

УДК 532.72+533.15+532.593

# КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ И ТЕРМОДИФФУЗИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ В МОДЕЛИ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

А. Б. Медведев

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров, postmaster@ifv.vniief.ru

Получены модельные выражения для коэффициента концентрационной диффузии и фактора термической диффузии бинарной смеси, подчиняющейся уравнению состояния Ван-дер-Ваальса. Для расчета по модели при повышенном давлении (плотности) требуются параметры уравнения состояния смеси и ее фактор термодиффузии в низкоплотном идеально-газовом состоянии. Рассмотрено поведение модельных соотношений в зависимости от давления вдоль изотерм. Вблизи критического состояния модельный коэффициент диффузии имеет минимум, а коэффициент термодиффузии — максимум. Выполнено сопоставление моделей диффузии и термодиффузии при повышенном давлении с экспериментальными данными для ряда смесей. Показано их качественное и, в целом, количественное согласие при различных температурах и концентрациях компонентов. Уравнение Ван-дер-Ваальса недостаточно корректно при описании эксперимента по сжимаемости и фазовому равновесию при высоком давлении. Для этого требуются более сложные и гибкие его модификации. Приведены обобщающие выражения для модельных характеристик диффузии бинарной смеси на случай таких уравнений состояния.

Ключевые слова: давление, температура, объем, концентрация, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, бинарная смесь, коэффициент диффузии, фактор термодиффузии.

DOI 10.15372/FGV2022.9285

EDN PMOCGQ

## ВВЕДЕНИЕ

При моделировании процессов в плотных газообразных и жидких смесях, сопровождающихся взаимным перемещением частиц компонентов (горение, разделение смесей и др.), требуются коэффициенты взаимной концентрационной и термической диффузии при повышенных значениях давления  $P$  и температуры  $T$ . Для определения данных характеристик обычно применяют полуэмпирические модели, содержащие свободные параметры, которые подбираются на основе модельного описания доступных экспериментальных и расчетных (для низкоплотных идеально-газовых смесей при  $P \approx 0$  и различных значениях  $T$ ) данных (см. [1, 2] и библиографию в них). При давлении, значительно превышающем атмосферное, экспериментальные данные, особенно по термодиффузии, ограничены либо отсутствуют. В таких условиях востребованными для прогноза являются простые модели, содержащие небольшое число параметров, подбираемых по ограниченному доступным данным. Удовлетворительное описание ими имеющегося эксперимента при высоких давлениях для

относительно подробно исследованных смесей позволяет надеяться на их применимость также и к слабоизученным плотным смесям.

В [3] предложена достаточно простая модель для коэффициента взаимной концентрационной диффузии бинарной смеси  $D_{12}$ . Она основывается на уравнении состояния Ван-дер-Ваальса (УРС ВдВ). При расчетах  $D_{12}$  в [3] применялась его модификация (модель УРС мВдВ, см. [3, 4] и библиографию в них). Как показано в [3], расчетные зависимости  $D_{12}$  хорошо согласуются (без специальной калибровки параметров) с экспериментальными данными для широкого набора бинарных смесей при различных температурах и давлениях до  $P \approx 200$  МПа. Также удовлетворительно воспроизводится коэффициент самодиффузии  $D$ .

В настоящей работе выполнено более последовательное, по сравнению с [3], рассмотрение коэффициента  $D_{12}$  для плотной бинарной смеси на основе модели ВдВ. При этом привлекаются результаты [5–7], полученные для низкоплотной идеально-газовой смеси. Выявлено, что выражение для  $D_{12}$  аналогично [3], но имеет дополнительный сомножитель  $D_{12}^1$ . Его роль незначительна ( $D_{12}^1 \approx 1$ ) в рассматриваемых в [3] условиях (состояния, далекие от кри-

тического; низкая концентрация одного из компонентов смеси). Однако он сильно влияет на величину  $D_{12}$  вблизи критического состояния.

В рамках использованного подхода совместно с  $D_{12}$  получены также выражения для факторов термической  $(\alpha_T)_{12}$  и барической  $(\alpha_P)_{12}$  диффузии бинарной смеси. При  $P \approx 0$  они переходят в соотношения для идеально-газовой смеси [5–7].

Для расчета на основе сформулированной модели характеристик диффузии при повышенном давлении требуется определенность УРС ВдВ смеси (зависит от УРС ВдВ компонентов смеси, параметры которых подбираются по экспериментальным значениям  $P$ ,  $T$  в критической точке компонентов, и от эмпирического параметра бинарного взаимодействия компонентов) и фактора  $(\alpha_T)_{12,IG}$  рассматриваемой смеси в низкоплотном ( $P \approx 0$ ) идеально-газовом состоянии. Так как одной из основных целей работы является выявление свойств полученных модельных зависимостей при повышенном давлении (плотности), то фактор  $(\alpha_T)_{12,IG}$  для разреженной смеси здесь не рассчитывался. Его значение принималось, как правило, по данным эксперимента. При таком подходе фактически оцениваются потенциальные (максимальные) возможности рассматриваемой модели, основанной на УРС ВдВ, для прогноза характеристик диффузии при повышенном давлении.

В работе выполнен анализ полученных модельных зависимостей  $D_{12}$  и  $(\alpha_T)_{12}$  от давления вдоль различных изотерм для ряда смесей с различными концентрациями компонентов. Фактор  $(\alpha_P)_{12}$  подробно не рассматривается. Выявлено, что вблизи критического состояния зависимости  $D_{12}(P)$  имеют минимум, а зависимости  $(\alpha_T)_{12}(P)$  — максимум. На удалении от критического состояния эти немонотонности сглаживаются или исчезают. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными при высоких давлениях. В большинстве случаев между ними имеется качественное (полуколичественное) согласие. В том числе правильно отражается поведение зависимостей  $D_{12}(P)$  и  $(\alpha_T)_{12}(P)$  при изменении температуры и концентрации компонентов смеси. Это свидетельствует о принципиальной применимости сформулированного подхода.

УРС ВдВ не является точным при описании экспериментальных данных по сжимаемости и фазовому равновесию жидкость —

газ при высоком давлении. Иногда не удается достичь даже качественного согласия с данными по фазовому равновесию. Это возможно при использовании модификаций УРС ВдВ, более сложных и гибких по сравнению с исходным УРС ВдВ. В конце работы приведены выражения, определяющие рассматриваемые характеристики диффузии для подобных УРС. Представляется, что эти модельные УРС, более точно по сравнению с УРС ВдВ воспроизводящие экспериментальные термодинамические данные, покажут также и лучший количественный результат по прогнозу диффузии и термодиффузии.

## 1. УРАВНЕНИЕ ВдВ ДЛЯ ОДНО- И ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ВЕЩЕСТВ

В уравнении ВдВ полное давление  $P$  определяется суммой давления «отталкивания»  $P^{rep}(\geq 0)$  и давления «притяжения»  $P^{att}(\leq 0)$ . Термическое УРС ВдВ 1 моля однокомпонентного (индивидуального) вещества имеет вид

$$P = P^{rep} + P^{att}(V), \quad (1)$$

где

$$P^{rep} = \frac{N_A k T}{V - V_C}, \quad (2)$$

$$P^{att}(V) = -a \left( \frac{N_A}{V} \right)^2. \quad (3)$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро,  $V$  — молярный объем, содержащий  $N_A$  частиц,  $V_C = \text{const} > 0$  — молярный коволюм («собственный» объем частиц),  $a > 0$  — постоянная притяжения.

Внутренняя энергия  $E$  (без учета энергии вращения и колебаний для многоатомных частиц) в модели ВдВ определяется выражением

$$E = \frac{3}{2} N_A k T - a \frac{N_A^2}{V}. \quad (4)$$

УРС ВдВ является модификацией УРС идеального газа:

$$P_{IG} = \frac{N_A k T}{V}, \quad (5)$$

$$E_{IG} = \frac{3}{2} N_A k T, \quad (6)$$

где давление и энергия полностью связаны с тепловым движением частиц.

Термическая энергия в модели ВдВ (первое слагаемое в (4)) и энергия  $E_{IG}$  в УРС идеального газа (6) равны и являются средней кинетической энергией частиц  $\frac{mN_A \bar{u}^2}{2} = \frac{3}{2}N_A kT$ , где  $\bar{u}^2$  — среднее значение квадрата скорости частиц.

В (1) слагаемое  $P^{att}$  (и второе слагаемое в (4)) отражает наличие сил межчастичного притяжения, слагаемое  $P^{rep}$ , как и в идеальном газе  $P_{IG}$  (5), имеет тепловую природу.

Давление  $P^{rep}$  (2) качественно подобно термическому давлению в модели твердых шариков диаметра  $d$ . Коволум в расчете на одну частицу равен учетверенному объему шарика:

$$\frac{V_C}{N_A} = \frac{2\pi d^3}{3}. \quad (7)$$

Согласно [8] в модели ВдВ силы межчастичного притяжения являются дальнотействующими и слабыми. Они не влияют на движение частиц. Как и в идеальном газе, частицы (их центры массы) между столкновениями движутся свободно со средней тепловой скоростью  $\bar{u} \sim (kT/m)^{1/2}$ , где  $m$  — масса частицы. При смещении на расстояние  $l'$  частица теряет свой тепловой импульс  $m\bar{u}$  при столкновениях с другими частицами ( $l'$  — средняя длина свободного пробега при передаче импульса  $m\bar{u}$ ). Конечность «размера» частиц (отражаемого  $V_C$ ) приводит к тому, что импульс  $m\bar{u}$  передается на длину  $L' > l'$  (на расстояние  $\sim (V_C/N_A)^{1/3}$  он передается мгновенно путем перескока). Это вызывает увеличение термического давления  $P^{rep}$  (2) по сравнению с  $P_{IG}$  (5) в  $L'/l' = V/(V - V_C)$  раз [3]. Из последнего выражения в предположении, что  $L' = l' + \beta(V_C/N_A)^{1/3}$ , где  $\beta = \text{const}$ , с учетом (7) следует соотношение [3]

$$l' = l'_{IG} \frac{V - V_C}{V}, \quad (8)$$

где  $l'_{IG} = \frac{\chi}{d^2} \frac{V}{N_A}$  ( $\chi = \text{const}$ ) — длина свободного пробега частиц диаметром  $d$  в объеме  $V$  для идеального газа. Выражение (8) аналогично приводимому в [9] для модели ВдВ. По (8)  $l'$  меньше величины  $l'_{IG}$  в  $(V - V_C)/V$  раз. В пределе  $V \gg V_C$  (идеальный газ) имеем  $l' = l'_{IG}$ ,

в пределе  $V \rightarrow V_C$  ( $T \rightarrow 0$ , низкотемпературная жидкость) —  $l' \rightarrow 0$  (что представляется разумным).

После подстановки (2), (3) в (1) уравнение ВдВ принимает обычный вид:

$$P = \frac{N_A kT}{V - V_C} - a \left( \frac{N_A}{V} \right)^2, \quad (9)$$

где переменными являются  $V, T$ . Иногда более удобны переменные  $P^{rep}, T$ . Ниже, как правило, используется эта пара. Диапазон изменения  $P^{rep} = 0 \div \infty$ . Если  $P^{rep}, T$  заданы, то сначала по ним из (2) находится  $V = V_C + N_A kT/P^{rep}$  (при  $T = \text{const}$  это монотонно убывающая функция  $P^{rep}$ ), после чего по формуле (1) определяется  $P$ . Таким образом, определяется  $P$ - $V$ - $T$ -связь. Аналогичные действия выполняются в случае смеси.

УРС ВдВ 1 моля двухкомпонентной смеси дается выражениями:

$$P = P^{rep} + P^{att}(V, N_1, N_2), \quad (10)$$

$$P^{rep} = \frac{(N_1 + N_2)kT}{V - V_C}, \quad (11)$$

$$V_C = c_1 V_{C,1} + c_2 V_{C,2}, \quad (12)$$

$$P^{att} = -a_{12} \left( \frac{N_1 + N_2}{V} \right)^2, \quad (13)$$

$$a_{12} = \left[ c_1^2 a_1 + + 2(1 - k_{12})c_1 c_2 a_1^{1/2} a_2^{1/2} + c_2^2 a_2 \right], \quad (14)$$

$$E = \frac{3}{2}(N_1 + N_2)kT - \frac{a_{12}N_A^2}{V}, \quad (15)$$

где  $N_i$  — число частиц  $i$ -го ( $i = 1, 2$ ) сорта,  $N_1 + N_2 = N_A$ ;  $c_i = N_i/(N_1 + N_2)$  — молярная концентрация  $i$ -го компонента,  $c_1 + c_2 = 1$ ;  $a_{12}$  — функция притяжения, в которой  $a_i$  — константы притяжения  $i$ -го компонента в формуле (3);  $k_{12} = \text{const}$  — эмпирический параметр бинарного взаимодействия.

В смеси ВдВ выполняется аналогичное для простого вещества соотношение  $mN_i \bar{u}_i^2/2 = (3/2)N_i kT$ . Сумма правых частей этих уравнений является термической энергией в (15).

Вещество	$M$	$P_{CR}$ , МПа	$T_{CR}$ , К	$A$ , МПа	$V_C$ , см <sup>3</sup> /моль
H <sub>2</sub>	2.016	1.315	33.19	35.505	26.219
He	4.003	0.228	5.195	6.1425	23.736
CH <sub>4</sub>	16.04	4.599	190.56	124.17	43.056
N <sub>2</sub>	28.01	3.396	126.19	91.690	38.619
O <sub>2</sub>	32.00	5.043	154.58	136.16	31.857
Ar	39.95	4.863	150.69	131.30	32.205
CO <sub>2</sub>	44.01	7.377	304.13	199.18	42.848
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.10	4.251	369.89	114.78	90.434
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.11	4.907	562.02	132.489	119.04

При перемещении частицы переносят импульс  $m_i \bar{u}_i$  ( $\bar{u}_i \sim (kT/m_i)^{1/2}$ ) на длину свободного пробега  $l'_i$ . Далее считается, что для каждого  $i$ -го компонента смеси ВдВ выполняется аналогичное (8) соотношение

$$l'_i = l'_{i,IG} \frac{V - V_C}{V}, \quad (16)$$

где  $l'_{i,IG}$  — длина свободного пробега  $i$ -х частиц диаметром  $d_i$  в объеме  $V$  для идеально-газовой смеси.

В последующем рассматривается ряд бинарных смесей индивидуальных веществ, список которых с их молекулярными массами  $M$  приведен в таблице. Они описывались с помощью УРС ВдВ (1)–(3), (9). Входящие в эти формулы параметры  $a$  и  $V_C$  определялись по экспериментальным значениям давления  $P_{CR}$  и температуры  $T_{CR}$  в критической точке вещества. Если ввести обозначение  $A = a(N_A/V_C)^2$ , то (9) записывается в виде

$$P = \frac{RT}{V - V_C} - A \left( \frac{V_C}{V} \right)^2, \quad (17)$$

где  $R = N_A k = 8.3145$  Дж/моль — универсальная газовая постоянная. Из (17) и условий в критической точке  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = 0$  следует [10]:

$$A = 27P_{CR}, \quad (18)$$

$$V_C = \frac{T_{CR} R}{A} \left( \frac{3}{2} \right)^3, \quad (19)$$

$$V_{CR} = 3V_C, \quad (20)$$

$$P_{CR}^{rep} = P_{CR} + \frac{A}{9}. \quad (21)$$

С помощью  $A$  и  $V_C$  определяется  $a$ :

$$a = A \left( \frac{V_C}{N_A} \right)^2. \quad (22)$$

В таблице даны значения  $P_{CR}$ ,  $T_{CR}$  [11] и рассчитанные по ним параметры  $A$  и  $V_C$  рассматриваемых веществ. Значения  $a$  (22) не приводятся, так как далее в расчетные формулы входят только последние параметры.

В последующем для определяющих УРС величин, за исключением оговариваемых случаев, используются те же единицы измерения, что и в таблице.

## 2. МОДЕЛЬНЫЕ ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ И ФАКТОРОВ ТЕРМОДИФфуЗИИ И БАРОДИФфуЗИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ

При определении характеристик диффузии в модели ВдВ применялся подход, аналогичный [5–7] (где использовались результаты [12, 13]). В [5–7] рассматривалась смесь идеальных газов, частицы которых характеризуются двумя длинами свободного пробега:  $l'_{i,IG}$  для средней скорости  $\bar{u}_i$  (или импульса  $m_i \bar{u}_i$ ) и  $l_{i,IG}$  для средней плотности частиц  $n_i = N_i/V$ . Из-за отличия в установлении термодинамического равновесия по скорости и плотности величины  $l'_{i,IG}$  и  $l_{i,IG}$  могут несколько отличаться [12].

Согласно [5–7] для бинарной смеси разница скоростей диффузионных потоков  $U_{12,X} = U_{1,X} - U_{2,X}$  частиц сорта 1 и 2 по нормали

к площадке  $S$ , перпендикулярной оси  $X$  прямоугольной системы координат  $XYZ$  (площадка  $S$ , имеющая координату  $x = 0$ , движется со средней массовой скоростью вещества, относительно которой распределения микроскопических скоростей  $\vec{u}_i$  сферически-симметричны), определяется выражением

$$U_{12,X} = -\frac{1}{3} \left( \bar{u}_1 l_{1,IG} \frac{\partial n_1}{\partial x} - \bar{u}_2 l_{2,IG} \frac{\partial n_2}{\partial x} \right) - \frac{1}{3} \left( \frac{\bar{u}_1 l'_{1,IG}}{2} - \frac{\bar{u}_2 l'_{2,IG}}{2} \right) \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (23)$$

Входящие сюда величины вычисляются на площадке  $S$  (при  $x = 0$ );  $\bar{u}_i = (8kT/\pi m_i)^{\frac{1}{2}}$  — среднеарифметическая тепловая скорость частиц.

В смеси ВдВ движение частиц подобно движению частиц идеального газа, вследствие чего в этой модели выражение для  $U_{12,X}$  аналогично (23). При его выводе применим довольно часто используемое при рассмотрении диффузии приближение, в котором все  $i$ -е частицы движутся только вдоль осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  с одинаковой средней скоростью  $\bar{u}_i$ . В этом случае поток  $i$ -х частиц (через единицу площади  $S$  в направлении  $X$  в единицу времени) из области  $x > 0$  составляет  $-\frac{1}{6} \bar{u}_i(x = l'_i) n_i(x = l_i)$ , из области  $x < 0$  он равен  $\frac{1}{6} \bar{u}_i(x = -l'_i) n_i(x = -l_i)$ . После разложения этих функций в ряд до членов первого порядка в точке  $x = 0$  суммарный поток  $i$ -х частиц составляет  $\Gamma_{i,X} = -\frac{1}{3} \bar{u}_i(0) \frac{\partial n_i}{\partial x} l_i - \frac{1}{3} n_i(0) \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x} l'_i$ . С учетом определения скорости диффузионного потока  $U_{i,X} = \frac{\Gamma_{i,X}}{n_i(0)}$  и уравнения  $\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x} = \frac{\bar{u}_i}{2T} \frac{\partial T}{\partial x}$  модельная величина  $U_{12,X} = U_{1,X} - U_{2,X}$  определяется выражением

$$U_{12,X} = -\frac{1}{3} \left( \bar{u}_1 l_{1,IG} \frac{\partial n_1}{\partial x} - \bar{u}_2 l_{2,IG} \frac{\partial n_2}{\partial x} \right) - \frac{1}{3} \left( \frac{\bar{u}_1 l'_{1,IG}}{2} - \frac{\bar{u}_2 l'_{2,IG}}{2} \right) \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (24)$$

Далее считается, что в (24), как и в (23),  $\bar{u}_i = (8kT/\pi m_i)^{\frac{1}{2}}$ . Это обеспечивает переход формулы (24) в случае разреженной идеально-газовой

смеси (при  $l_i = l_{i,IG}$ ,  $l'_i = l'_{i,IG}$  в (24)) в формулу (23).

С учетом выражений для  $n_i = \frac{N_i}{V} = c_i \frac{N_1 + N_2}{V} = \frac{c_i}{f}$ , где

$$f = \frac{V}{N_1 + N_2}, \quad (25)$$

и уравнения  $\frac{\partial c_2}{\partial x} = -\frac{\partial c_1}{\partial x}$  соотношение (24) переписывается в виде

$$U_{12,X} = -\frac{1}{3} \frac{c_2 \bar{u}_1 l_1 + c_1 \bar{u}_2 l_2}{c_1 c_2} \frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{1}{3} \frac{\bar{u}_1 l_1 - \bar{u}_2 l_2}{f} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{1}{3T} \left( \frac{\bar{u}_1 l'_1}{2} - \frac{\bar{u}_2 l'_2}{2} \right) \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (26)$$

Входящая сюда производная  $\frac{\partial f}{\partial x}$  определяется с помощью УРС (10)–(14) следующим образом. Согласно (11), (12) с учетом  $c_2 = 1 - c_1$

$$V = c_1 V_{C,1} + (1 - c_1) V_{C,2} + \frac{N_A kT}{P^{rep}}. \quad (27)$$

То есть функция  $f$  (25) определяется выражением

$$f = c_1 v_{C,1} + (1 - c_1) v_{C,2} + \frac{kT}{P^{rep}}, \quad (28)$$

где  $v_{C,i} = V_{C,i}/N_A = \text{const}$  — коволюм одной  $i$ -й частицы. Дифференцирование (28) дает

$$\frac{\partial f}{\partial x} = (v_{C,1} - v_{C,2}) \frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{k}{P^{rep}} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{kT}{(P^{rep})^2} \frac{\partial P^{rep}}{\partial x}. \quad (29)$$

На основе (10), (13), (25)

$$P = P^{rep} - a_{12}/f^2. \quad (30)$$

Отсюда

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \frac{\partial P^{rep}}{\partial x} - \frac{1}{f^2} \frac{\partial a_{12}}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{2a_{12}}{f^3} \frac{\partial f}{\partial x}, \quad (31)$$

где величина  $\frac{\partial a_{12}}{\partial c_1}$  вычисляется из формулы (14), в которой до дифференцирования следует положить  $c_2 = 1 - c_1$ . В результате выражения из (31) функции  $\frac{\partial P^{rep}}{\partial x}$  и подстановки ее в (29) получается уравнение, из которого с учетом введенных ранее обозначений следует

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} / f = & \left( (V_{C,1} - V_{C,2} - \frac{B_{12}RT}{V^2(P^{rep})^2}) \frac{\partial c_1}{\partial x} + \right. \\ & + \frac{R}{P^{rep}} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{RT}{(P^{rep})^2} \frac{\partial P}{\partial x} \Big) / \\ & / \left( V \left( 1 - \frac{2A_{12}RT}{V^3(P^{rep})^2} \right) \right). \end{aligned} \quad (32)$$

Здесь с учетом (14) и (22)

$$\begin{aligned} A_{12} = & a_{12}N_A^2 = c_1^2 A_1 V_{C,1}^2 + \\ & + 2(1 - k_{12})c_1(1 - c_1)(A_1 A_2)^{\frac{1}{2}} V_{C,1} V_{C,2} + \\ & + (1 - c_1)^2 A_2 V_{C,2}^2, \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} B_{12} = & \left( \frac{\partial a_{12}}{\partial c_1} \right) N_A^2 = 2 \left( c_1 A_1 V_{C,1}^2 + \right. \\ & + (1 - k_{12})(1 - 2c_1)(A_1 A_2)^{\frac{1}{2}} V_{C,1} V_{C,2} - \\ & \left. - (1 - c_1) A_2 V_{C,2}^2 \right). \end{aligned} \quad (34)$$

Согласно определяющему (см., например, [5, 6]) диффузию феноменологическому уравнению

$$\begin{aligned} U_{12,X} = & -\frac{D_{12}}{c_1 c_2} \left( \frac{\partial c_1}{\partial x} - (\alpha_T)_{12} \frac{c_1 c_2}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + \right. \\ & \left. + (\alpha_P)_{12} \frac{c_1 c_2}{P} \frac{\partial P}{\partial x} \right), \end{aligned} \quad (35)$$

где  $D_{12} = D_{21}$  — коэффициент взаимной диффузии компонентов 1 и 2,  $(\alpha_T)_{12}$  и  $(\alpha_P)_{12}$  — факторы термической и барической диффузии компонента 1. Для 2-го компонента  $(\alpha_T)_{21} = -(\alpha_T)_{12}$ ,  $(\alpha_P)_{21} = -(\alpha_P)_{12}$ .

Подстановка (32) в (26) дает уравнение, имеющее структуру уравнения (35). Сопоставление сомножителей при градиентах в этих двух уравнениях приводит к следующему выражению для модельной величины  $D_{12}$ :

$$D_{12} = D_{12}^0 \left[ 1 - c_1 c_2 \frac{\bar{u}_1 l_1 - \bar{u}_2 l_2}{c_2 \bar{u}_1 l_1 + c_1 \bar{u}_2 l_2} Y_D \right], \quad (36)$$

где

$$D_{12}^0 = \frac{1}{3} (c_2 \bar{u}_1 l_1 + c_1 \bar{u}_2 l_2), \quad (37)$$

$$Y_D = \frac{V_{C,1} - V_{C,2} - \frac{B_{12}RT}{V^2(P^{rep})^2}}{V \left( 1 - \frac{2A_{12}RT}{V^3(P^{rep})^2} \right)}, \quad (38)$$

и к выражениям для модельных величин  $(\alpha_T)_{12}$  и  $(\alpha_P)_{12}$ :

$$\begin{aligned} (\alpha_T)_{12} = & \frac{1}{D_{12}} \left[ \frac{1}{3} (\bar{u}_1 l_1 - \bar{u}_2 l_2) Y_\alpha - \right. \\ & \left. - \frac{1}{3} \left( \frac{\bar{u}_1 l'_1}{2} - \frac{\bar{u}_2 l'_2}{2} \right) \right], \end{aligned} \quad (39)$$

$$(\alpha_P)_{12} = \frac{1}{D_{12}} \left[ \frac{1}{3} (\bar{u}_1 l_1 - \bar{u}_2 l_2) \frac{P}{P^{rep}} Y_\alpha \right], \quad (40)$$

где  $D_{12}$  — см. (36),

$$Y_\alpha = \frac{RT}{P^{rep}} \frac{1}{V \left( 1 - \frac{2A_{12}RT}{V^3(P^{rep})^2} \right)}. \quad (41)$$

При  $T = \text{const}$  в пределе  $V \rightarrow \infty$  УРС ВдВ смеси (10)–(14) переходит в УРС смеси идеальных газов  $P = P^{rep} = P_{IG} = RT/V$  ( $\rightarrow 0$ ). В этом случае согласно (38)  $Y_D \rightarrow 0$ , согласно (41)  $Y_\alpha \rightarrow 1$ . С учетом этого и равенств  $l_i = l_{i,IG}$ ,  $l'_i = l'_{i,IG}$  предельные IG-выражения для  $D_{12}$  (36),  $(\alpha_T)_{12}$  (39),  $(\alpha_P)_{12}$  (40) имеют вид

$$D_{12,IG} = \frac{1}{3} (c_2 \bar{u}_1 l_{1,IG} + c_1 \bar{u}_2 l_{2,IG}), \quad (42)$$

$$\begin{aligned} (\alpha_T)_{12,IG} = & \frac{1}{D_{12,IG}} \left[ \frac{1}{3} (\bar{u}_1 l_{1,IG} - \bar{u}_2 l_{2,IG}) - \right. \\ & \left. - \frac{1}{3} \left( \frac{\bar{u}_1 l'_{1,IG}}{2} - \frac{\bar{u}_2 l'_{2,IG}}{2} \right) \right], \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned}
& (\alpha_P)_{12,IG} = \\
& = \frac{1}{D_{12,IG}} \left[ \frac{1}{3} (\overline{u_1} l_{1,IG} - \overline{u_2} l_{2,IG}) \right]. \quad (44)
\end{aligned}$$

Они совпадают с полученными в [5, 7] для разреженной идеально-газовой бинарной смеси путем сопоставления выражения (23) с (35).

В [5, 7] между  $l'_{i,IG}$  и  $l_{i,IG}$  предполагались связи

$$l'_{i,IG} = b_i l_{i,IG}, \quad (45)$$

где  $b_i$  — эмпирические константы. В данной работе, как в [12], принималась аналогичная (45), но более простая связь

$$l'_i = b l_i, \quad (46)$$

где  $b = \text{const}$  (соответствует случаю  $b_1 = b_2 = b$  в (45)). Здесь по (16)  $l'_i = l'_{i,IG} \frac{V - V_C}{V}$ .

Следствием (46), (16) является соотношение

$$l_i = l_{i,IG} \frac{V - V_C}{V}, \quad (47)$$

где

$$l_{i,IG} = \frac{l'_{i,IG}}{b}. \quad (48)$$

После введения обозначения

$$\psi = \frac{\overline{u_1} l_{1,IG} - \overline{u_2} l_{2,IG}}{c_2 \overline{u_1} l_{1,IG} + c_1 \overline{u_2} l_{2,IG}} \quad (49)$$

формула (43) записывается в виде

$$(\alpha_T)_{12,IG} = \psi \frac{2 - b}{2}. \quad (50)$$

Из (50) и (47) следует, что входящее в (36) отношение равно

$$\begin{aligned}
\frac{\overline{u_1} l_1 - \overline{u_2} l_2}{c_2 \overline{u_1} l_1 + c_1 \overline{u_2} l_2} &= \frac{\overline{u_1} l_{1,IG} - \overline{u_2} l_{2,IG}}{c_2 \overline{u_1} l_{1,IG} + c_1 \overline{u_2} l_{2,IG}} = \\
&= \psi = (\alpha_T)_{12,IG} \frac{2}{2 - b}. \quad (51)
\end{aligned}$$

С учетом выражения (51) в (36), выражения (47) в (37) и формулы (42) модельный коэффициент диффузии (36) определяется окончательным выражением

$$D_{12} = D_{12}^0 D_{12}^1 = D_{12,IG} \frac{V - V_C}{V} D_{12}^1, \quad (52)$$

где  $D_{12,IG}$  — см. (42),

$$D_{12}^1 = 1 - c_1 c_2 (\alpha_T)_{12,IG} \frac{2}{2 - b} Y_D, \quad (53)$$

$Y_D$  — см. (38). С учетом в (39) соотношений (36), (37), (16), (47), (48), (51) окончательно получаем

$$(\alpha_T)_{12} = \frac{(\alpha_T)_{12,IG}}{D_{12}^1 (2 - b)} (2 Y_\alpha - b), \quad (54)$$

где  $D_{12}^1$  — см. (53),  $Y_\alpha$  — см. (41). Это выражение в случае разреженной идеально-газовой смеси, для которой  $D_{12}^1 = 1$  (так как в (53)  $Y_D = 0$ ) и  $Y_\alpha = 1$ , дает  $(\alpha_T)_{12} = (\alpha_T)_{12,IG}$ .

Формула (40) записывается в окончательном виде:

$$(\alpha_P)_{12} = \frac{2(\alpha_T)_{12,IG}}{D_{12}^1 (2 - b)} \frac{P}{P_{rep}} Y_\alpha. \quad (55)$$

В случае идеального газа

$$(\alpha_P)_{12,IG} = \frac{2(\alpha_T)_{12,IG}}{2 - b}.$$

Для расчета величин  $D_{12}$  (52),  $(\alpha_T)_{12}$  (54),  $(\alpha_P)_{12}$  (55) в зависимости от  $P$  при  $T = \text{const}$ ,  $c_1 = \text{const}$  требуется определенность УРС смеси в виде (10)–(14) (УРС определяется параметрами  $A_i$  и  $V_{C,i}$  компонентов и параметром  $k_{12}$  в (14)), параметра  $b$  и функций  $D_{12,IG}$  и  $(\alpha_T)_{12,IG}(T, c_1)$ .

Здесь, как и в [3], коэффициент  $D_{12,IG}$  (42) определялся соотношением, которое дает строгая теория Чепмена — Энскога для смеси идеальных газов, состоящей из твердых шариков диаметрами  $d_1, d_2$  [14]:

$$D_{12,IG} = \frac{2.66 \cdot 10^{-4}}{P_{IG} d_{12}^2} \left( \frac{T^3}{\overline{M}} \right)^{1/2}, \quad (56)$$

где  $\overline{M} = (2M_1 M_2)/(M_1 + M_2)$ ,  $d_{12} = (d_1 + d_2)/2$ ,  $d_i$  — [Å],  $T$  — [K],  $P_{IG} = RT/V$ ,  $P_{IG}$  — [МПа],  $D_{12,IG}$  — [см<sup>2</sup>/с]. Значение  $d_i$  находится из (7):  $d_i = 10^8 (3V_{C,i}/2\pi N_A)^{1/3}$ , где  $V_{C,i}$  — [см<sup>3</sup>/моль].

Следует отметить, что в [5, 7] с применением в (42) выражений для  $l_{i,IG} = \varphi_i(c_1, d_1, d_2, M_1, M_2) \frac{V}{N_A}$ , учитывающих сохранение

скоростей («persistence of velocities» [15]) после столкновений шариков диаметрами  $d_i$ , получено выражение для  $D_{12,IG}$ , практически точно (различие в несколько процентов) совпадающее со строгим выражением (56). Это является основанием для использования (56) в модели, основанной на представлении о длине свободного пробега частиц.

С учетом в (56) соотношения  $P^{rep} = P_{IG} \frac{V}{V - V_C}$  множитель  $D_{12}^0 = D_{12,IG} \frac{V - V_C}{V}$  в (52) является следующей функцией  $P^{rep}$ ,  $T$ :

$$D_{12}^0 = \frac{2.66 \cdot 10^{-4}}{P^{rep} d_{12}^2} \left( \frac{T^3}{\bar{M}} \right)^{1/2}. \quad (57)$$

В данной работе, как и в [5, 7], при определении фактора  $(\alpha_T)_{12,IG}$  в качестве первого компонента (концентрация равна  $c_1$ ) смеси принимался легкий компонент (например, в смеси  $\text{He} + \text{CO}_2$  это  $\text{He}$ ). В большинстве газовых смесей (в том числе рассматриваемых далее) для легкого компонента экспериментальное значение  $(\alpha_T)_{12,IG} > 0$  (его термодиффузия происходит в сторону увеличения  $T$ , тяжелый компонент диффундирует в обратном направлении).

В [5, 7] были рассчитаны модельные значения  $(\alpha_T)_{12,IG}$  (43) при  $b_i = 1$  в (45) (что отвечает  $b = 1$  в (46)) для различных идеально-газовых бинарных смесей. Качественно и, в целом, количественно они согласуются с расчетами по модели Чепмена — Энскога и с экспериментальными данными для разреженных смесей при  $P \approx 0$  (при сопоставлении с экспериментом использовались значения  $d_i$ , определенные из данных по вязкости). При этом для лучшего согласия с опытом по [5], как правило, следует положить, что в (45)  $b_i \approx 1.1 \div 1.4$  (среднее  $b_i \approx 1.25$ ). Далее в рассматриваемой здесь модели по преимуществу использовалось значение  $b = 1$ . Ряд расчетов выполнен при  $b = 1.25$ .

Как отмечалось ранее, в настоящей работе при расчете зависимостей  $D_{12}(P)$  и  $(\alpha_T)_{12}(P)$  при повышенном давлении, отвечающих определенным параметрам  $T$ ,  $c_1$ , значение  $(\alpha_T)_{12,IG}(T, c_1)$  в формулах (52), (54) считалось заданным. Для него, как правило, использовались экспериментальные значения при  $P \approx 0$ . Для двух рассматриваемых ниже смесей экспериментальные данные отсутствуют. Для них  $(\alpha_T)_{12,IG}$  определялось по известным

из литературы результатам модельных расчетов.

При фиксированных значениях  $A_i$ ,  $V_{C,i}$ ,  $k_{12}$ ,  $b$ ,  $(\alpha_T)_{12,IG}(T, c_1)$  определение характеристик диффузии по соотношениям (52), (54), (55) наиболее просто выполняется следующим образом. Задаются значения  $P^{rep}$ ,  $T$ ,  $c_1$ . По ним находятся  $D_{12}^0$  (57) и  $V$  (27). Затем из уравнения (30), записанного в виде

$$P = P^{rep} - A_{12}/V^2, \quad (58)$$

где  $A_{12}$  — см. (33), рассчитывается  $P$ . Это делает определенными все функции, входящие в правые части (52), (54), (55). Поскольку при реализации этих процедур определены функции  $V(P^{rep}, T, c_1)$  и  $P(P^{rep}, T, c_1)$ , то от исходных переменных  $P^{rep}$ ,  $T$ ,  $c_1$  можно перейти (исключая  $P^{rep}$ ), например, к переменным  $P$ ,  $T$ ,  $c_1$ , представив правые части (52), (54), (55) в зависимости от них.

В рассматриваемой модели выполняется общее феноменологическое соотношение  $D_{21} = D_{12}$ , так как в (52)  $D_{21}^0 = D_{12}^0$  и  $D_{21}^1 = D_{12}^1$ . Первое равенство следует из (42). Второе равенство имеет место, поскольку при смене в (53) индексов 12 на 21 значение  $(\alpha_T)_{21,IG} = -(\alpha_T)_{12,IG}$  (согласно (43)), величина  $Y_D$  (38) (с учетом выражения (34) для  $B_{12}$ ) также меняет знак, сохраняя абсолютное значение.

Следует отметить, что множитель  $D_{12}^1$  в (52) строго равен единице в четырех случаях:  $c_1 = 0$ ,  $c_2 = 0$ ,  $(\alpha_T)_{12,IG} = 0$  и в смеси идеальных газов, где  $Y_D = 0$ .

При  $T = \text{const}$ ,  $c_1 = \text{const}$  в пределе  $P^{rep} \rightarrow \infty$  (соответственно,  $P \rightarrow \infty$ ) определяемое по (41) значение  $Y_\alpha = 0$ . В этом случае согласно (54) предельное значение  $(\alpha_T)_{12} = \frac{(\alpha_T)_{12,IG}}{D_{12}^1(2-b)}(-b)$ ,

где по (53) (с учетом в этой формуле для  $Y_D$  соотношения (38))  $D_{12}^1 = \left[ 1 - c_1 c_2 (\alpha_T)_{12,IG} \frac{2}{2-b} \frac{V_{C,1} - V_{C,2}}{c_1 V_{C,1} + (1 - c_1) V_{C,2}} \right]$ .

Последнее выражение при конкретных значениях фигурирующих в нем параметров положительно ( $\sim 1$ ). С учетом этого предельное значение  $(\alpha_T)_{12} < 0$ . То есть модельный коэффициент  $(\alpha_T)_{12}$  (54), являясь положительным при  $P \approx 0$ , с повышением  $P$  меняет знак. Аналогичная смена знака имеет место в модели МЕТ [16].



В знаменатель выражений для  $Y_D$  (38) и  $Y_\alpha$  (41) входит функция

$$g = 1 - \frac{2A_{12}RT}{V^3(P^{rep})^2}. \quad (59)$$

Она связана с производной  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,c_1}$  (наклон изотермы при фиксированной концентрации смеси). Это видно из следующего. Согласно (58)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,c_1} &= \left(\frac{\partial P^{rep}}{\partial V}\right)_{T,c_1} + \frac{2A_{12}}{V^3} = \\ &= \left(1 + \frac{2A_{12}}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial P^{rep}}\right)_{T,c_1}\right) \left(\frac{\partial P^{rep}}{\partial V}\right)_{T,c_1}. \end{aligned} \quad (60)$$

Из уравнения (27) следует

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P^{rep}}\right)_{T,c_1} = -\frac{RT}{(P^{rep})^2}.$$

Подстановка этой производной в (60) дает

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,c_1} = -\left(1 - \frac{2A_{12}RT}{V^3(P^{rep})^2}\right) \frac{(P^{rep})^2}{RT}.$$

Здесь сомножитель в скобках есть правая часть (59). С учетом этого

$$g = -\frac{RT}{(P^{rep})^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,c_1}. \quad (61)$$

В уравнении ВдВ зависимость производной  $P'_V = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,c_1}$  от  $P$  вдоль ряда изотерм ( $T$  и  $c_1$  фиксированы) является немонотонной. Из (61) следует, что тогда  $g$  также показывает немонотонное поведение. В результате немонотонно ведут себя функции  $Y_D$  (38) и  $Y_\alpha$  (41), что отражается немонотонностью поведения функций  $D_{12}^1$  (53),  $D_{12}$  (52),  $(\alpha_T)_{12}$  (54),  $(\alpha_P)_{12}$  (55).

При  $P'_V = 0$  значение  $g = 0$  и величины  $Y_D$  (38) и  $Y_\alpha$  (41) бесконечны. В рассматриваемых далее смесях имеют место два случая выполнения условия  $P'_V = 0$ .

В первом случае вдоль определенной изотермы эта производная обращается в нуль два раза (при объемах  $V_1$  и  $V_2$ ; то же самое имеет место на изотерме ВдВ для однокомпонентного вещества при  $T < T_{CR}$ ). Смесь при этом является двухфазной. Модель (52), (54), (55) в

этом случае не применима. Такой тип поведения проявляет, в частности, рассматриваемая в последующем смесь  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  при  $T = 346.1$  К, когда  $c_1 \leq 0.2$  (см. далее рис. 6, б).

Во втором случае условие  $P'_V \rightarrow 0$  выполняется при  $c_1 \rightarrow 0$  на изотерме  $T = T_{CR,2}$ , когда  $P^{rep} = P_{CR,2}^{rep}$  (значение  $P_{CR,2}^{rep}$  определяется формулой (21)). Смесь при этом однофазна. Примером является, в частности, рассматриваемая ниже смесь  $\text{He} + \text{CO}_2$  при малых концентрациях  $\text{He}$  вблизи критической точки  $\text{CO}_2$  (см. далее рис. 3, б). В этом случае расчет  $D_{12}$  на основе (52) требует вычисления определяемой формулой (53) величины  $D_{12}^1 = 1 - c_1 c_2 (\alpha_T)_{12,IG} \frac{2}{2-b} Y_D$  при  $c_1 \rightarrow 0$ ,  $Y_D \rightarrow \infty$ . Это можно выполнить, разложив в ряд до членов первого порядка по  $c_1$  (с учетом  $c_2 = 1 - c_1$ ) функцию  $g$  (59), входящую в знаменатель выражения для  $Y_D$  (38). Разложение в ряд проводится при фиксированных в (59) значениях  $P^{rep} = P_{CR,2}^{rep}$ ,  $T = T_{CR,2}$  (при этих параметрах и  $c_1 = 0$  значение  $g = 0$ ). Для этого требуется разложить в ряд функции  $V$  (27) и  $A_{12}$  (33), входящие в выражение (59) для  $g$ . Разложение дает

$$V = V_{CR,2} \left(1 + \frac{V_{C,1} - V_{C,2}}{V_{CR,2}} c_1\right), \quad (62)$$

$$A_{12} = A_{12,2} + B_{12,2} c_1, \quad (63)$$

где  $A_{12,2}$ ,  $B_{12,2}$  рассчитываются по (33), (34) при  $c_1 = 0$ :  $A_{12,2} = A_2 V_{C,2}^2$ ,  $B_{12,2} = 2 \left( (1 - k_{12}) (A_1 A_2)^{\frac{1}{2}} V_{C,1} V_{C,2} - A_2 V_{C,2}^2 \right)$ . С учетом (62), (63) разложение в ряд (59) приводит к выражению

$$\begin{aligned} g = \frac{H_{CR,2}}{V_{CR,2}} \left( 6A_{12,2} \frac{V_{C,1} - V_{C,2}}{V_{CR,2}} - \right. \\ \left. - 2B_{12,2} \right) c_1, \end{aligned} \quad (64)$$

где

$$H_{CR,2} = \frac{RT_{CR,2}}{V_{CR,2}^2 (P_{CR,2}^{rep})^2}.$$

Подстановка (64) в (38) и использование результата в (53) дает

$$D_{12}^1 = \left(1 - (\alpha_T)_{12,IG} \frac{2}{2-b} W\right), \quad (65)$$

где

$$W = \frac{V_{C,2} - V_{C,1} + B_{12,2} H_{CR,2}}{H_{CR,2} \left(6A_{12,2} \frac{V_{C,2} - V_{C,1}}{V_{CR,2}} + 2B_{12,2}\right)}.$$

Для выполнения условия  $D_{12}^1 \geq 0$  (и, соответственно, условия  $D_{12} \geq 0$  по (52)) требуется, чтобы в (65) выполнялось неравенство

$$(\alpha_T)_{12,IG} \leq \frac{2-b}{2W}. \quad (66)$$

Для рассматриваемых смесей с параметрами УРС компонентов  $A_i$  и  $V_{C,i}$ , приведенными в таблице,  $W \approx 0.5 \div 0.6$ . В частности, для смесей He + CO<sub>2</sub>, Ar + CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> + He они равны 0.555, 0.578, 0.505 соответственно. При этом по (66) в случае  $b = 1.25$  фактор  $(\alpha_T)_{12,IG}$  не должен превышать значений 0.676, 0.649, 0.742 соответственно. Экспериментальные значения  $(\alpha_T)_{12,IG}$  существенно меньше последних, т. е. условие (66) выполняется. Еще лучше оно выполняется при  $b = 1$ .

В рассмотренном случае ( $P'_V \rightarrow 0$ ,  $c_1 \rightarrow 0$ ) в (54)  $Y_\alpha \rightarrow \infty$ , вследствие чего  $(\alpha_T)_{12} \rightarrow \infty$ .

### 3. СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТА С ЭКСПЕРИМЕНТОМ. МОДЕЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

Представленные ниже результаты расчетов получены, за исключением отдельных оговоренных случаев, при  $k_{12} = 0$  в (14). То же значение  $k_{12}$  использовалось в [3] при расчете  $D_{12}$ . Можно отметить, что для слабо разбавленных смесей ( $c_1 \rightarrow 0$ ,  $c_1 \rightarrow 1$ ) значение  $k_{12}$  не влияет на  $P^{att}$  (14), (58) и, как следствие, на другие модельные характеристики. Далее преимущественно использовалось значение  $b = 1$ , в ряде оговоренных случаев —  $b = 1.25$ .

Рис. 1 демонстрирует применимость модели диффузии (52) при сравнительно высоком (закритическом) давлении. На рис. 1,а представлены экспериментальные и расчетные данные по коэффициенту самодиффузии  $D$  для CO<sub>2</sub> (в модели коэффициент  $D$  определяется формулой (52) при  $d_1 = d_2$  в (56), (57)). Аналогичные данные для коэффициента  $D_{12}$  в смеси He + Ar ( $c_1 = 0.94$ ) приведены на рис. 1,б, в смесях He + CH<sub>4</sub> (при  $c_1 \rightarrow 1$ ), He + Ar ( $c_1 \rightarrow 0$ ,  $c_1 \rightarrow 1$ ) и H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> ( $c_1 \rightarrow 0$ ) — на рис. 1,в. В рассматриваемых на рис. 1,б и 1,в условиях в (52)

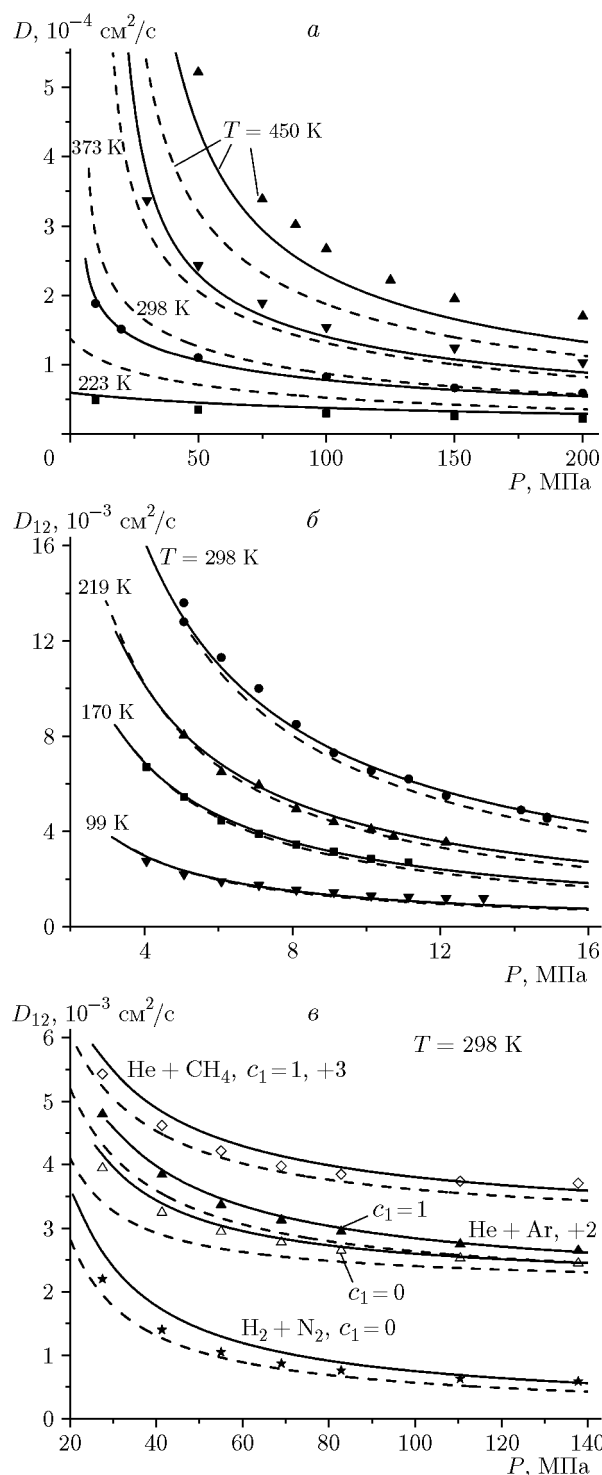


Рис. 1. Зависимости коэффициентов самодиффузии для CO<sub>2</sub> (а) и взаимной диффузии для смеси He + Ar ( $c_1 = 0.94$ ) (б) и смесей He + CH<sub>4</sub> ( $c_1 \rightarrow 1$ ), He + Ar ( $c_1 \rightarrow 0$ ,  $c_1 \rightarrow 1$ ), H<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> ( $c_1 \rightarrow 0$ ) (в) от давления вдоль изотерм:

указаны значения температуры, концентрации и сдвига данных вверх по вертикальной оси (+2, +3); эксперимент (значки): а — [17], б — [18], в — [19]; расчет (линии): штриховая — УРС ВдВ, сплошная — УРС мВдВ

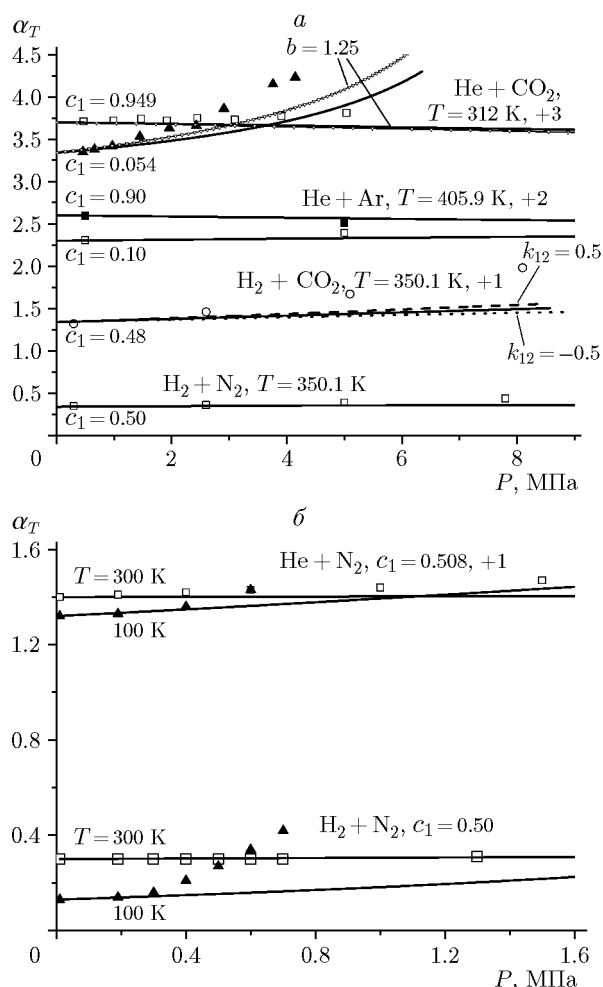


Рис. 2. Зависимость фактора термодиффузии для смесей  $\text{He} + \text{CO}_2$  ( $T = 312 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.054$ ,  $c_1 = 0.949$ ),  $\text{He} + \text{Ar}$  ( $T = 405.9 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.10$ ,  $c_1 = 0.90$ ),  $\text{H}_2 + \text{CO}_2$  ( $T = 350.1 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.48$ ),  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  ( $T = 350.1 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.50$ ) (а) и смесей  $\text{He} + \text{N}_2$  ( $T = 100 \text{ K}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.508$ ),  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  ( $T = 100 \text{ K}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.50$ ) (б) от давления вдоль изотерм:

указаны значения температуры, концентрации и сдвига данных вверх по вертикальной оси (+1, +2, +3); значки — эксперимент [20], сплошные линии — расчет при  $k_{12} = 0$  и  $b = 1$ , линии с пометками  $k_{12} = -0.5$ ,  $k_{12} = +0.5$ ,  $b = 1.25$  — расчет с данными значениями параметров

сомножитель  $D_{12}^1 \approx 1$ , т. е. он не влияет на  $D_{12}$ . Как видно из рис. 1, основанное на простом УРС ВдВ выражение (52) неплохо воспроизводит данные опытов без специальной подгонки под них вдоль различных изотерм. Также отражается экспериментальная зависимость  $D_{12}$  от  $c_1$  при  $P$ ,  $T = \text{const}$  (см. на рис. 1, в смесь  $\text{He} + \text{Ar}$  при  $c_1 \rightarrow 0$  и  $c_1 \rightarrow 1$ ).

Далее для краткости вместо обозначений

$(\alpha_T)_{12}$ ,  $(\alpha_T)_{12,IG}$  используются символы  $\alpha_T$ ,  $\alpha_{T,IG}$ .

На рис. 2, а приведены экспериментальные данные и результаты расчета фактора  $\alpha_T$  (54) в зависимости от  $P$  вдоль изотерм для смесей  $\text{He} + \text{CO}_2$  ( $T = 312 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.054$  и  $c_1 = 0.949$ ),  $\text{He} + \text{Ar}$  ( $T = 405.9 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.10$  и  $c_1 = 0.90$ ),  $\text{H}_2 + \text{CO}_2$  ( $T = 350.1 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.48$ ) и  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  ( $T = 350.1 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.50$ ). Используются начальные значения  $\alpha_{T,IG}$  в (54) отвечают показанным на рис. 2 расчетным данным при  $P = 0$  (получены экстраполяцией экспериментальных зависимостей к  $P = 0$ ). Видно, что модель в целом правильно передает зависимость  $\alpha_T(P)$  при  $T = \text{const}$ ,  $c_1 = \text{const}$ . Экспериментальные данные для смесей  $\text{He} + \text{CO}_2$  при  $T = 312 \text{ K}$  и  $\text{He} + \text{Ar}$  при  $T = 405.9 \text{ K}$  показывают значительное уменьшение наклона функции  $\alpha_T(P)$  при изменении  $c_1$  от  $\approx 0.1$  до  $\approx 0.9$ . Это отражается в расчете. На рис. 2, б показаны зависимости  $\alpha_T(P)$  для смесей  $\text{He} + \text{N}_2$  ( $T = 100 \text{ K}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.508$ ) и  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  ( $T = 100 \text{ K}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.50$ ). Для обеих смесей модель качественно верно воспроизводит при  $c_1 = \text{const}$  увеличение наклона функции  $\alpha_T(P)$  с уменьшением  $T$  на изотермах.

При параметрах  $P$ ,  $T$ ,  $c_1$ , соответствующих рис. 2, приведенные на рисунке смеси находятся в однофазном состоянии на значительном удалении от линии равновесия жидкость — газ (линия VLE) и критической точки. В частности, для смеси  $\text{He} + \text{CO}_2$  при  $T = 312 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.054$  это видно из рис. 3, б (см. далее). Судя по данным [21], наиболее близко к линии VLE смеси подходят данные для  $\text{H}_2 + \text{N}_2$  с параметрами  $T = 100 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.50$  при максимальном давлении  $P \approx 0.8 \text{ MPa}$  (рис. 2, б).

Изменение коэффициента  $k_{12}$  в (14) в диапазоне  $\approx (-0.5) \div (+0.5)$  не приводит к существенному изменению модельных зависимостей  $\alpha_T(P)$  в рассматриваемом на рис. 2 интервале параметров  $P$ ,  $T$ ,  $c_1$ . В качестве примера на рис. 2, а приведены результаты расчетов для смеси  $\text{H}_2 + \text{CO}_2$  ( $T = 350.1 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.48$ ) при  $k_{12} = -0.5$  и  $+0.5$ .

Использование вместо  $b = 1$  значения  $b = 1.25$  в целом несколько улучшает описание экспериментальных данных, представленных на рис. 2. В качестве примера на рис. 2, а приведены результаты расчета для смеси  $\text{He} + \text{CO}_2$  ( $T = 312 \text{ K}$ ,  $c_1 = 0.054$  и  $c_1 = 0.949$ ).

Расчетные зависимости  $\alpha_T(P)$  для других газообразных смесей, состоящих из веществ,

содержащихся в таблице, примерно так же согласуются с экспериментом [20], как приведенные на рис. 2. Исключение составляет смесь  $\text{CH}_4 + \text{N}_2$  ( $T = 350.1$  К,  $c_1 = 0.50$ ), для которой вместо экспериментального уменьшения модель дает увеличение  $\alpha_T(P)$ .

На рис. 3,а показано продолжение модельной зависимости  $\alpha_T(P)$  ( $b = 1$ ) для смеси  $\text{He} + \text{CO}_2$  на изотерме  $T = 312$  К при  $c_1 = 0.054$ , изображенной на рис. 2,а, до давлений, превышающих критическое давление  $\text{CO}_2$   $P_{CR,2} = 7.377$  МПа. Эта функция при  $P \approx 10$  МПа имеет слабо выраженный максимум (в котором  $\alpha_T(P) \approx 6$ ). Причиной этого является реализация слабого минимума наклона функции  $|P'_V|$  (и функции  $g$  (61)) при  $P \approx 10$  МПа на изотерме с параметрами  $T = 312$  К,  $c_1 = 0.054$ , приведенной на рис. 3,б (на нем объем  $V$  определен на 1 г, он равен молярному  $V$ , деленному на величину  $c_1 M_1 + (1 - c_1) M_2$ , где  $M_i$  — см. таблицу). На рис. 3,а представлены также модельные зависимости  $\alpha_T(P)$  при критической для  $\text{CO}_2$  температуре  $T = T_{CR,2} = 304.13$  К при концентрациях  $\text{He}$   $c_1 = 0.001, 0.01, 0.025, 0.054$ . При их определении, как и в случае  $T = 312$  К,  $c_1 = 0.054$ , в (54) использовано значение  $(\alpha_T)_{12,IG} = 0.34$ . В координатах  $P$ – $V$  эти изотермы приведены на рис. 3,б. На всех представленных на нем (а также на рис. 3,а и рис. 3,в) изотермах, согласно расчету с помощью УРС ВдВ (10)–(14) методом [4], рассматриваемая смесь  $\text{He} + \text{CO}_2$  является однофазной. Вдоль приведенных на рис. 3,б изотерм со значением  $T = T_{CR,2}$  наибольшее пиковое значение  $\alpha_T(P)$  имеет место при  $c_1 = 0.001$ , что связано с реализацией самого низкого значения величины  $|P'_V|$  для этого случая вблизи критической точки чистого  $\text{CO}_2$ . В пределе  $c_1 \rightarrow 0$  на изотерме  $T = T_{CR,2}$  значение  $\alpha_T(P) \rightarrow \infty$  при  $P \rightarrow P_{CR,2} = 7.377$  МПа, так как в критической точке  $\text{CO}_2$  значение  $|P'_V| = 0$ .

На рис. 3,в представлены модельные зависимости  $D_{12}(P)$  (52) для смеси  $\text{He} + \text{CO}_2$  при тех же, что и на рис. 3,а и 3,б, значениях  $T$ ,  $c_1$  ( $b = 1$ ). В случае  $T = T_{CR,2}$  при малых  $c_1$  они имеют минимум, обусловленный минимумом величины  $|P'_V|$ , который отражается минимумом на зависимости сомножителя  $D_{12}^1(P)$  (53). Участок V-образного поведения кривых  $D_{12}(P)$  вдоль изотерм сохраняется и в некотором диапазоне  $T > T_{CR,2}$ . Однако при повышенных значениях  $T$ ,  $c_1$  зависимости  $D_{12}(P)$  являются монотонными, подобно изображенной

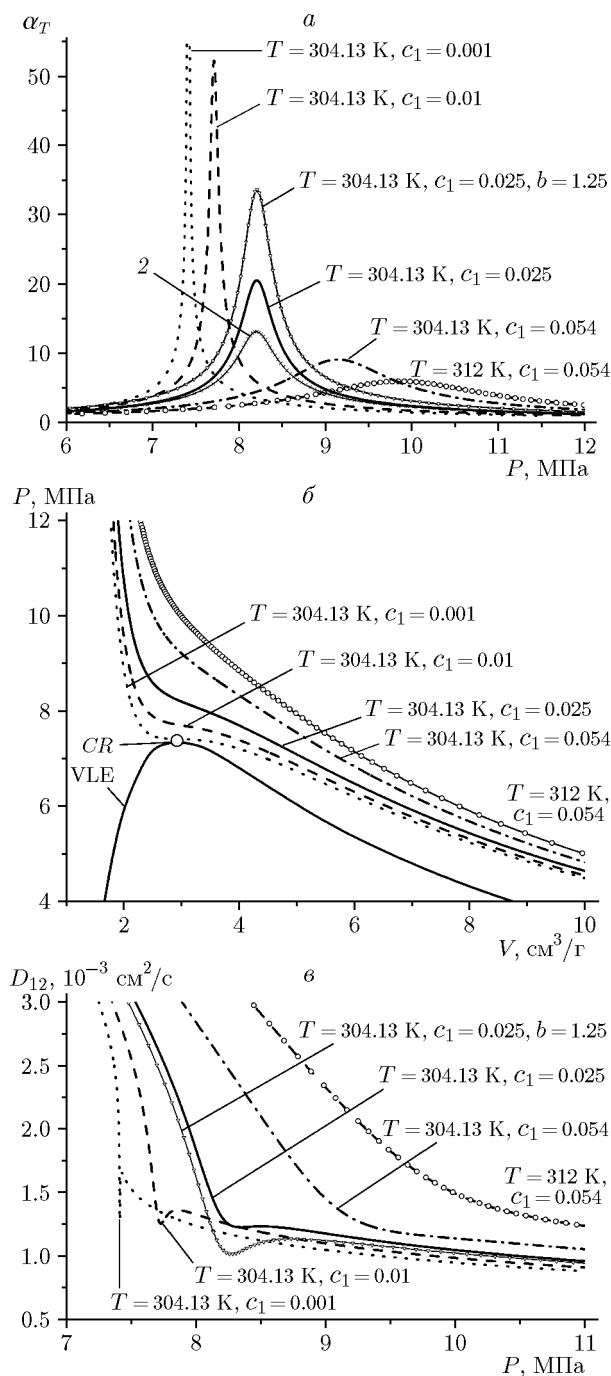


Рис. 3. Расчетные зависимости фактора термодиффузии от давления (а), давления от объема (б) и коэффициента диффузии от давления (в) для смеси  $\text{He} + \text{CO}_2$  вдоль изотермы  $T = 312$  К,  $c_1 = 0.054$  и изотерм  $T = 304.13$  К,  $c_1 = 0.001, 0.01, 0.025, 0.054$ :

а: линия 2 — расчет при  $D_{12}^1(P) = 1$  для  $T = 304.13$  К,  $c_1 = 0.025$ ; б: VLE и CR — линия равновесия жидкость — газ и критическая точка чистого  $\text{CO}_2$ ; а, в: за исключением линии с пометкой  $b = 1.25$ , расчет выполнен при  $b = 1$

на рис. 3,в зависимости при  $T = 312$  К,  $c_1 = 0.054$ .

Максимум на модельных кривых  $\alpha_T(P)$  рис. 3,а усиливается наличием минимума на зависимостях  $D_{12}(P)$  рис. 3,в (ответственный за минимум сомножитель  $D_{12}^1(P)$  (53) входит в знаменатель выражения (54)). В качестве примера на рис. 3,а приведена зависимость  $\alpha_T(P)$  при  $T = T_{CR,2} = 304.13$  К,  $c_1 = 0.025$ , когда  $D_{12}^1(P) = 1$  (линия 2). Она расположена ниже соответствующей зависимости  $\alpha_T(P)$ , определяемой полной моделью, но также отчетливо немонотонна. Максимум на кривых  $\alpha_T(P)$  рис. 3,а проявляется и в том случае, когда функции  $D_{12}(P)$  рис. 3,в не имеют минимума. Примером является показанная на рис. 3,в зависимость  $\alpha_T(P)$  при  $T = 312$  К,  $c_1 = 0.054$ . То есть немонотонность поведения  $\alpha_T(P)$  проявляется в более широкой области изменения параметров  $T$ ,  $c_1$ , чем немонотонность  $D_{12}(P)$ .

Вдоль изотерм  $T = T_{CR,2} = 304.13$  К ширина V-образного участка сужается при уменьшении  $c_1$  (см., например, на рис. 3,а расчетные кривые при  $c_1 = 0.001, 0.01, 0.025$ ). При этом значение  $D_{12}(P)$  в минимуме является конечным (см. конец § 2).

На рис. 3,а и 3,в также приведены рассматриваемые зависимости для смеси  $\text{He} + \text{CO}_2$  при  $T = 312$  К,  $c_1 = 0.025$  в случае  $b =$

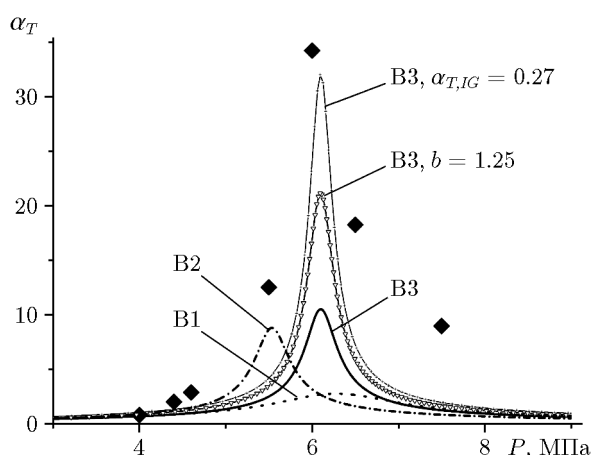


Рис. 4. Зависимость фактора термодиффузии от давления вдоль изотермы  $T = 346.1$  К,  $c_1 = 0.34$  для смеси  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ :

ромбы — эксперимент [22]; линии B1, B2, B3 — результаты расчета по модельным вариантам B1, B2, B3 ( $\alpha_{T,IG} = 0.18$ ,  $b = 1$ ), линии с пометками B3,  $b = 1.25$  и B3,  $\alpha_{T,IG} = 0.27$  — расчет в варианте B3 при указанных параметрах  $b$  и  $\alpha_{T,IG}$

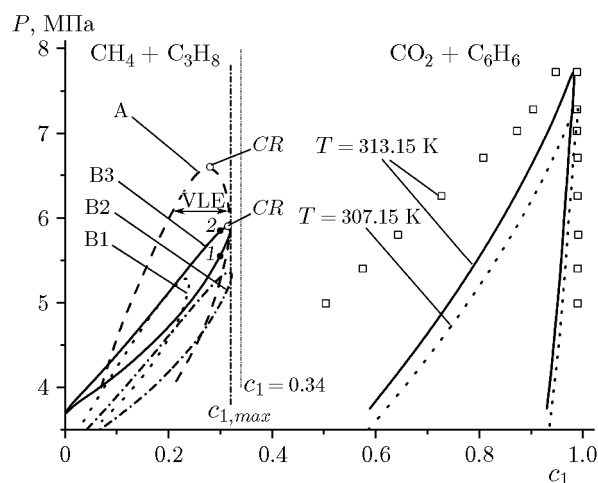


Рис. 5. Зависимость давления от концентрации первого компонента вдоль линии VLE для смеси  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  при  $T = 346.1$  К (слева) и смеси  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$  при  $T = 313.15$  и  $307.15$  К (справа):

смесь  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ : линия A — данные [22], линии B1, B2, B3 — расчет по модельным вариантам B1, B2, B3, CR — критическая точка; смесь  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ : квадраты — эксперимент [26] при  $T = 313.15$  К, сплошная и пунктирная линии — расчет при  $T = 313.15$  и  $307.15$  К соответственно

1.25. Увеличение  $b$  по сравнению с 1 приводит к усилению немонотонности зависимостей  $\alpha_T(P)$  и  $D_{12}(P)$ .

Качественно такое же поведение модельных зависимостей  $\alpha_T(P)$ ,  $P(V)$  и  $D_{12}(P)$  вдоль изотерм при сравнительно малых значениях  $c_1$  легкого компонента, как и для смеси  $\text{He} + \text{CO}_2$  (рис. 3), имеется также и для других приведенных на рис. 2 бинарных смесей.

В [22] выполнены измерения величины  $\alpha_T(P)$  вдоль изотермы  $T = 346.1$  К для смеси  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  при  $c_1 = 0.34$ , результаты которых приведены на рис. 4. Линия VLE этой смеси при  $T = 346.1$  К согласно [22] (построена с учетом экспериментальных данных) представлена на рис. 5. Критическая точка на ней характеризуется значениями  $P_{CR} = 6.6$  МПа,  $c_{1,CR} = 0.28$  ( $P_{CR}$  близко к максимальному давлению  $P_{max}$  на линии VLE). Для описания рассматриваемой смеси была использована модель ВдВ. Экспериментальное значение  $\alpha_{T,IG}$  для нее здесь неизвестно. По модели [22]  $\alpha_{T,IG} \approx 0.1$ , по оценке [23]  $\alpha_{T,IG} \approx 0.18 \div 0.27$ . При расчетах использовано среднее значение  $\alpha_{T,IG} = 0.18$ . Моделирование проводилось с помощью трех вариантов УРС ВдВ. В каж-

дом из них модельная линия VLE при  $T = 346.1$  К рассчитывалась методом [4]. В вариантах В1 и В2 значения параметров  $A$  и  $V_C$  для компонентов  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$  равны приведенным в таблице. В варианте В1 использовано  $k_{12} = 0$ . Как видно из рис. 5, соответствующая этому варианту линия VLE характеризуется значениями  $c_{1,max}$  (максимальное  $c_1$  на линии VLE) и  $P_{max} \approx P_{CR}$ , ощутимо меньшими по сравнению с этими характеристиками на линии VLE согласно [22]. Расчетная зависимость  $\alpha_T(P)$  ( $b = 1$ ) при  $T = 346.1$  К,  $c_1 = 0.34$  для варианта В1 приведена на рис. 4. Она качественно согласуется с экспериментом и имеет максимум при  $P \approx 6$  МПа, который значительно меньше экспериментального максимума. В варианте В2 использовалось значение  $k_{12} = 0.2$ . Это, как видно из рис. 5, приводит к сдвигу линии VLE вправо по сравнению с вариантом В1. При этом модельное значение  $c_{1,max}$  близко к  $c_{1,max} \approx 0.32$  на линии VLE [22]. Отвечающая этому варианту зависимость  $\alpha_T(P)$  ( $b = 1$ ) лучше согласуется с экспериментом, чем в варианте В1 (см. рис. 4). Максимальное значение  $\alpha_T(P)$  в расчете реализуется при  $P \approx 5.5$  МПа, что несколько меньше значения  $P \approx 6$  МПа, характеризующего экспериментальный максимум (см. рис. 4). Представляется, что отличие связано с тем, что линия VLE в варианте В2 расположена в среднем ниже по давлению линии VLE [22] (см. рис. 5). В варианте В3 эта линия была поднята путем использования для  $\text{C}_3\text{H}_8$  значений  $A$  в 1.15 раза больше, а  $V_C$  в 1.15 раза меньше, чем приведенные в таблице. Линия VLE для этого случая (при  $k_{12} = 0.21$ ) приведена на рис. 5. Критическая точка на ней имеет характеристики  $P_{CR} = 5.9$  МПа ( $\approx P_{max}$ ),  $c_{1,CR} = 0.315$  ( $\approx c_{1,max}$ ). При их расчете использовались определяющие критическое состояние условия [24]  $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_2}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial c_2^2}\right)_T = 0$ , где  $\mu_1$  — химический потенциал 1-го компонента. Зависимость  $\alpha_T(P)$ , рассчитанная по варианту В3 ( $b = 1$ ), показана на рис. 4. Видно, что в этом случае модель в целом несколько лучше, чем в варианте В2, согласуется с экспериментом. Меньшая (по  $P$ ) по сравнению с [22] ширина пика  $\alpha_T(P)$ , по-видимому, связана с более узкой (по  $P$  и  $c_1$ ) расчетной линией VLE в варианте В3 (и других вариантах) по сравнению с линией VLE [22] (см. рис. 5).

Как видно из рис. 4, лучшее количествен-

ное согласие с опытом вблизи (по  $P$  и  $c_1$ ) критического состояния показывает вариант В3, параметры критической точки и линия VLE которого в целом лучше соответствуют реальным характеристикам [22] ( $P_{CR} = 6.6$  МПа,  $c_{1,CR} = 0.28$ ) по сравнению с вариантами В1 и В2 (см. рис. 5). То есть для описания зависимости  $\alpha_T(P)$  вблизи критического состояния требуется по возможности лучшее воспроизведение моделью экспериментальной критической точки и линии VLE. При этом, как показывают рассмотренные варианты В1–В3, точное соответствие трудно реализовать на основе исходного УРС ВдВ смеси, имеющего малое число свободных констант. При удалении от критической точки (по  $P$  и  $c_1$ ) различие между вариантами В1–В3 нивелируется. В частности, как видно из рис. 4, расчетные значения  $\alpha_T(P)$  для разных вариантов близки при  $P \leq 4$  МПа и  $P \geq 8$  МПа.

На рис. 4 представлен также результат расчета в варианте В3 при  $b = 1.25$ . Увеличение  $b$  улучшает согласие с экспериментом (как и на рис. 2, а). К тому же самому приводит увеличение  $\alpha_{T,IG}$  по сравнению с использованным значением 0.18. Для примера на рис. 4 показан расчет в варианте В3 при  $\alpha_{T,IG} = 0.27$  ( $b = 1$ ).

На рис. 6 для смеси  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  показаны зависимости  $\alpha_T(P)$ ,  $P(V)$ ,  $D_{12}(P)$ , полученные по модельному варианту В3 ( $b = 1$ ) при  $T = 346.1$  К,  $c_1 = 0.3, 0.32, 0.34, 0.4$ . Изотерма с параметрами  $T = 346.1$  К,  $c_1 = 0.3$  ( $< c_{1,CR} < c_{1,max}$ ) между отмеченными на рис. 5 точками 1 и 2 (т. е. в интервале  $\Delta P_{12} = P_1 \div P_2$ ,  $P_1 \approx 5.55$  МПа,  $P_2 \approx 5.85$  МПа) проходит в двухфазной области жидкость — газ, вне интервала  $\Delta P_{12}$  смесь однофазна. Рассматриваемая модель характеристик  $\alpha_T$  и  $D_{12}$ , как отмечалось выше, не применима в области смеси фаз. В случаях  $T = 346.1$  К,  $c_1 = 0.32, 0.34, 0.4$  изотермические зависимости расположены в однофазной области (при  $c_1 = 0.32 \approx c_{1,max}$  изотерма едва касается линии VLE В3 на рис. 5). Во всех рассматриваемых случаях (т. е.  $T = 346.1$  К,  $c_1 = 0.3, 0.32, 0.34, 0.4$ ) вдоль изотерм значение величины  $P'_V$  нигде не обращается в нуль (рис. 6, б). Вследствие этого в рассматриваемых условиях значение  $\alpha_T(P)$  (54) конечно (рис. 6, а). На линиях  $\alpha_T(P)$  на рис. 6, а и  $D_{12}(P)$  на рис. 6, б, отвечающих  $c_1 = 0.3$ , точками 1 и 2 (равновесными точкам 1 и 2 на рис. 5 при  $c_1 = 0.3$ ) отмечены состояния, в промежутке между которыми

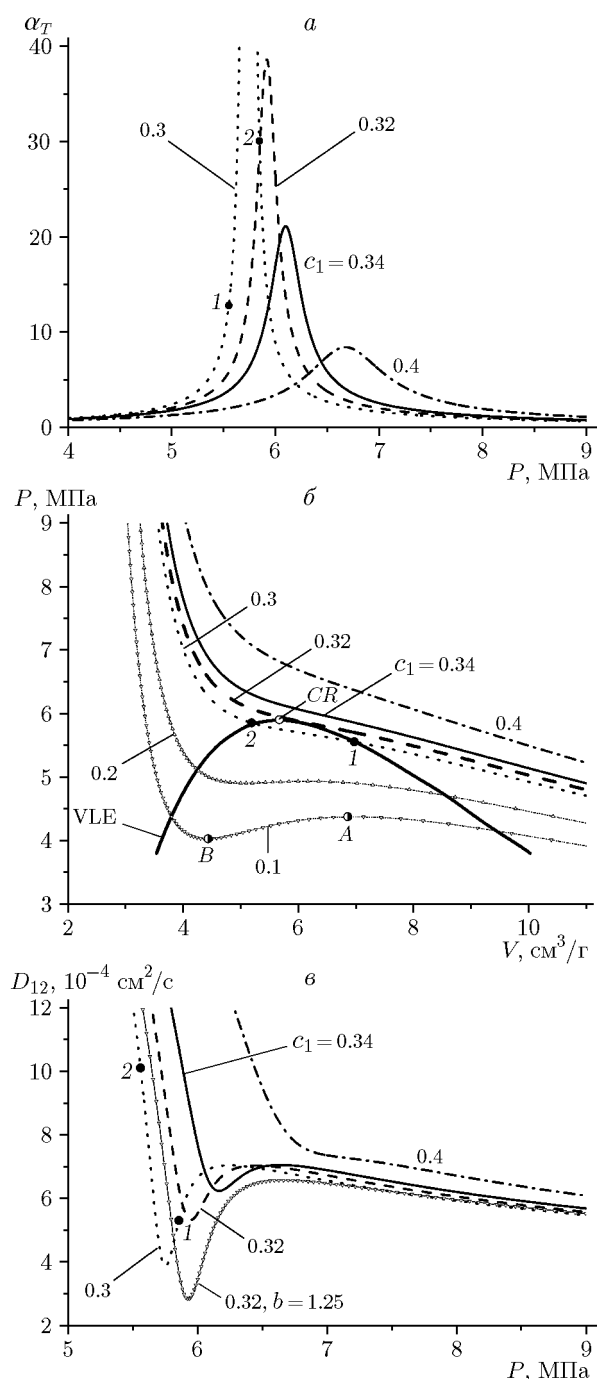


Рис. 6. Зависимости фактора термодиффузии от давления (а), давления от объема (б) и коэффициента диффузии от давления (в) для смеси  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  вдоль изотерм  $T = 346.1$  К,  $c_1 = 0.3, 0.32, 0.34, 0.4$ , рассчитанные по варианту ВЗ:

б: VLE и CR — линия равновесия жидкость — газ и критическая точка смеси  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  при  $T = 346.1$  К; а, б, в — между состояниями 1 и 2 при  $c_1 = 0.3$  смесь является двухфазной; а, в — расчет при  $b = 1$ , за исключением линии с пометкой  $b = 1.25$  на рис. 6,в

модель не применима (расчетная линия между точками 1 и 2 отвечает метастабильному состоянию). На рис. 6,б дополнительно показаны две изотермы  $T = 346.1$  К при  $c_1 = 0.1, 0.2$ . Вдоль каждой из них величина  $P'_V$  дважды меняет знак. Равенство  $P'_V = 0$  в этих двух состояниях (точки А и В на изотерме  $c_1 = 0.1$  рис. 6,б) выполняется в двухфазной области. Как видно из рис. 6,б, во всех точках пересечения изотерм ( $T = 346.1$  К при различных  $c_1$ ) с линией VLE (типа точек 1 и 2 при  $c_1 = 0.3$  на рис. 6,б) значение  $|P'_V| > 0$ . Вследствие этого вдоль линии VLE рассматриваемого типа модельное значение  $\alpha_T$  конечно. Как видно из рис. 6,а, максимальное значение  $\alpha_T(P)$  достигается при  $c_1 \approx c_{1,CR} \approx c_{1,max}$ . Это обусловлено минимальным значением  $|P'_V|$  в данных условиях (см. рис. 6,б). Расчетные линии на рис. 6,а при  $c_1 = 0.32, 0.34$  демонстрируют сильную зависимость максимальных значений функции  $\alpha_T(P)$  от  $c_1$  при  $c_1 \approx c_{1,CR} \approx c_{max}$ .

В целом, зависимости  $\alpha_T(P)$  на рис. 6,а качественно подобны приведенным на рис. 3,а, за исключением того, что в критической точке значение  $\alpha_T$  не бесконечно. Имеется также качественное сходство модельных зависимостей  $D_{12}(P)$ , показанных на рис. 6,в, с расчетными данными на рис. 3,в. Они также содержат V-образный участок, который уменьшается и исчезает при увеличении  $c_1$  относительно  $c_{1,CR} \approx c_{max}$  (см. на рис. 6,в линию при  $c_1 = 0.4$ ).

Увеличение значения  $\alpha_{T,IG}$  по сравнению с использованным значением 0.18 и  $b$  по сравнению с 1 приводит при  $c_1 = \text{const}$  к увеличению максимума зависимостей  $\alpha_T(P)$  на рис. 6,а (как и на рис. 4) и к уменьшению минимума зависимостей  $D_{12}(P)$  на рис. 6,в. Последнее демонстрирует рис. 6,в при  $T = 346.1$  К,  $c_1 = 0.32$ ,  $b = 1.25$ .

Можно отметить, что значительное уменьшение величины  $D_{12}(P)$  на рис. 6,в вдоль изотермы  $T = 346.1$  К,  $c_1 = 0.32 \approx c_{1,CR}$  при уменьшении  $P$  примерно до  $P_{CR} = 5.9$  МПа качественно подобно обнаруженному экспериментально в [25] для смеси  $\text{CH}_4 + \text{C}_{10}\text{H}_{22}$  уменьшению  $D_{12}(P)$  вдоль изотермы  $T = 303$  К,  $c_1 \approx c_{1,CR} = 0.899$  при уменьшении  $P$  примерно до  $P_{CR} = 36.6$  МПа. Была предпринята попытка моделирования этой смеси, однако с помощью УРС ВдВ (10)–(14) не удалось воспроизвести приведенную в [25] ее линию VLE (при  $T = 303$  К). Это (и другие

данные) говорит о недостаточной гибкости УРС ВдВ для описания фазового равновесия в бинарных смесях.

На рис. 3 рассматривался случай, когда смесь при малых концентрациях  $c_1$  растворенного вещества (He) является однофазной. В отраженной на рис. 6 ситуации смесь однофазна при  $c_1 > c_{1,max}$  и частично двухфазна (в интервале  $\Delta P_{12}$ ) при  $c_1 < c_{1,max}$ . Модельным образом на примере смеси  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$  был также рассмотрен случай, когда поведение смеси (однофазное/двухфазное) изменяется при  $c_1 \approx 1$  (соответствует  $c_2 \approx 0$  растворенного вещества  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Экспериментальные данные относительно линии VLE этой смеси при температуре  $T = 313.15 \text{ K}$  ( $> T_{CR} = 304.13 \text{ K}$  для чистого  $\text{CO}_2$ ) показаны на рис. 5. Модельная линия VLE ( $k_{12} = 0$ ) при  $T = 313.15 \text{ K}$  приведена на том же рисунке (рассчитана способом [4]). Она полуколичественно описывает эксперимент [26]. На рис. 5 показана также вторая расчетная линия VLE, отвечающая  $T = 307.15 \text{ K}$ . На первой модельной линии значение  $c_{2,max} \approx 0.017$ , на второй —  $c_{2,max} \approx 0.009$  ( $c_{2,max} = 1 - c_{1,max}$ ). В обоих случаях по расчету смесь в диапазоне  $c_2 = 0 \div c_{2,max}$  однофазна, при  $c_2 > c_{2,max}$  имеется интервал давления  $\Delta P_{12}$  двухфазности. По оценке [23] для рассматриваемой смеси  $\alpha_{T,IG} \approx 0.14 \div 0.20$ . При моделировании использовано значение  $\alpha_{T,IG} = 0.17$ . В расчетах получено, что зависимости  $\alpha_T(P)$ ,  $P(V)$ ,  $D_{12}(P)$  вдоль изотерм  $T = 313.15$  и  $307.15 \text{ K}$  (и др.) в диапазоне  $c_2 = 0 \div c_{2,max}$  качественно подобны этим зависимостям для смеси  $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  при  $c_1 \geq c_{1,max}$ , показанным на рис. 6. В интервале  $c_2 > c_{2,max}$  они подобны им при  $c_1 < c_{1,max}$ . Как и на рис. 6,  $|P'_V| > 0$  в однофазной области. Максимум зависимости  $\alpha_T(P)$  и минимум зависимости  $D_{12}(P)$  вдоль изотерм  $T = 313.15$  и  $307.15 \text{ K}$  реализуются при значениях  $c_2$ , близких к  $c_{2,max}$ , соответствующих этим значениям  $T$ . В качестве примера на рис. 7, а приведены модельные зависимости  $\alpha_T(P)$  при  $c_2 = 0.009$  ( $\approx c_{2,max}$  при  $T = 307.15 \text{ K}$ ) вдоль изотерм  $T = 313.15, 310.15, 308.15, 307.15 \text{ K}$ . Зависимости  $D_{12}(P)$  для этих условий изображены на рис. 7, б. Максимум и минимум обеих рассматриваемых характеристик наиболее резко выражены при  $T = 307.15 \text{ K}$ . При  $T = \text{const}$  уменьшение концентрации  $c_2$  по сравнению с  $c_2 = 0.009$  приводит к сглаживанию немонотонностей или полному их устранению на зави-

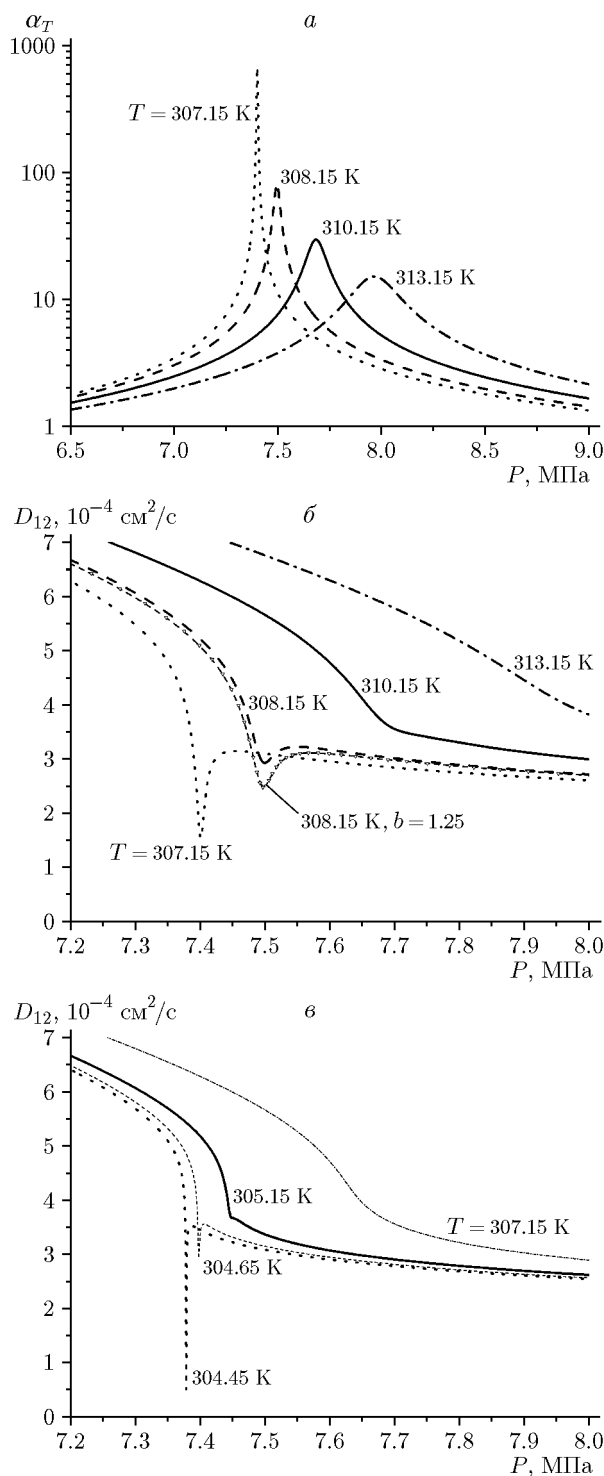


Рис. 7. Зависимости фактора термодиффузии от давления (а) и коэффициента диффузии от давления (б, в) вдоль изотерм при  $c_2 = 0.009$  (а, б) и  $0.001$  (в) для смеси  $\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_6$ :

а, б, в — расчет при  $b = 1$ , за исключением линии с пометкой  $b = 1.25$  на рис. 7, б



симостях  $D_{12}(P)$ . Примером является показанный на рис. 7,б результат расчета  $D_{12}(P)$  при  $c_2 = 0.001$  вдоль изотерм  $T = 307.15, 305.15, 304.65, 304.45$  К. При  $T = 307.15$  К V-образный участок, ярко выраженный на рис. 7,б, полностью отсутствует на рис. 7,в.

Увеличение значения  $\alpha_{T,IG}$  по сравнению с 0.17 и  $b$  по сравнению с 1 приводит при  $c_2 = \text{const}$  к увеличению максимальных значений зависимостей  $\alpha_T(P)$  и уменьшению минимума зависимостей  $D_{12}(P)$  на рис. 7. Примером является показанная на рис. 7,б зависимость  $D_{12}(P)$  при  $T = 308.15$  К,  $c_2 = 0.009$ ,  $b = 1.25$ .

Минимум на зависимостях  $D_{12}(P)$  при температуре, чуть выше критической для  $\text{CO}_2$  ( $T_{CR} = 304.13$  К), в смеси  $\text{CO}_2$  с малой добавкой тяжелого растворенного вещества в ряде работ регистрировался экспериментально. Первоначально данное явление было обнаружено в смеси  $\text{CO}_2$  с нафталином [27]. Позже оно наблюдалось в смесях  $\text{CO}_2$  с другими веществами. При этом в некоторых работах минимум на зависимости  $D_{12}(P)$  выражен отчетливо [28–31], в других слабо [32, 33]. Возможно, это связано с сильным изменением V-участка при сравнительно малых изменениях  $T$  и  $c_2$  (рис. 7,б,в).

#### 4. ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ДЛЯ УРС ТИПА ВдВ

Основные модельные уравнения (16), (26), (46), (56) можно привлечь для определения величин  $D_{12}$ ,  $(\alpha_T)_{12}$ ,  $(\alpha_P)_{12}$  на основе более сложных по сравнению с (10)–(14) полуэмпирических УРС типа ВдВ, имеющих вид:

$$P = P^{rep} + P^{att}, \quad (67)$$

$$P^{rep} = \frac{RT}{V - V_C} = \frac{kT}{f - V_C/N_A}, \quad (68)$$

$$V_C = c_1 V_{C,1}(P, T) + c_2 V_{C,2}(P, T), \quad (69)$$

$$P^{att} = P^{att}(n_1, n_2, T) = P^{att}\left(\frac{c_1}{f}, \frac{c_2}{f}, T\right), \quad (70)$$

где  $f$  — см. (25),  $n_i = N_i/V = c_i/f$ ,  $c_2 = 1 - c_1$ . Из этих соотношений следует выразить входящую в (26) величину  $\frac{\partial f}{\partial x}/f$  через градиенты

$\frac{\partial c_1}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial T}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial P}{\partial x}$ . В результате сопоставления полученного уравнения с уравнением (35) определяются искомые коэффициенты:

$$D_{12} = D_{12,IG}^0 \frac{V - V_C}{V} D_{12}^1, \quad (71)$$

$$D_{12}^1 = \left(1 - c_1 c_2 (\alpha_T)_{12,IG} \frac{2}{2 - b} \frac{Y_1}{Y_4}\right), \quad (72)$$

$$(\alpha_T)_{12} = \frac{(\alpha_T)_{12,IG}}{D_{12}^1 (2 - b)} \left(2T \frac{Y_2}{Y_4} - b\right), \quad (73)$$

$$(\alpha_P)_{12} = \frac{2(\alpha_T)_{12,IG}}{D_{12}^1 (2 - b)} P \frac{Y_3}{Y_4}, \quad (74)$$

где

$$Y_1 = \left[(V_{C,1} - V_{C,2}) \frac{RT}{(V - V_C)^2} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{\partial P^{att}}{\partial n_1} - \frac{\partial P^{att}}{\partial n_2}\right) \frac{N_A}{V}\right],$$

$$Y_2 = \left[\frac{R}{V - V_C} + \right.$$

$$\left. + \left(c_1 \frac{\partial V_{C,1}}{\partial T} + c_2 \frac{\partial V_{C,2}}{\partial T}\right) \frac{RT}{(V - V_C)^2} + \frac{\partial P^{att}}{\partial T}\right],$$

$$Y_3 = \left[1 - \left(c_1 \frac{\partial V_{C,1}}{\partial P} + c_2 \frac{\partial V_{C,2}}{\partial P}\right) \frac{RT}{(V - V_C)^2}\right],$$

$$Y_4 = V \left[\frac{RT}{(V - V_C)^2} + \right.$$

$$\left. + \left(c_1 \frac{\partial P^{att}}{\partial n_1} + c_2 \frac{\partial P^{att}}{\partial n_2}\right) \frac{N_A}{V^2}\right].$$

В (71)  $D_{12,IG}^0$  — коэффициент диффузии идеально-газовой смеси. При  $V_{C,i} = \text{const}$  он определяется формулой (56). В случае  $V_{C,i}(P, T)$  его можно рассчитать по той же формуле (56), в которой  $d_i(P, T) = 10^8 \left(\frac{3V_{C,i}(P, T)}{2\pi N_A}\right)^{1/3}$ . Это соответствует предположению, что в идеально-газовой смеси при

столкновениях частицы ведут себя как твердые шарики, но их диаметр зависит от параметров  $P$ ,  $T$ . С учетом (56) и (68) выражение (71) записывается в аналогичном (57) виде

$$D_{12} = \frac{2.66 \cdot 10^{-4}}{P^{rep} d_{12}^2} \left( \frac{T^3}{M} \right)^{1/2} D_{12}^1. \quad (75)$$

Соотношения (71)–(74) могут быть использованы при расчете коэффициентов диффузии с помощью УРС типа ВдВ (67)–(70), более точно воспроизводящих экспериментальные данные для индивидуальных веществ и их бинарных смесей по сравнению с исходной моделью ВдВ (1)–(3) и (10)–(14).

В частности, выражение (75) при  $D_{12}^1 = 1$  применялось в [3] при расчете коэффициента  $D_{12}$  на основе УРС мВдВ. В этой модели коволюм  $V_{C,i}$  определяется эмпирической функцией  $P^{rep}$ . Можно отметить, что в [8] для разреженного газа ВдВ вычислено давление, испытываемое частицами в виде твердых шариков в результате столкновений. Оно равно  $P^{rep}$ . Поэтому и в плотном состоянии является естественным использование в УРС ВдВ зависимости  $V_{C,i}(P^{rep})$ , что реализовано в УРС мВдВ ( $V_{C,i}$  — убывающая функция  $P^{rep}$ ). Оно в целом лучше, чем УРС ВдВ, воспроизводит данные опытов по сжатию при высоком давлении. Как уже отмечалось во введении, модель [3] хорошо описывает без специальной подгонки экспериментальные данные для  $D$ ,  $D_{12}$  большого числа индивидуальных и смесевых веществ. Примером являются результаты, приведенные на рис. 1. Из него видно, что использование УРС мВдВ дает несколько лучшее согласие с данными опытов по диффузии по сравнению с УРС ВдВ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены модельные выражения для коэффициента концентрационной диффузии и факторов термической и барической диффузии бинарной смеси, подчиняющейся УРС ВдВ. Они определяются простыми аналитическими функциями. Для проведения расчетов при высоком давлении (плотности) требуются УРС ВдВ смеси (определяются УРС ВдВ компонентов, параметры которых рассчитываются на основе экспериментальных значений давления и температуры в критической точке компонента, и эмпирическим коэффициентом

их взаимодействия) и фактор термодиффузии низкоплотной идеально-газовой смеси. Для ряда смесей проанализировано поведение модельных характеристик диффузии от давления вдоль различных изотерм при различной концентрации компонентов. Выявлено, что в околокритическом состоянии зависимость коэффициента диффузии имеет минимум, а зависимость фактора термодиффузии — максимум. Это связано с немонотонным характером поведения наклона изотерм, в наибольшей степени проявляющимся вблизи критической точки. На удалении от нее немонотонности сглаживаются или исчезают.

Зависимости модельных характеристик диффузии от давления сопоставлены с экспериментальными данными. Вдали от критического состояния между ними, как правило, имеется качественное и, в целом, количественное согласие при использовании в УРС ВдВ смеси для коэффициента взаимодействия компонентов нулевого значения (см. рис. 1, 2, 4). В этих условиях данный модельный вариант может быть использован для «быстрой» полуквантитативной оценки характеристик диффузии с помощью УРС ВдВ. Его применение вблизи критического состояния, как показано для фактора термодиффузии смеси метана с пропаном, сильно зависит от описания моделью реальных параметров критической точки. В рассмотренных вариантах В1–В3 смещение (от варианта В1 к В3) модельной критической точки в сторону реальной (см. рис. 5) приводит к улучшению описания термодиффузии (см. рис. 4). В УРС ВдВ смеси при фиксированных УРС ВдВ компонентов за положение критической точки смеси (в которой концентрация компонентов, как в смеси метана с пропаном, отличается от 0 и 1) отвечает только коэффициент взаимодействия компонентов. По возможности, его значение следует выбрать таким, чтобы УРС ВдВ воспроизводил реальные характеристики этой точки. Если соответствие будет достигнуто, то подобранный коэффициент можно использовать и на удалении от критических условий, где зависимость фактора термодиффузии от коэффициента взаимодействия сравнительно мала (см. рис. 2, а, рис. 4). Однако в полной мере (в ряде случаев — совсем) воспроизвести данные по фазовому равновесию вблизи критического состояния путем изменения только коэффициента взаимодействия исходное УРС ВдВ не позволяет (см. варианты В1 и

В2 на рис. 5). Для этого необходимо привлечение более гибких и сложных его модификаций. Приведено обобщение описанного подхода к расчету характеристик диффузии на основе таких уравнений состояния. Представляется, что лучшее воспроизведение ими термодинамических характеристик по сравнению с УРС ВдВ, приведет также к улучшению количественных результатов (с сохранением качественных выводов) в определении характеристик диффузии бинарных смесей при высоком давлении по сравнению с рассмотренными в работе на основе УРС ВдВ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Eslamian M., Saghir M. Z.** A Critical review of thermodiffusion models: Role and significance of the heat of transport and the activation energy of viscous flow // *J. Non-Equilib. Thermodyn.* — 2009. — V. 34, N 2. — P. 97–131. — DOI: 10.1515/JNETDY.2009.007.
2. **Baghoee H., Shapiro A.** Unified thermodynamic modelling of diffusion and thermodiffusion coefficients // *Fluid Phase Equilib.* — 2022. — V. 558. — 113445. — DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113445.
3. **Медведев А. Б.** Оценка коэффициентов самодиффузии и взаимной диффузии бинарной смеси на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // *Физика горения и взрыва.* — 2017. — Т. 53, № 4. — С. 58–71. — DOI: 10.15372/FGV20170406. — EDN: ZBNFEB.
4. **Медведев А. Б.** Определение фазовой диаграммы смеси  $H_2 + O_2$  на основе модифицированной модели Ван-дер-Ваальса // *Физика горения и взрыва.* — 2022. — Т. 58, № 1. — С. 3–12. — DOI: 10.15372/FGV202211. — EDN: MLVGWS.
5. **Laranjeira M. F.** Experimental and Theoretical Thermal Diffusion Factors in Binary and Ternary Mixtures. — Amsterdam: Klein Offsetdrukkerij Poortpers, 1959.
6. **Laranjeira M. F.** An elementary theory of thermal and pressure diffusion in gaseous binary and complex mixtures: I. General theory // *Physica.* — 1960. — V. 26, N 6. — P. 409–416. — DOI: 10.1016/0031-8914(55)90030-6.
7. **Laranjeira M. F.** An elementary theory of thermal and pressure diffusion in gaseous binary and complex mixtures: II. Binary mixtures with experimental comparison // *Physica.* — 1960. — V. 26, N 6. — P. 417–430. — DOI: 10.1016/0031-8914(55)90031-8.
8. **Больцман Л.** Лекции по теории газов / под ред. Б. И. Давыдова. — М.: Гостехиздат, 1956.
9. **Klein M. J.** The historical origins of the Van der Waals equation // *Physica.* — 1974. — V. 73, N 1. — P. 28–47. — DOI: 10.1016/0031-8914(69)90224-9.
10. **Копышев В. П.** Теория уравнений состояния. — Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009.
11. **Thermophysical Properties of Fluid Systems.** — NIST Chemistry Webbook. — <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
12. **Fürth R.** An elementary theory of thermal diffusion // *Proc. Roy. Soc. A.* — 1942. — V. 179, N 979. — P. 461–469. — DOI: 10.1098/rspa.1942.0019.
13. **Whalley E., Winter E. R. S.** The elementary theory of thermal diffusion // *Trans. Faraday Soc.* — 1950. — V. 46. — P. 517–526. — DOI: 10.1039/TF9504600517.
14. **Гиршфельдер Д., Кертис Ч., Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
15. **Чепмен С., Каулинг Т.** Математическая теория неоднородных газов. — М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
16. **Monchick L.** The inverse operator representation of thermal diffusion factors in dense gas mixtures of rigid spheres // *J. Chem. Phys.* — 1988. — V. 88, N 9. — P. 5840–5845. — DOI: 10.1063/1.454545.
17. **Groß T., Buchhauser J., Lüdemann H.-D.** Self-diffusion in fluid carbon dioxide at high pressures // *J. Chem. Phys.* — 1998. — V. 109, N 11. — P. 4518–4522. — DOI: 10.1063/1.477055.
18. **De Paz M., Tantalò F., Varni G.** Diffusion measurements in dense gases. The systems He–Ar and He–Ne // *J. Chem. Phys.* — 1974. — V. 61, N 10. — P. 3875–3880. — DOI: 10.1063/1.1681678.
19. **Balenovic Z., Myers M. N., Giddings J. C.** Binary diffusion in dense gases to 1360 atm by the chromatographic peak-broadening method // *J. Chem. Phys.* — 1970. — V. 52, N 2. — P. 915–922. — DOI: 10.1063/1.1673074.
20. **Oost W. A., Los J., Cauwenbergh H., Van Dael W.** Thermal diffusion in moderately dense gas mixtures and the pair-correlation function // *Physica.* — 1972. — V. 62, N 3. — P. 409–426. — DOI: 10.1016/0031-8914(67)90269-8.
21. **Streett W. B., Calado J. C. G.** Liquid-vapour equilibrium for hydrogen + nitrogen at temperatures from 63 to 110 K and pressures to 57 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* — 1978. — V. 10, N 11. — P. 1089–1100. — DOI: 10.1016/0021-9614(78)90083-6.
22. **Haase R., Borgmann H.-W., Dücker K.-H., Lee W.-P.** Thermodiffusion im kritischen verdampfungsgebiet binärer systeme // *Z. Naturforsch.* — 1971. — Bd 26a. — S. 1224–1227. — DOI: 10.1515/zna-1971-0722.
23. **Fristrom R. M., Monchick L.** Two simple approximations to the thermal diffusion factor and their applications to flame studies // *Combust. Flame.* — 1988. — V. 71, N 1. — P. 89–99. — DOI: 10.1016/0010-2180(88)90108-3.

24. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966.
25. Dysthe D. K., Hafskjold B. Inter- and intradiffusion in liquid mixtures of methane and n-decane // Int. J. Thermophys. — 1995. — V. 16, N 5. — P. 1213–1224. — DOI: 10.1007/BF02081289.
26. Gupta M. K., Li Y.-H., Hulsey B. J., Robinson R. L., Jr. Phase equilibrium for carbon dioxide-benzene at 313.2, 353.2, and 393.2 K // J. Chem. Eng. Data. — 1982. — V. 27, N 1. — P. 55–57. — DOI: 10.1021/je00027a017.
27. Цеханская Ю. В. Диффузия нафталина в двуокиси углерода вблизи критической точки равновесия жидкость — газ // Журн. физ. химии. — 1971. — Т. 45, № 5. — С. 1306.
28. Bartle K. D., Baulch D. L., Clifford A. A., Coleby S. E. Magnitude of the diffusion coefficient anomaly in the critical region and its effect on supercritical fluid chromatography // J. Chromatogr. A. — 1991. — V. 557. — P. 69–83. — DOI: 10.1016/S0021-9673(01)87123-5.
29. Bueno J. L., Suarez J. J., Dizy J., Medina I. Infinite dilution diffusion coefficients: benzene derivatives as solutes in supercritical carbon dioxide // J. Chem. Eng. Data. — 1993. — V. 38, N 3. — P. 344–349. — DOI: 10.1021/je00011a002.
30. Yang X.-N., Coelho L. A. F., Matthews M. A. Near-critical behavior of mutual diffusion coefficients for five solutes in supercritical carbon dioxide // Ind. Eng. Chem. Res. — 2000. — V. 39, N 8. — P. 3059–3068. — DOI: 10.1021/ie990705d.
31. Nishiumi H., Kubota T. Fundamental behavior of benzene–CO<sub>2</sub> mutual diffusion coefficients in the critical region of CO<sub>2</sub> // Fluid Phase Equilib. — 2007. — V. 261, N 1-2. — P. 146–151. — DOI: 10.1016/j.fluid.2007.07.072.
32. Umezawa S., Nagashima A. Measurement of the diffusion coefficients of acetone, benzene, and alkane in supercritical CO<sub>2</sub> by the Taylor dispersion method // J. Supercrit. Fluids. — 1992. — V. 5, N 4. — P. 242–250. — DOI: 10.1016/0896-8446(92)90014-B.
33. Funazukuri T., Kong C. Y., Kagei S. Infinite dilution binary diffusion coefficients of benzene in carbon dioxide by the Taylor dispersion technique at temperatures from 308.15 to 328.15 K and pressures from 6 to 30 MPa // Int. J. Thermophys. — 2001. — V. 22. — P. 1643–1660. — DOI: 10.1023/A:1013178614497.

*Поступила в редакцию 20.12.2022.*

*После доработки 10.02.2023.*

*Принята к публикации 05.04.2023.*

---