



Общероссийский математический портал

Э. А. Базаев, А. Р. Базаев, Фазовые превращения в двойных системах вода–алифатический спирт, *ТВТ*, 2013, том 51, выпуск 2, 253–260

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.224.69.84

13 ноября 2024 г., 00:43:32



УДК 536.763: 536.764: 544.344.2

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ ВОДА–АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ

© 2013 г. Э. А. Базаев, А. Р. Базаев

ФГБУН “Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН”

367030, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, 39-А,

E-mail: emilbazaev@mail.ru

Поступила в редакцию 06.06.2012 г.

По экспериментальным данным о  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $x$ -зависимостях водных растворов алифатических спиртов (метанол, этанол, н-пропанол) состава 0.2, 0.5 и 0.8 мольных долей спирта ( $x$ ) в однофазной (газовой, жидкой), двухфазной и околокритической областях определены параметры точек фазовых превращений жидкость  $\rightleftharpoons$  пар  $p_s$ ,  $\rho_s$ ,  $T_s$  и критических точек  $p_k$ ,  $\rho_k$ ,  $T_k$ . Зависимость давления насыщенных паров растворов от температуры и плотности вдоль кривой сосуществования вдали от критической точки описана разложением фактора сжимаемости  $Z = p/RT\rho_m$  в ряды по степеням плотности и температуры. Температурная зависимость плотности растворов вдоль исследованной кривой сосуществования и в критической области описана степенными функциями вида  $\omega \sim \tau^{\beta_i}$ , где  $\tau = (T - T_k)/T_k$  и  $\omega = (\rho_{ж,п} - \rho_k)/\rho_k$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования взаимопревращений агрегатных состояний жидкость  $\rightleftharpoons$  пар и связанных с ними критических свойств технически важных веществ в широком диапазоне температур и давлений неразрывно связаны с развитием науки, техники и технологий [1–11]. Так, например, эффективность паросиловых энергетических установок зависит, кроме прочих факторов, от полноты знания и учета свойств рабочего вещества в рабочих циклах и конструкции [8]. Использование гомогенных растворов, состоящих из низкокипящих и высококипящих компонентов, в качестве рабочих веществ существенно расширяет диапазон рабочих параметров энергоустановок и способствует унификации их тепломеханического оборудования [12].

Анализ известных авторам работ, посвященных экспериментальным исследованиям термодинамических свойств растворов  $H_2O-C_nH_{2n+1}OH$  [13–21], показывает, что в основном они выполнены в ограниченных интервалах температуры и состава. Результаты, полученные различными методами, плохо согласуются между собой. Недостаточно изучено критическое состояние этих растворов [22, 23]. Практически отсутствовали экспериментальные данные о  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ -зависимостях данных растворов в околокритической и сверхкритической областях [24–27].

Известно, что нет единого уравнения состояния, точно описывающего форму кривой сосуществования (КС) реальных систем (в частности, жидких растворов) во всем интервале параметров  $p_s$ ,  $\rho_s$ ,  $T_s$ . Для конкретного класса растворов подобное уравнение может быть получено проведе-

нием  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $x$ -измерений в диапазоне температур, включающем однофазную (газовую, жидкую), двухфазную, околокритическую и сверхкритическую области.

Цель данной работы – получение методом определения сжимаемости достоверных значений параметров точек фазовых превращений (переходов) жидкость  $\rightleftharpoons$  пар I и II родов для двойных растворов вода–спирт (метанол  $C_1H_3OH$ , этанол  $C_2H_5OH$ , н-пропанол  $C_3H_7OH$ ), а также выбор уравнений состояния, адекватно описывающих экспериментальные значения параметров КС  $p_s$ ,  $\rho_s$ ,  $T_s$  и критического состояния  $p_k$ ,  $\rho_k$ ,  $T_k$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реализация фазовых превращений (ФП) и критического состояния вещества в эксперименте затруднена из-за того, что вблизи точек ФП и особенно критической точки (КТ) система чрезвычайно чувствительна к внешним воздействиям: гравитации, электромагнитным полям, температурной и концентрационной неоднородности. Некоторые из этих негативных факторов удается свести к минимуму при конструировании рабочей камеры экспериментальной установки и использовании оптимальных для конкретного класса веществ методов исследования.

Описание экспериментальной установки и методики проведения  $p$ ,  $\rho$ ,  $T$ ,  $x$ -измерений двойных систем дано в работах [24, 28].

Полученные авторами экспериментальные значения точек фазовых превращений жидкость  $\rightleftharpoons$  пар в исследованных растворах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные значения параметров точек фазовых превращений

$T_s, K$	$p_s, \text{МПа}$	$\rho_s, \text{кг/м}^3$	$V_s, \text{см}^3/\text{моль}$	$Z_s$	$T_s, K$	$p_s, \text{МПа}$	$\rho_s, \text{кг/м}^3$	$V_s, \text{см}^3/\text{моль}$	$Z_s$
Вода–метанол 0.2 мол. доли					532.65	10.03	255.74	114.32	0.26
595.15	15.46	397.96	52.32	0.16	529.15	9.43	198.40	147.35	0.32
598.15	15.91	388.65	53.57	0.17	519.15	8.04	133.99	218.19	0.41
603.15	16.89	367.73	56.62	0.19	506.15	6.43	87.51	334.08	0.51
606.15	17.47	349.36	59.60	0.21	478.15	3.83	39.26	744.66	0.72
608.15	17.90	336.03	61.96	0.22	Вода–этанол 0.2 мол. доли				
610.15	18.28	318.52	65.37	0.24	539.15	7.65	619.96	38.11	0.07
611.15	18.50	309.07	67.37	0.25	565.15	10.81	548.30	43.09	0.10
610.75	18.32	305.53	68.15	0.25	586.15	13.97	453.52	52.10	0.15
610.15	18.13	291.63	71.39	0.26	591.15	14.74	418.77	56.42	0.17
607.15	17.37	272.85	76.31	0.26	598.15	15.74	350.96	67.32	0.21
605.65	17.00	265.38	78.46	0.26	600.15	15.94	324.98	72.70	0.23
604.65	16.73	259.01	80.39	0.27	600.95	15.99	308.31	76.63	0.25
598.15	15.48	232.71	89.47	0.28	601.15	16.00	307.00	76.96	0.25
Вода–метанол 0.5 мол. доли					601.05	15.85	286.70	82.41	0.26
424.15	1.23	739.17	33.86	0.01	598.15	15.09	221.72	106.56	0.32
461.15	2.64	697.29	35.89	0.02	588.15	13.08	138.15	171.02	0.46
479.15	3.63	668.14	37.46	0.03	573.15	10.52	90.16	262.05	0.58
510.15	6.27	590.89	42.36	0.06	561.15	8.82	67.68	349.09	0.66
538.15	9.50	499.05	50.15	0.11	Вода–этанол 0.5 мол. доли				
553.15	11.71	419.47	59.67	0.15	504.45	5.02	566.25	56.59	0.07
561.15	12.99	352.96	70.91	0.20	508.55	5.38	553.32	57.91	0.07
564.15	13.37	316.89	78.98	0.23	511.45	5.65	545.61	58.73	0.08
565.15	13.45	296.00	84.55	0.24	521.65	6.63	519.24	61.71	0.09
565.05	13.42	282.06	88.73	0.25	536.15	8.37	460.94	69.51	0.13
564.15	13.19	245.14	102.10	0.29	543.25	9.35	421.85	75.96	0.16
561.15	12.56	196.54	127.34	0.34	543.65	9.40	418.64	76.54	0.16
555.15	11.39	148.95	168.03	0.41	543.95	9.43	416.96	76.85	0.16
545.15	9.51	98.92	253.01	0.53	549.15	10.09	382.99	83.66	0.18
533.15	7.85	72.57	344.88	0.61	552.55	10.59	349.84	91.59	0.21
512.15	5.32	41.62	601.35	0.75	556.15	10.90	293.99	108.99	0.26
Вода–метанол 0.8 мол. доли					556.15	10.86	281.06	114.00	0.27
487.15	4.81	558.66	52.33	0.06	555.75	10.75	254.71	125.80	0.29
508.15	6.81	490.61	59.59	0.10	555.15	10.55	232.91	137.57	0.31
520.15	8.33	433.77	67.40	0.13	552.15	9.82	170.06	188.42	0.40
529.15	9.58	364.86	80.13	0.17	543.15	8.46	116.65	274.68	0.51
531.75	10.01	328.93	88.88	0.20	532.15	7.01	83.90	381.91	0.61
532.95	10.13	297.04	98.42	0.23	523.15	6.03	68.86	465.32	0.65
533.15	10.15	285.34	102.46	0.23	513.15	5.08	55.66	575.67	0.69
Вода–этанол 0.8 мол. доли					Вода–н-пропанол 0.5 мол. доли				
493.15	3.93	53.34	758.49	0.73	436.95	1.18	694.12	56.26	0.02
511.15	5.55	115.27	350.98	0.46	440.65	1.26	689.84	56.61	0.02
523.05	6.95	188.87	214.21	0.34	458.65	1.85	660.76	59.10	0.03
528.15	7.59	244.18	165.69	0.29	470.85	2.33	642.01	60.83	0.04

Таблица 1. Окончание

$T_s, K$	$p_s, MPa$	$\rho_s, \text{кг/м}^3$	$V_{s^*}, \text{см}^3/\text{моль}$	$Z_s$	$T_s, K$	$p_s, MPa$	$\rho_s \text{кг/м}^3$	$V_{s^*}, \text{см}^3/\text{моль}$	$Z_s$
529.15	7.74	261.02	155.00	0.27	483.95	2.95	617.32	63.26	0.05
530.15	7.90	283.40	142.76	0.26	494.15	3.56	597.98	65.31	0.06
529.65	7.87	307.49	131.57	0.24	524.65	5.93	523.08	74.66	0.10
529.45	7.86	312.83	129.33	0.23	539.15	7.44	465.30	83.93	0.14
525.65	7.52	367.96	109.95	0.19	551.15	8.80	390.80	99.93	0.19
524.15	7.35	383.33	105.54	0.18	555.15	9.31	342.27	114.10	0.23
521.15	7.05	406.48	99.53	0.16	556.45	9.42	319.87	122.09	0.25
516.35	6.51	440.62	91.82	0.14	556.85	9.45	303.77	128.56	0.26
515.15	6.41	447.03	90.50	0.14	557.15	9.46	291.00	134.20	0.27
514.25	6.31	452.90	89.33	0.13	556.85	9.40	270.46	144.39	0.29
499.45	4.96	517.21	78.22	0.09	555.15	9.10	224.78	173.74	0.34
486.15	4.09	555.32	72.85	0.07	550.15	8.45	164.48	237.43	0.44
Вода–н-пропанол 0.2 мол. доли					540.15	7.26	111.23	351.10	0.57
507.45	4.25	671.47	39.36	0.04	514.15	4.76	63.42	615.78	0.69
529.65	5.97	626.99	42.16	0.06	Вода–н-пропанол 0.8 мол. доли				
548.15	7.84	580.63	45.52	0.08	453.35	1.52	638.49	80.93	0.03
562.15	9.51	541.50	48.81	0.10	473.65	2.16	603.48	85.63	0.05
581.45	12.39	465.18	56.82	0.15	481.15	2.52	585.57	88.25	0.06
592.15	14.06	407.39	64.88	0.19	496.15	3.31	553.72	93.32	0.07
597.15	14.99	337.48	78.32	0.24	518.65	4.69	493.28	104.76	0.11
597.65	15.03	327.17	80.79	0.24	533.45	5.90	413.06	125.10	0.17
598.05	15.05	312.33	84.62	0.26	537.15	6.23	371.60	139.06	0.19
598.15	15.05	307.10	86.07	0.26	540.25	6.44	322.33	160.32	0.23
598.15	15.04	302.81	87.29	0.26	540.95	6.45	294.94	175.21	0.25
597.85	14.84	278.00	95.07	0.28	541.15	6.45	281.00	183.90	0.26
596.45	14.45	241.66	109.37	0.32	541.05	6.43	276.40	186.96	0.27
593.15	13.76	202.34	130.63	0.36	540.65	6.36	249.56	207.07	0.29
580.15	11.60	136.33	193.87	0.47	538.15	6.05	196.78	262.60	0.36
565.15	9.31	87.20	303.11	0.60	531.15	5.30	133.93	385.84	0.46
549.15	7.16	60.35	437.96	0.69	505.15	3.49	64.92	795.98	0.66
520.15	4.45	35.32	748.32	0.77	483.15	2.34	40.87	1264.38	0.74

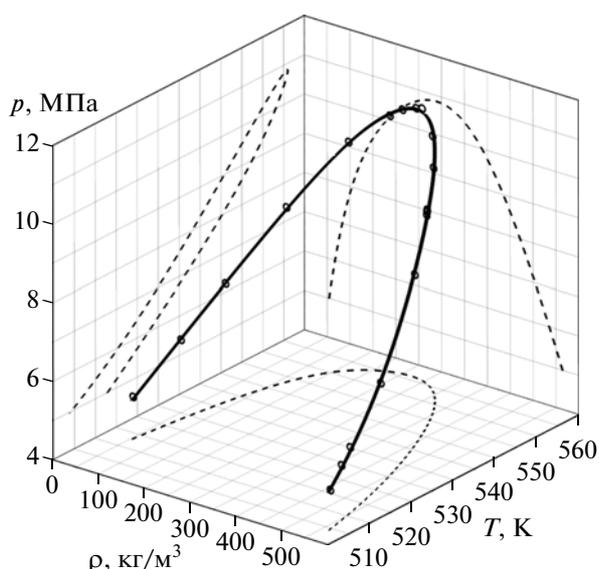
АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены КС и ее проекции на координатные плоскости для раствора вода–этанол состава  $x = 0.5$  мол. доли этанола. Как видно из проекции КС на плоскость  $p-T$ , величина давления насыщения со стороны паровой фазы  $p_s^п$  меньше величины давления насыщения со стороны жидкой фазы  $p_s^ж$ . С этим связаны наклон изотерм зависимости  $p_s$  от  $\rho_s$  (рис. 2) и асимметрия КС относительно КТ. По мере  $T_s \rightarrow T_k$  этот наклон

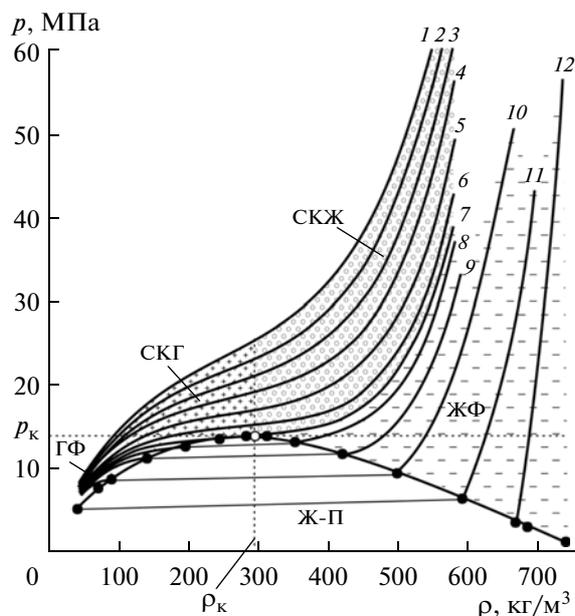
уменьшается, и при  $T_s = T_k$  и  $\rho_s = \rho_k$  в КТ касательная к изотерме становится горизонтальной.

В данной работе для описания зависимости давления раствора постоянного состава от плотности и температуры вдоль исследованной КС вдали от КТ использовано разложение фактора сжимаемости  $Z = p/RT\rho_m$  в ряды по степеням плотности и температуры [29–31]:

$$p(\omega, \tau)_x = RT\rho_m \left( 1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \right), \quad (1)$$



**Рис. 1.** Пространственная кривая сосуществования  $p_s, \rho_s, T_s$  и ее ортогональные проекции на координатные плоскости для раствора вода–этанол состава  $x = 0.5$ . Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных.



**Рис. 2.** Изотермы (1–12) зависимости давления пара раствора вода–метанол состава  $x = 0.5$  от плотности для значений температуры в К: 1 – 623.15; 2 – 613.15; 3 – 603.15; 4 – 593.15; 5 – 583.15; 6 – 573.15; 7 – 570.75; 8 – 564.15; 9 – 553.15; 10 – 543.15; 11 – 510.15; 12 – 479.15. ПФ – паровая фаза, ЖФ – жидкая фаза, СКГ – сверхкритическое газоподобное состояние, СКЖ – сверхкритическое жидкоподобное состояние.

где  $\rho_m$  – молярная плотность,  $\omega = \rho_m/\rho_{mk}$  и  $\tau = T/T_k$ . Значения  $n$  и  $t_i$  принимались из условия минимизации суммы квадратов абсолютной погрешности.

Коэффициенты уравнения (1)  $a_{ij}$ , определенные методом наименьших квадратов, приведены

в табл. 2. Величина относительного отклонения рассчитанных по уравнению (1) значений давления от экспериментальных не превышает 1%.

Как известно [2], температурную зависимость плотности жидкостей и гомогенных жидких растворов вдоль КС фаз и в окрестности их КТ описывают степенные функции с нецелочисленными показателями степени – критическими показателями (КП):

$$\omega = B_i \tau^{\beta_i}. \quad (2)$$

Здесь  $\tau = (T - T_k)/T_k$  – приведенное отклонение температуры от критического значения  $T_k$ ;  $\omega = (\rho_j - \rho_k)/\rho_k$  и  $\omega = (\rho_k - \rho_p)/\rho_k$  – приведенное отклонение плотности (жидкой  $j$  и паровой  $p$  фаз соответственно) от критического значения  $\rho_k$  (параметр порядка);  $\beta_i = \beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$  – КП;  $B_i = B_0, B_1, B_2, \dots$  – коэффициенты (амплитуды).

Существует множество вариантов уравнения (2), отличающиеся выражениями для  $\omega$  и числом членов разложения в его правой части, но с различными значениями  $\beta_0$  (0.3–0.5) для жидких систем [1–4, 8, 32–34]. Установлено, что величина КП зависит от размерности пространства ( $d$ ) и числа компонентов параметра порядка [35].

Для описания экспериментальной зависимости плотности растворов вдоль КС в интервале температур 424.15–601.15 К и симметричной ее части ( $\tau = 0-0.01$ ) использованы уравнения, предложенные авторами работы [30]:

$$\rho_{j,p} = \rho_k (1 \pm B_0 \tau^{\beta_0} + B_1 \tau^{\beta_1} \pm B_2 \tau^{\beta_2} + \dots), \quad (3)$$

$$(\rho_j - \rho_p)/2\rho_k = B_0 \tau^{\beta_0} + B_2 \tau^{\beta_2} + B_4 \tau^{\beta_4} + \dots. \quad (4)$$

При обработке экспериментальных данных по уравнениям (3) и (4) величину  $\beta_i$  меняли в интервале 0.3–0.5, а параметр  $B_i$  использовался как подгоночный. Результаты расчета приведены в табл. 3 и представлены на рис. 3, 4. В табл. 2 и 3 и на рис. 4 не приведены данные раствора вода–метанол состава 0.2 мол. доли метанола из-за неуверенности авторов в их достоверности и необходимости повторения измерений. Уравнения (3) и (4) описывают экспериментальные данные воды с погрешностью менее 0.5% при  $\beta_0 = 0.365$  и  $B_0 = 2.653$ , а растворов – 2–3% (для некоторых точек 5%) при значениях  $\beta_0 = 0.365 \pm 0.002$  и  $B_0 = 2.471 - 2.803 \pm 0.005$  в зависимости от концентрации спирта и числа атомов углерода. Вероятно, это связано с погрешностью определения критических параметров растворов, которая в свою очередь зависит от чистоты спиртов.

Зависимость приведенной плотности растворов  $\omega = (\rho - \rho_k)/\rho_k$  от приведенного отклонения давления  $\pi = (p - p_k)/p_k$  при подходе к критической точке сверху вдоль критической изотермы описывает уравнение

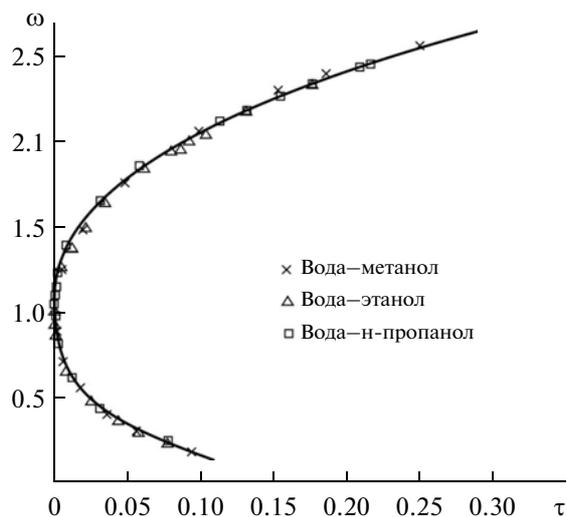
$$\omega = A\pi^{1/\delta_0}.$$

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1)

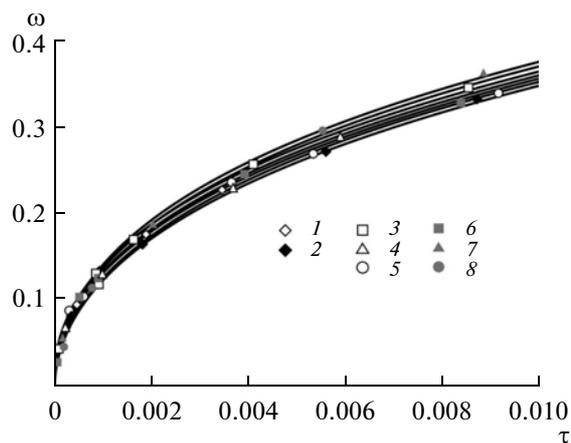
Вода–метанол, $x = 0.5$		Вода–этанол, $x = 0.2$		Вода–этанол, $x = 0.8$		Вода–н-пропанол, $x = 0.5$	
$a_{10}$	640.595833310762	$a_{10}$	186.495677085025	$a_{10}$	2856.95869998791	$a_{10}$	-376.823617110814
$a_{11}$	-266.17708827685	$a_{11}$	-78.695068801323	$a_{11}$	-1501.78828949362	$a_{11}$	212.092672053433
$a_{12}$	135.701274869008	$a_{12}$	108.494137013908	$a_{12}$	604.504971928959	$a_{12}$	-60.4118444522571
$a_{13}$	-0.5331297961158	$a_{13}$	-44.8180060311058	$a_{13}$	-139.114131470875	$a_{13}$	4.22746463649121
$a_{14}$	1.6319983880441	$a_{14}$	9.08054304693318	$a_{14}$	18.7728481406106	$a_{14}$	0.82420369435527
$a_{20}$	-1146.69388116428	$a_{20}$	-348.936499735039	$a_{20}$	-5283.30459331881	$a_{20}$	688.730387935609
$a_{21}$	236.81032253316	$a_{21}$	48.682571359135	$a_{21}$	2051.17843932385	$a_{21}$	-298.790652127717
$a_{22}$	-88.5758602957131	$a_{22}$	-106.533754778263	$a_{22}$	-527.116677921974	$a_{22}$	46.1736235600294
$a_{23}$	-32.6984600295568	$a_{23}$	42.1144058039397	$a_{23}$	89.9252304669393	$a_{23}$	4.22502271254706
$a_{24}$	7.0615849175408	$a_{24}$	-8.23687781227268	$a_{24}$	-7.0833026578346	$a_{24}$	-2.74041433772857
$a_{30}$	511.577392294754	$a_{30}$	160.303023692194	$a_{30}$	2439.20799025391	$a_{30}$	-316.156832637516
$a_{31}$	0.5454664500956	$a_{31}$	31.3091903424955	$a_{31}$	-602.880195747214	$a_{31}$	97.9272581774183
Вода–метанол, $x = 0.8$		Вода–этанол, $x = 0.5$		Вода–н-пропанол, $x = 0.2$		Вода–н-пропанол, $x = 0.8$	
$a_{10}$	66.0046916990816	$a_{10}$	-236.822434292886	$a_{10}$	-403.183444905269	$a_{10}$	105.393448337625
$a_{11}$	-45.3682281163758	$a_{11}$	121.638781636371	$a_{11}$	119.781639816216	$a_{11}$	487.40609071673
$a_{12}$	32.3145977671773	$a_{12}$	-5.33829442700739	$a_{12}$	-220.720287160291	$a_{12}$	-435.957193087916
$a_{13}$	-11.7893903957241	$a_{13}$	-12.9946097537881	$a_{13}$	85.1056745486726	$a_{13}$	93.1144229501953
$a_{14}$	1.7901932781395	$a_{14}$	3.2794367913806	$a_{14}$	-19.0696046244051	$a_{20}$	-185.276346646157
$a_{20}$	-125.582785222529	$a_{20}$	430.51620062699	$a_{20}$	726.2698355824680	$a_{21}$	-1049.93787028275
$a_{21}$	61.0021047167205	$a_{21}$	-183.440730510972	$a_{21}$	24.0394163100411	$a_{22}$	927.319298281015
$a_{22}$	-34.5684495086364	$a_{22}$	-6.38440160443438	$a_{22}$	203.858973584195	$a_{23}$	-197.73795958528
$a_{23}$	12.3379830268399	$a_{23}$	19.366566178228	$a_{23}$	-73.4146608975718	$a_{30}$	77.9268665218097
$a_{24}$	-1.7776973411171	$a_{24}$	-4.60230565280671	$a_{24}$	16.2335141721093	$a_{31}$	564.641924535198
$a_{30}$	57.1614989164346	$a_{30}$	-197.843248173402	$a_{30}$	-326.284986616211	$a_{32}$	-492.424890573896
$a_{31}$	-12.2903241329612	$a_{31}$	71.891008491507	$a_{31}$	-133.353082579365	$a_{33}$	104.790090672907

Таблица 3. Значения КП и амплитуд уравнений (3) и (4)

Раствор состава $x$ – мол. доли спирта	$\beta_0 \pm 0.002$	$B_0 \pm 0.005$	$\beta_1$	$B_1$	$\beta_2$	$B_2$
Вода	0.365	2.561	0.829	1.067	0.811	-0.713
Метанол	0.365	2.760	0.821	1.004	0.730	-1.022
н-Пропанол	0.365	2.803	0.825	0.966	0.091	-0.187
Вода-метанол, 0,5	0.365	2.512	0.876	0.717	0.166	-0.251
Вода-метанол, 0,8	0.365	2.471	0.876	0.706	0.166	-0.247
Вода-этанол, 0,2	0.365	2.553	0.876	0.729	0.166	-0.255
Вода-этанол, 0,5	0.365	2.498	0.876	0.714	0.166	-0.250
Вода-этанол, 0,8	0.365	2.597	0.876	0.743	0.166	-0.260
Вода-пропанол, 0,2	0.365	2.649	0.876	0.757	0.166	-0.265
Вода-пропанол, 0,5	0.365	2.728	0.876	0.780	0.166	-0.273
Вода-пропанол, 0,8	0.365	2.752	0.876	0.786	0.166	-0.275



**Рис. 3.** Зависимость приведенной плотности жидкой  $\omega = (\rho_{ж} - \rho_{к})/\rho_{к}$  и паровой  $\omega = (\rho_{к} - \rho_{п})/\rho_{к}$  фаз от приведенной температуры  $\tau = (T_{к} - T)/T_{к}$  растворов состава  $x = 0.5$  во всем исследованном интервале. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет.



**Рис. 4.** Зависимость приведенной плотности  $\omega = (\rho_{ж} - \rho_{п})/2\rho_{к}$  растворов от приведенной температуры  $\tau = (T_{к} - T)/T_{к}$  в симметричной области КС. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет: 1 – вода–метанол  $x = 0.5$ ; 2 – вода–метанол  $x = 0.8$ ; 3 – вода–этанол  $x = 0.2$ ; 4 – вода–этанол  $x = 0.5$ ; 5 – вода–этанол  $x = 0.8$ ; 6 – вода–н-пропанол  $x = 0.2$ ; 7 – вода–н-пропанол  $x = 0.5$ ; 8 – вода–н-пропанол  $x = 0.8$ .

при значении КП критической изотермы  $\delta_0 = 4 \pm \pm 0.1$  и значениях амплитуды  $A = 0.7-0.9$  в зависимости от числа атомов углерода и состава раствора.

Значения остальных КП для исследованных растворов рассчитаны по соотношениям между ними [2–4, 34]:

изотермическая сжимаемость ( $K_T \sim |\tau|^{-\gamma}$ )

$$\gamma = \beta(\delta - 1) = 1.095;$$

температурная зависимость изохорной теплоемкости ( $C_V \sim |\tau|^{-\alpha_\tau}$ )

$$\alpha_\tau = 2(1 - \beta) - \gamma = 0.175;$$

полевая зависимость радиуса корреляции ( $r \sim \Delta\mu^{-\xi}$ )

$$\xi = (1 + \delta)/3\delta = 0.42;$$

полевая зависимость теплоемкости ( $C_V \sim \Delta\mu^{-\alpha_\mu}$ )

$$\alpha_\mu = 2\xi/\nu - 3\xi = 0.12;$$

температурная зависимость радиуса корреляции ( $r \sim |\tau|^{-\nu}$ )

$$\nu = (2 - \alpha_\tau)/d = (2 - \alpha_\tau)/3 = 0.61;$$

корреляционная функция ( $G(r) \sim (r)^{-(d-2+\eta)}$ )

$$\eta = 2 - d(\delta - 1)/(\delta + 1) = 2 - 3(\delta - 1)/(\delta + 1) = 0.2.$$

В табл. 4 приведено сравнение величин КП, рассчитанных в настоящей работе, с некоторыми литературными данными.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Уравнение вида (1) адекватно описывает экспериментальные  $p_s, \rho_s, T_s$ -зависимости двойных

**Таблица 4.** Величины КП

Источники	$\beta$	$\delta$	$\xi$	$\nu$	$\gamma$	$\eta$	$\alpha_\mu$	$\alpha_\tau$
Данная работа	0.365	4.00	0.42	0.61	1.095	0.2	0.12	0.175
[31]	0.338	4.64	0.405	0.636	1.23	0.06	0.06	0.09
[32]	0.366–0.370			0.7109	1.3934	0.04		
[29, 30]	0.350–0.357							
[8]	0.34–0.35	4.5						
[2]	0.354	3.8–4.1						

растворов вода—алифатический спирт (погрешность 1%) и может быть использовано для расчета термодинамических свойств данного класса растворов.

Степенные законы вида (2), в частности уравнения (3) и (4), описывают температурную зависимость плотности растворов вдоль исследованной КС и критической области со средней погрешностью 2–3% при значении КП  $\beta_0 = 0.365 \pm 0.002$   $V_0 = 2.471 - 2.803 \pm 0.005$  в зависимости от концентрации спирта и числа атомов углерода.

Полученное в данной работе значение  $\beta_0$  (табл. 4) отличается от его теоретической оценки 0.325. Оно хорошо согласуется со значением, приводимым в работе [35] для трехмерных систем с тремя компонентами параметра порядка, и близко к полученному в [32, 33] по экспериментальным данным для простых и сложных систем, а также “компромиссному” значению 0.34–0.35, принятому при эмпирическом описании термодинамической поверхности [8].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. 1. 3-е изд. М., 1976.
- Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М. Мир., 1973. 419 с.
- Поташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов М.: Наука, 2-е изд., перераб. 1982. 382 с.
- Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
- Кириллин В.А., Шейндин А.Е. Исследование термодинамических свойств веществ. М.: Госэнергоиздат, 1963. 559 с.
- Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с.
- Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: Ч. 2. М.: Мир, 1989. 360 с.
- Новиков И.И. О возможности построения единого уравнения состояния системы жидкость—газ на основе закономерностей теории критических явлений // Докл. АН СССР. Т. 335. 1994. № 3. С. 308.
- Беляков М.Ю., Воронов В.П., Городецкий Е.Е., Григорьев Б.А., Дешабо В.А., Косов В.И., Куликов В.Д., Курьяков В.Н., Юдин И.К., Юдин Д.И. Термодинамика многокомпонентных смесей в окрестности критической точки жидкость—пар // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 514.
- Галибин Н.С. Экспоненциальная форма вириального уравнения состояния // ТВТ. 2011. Т. 49. № 2. С. 207.
- Гасанов В.Г. Скорость звука в н-гептане, н-октане и их бинарных смесях при температуре 293.15–523.15 К и давлении до 60 МПа // ТВТ. 2012. Т. 50. № 1. С. 48.
- Васильев В.А., Крайнов А.В., Геворков И.Г. Расчет параметров унифицированной геотермальной энергоустановки на водоаммиачной смеси // Теплоэнергетика. 1996. № 5. С. 27.
- Мамедов И.А., Алиев А.А. Исследование уравнения состояния водных растворов спиртов // ТВТ. 1984. № 7. С. 54.
- Osada O., Sato M., Uematsu M. Thermodynamic Properties of  $\{x\text{CH}_3\text{OH} + (1-x)\text{H}_2\text{O}\}$  with  $x = (1.0000$  and  $0.4993)$  in the Temperature Range from 320 K to 420 K at Pressures up to 200 MPa // J. Chem. Thermodynamics 1999. V. 31. P. 451.
- Агаев Н.А., Пашаев А.А., Керимов А.М. Экспериментальное определение плотности водных растворов этилового спирта при высоких давлениях и различных температурах // ЖФХ. 1974. № 48. С. 1616.
- Xiao C., Bianchi H., Tremaine P.R. Excess Molar Volumes and Densities of (Methanol + Water) at Temperatures between 323 K and 573 K and Pressures of 7.0 MPa and 13.5 MPa // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. P. 261.
- Сафаров Дж.Т., Шахвердиев А.Н. Исследование теплофизических свойств растворов этиловый спирт—вода // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 424.
- Shahverdiyev A.N., Safarov J.T. P- $\rho$ -T and  $P_s$ - $\rho_s$ - $T_s$  Properties of Methanol-Water and n-Propanol-Water Solutions in Wide Range of State Parameters // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 979.
- Niesen V., Palavra A.M.F., Kidney A.J., Yesavage V.F. An Apparatus for Vapor-Liquid Equilibrium at Elevated Temperatures and Pressures and Selected Results for the Water-Ethanol and Methanol-Ethanol Systems // Fluid Phase Equilibria. 1986. V. 31. P. 283.
- Wormald C.J., Yerlett T.K. Molar Enthalpy Increments for  $(0.5\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{CH}_3\text{OH})$  at Temperatures up to 573.2 K and Pressures up to 13.0 MPa // J. Chem. Thermodyn. 2000. V. 32. P. 97.
- Hyncica P., Hnedkovsky L., Cibulka I. Partial Molar Volumes of Organic Solutes in Water. Methanol (aq), Ethanol (aq), 1-Propanol (aq), and 2-Propanol (aq) at 298.15 K to 573.15 K and at Pressures up to 30 MPa // J. Chem. Thermodyn. 2004. V. 36. № 12. P. 1095.
- Абдулагатов А.М., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М. Критические свойства водных растворов. Ч. 1. Экспериментальные данные // Теплоэнергетика. 2008. № 8. С. 72.
- Абдулагатов А.М., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М. Критические свойства водных растворов. Ч. 2 // Теплоэнергетика. 2008. № 9. С. 70.
- Абдурашидова А.А., Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдулагатов А.М. Термические свойства системы вода—этанол в около- и сверхкритическом состояниях // ТВТ 2007. Т. 45. № 2. С. 208.
- Абдурашидова А.А., Базаев А.Р. Термические свойства водного раствора метанола состава 0.5 мол.доли в широком интервале параметров состояния // Журн. Физика НАН Азербайджана. 2007. Т. 13. № 1–2. С. 68.
- Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов // ТВТ. 2009. Т. 47. № 2. С. 215.

27. *Базаев Э.А., Базаев А.Р.* Термодинамические свойства бинарных смесей технологически важных веществ в околокритическом и сверхкритическом состоянии // Журнал СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 3. С. 15.
28. *Базаев А.Р.*  $p, v, T, x$ -измерения и термодинамические свойства водных растворов углеводов в сверхкритических условиях. Дис. ... докт. техн. наук. Махачкала: Институт проблем геотермии ДНЦ РАН. 1997. 264 с.
29. *Вукалович М.П., Алтунин В.В., Спиридонов Г.А.* Методы построения уравнения состояния веществ по экспериментальным термодинамическим данным с применением электронно-вычислительных цифровых машин // ТВТ. 1967. Т. 5. № 2. С. 265.
30. *Сычев В.В., Вассерман А.А., Козлов В.Л., Спиридонов Г.А., Цымарный В.А.* Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов, 1977. 352 с.
31. *Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М.* Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977. 248 с.
32. *Шиманская Е.Т., Олейникова А.В., Шиманский Ю.И.* Форма кривой сосуществования вблизи критической точки неона и дейтерводорода // Физика низких температур. Т. 16. 1990. № 11. С. 1377.
33. *Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И., Олейникова А.В.* О критическом индексе  $\beta$  кривой сосуществования азота // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 4. С. 1054.
34. *Alekhin A.D.* Critical Indices for Systems of Different Space Dimensionality // Journal of Molecular Liquids. 2005. V. 120. P. 43.
35. *Шелудяк Ю.Е., Рабинович В.А.* О зависимости критических показателей от размерности пространства и числа компонентов параметра порядка // ТВТ. 1993. Т. 31. № 6. С. 915.