ от теплоемкости $\tilde{C}_{\rho,x}$. Прямая линия соответствует уравнению (5) с коэффициентами, приведенными в таблице

ных по теплоемкости и производной $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$ использовались выражения (3) и (6). Высокотемпературная и низкотемпературная ветви теплоемкости для каждой из четырех представленных на рис. 1 изофор обрабатывались по методу наименьших квадратов как независимо друг от друга, так и совместно. В качестве критической была выбрана изофора, для которой критические температуры, найденные из независимой обработки ветвей, совпали с температурой перехода, полученной в эксперименте. Определенные таким образом критические параметры смеси оказались равными: $\rho_c \simeq \rho_3 = 0.2541 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $T_c = 351.87 (\pm 0.01) \text{ К}$. Аналогичным образом обрабатывались данные для производной $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$.

Результаты обработки теплоемкости и производной $(\partial P / \partial T)_{\rho,x}$ на критической изофоре приведены на рис. 4, 5 и в таблице. Критические показатели

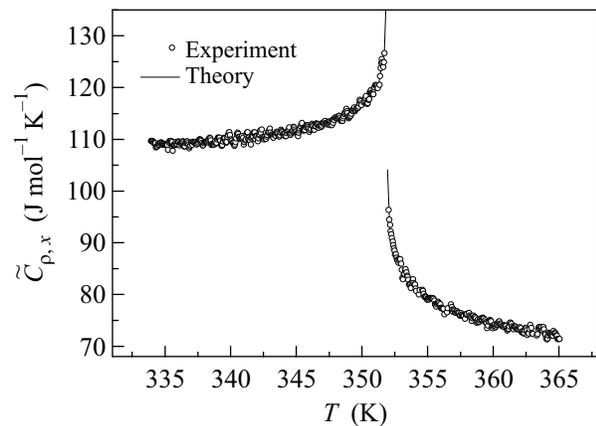


Рис. 4. Аппроксимация экспериментальных данных по теплоемкости $\tilde{C}_{\rho,x}$ на критической изофоре ($\rho_c = 0.2541 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) уравнениями (3) и (6). Коэффициенты аппроксимации представлены в таблице

$C^{(cr)}$, Дж/моль·К	$P_T^{(cr)}$, МПа/К	$A_0^{(-)}$	$A_1^{(+)}$	$A_1^{(-)}$	C_0	D_0	$P_0^{(+)}$	$P_0^{(-)}$
189.7	-0.048	1.79	0.24	0.87	-0.41	1.29	-7.94	$P_0^{(+)}(1 - 1.15\tau)$
(0.6)	(0.001)	(0.01)	(0.02)	(0.04)	(0.02)	(0.04)	(0.09)	(0.02)

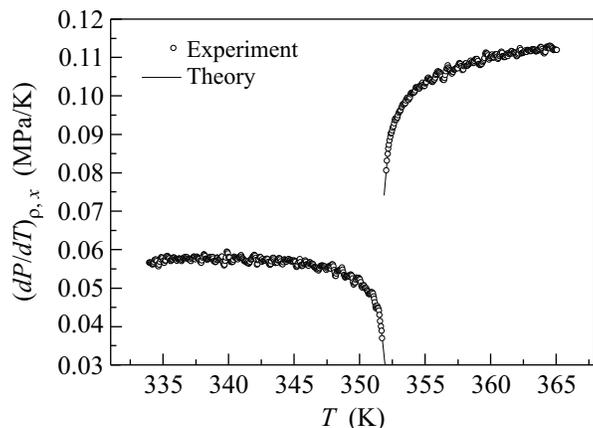


Рис. 5. Аппроксимация экспериментальных данных по производной $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ на критической изохоре ($\rho_c = 0.2541 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) уравнениями (3) и (6). Коэффициенты аппроксимации представлены в таблице

α_{eff} и Δ_{eff} оказались равными: $\alpha_{\text{eff}} = 0.098 \pm 0.003$, $\Delta_{\text{eff}} = 0.344 \pm 0.033$. Значения остальных параметров представлены в таблице (в скобках указаны доверительные интервалы соответствующих коэффициентов), где все коэффициенты, кроме $C^{(cr)}$ и $P_T^{(cr)}$, нормированы на коэффициент $A_0^{(+)}$.

При уменьшении температурного интервала обработки экспериментальных данных от $|\tau(x)| \leq 3.4 \cdot 10^{-2}$ до $|\tau(x)| \leq 8 \cdot 10^{-3}$ значения всех приведенных величин меняются в пределах указанных доверительных интервалов. Отметим, что значение $P_T^{(cr)} = -0.048$, полученное из обработки экспериментальных данных, совпадает в пределах ошибки эксперимента с производной $(\partial P/\partial T)_{DVC}^c$ в рассматриваемой смеси.

Из рис. 4 и 5 видно, что уравнения (3) и (6) адекватно описывают экспериментальные данные. Учитывая, что значения величин, приведенных в таблице, нормированы на $A_0^{(+)}$, универсальное отношение амплитуд равно $A_0^{(-)}/A_0^{(+)} = 1.79 \pm 0.01$, что не силь-

но отличается от теоретического значения, полученного в рамках масштабной теории и гипотезы изоморфности. Отметим также, что значения $C^{(cr)}$ и $P_T^{(cr)}$, полученные из обработки, лежат на продолжении линейной зависимости $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ от $\tilde{C}_{\rho,x}$ (см. вставку на рис. 3).

Заключение. Таким образом, можно считать доказанным, что в смесях наряду с известными аномалиями таких величин, как теплоемкость и восприимчивости, оказывается сингулярной еще одна термодинамическая величина: производная $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$. При этом как из общих термодинамических соотношений, так и из эксперимента следует, что изохорная теплоемкость и производная $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$ характеризуются в окрестности критической точки аномалией типа "каспа". Показано, что аномалии обеих величин линейно связаны друг с другом. Из приведенных экспериментальных данных невозможно сделать однозначного утверждения о наличии или отсутствии перенормировки критических показателей.

Работа выполнена при поддержке международной нефтегазовой компании "Schlumberger Oilfield Services".

1. M. E. Fisher, Phys. Rev. **176**, 257 (1968).
2. V. F. Saam, Phys. Rev. A **2**, 1461 (1970).
3. М. А. Анисимов, А. В. Воронель, Е. Е. Городецкий, ЖЭТФ **60**, 1117 (1971).
4. Е. Е. Entov, V. A. Levchenko, and V. P. Voronov, Int. J. of Thermophysics **14**, 221 (1993).
5. В. П. Воронов, ЖЭТФ **118**, 163 (2000).
6. В. Л. Покровский, Письма в ЖЭТФ **17**, 219 (1973).
7. М. А. Anisimov, Е. Е. Gorodetskii, V. D. Kulikov et al., Physica A **220**, 277 (1995).
8. M. E. Fisher, S.-Y. Zinn, and P. J. Upton, Phys. Rev. E **59**, 14533 (1999).
9. F. J. Wegner, Phys. Rev. B **5**, 4529 (1972).