

УДК 535.361.2+536.63

М.Ю. Беляков, Е.Е. Городецкий, В.Д. Куликов, В.П. Воронов, Б.А. Григорьев

## Масштабное уравнение состояния многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость–пар

Описанию свойств жидких систем в окрестности их критических точек посвящено огромное число работ, подробную библиографию которых можно найти в монографиях [1, 2] и обзорных статьях [3, 4]. Устойчивый на протяжении десятков лет интерес к указанной проблеме связан с тем, что околокритические жидкости представляют собой наиболее удобный объект, моделирующий класс систем с большим числом сильно взаимодействующих степеней свободы [1, 2]. С другой стороны, благодаря своим специфическим свойствам критические флюиды находят все более широкое применение в различных технологических процессах [5].

Наконец, в последнее время было высказано предположение о существовании в природе значительных запасов углеводородных флюидов, термобарические условия залегания которых близки к их критическим параметрам (критическому давлению и температуре). В связи с этим построение уравнения состояния критических флюидов становится сугубо прикладной задачей. Между тем описание свойств столь сложных систем всегда производилось в рамках различных модификаций кубического уравнения состояния Ван-дер-Ваальса [6], которые заведомо неприменимы в окрестности критических точек, поскольку не учитывают флуктуаций термодинамических величин. Флуктуационная теория предполагает использование масштабного уравнения состояния, специально разработанного для описания термодинамических свойств жидкостей в окрестности их критических точек. В этом смысле такая теория является альтернативной по отношению к любому подходу, основанному на классических уравнениях состояния. Однако до последнего времени достаточно развитые теоретические модели могли использоваться лишь для описания околокритических свойств чистых жидкостей, а также бинарных и трехкомпонентных смесей [7–9].

Ранее авторами данной статьи был предложен новый подход, позволяющий сформулировать теоретическое уравнение состояния в широкой окрестности критической точки жидкой смеси [10, 11]. Подход не зависит от количества компонентов и предполагает лишь, что средний состав смеси фиксирован. Показано, что все термодинамические величины многокомпонентной смеси могут быть параметризованы через два масштабных поля трехмерной модели Изинга. Было проведено сравнение с результатами экспериментальных исследований и получено уравнение состояния трехкомпонентной углеводородной смеси, которое количественно согласуется с экспериментальными данными.

В настоящей работе представлена наиболее общая формулировка теоретического уравнения состояния многокомпонентной жидкости фиксированного среднего состава в окрестности ее критической точки. Существенно, что теоретическая модель может быть применена для описания фазовых равновесий «жидкость–жидкость». Полученное теоретическое уравнение используется для сравнения с данными измерений 14-компонентной смеси. Первоначально выбор такой сложной системы был связан с попыткой моделирования реального внутрипластового флюида одного из месторождений Западной Сибири. При этом основной целью экспериментальных исследований являлось определение критических параметров данной смеси. Эта проблема была успешно решена на основании анализа лишь пограничных линий [12]. Вместе с тем большое число экспериментальных данных, полученных в процессе

**Ключевые слова:**  
масштабная теория,  
критическая точка  
смеси,  
изохорная  
теплоемкость,  
адиабатическая  
калориметрия,  
пограничные  
кривые.

**Keywords:**  
scaling theory,  
mixture critical point,  
isochoric heat  
capacity,  
adiabatic calorimetry,  
dew-bubble curves.

исследования этой смеси, предоставило уникальную возможность проверки эффективности предлагаемой теоретической модели.

### Описание эксперимента

В качестве объекта исследования была выбрана смесь, состав которой представлен в табл. 1. Выше отмечалось, что выбор данной смеси в качестве объекта исследования был обусловлен попыткой моделирования термодинамических свойств некоторых природных углеводородных флюидов. Измерения температурных зависимостей давления и энтальпии смеси проведены на прецизионном адиабатическом калориметре с объемом ячейки  $15,647 \text{ см}^3$ . Все измерения проводились в сканирующем режиме. Конструкция калориметра не отличалась принципиально от конструкции, описанной в работе [13]. Перемешивание образца осуществлялось магнитной мешалкой, приводимой в действие соленоидом, с периодом 10 с.

Процесс измерения энтальпии (количества тепла, поданного в ячейку) полностью контролировался компьютерной системой и подробно описан в работе [14]. Одновременно с энтальпией измерялись температура и давление в ячейке. Соответствующие точности измерений составляют  $5 \cdot 10^{-4} \text{ К}$  и  $3 \cdot 10^{-4} \text{ МПа}$ .

Измерения были проведены на девяти изохорах в интервале от 0,37 до  $0,46 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Теплоемкость смеси  $C_{p,x}$  и производная  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$  определялись численным дифференцированием энтальпии и давления по температуре. На рис. 1 показано типичное поведение температурных зависимостей давления  $P$ , производной  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$  и теплоемкости  $C_{p,x}$ , полученных на одной из измеренных изохор. Ошибка при обработке экспериментальных данных по теплоемкости на четырех околокритических изохорах не превышала 1,5 %. На более далеких от критической точки изохорах максимальная ошибка составляла 4–5 %. Точность описания производной  $(\partial P/\partial T)_{p,x}$

на всех изученных изохорах не превышает 1–1,5 %.

### Теоретическая модель

Общим свойством всех жидкостей в окрестности критической точки являются сильно развитые флуктуации различных термодинамических величин с бесконечно возрастающим при приближении к критической точке радиусом корреляции. Наличие масштаба длины, существенно превышающего радиус взаимодействия молекул, приводит к тому, что свойства жидкостей в критической области не зависят от характера взаимодействия молекул, т.е. становятся универсальными. Этот важнейший для теории критических явлений принцип универсальности может быть сформулирован в следующей форме. Предполагается, что любая жидкая система в окрестности ее критической точки принадлежит классу универсальности трехмерной модели Изинга. В рамках модели рассматриваются три масштабных поля  $h_1$ ,  $h_2$  и  $h_3$ . Эти поля обращаются в ноль в критической точке ( $h_1 = h_2 = h_3 = 0$ ). Любые два поля могут рассматриваться как независимые, а третье поле является термодинамическим потенциалом. Для определенности выберем в качестве потенциала поле  $h_3$ , так чтобы

$$dh_3 = \varphi_1 dh_1 + \varphi_2 dh_2, \quad (1)$$

где  $h_1$  и  $h_2$  будем отождествлять с «упорядочивающим» и «температуроподобным» полями соответственно, а величины  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  представляют собой сопряженные плотности.

Кроме формулы (1) поля  $h_i$  связаны между собой соотношением

$$h_3 = h_2^{2-\alpha} f(z), \quad (2)$$

где  $f(z)$  – универсальная функция однородного аргумента  $z = |h_1|/|h_2|^{\beta+\gamma}$ ;  $\alpha = 0,11$ ,  $\beta = 0,325$  и  $\gamma = 2 - \alpha - 2\beta$  – универсальные критические

Таблица 1

Состав смеси, выбранной в качестве объекта исследования

Компонент	Азот	Диоксид углерода	Метан	Этан	Пропан	Изобутан	Бутан	Изопентан	n-Пентан	n-Гексан	n-Октан	n-Декан	n-Додекан	n-Гексодекан
Содержание, % мол.	1,2338	0,5604	65,5	16,67	3,01	0,2731	6,58	0,1375	0,1347	0,292	0,4636	0,655	1,414	3,015

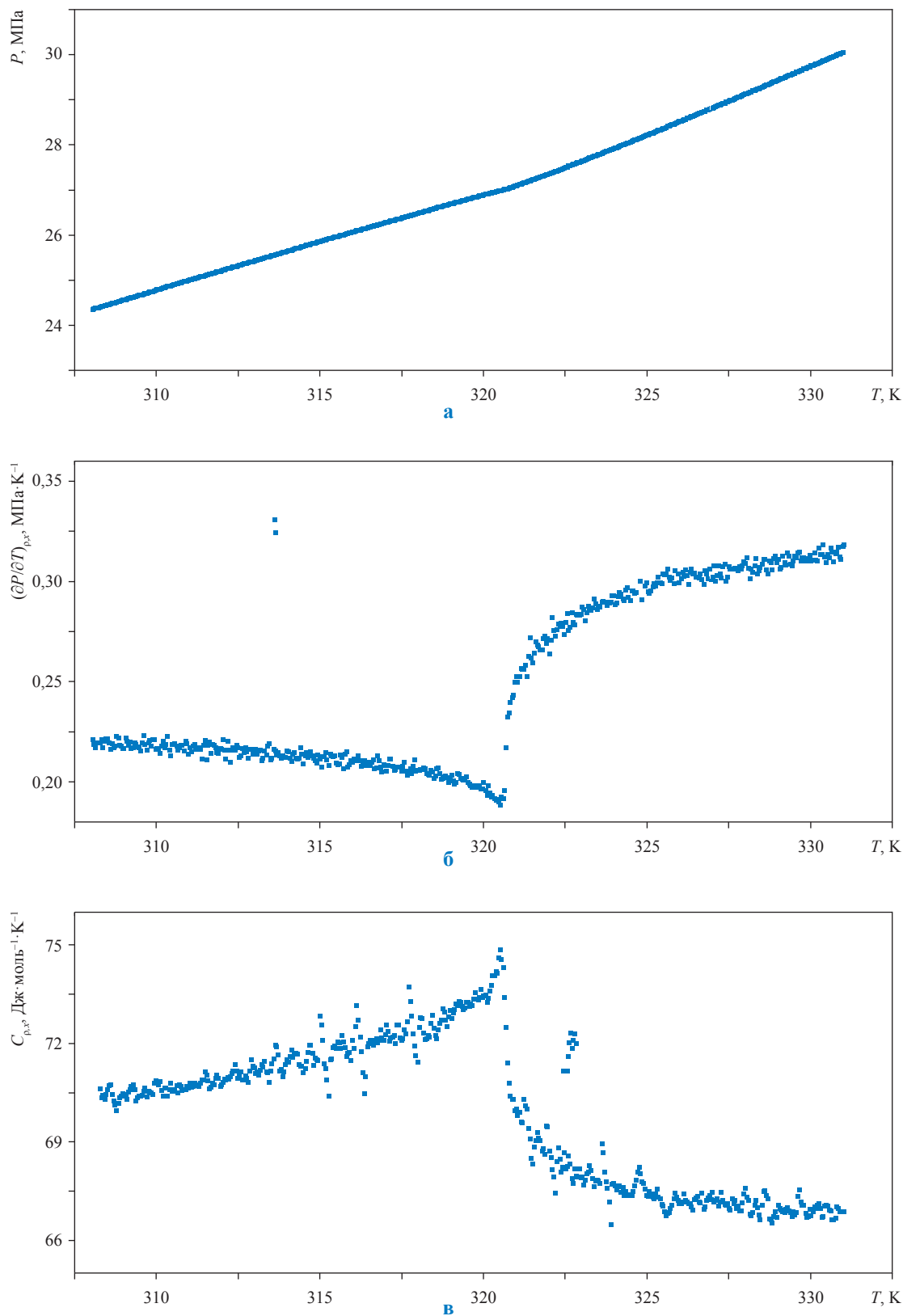


Рис. 1. Температурные зависимости давления  $P$  (а), производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  (б) и изохорной теплоемкости  $C_{\rho,x}$  (в) в двухфазной и однофазной областях, полученные для одной из измеренных изохов (точка перехода соответствует излому на зависимости  $P-T$ , минимальному значению  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  и максимальному значению  $C_{\rho,x}$ )

показатели [15]. Явный вид универсальной функции  $f(z)$  предполагается известным. Таким образом, выражения (1) и (2) определяют уравнение состояния модели Изинга – основы современной теории критических флюидов.

Перейдем к описанию реальной жидкости и рассмотрим  $N$ -компонентную смесь с фиксированным составом  $x_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ). Предполагается, что данному составу соответствует вполне определенная критическая точка фазового перехода «жидкость–пар». Поскольку в дальнейшем предполагается использовать полевые величины, в качестве термодинамического потенциала удобно выбрать давление  $P$ . В этом случае дифференциальное соотношение может быть записано в виде

$$d\Delta\bar{P} = \bar{s}d\tau + \bar{\rho}d\Delta\bar{\mu}_1 + \bar{\rho}x_2d\Delta\bar{\mu}_2 + \dots + \bar{\rho}x_Nd\Delta\bar{\mu}_N, \quad (3)$$

где  $\Delta\bar{P} = (P - P_c)/\rho_c RT_c$  – безразмерное отклонение давления от критического значения;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\rho_c$  и  $T_c$  – критические плотность и температура смеси;  $\bar{s} = s/\rho_c R$  – безразмерная энтропия единицы объема;  $\bar{\rho} = \rho/\rho_c$  – приведенная мольная плотность;  $\tau = T/T_c - 1$  – приведенная температура;  $\Delta\bar{\mu}_1 = \mu_1/RT_c - \mu_{1c}/RT_c$  и  $\Delta\bar{\mu}_i = \mu_i/RT_c - \mu_{ic}/RT_c - \Delta\bar{\mu}_1$  – приведенные химические потенциалы первого и  $i$ -го ( $i = 2, \dots, N$ ) компонента.

Чтобы сформулировать уравнение состояния жидкой системы в окрестности ее критической точки, следует установить связь между термодинамическими полями и масштабными полями модели Изинга. Будем полагать, что масштабные поля  $h_k$  являются аналитическими функциями термодинамических полей  $\Delta\bar{\mu}_i$ ,  $\tau$  и  $\Delta\bar{P}$ . Такое предположение допускает разложение масштабных полей  $h_k(\Delta\bar{P}, \tau, \Delta\bar{\mu}_i)$  в ряд вблизи критической точки.

Еще раз подчеркнем, что предлагаемый ниже подход основан на двух общих предположениях. Во-первых, все жидкости принадлежат классу универсальности трехмерной модели Изинга. Другими словами, термодинамические свойства околоскритической жидкой системы описываются в рамках уравнения состояния модели Изинга. Во-вторых, поля модели Изинга являются аналитическими функциями термодинамических полей. Сделанных предположений достаточно, чтобы сформулировать теоретическое уравнение состояния околоскритического флюида. Действительно, для аналитической функции  $h_k(\Delta\bar{P}, \tau, \Delta\bar{\mu}_i)$  имеем

$$dh_k = \left( \frac{\partial h_k}{\partial \Delta\bar{P}} \right)_{\tau, \Delta\bar{\mu}_i} d\Delta\bar{P} + \left( \frac{\partial h_k}{\partial \tau} \right)_{\Delta\bar{\mu}_i, \Delta\bar{P}} d\tau + \left( \frac{\partial h_k}{\partial \Delta\bar{\mu}_i} \right)_{\tau, \Delta\bar{\mu}_{j \neq i}, \Delta\bar{P}} d\Delta\bar{\mu}_i. \quad (4)$$

Подставляя дифференциалы  $dh_k$  в соотношение (1) и сравнивая с уравнением (3), получим выражения для термодинамических плотностей:

$$\bar{\rho}x_i = - \frac{h_{3,i} - h_{1,i}\varphi_1 - h_{2,i}\varphi_2}{h_{3,P} - h_{1,P}\varphi_1 - h_{2,P}\varphi_2}, \quad (5)$$

$$\bar{s} = - \frac{h_{3,\tau} - h_{1,\tau}\varphi_1 - h_{2,\tau}\varphi_2}{h_{3,P} - h_{1,P}\varphi_1 - h_{2,P}\varphi_2}. \quad (6)$$

Здесь  $x_i = 1$ , а производные  $h_{k,i} = \partial h_k / \partial \Delta\bar{\mu}_i$ ,  $h_{k,\tau} = \partial h_k / \partial \tau$  и  $h_{k,P} = \partial h_k / \partial \Delta\bar{P}$  являются аналитическими функциями термодинамических величин  $\Delta\bar{\mu}_i$ ,  $\tau$  и  $\Delta\bar{P}$ . Кроме того, предположение об аналитичности зависимостей  $h_k(\Delta\bar{P}, \tau, \Delta\bar{\mu}_i)$  позволяет вблизи критической точки использовать разложения

$$h_k = h_{k,i}^{(c)} \Delta\bar{\mu}_i + h_{k,\tau}^{(c)} \tau + h_{k,P}^{(c)} \Delta\bar{P} + h_{k,ij}^{(c)} \Delta\bar{\mu}_i \Delta\bar{\mu}_j + h_{k,\tau\tau}^{(c)} \tau^2 + h_{k,PP}^{(c)} \Delta\bar{P}^2 + \dots, \quad (7)$$

где коэффициенты  $h_{k,i}^{(c)}$  обозначают соответствующие производные в критической точке и являются неуниверсальными константами разложений. Используя выражение (7), нетрудно вычислить производные в формулах (5) и (6). При этом формулы (5)

и (7) можно рассматривать как систему  $(N + 3)$ -уравнений относительно термодинамических величин  $\Delta\bar{P}$ ,  $\tau$ ,  $\Delta\bar{\mu}_i$  и  $\bar{\rho}$ . Разумеется, в общем случае это сложная нелинейная система, однако вблизи критической точки в рамках теории возмущений нетрудно найти формальное решение:

$$\Delta\bar{\mu}_i = c_{i1}\varphi_1 + c_{i2}\varphi_2 + c_{i3}h_2 + c_{i4}h_1 + c_{i5}h_3 + c_{i6}\varphi_1^2 + c_{i7}\varphi_1\varphi_2 + \dots; \tag{8}$$

$$\tau = c_{\tau 1}\varphi_1 + c_{\tau 2}\varphi_2 + c_{\tau 3}h_2 + c_{\tau 4}h_1 + c_{\tau 5}h_3 + c_{\tau 6}\varphi_1^2 + c_{\tau 7}\varphi_1\varphi_2 + \dots; \tag{9}$$

$$\Delta\bar{P} = c_{p1}\varphi_1 + c_{p2}\varphi_2 + c_{p3}h_2 + c_{p4}h_1 + c_{p5}h_3 + c_{p6}\varphi_1^2 + c_{p7}\varphi_1\varphi_2 + \dots; \tag{10}$$

$$\Delta\bar{\rho} = \bar{\rho} - 1 = \varphi_1 + c_{\rho 2}\varphi_2 + c_{\rho 3}h_2 + c_{\rho 4}h_1 + c_{\rho 5}h_3 + c_{\rho 6}\varphi_1^2 + c_{\rho 7}\varphi_1\varphi_2 + \dots. \tag{11}$$

Система уравнений (8)–(11) представляет разложение термодинамических величин по масштабным (скейлинговым) величинам. Коэффициенты  $c_{mn}$  в формулах (8)–(11) являются комбинациями производных  $h_{k,i}^{(c)}$  и концентраций компонентов  $x_i$ . Причем явный вид этих комбинаций несущественен и коэффициенты  $c_{mn}$  сами являются неуниверсальными параметрами модели. Кроме того, в уравнении (11) использована нормировка ( $c_{p1} = 1$ ).

Чтобы завершить формулировку уравнения состояния околоскритического флюида, учтем, что большинство экспериментальных исследований (включая рассматриваемые в статье) проводятся в изолированной ячейке при фиксированной средней плотности смеси ( $\bar{\rho} = const$ ). В этой связи удобно в уравнении (13) выразить масштабную плотность  $\varphi_1$  через среднюю плотность  $\Delta\bar{\rho}$ . Подставляя затем  $\varphi_1 = \Delta\bar{\rho} + \dots$  в уравнения (8)–(10) и в уравнение для энтропии (6), получим:

$$\Delta\bar{\mu}_i = \tilde{c}_{i1}\Delta\bar{\rho} + \tilde{c}_{i2}\varphi_2 + \tilde{c}_{i3}h_2 + \tilde{c}_{i4}h_1 + \tilde{c}_{i5}h_3 + \tilde{c}_{i6}\varphi_2^2 + \dots; \tag{12}$$

$$\tau = \tilde{c}_{\tau 1}\Delta\bar{\rho} + \tilde{c}_{\tau 2}\varphi_2 + \tilde{c}_{\tau 3}h_2 + \tilde{c}_{\tau 4}h_1 + \tilde{c}_{\tau 5}h_3 + \tilde{c}_{\tau 6}\varphi_2^2 + \dots; \tag{13}$$

$$\Delta\bar{P} = \tilde{c}_{p1}\Delta\bar{\rho} + \tilde{c}_{p2}\varphi_2 + \tilde{c}_{p3}h_2 + \tilde{c}_{p4}h_1 + \tilde{c}_{p5}h_3 + \tilde{c}_{p6}\varphi_2^2 + \dots; \tag{14}$$

$$\Delta\bar{s} = \bar{s} - \bar{s}_c = \tilde{c}_{s1}\Delta\bar{\rho} + \tilde{c}_{s2}\varphi_2 + \tilde{c}_{s3}h_2 + \tilde{c}_{s4}h_1 + \tilde{c}_{s5}h_3 + \tilde{c}_{s6}\varphi_2^2 + \dots, \tag{15}$$

где  $\tilde{c}_{mn} = c_{mn}(1 + d_{mn}^{(1)}\Delta\bar{\rho} + d_{mn}^{(2)}\Delta\bar{\rho}^2 + \dots)$ , а коэффициенты  $d_{mn}^{(j)}$  так же, как и  $c_{mn}$ , являются комбинациями производных  $h_{k,i}^{(c)}$  и концентраций компонентов  $x_i$ . Фактически, уравнения (11)–(15) определяют теоретическое уравнение состояния  $N$ -компонентной жидкой системы в окрестности ее критической точки. Ранее авторами статьи было показано, что использование уравнений баланса в двухфазной области буквально эквивалентно процедуре замены масштабной плотности  $\varphi_1$  на среднюю плотность  $\Delta\bar{\rho}$  [11]. Таким образом, уравнения (12)–(15) применимы во всей окрестности критической точки. При этом в двухфазной области  $h_1 = 0$ , а коэффициенты  $\tilde{c}_{mn}$  зависят именно от средней плотности  $\Delta\bar{\rho}$ . Существенно, что форма теоретического уравнения состояния не зависит от состава флюида.

Чтобы уравнения (11)–(15) использовать для расчета теплофизических свойств, необходимо определить явный вид уравнения состояния модели Изинга. В данной статье будем использовать параметрическую линейную модель, которая устанавливает связь между масштабными полями и плотностями [16]:

$$\begin{aligned} h_1 &= a_1 r^{\gamma+\beta} \theta(1-\theta^2), \quad \varphi_1 = r^\beta \theta; \\ h_2 &= r(1-b^2\theta^2), \quad \varphi_2 = a_3 r^{1-\alpha} (\theta_s^2 - \theta^2); \\ h_3 &= r^{2-\alpha} (1-a_2\theta^2 + a_4\theta^4), \end{aligned} \tag{16}$$

где  $a_i, b_2, \theta_s^2$  – универсальные параметры линейной модели:

$$b_2 = \frac{(\gamma - 2\beta)}{\gamma(1 - 2\beta)}, \quad a_3 = \frac{(2 - \alpha)}{\theta_s^2}, \quad a_2 = \frac{a_3}{\gamma} \left( \frac{\gamma - \alpha}{1 - \alpha} - \frac{2\alpha}{1 - 2\beta} \right);$$

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

Параметрическая переменная  $r$  в выражениях (16) обозначает расстояние от критической точки ( $r \geq 0$ ), а переменная  $\theta$  определяет угловое положение в  $(\rho, T)$ -проекции. Величина  $\theta$  может меняться в диапазоне  $-1 \leq \theta \leq 1$ , причем в двухфазной области  $\theta^2 = 1$ .

Теперь выражения (11)–(17) полностью формулируют теоретическую модель многокомпонентной жидкости с произвольным, но фиксированным средним составом в окрестности критической точки фазового перехода «жидкость–пар». Подчеркнем, что все термодинамические величины оказываются параметризованными через  $r$  и  $\theta$ . Другие наблюдаемые термодинамические характеристики могут быть вычислены непосредственно из выражений (11)–(17). В частности, для производной  $(\partial P / \partial T)_{\rho, x}$  и изохорной теплоемкости  $C_{\rho, x}$  в главном приближении имеем

$$\frac{1}{\rho_c R} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho, x}^{(1,2)} = \left( \frac{\partial \Delta \bar{P}(h_1, h_2)}{\partial \tau(h_1, h_2)} \right)_{\rho, x}^{(1,2)} = \frac{\tilde{c}_{p2} \tilde{\chi}_2^{(1,2)} + \tilde{c}_{p3} + \dots}{\tilde{c}_{\tau 2} \tilde{\chi}_2^{(1,2)} + \tilde{c}_{\tau 3} + \dots}, \quad (18)$$

$$\frac{1}{\rho_c R \bar{T}} C_{\rho, x}^{(1,2)} = \left( \frac{\partial \Delta \bar{S}(h_1, h_2)}{\partial \tau(h_1, h_2)} \right)_{\rho, x}^{(1,2)} = \frac{\tilde{c}_{s2} \tilde{\chi}_2^{(1,2)} + \tilde{c}_{s3} + \dots}{\tilde{c}_{\tau 2} \tilde{\chi}_2^{(1,2)} + \tilde{c}_{\tau 3} + \dots}. \quad (19)$$

Здесь  $\bar{T} = T/T_c$ , индексы (1, 2) относятся к однофазной и двухфазной областям соответственно, а восприимчивости определяются в виде  $\tilde{\chi}_2^{(1,2)} = A_0^{(1,2)} r^{-\alpha}$ , где  $A_0^{(1)} = (1 - \alpha) \times (2 - \alpha)$  и  $A_0^{(2)} = (1 - 2\beta) a_3 / (\gamma - 1) b^2$  – универсальные константы.

### Сравнение с экспериментом

Сформулированная выше теоретическая модель может быть использована для расчета наблюдаемых теплофизических свойств многокомпонентной жидкости с произвольным (фиксированным) средним составом в окрестности ее критической точки. При расчетах в однофазной области значения  $r$  и  $\theta$ , соответствующие определенным плотности  $\rho$  и температуре  $T$ , находятся из уравнений (11) и (13) с учетом уравнений (16) и (17). В двухфазной области  $\theta^2 = 1$ , и переменная  $r$  определяется из уравнения (13). Для расчета пограничных линий переменная  $r$  определяется из уравнения (11) при условии  $\theta^2 = 1$ . Далее параметрические переменные  $r$  и  $\theta$  подставляются в выражения для термодинамических характеристик, а полученные расчетные величины сравниваются с экспериментальными данными. Значения всех неуниверсальных параметров модели, включая критические параметры, определяются в результате процедуры оптимизации по методу наименьших квадратов исходя из наилучшего соответствия эксперименту.

В данной статье предложенная теоретическая модель использовалась для описания теплофизических свойств 14-компонентной смеси в широкой окрестности критической точки «жидкость–пар». Оптимизация модели проводилась во всем диапазоне имеющихся измерений. Это потребовало значительно расширить расчетную область вплоть до значений  $r = 1,3$ . Найденные величины неуниверсальных параметров приведены в табл. 2.

Заметим, что количество подгоночных параметров, необходимых для описания данной системы, не превышает количества параметров, использовавшихся при описании трехкомпонентной смеси в работе [11]. Были также определены значения следующих критических параметров:  $T_c = 313,19$  К,  $P_c = 26,57$  МПа и  $\rho_c = 0,4232$  г·см<sup>-3</sup>.

Таблица 2

**Величины неуниверсальных подгоночных параметров**

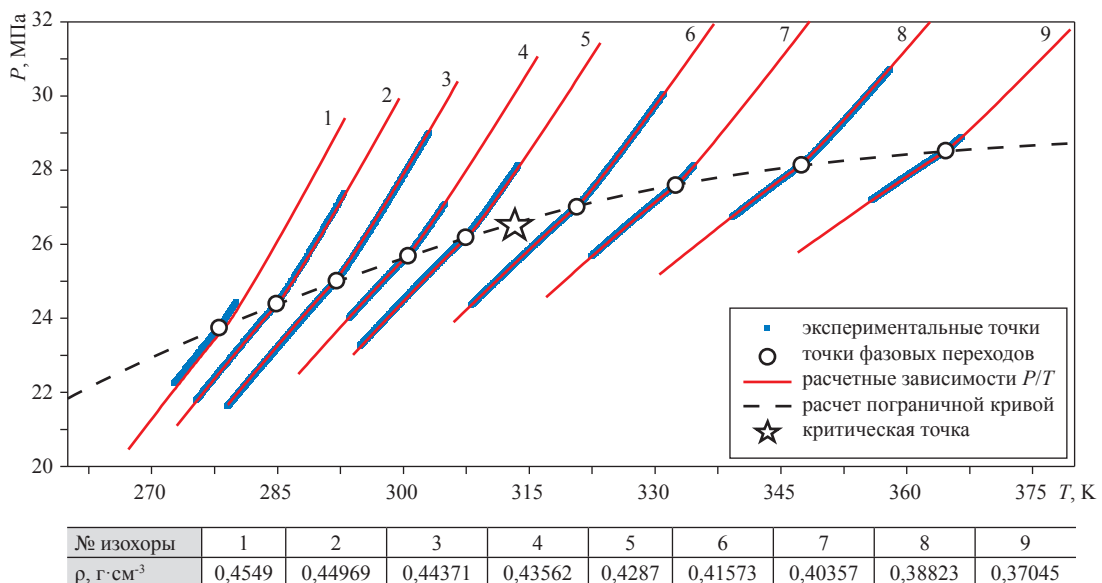
Подгоночные параметры в уравнениях	(11) и (13)	$c_{\tau 1}$	$d_{\tau 1}^{(1)}$	$d_{\tau 1}^{(2)}$	$c_{\tau 2}$	$d_{\tau 2}^{(1)}$	$c_{\tau 3}$	$d_{\tau 3}^{(1)}$	$c_{\rho 2}$	$c_{\rho 3}$
		1,3547	0,7766	4,2139	-0,0275	-2,2906	-0,0099	-4,8777	1,0917	-1,9379
	(14)	$c_{p1}$	$d_{p1}^{(1)}$	$d_{p1}^{(2)}$	$c_{p2}$	$d_{p2}^{(1)}$	$c_{p3}$	$d_{p3}^{(1)}$		
		-0,0241	4,5451	9,2188	0,0012	0,7913	0,0014	2,0445		
(15)	$c_{s2}$	$d_{s2}^{(1)}$	$c_{s3}$	$d_{s3}^{(1)}$	$c_{s6}$					
		0,5861	-1,7448	-0,3258	-2,6778					-0,0023

Существенно, что найденные значения критических параметров полностью согласуются со значениями, полученными ранее в работе [12].

Результаты оптимизации теоретической модели на девяти околокритических изохорах представлены на рис. 2. Отражено, что расчетные значения хорошо согласуются с данными измерений. На всех представленных изохорах отклонения расчетных значений от эксперимента не превышают 0,2 % за исключением изохоры 1 ( $\rho = 0,4549 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ), где отклонения достигают 0,7 %. Кроме зависимостей  $P/T$  на рис. 2 представлен расчет пограничной линии смеси, а также отмечены экспериментальные оценки точек перехода из двухфазного в однофазное состояние.

На рис. 3 и 4 представлены экспериментальные и расчетные значения производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  и теплоемкости  $C_{p,x}$  для четырех околокритических изохор. Показано, что расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Таким образом, в рамках сформулированной выше теоретической модели получено уравнение состояния многокомпонентной жидкости, которое в околокритической области позволяет с высокой точностью рассчитывать различные теплофизические характеристики. Уравнение составлено на основе принципа универсальности критических явлений и гипотезы перемешивания термодинамических полей. Показано, что различные термодинамические величины могут быть параметризованы через два независимых масштабных поля  $h_1$  и  $h_2$  флуктуационной теории фазовых переходов. Таким образом, параметрические выражения для плотности  $\rho$ , давления  $P$



**Рис. 2. Оптимизация теоретической модели на девяти околокритических изохорах в двухфазной и однофазной областях**

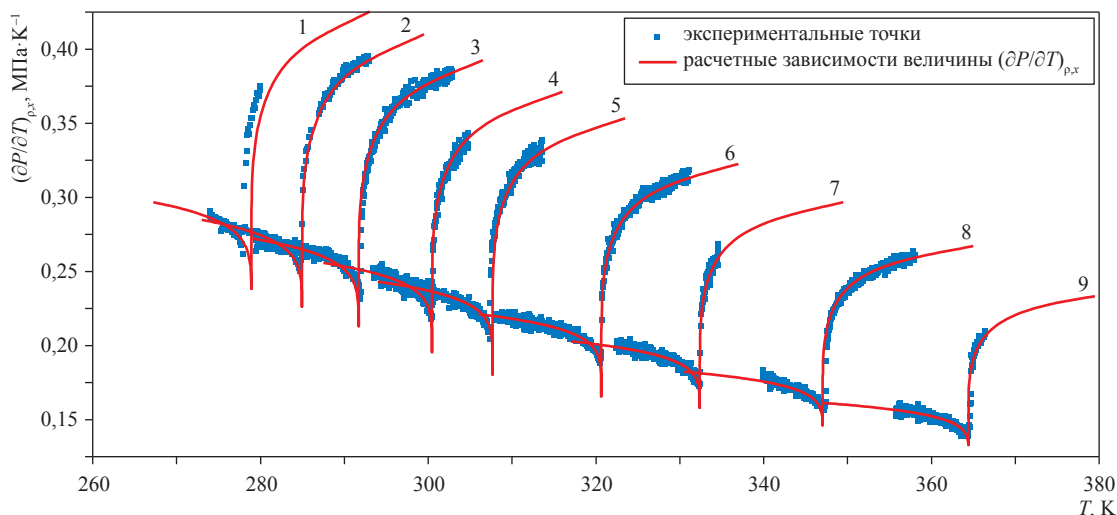


Рис. 3. Поведение производной  $(\partial P/\partial T)_{\rho,x}$  вдоль всех изохор в двухфазной и однофазной областях

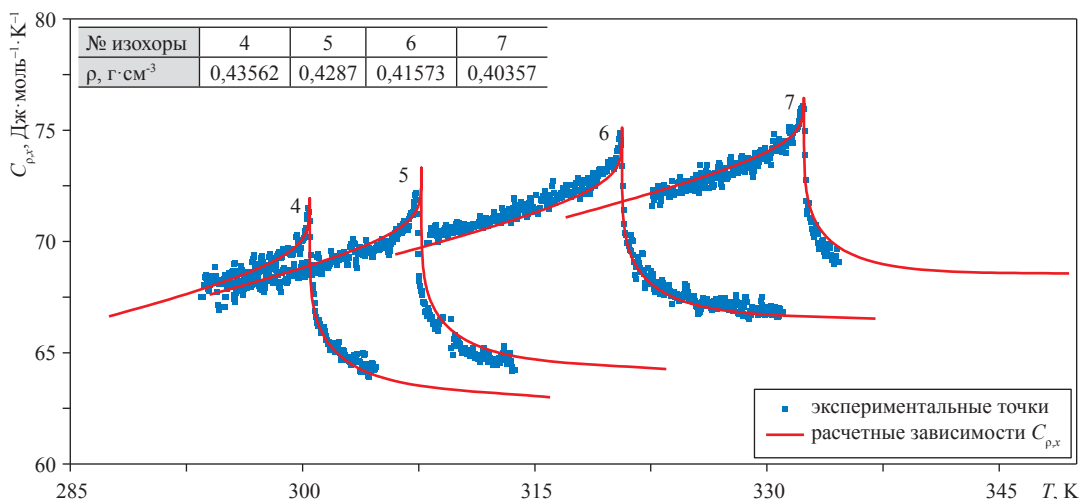


Рис. 4. Поведение изохорной теплоемкости на примере четырех околокритических изохор в двухфазной и однофазной областях

и температуры  $T$  представляют собой уравнение состояния околокритической жидкой смеси в достаточно простом и универсальном виде.

Существенным преимуществом данной модели по сравнению с традиционными подходами, основанными на различных модификациях кубического уравнения состояния, является отсутствие необходимости знания компонентного состава смеси. Зависимость от концентраций компонентов содержится в коэффициентах, которые рассматриваются как неуниверсальные подгоночные параметры модели. Вследствие этого форма теоретического уравнения состояния остается неизменной при любом изменении компонентного состава. Заметим также, что предлагаемый подход раз-

вит непосредственно в окрестности критической точки жидкой смеси. Значения критических параметров сами являются неуниверсальными коэффициентами теоретической модели и определяются в результате процедуры оптимизации. Это отличает данную модель от других масштабных моделей [7–9], основанных на принципе изоморфности критических явлений, в которых необходимо знание линий критических точек. Такая необходимость в случае многокомпонентных смесей значительно усложняет описание экспериментальных данных, поскольку приводит к большому числу дополнительных подгоночных параметров.

Сформулированное выше уравнение состояния позволяет рассчитывать различные



термодинамические свойства в двухфазной и однофазной областях, а также пограничные линии многокомпонентной жидкой смеси в окрестности ее критической точки. Результаты вычислений хорошо согласуются с экспериментальными данными, и поэтому предложенная

модель может оказаться полезной в инженерной практике.

*Данная работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 09-08 00788-а).*

## Список литературы

- Behnejad H. Thermodynamic behavior of fluids near critical points / H. Behnejad, J.V. Sengers, M.A. Anisimov // Applied thermodynamics of fluids, royal society of chemistry. – Cambridge, 2010. – P. 321–366.
- Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах / М.А. Анисимов. – М.: Наука, 1987. – 271 с.
- Sengers J.V. Thermodynamic behavior of fluids near critical point / J.V. Sengers, J.M.H. Levelt Sengers // Ann. rev. phys. chem. – 1986. – V. 37. – P. 189–222.
- Anisimov M.A. Critical region / M.A. Anisimov, J.V. Sengers // Equations of state for fluids and fluid mixtures. – Elsevier, 2000. – P. 1, V. 5. – P. 381–434.
- Залепугин Д.Ю. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышев и др. // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2006. – № 1. – С. 27–44.
- Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа / А.И. Брусиловский. – М.: Грааль, 2002. – 579 с.
- Rainwater J.C. Vapor-liquid equilibrium of near-critical binary alkane mixtures / J.C. Rainwater, F.R. Williamson // Int. J. Thermophys. – 1986. – V. 7, № 1. – P. 65–74.
- Anisimov M.A. Crossover between vapor-liquid and consolute critical phenomena / M.A. Anisimov, E.E. Gorodetskii, V.D. Kulikov et al. // Phys. Rev. E. – 1995. – V. 51, № 2. – P. 1199–1215.
- Anisimov M.A. A general isomorphism approach to thermodynamic and transport properties of binary fluid mixtures near critical points / M.A. Anisimov, E.E. Gorodetskii, V.D. Kulikov et al. // Physica A. – 1995. – V. 220. – P. 277–324.
- Беляков М.Ю. Термодинамические свойства многокомпонентных смесей в окрестности критической точки «жидкость–пар» / М.Ю. Беляков, В.П. Воронов, Е.Е. Городецкий и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 88, № 5. – С. 351–355.
- Belyakov M.Yu. Phase behavior and anomalies of thermodynamic properties in a multi-component near-critical fluid mixture / M.Yu. Belyakov, V.P. Voronov, E.E. Gorodetskii et al. // Chem. phys. – 2009. – V. 362. – P. 85–90.
- Belyakov M.Yu. Anomalous properties of dew-bubble curves in the vicinity of liquid-vapor critical points / M.Yu. Belyakov, E.E. Gorodetskii, V.D. Kulikov et al. // Fluid phase equil. – 2013. – V. 358. – P. 91–97.
- Voronov V.P. Thermodynamic properties of methane in quartz power / V.P. Voronov, E.E. Gorodetskii, S.S. Safonov // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V. 111. – P. 11486–11496.
- Воронов В.П. Поверхностная предкристаллизация нормального алкана C<sub>24</sub> в пористом стекле / В.П. Воронов // ЖЭТФ. – 2000. – Т. 118, № 6. – С. 163–169.
- Liu A.J. The three-dimensional Ising-model revisited numerically / A.J. Liu, M.E. Fisher // Physica A. – 1989. – V. 156. – P. 35–76.
- Schofield P. Parametric representation of the equation of state near a critical point / P. Schofield // Phys. Rev. Lett. – 1969. – V. 22, № 12. – P. 606–608.