

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 , ρ , 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 , ρ_s , T_s и критических точек p_k , ρ_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 , ρ , 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 , ρ_s , T_s . Для конкретного класса растворов подобное уравнение может быть получено проведе-

нием p , ρ , 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 , ρ_s , T_s и критического состояния p_k , ρ_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 , ρ , 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 ρ_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]:

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

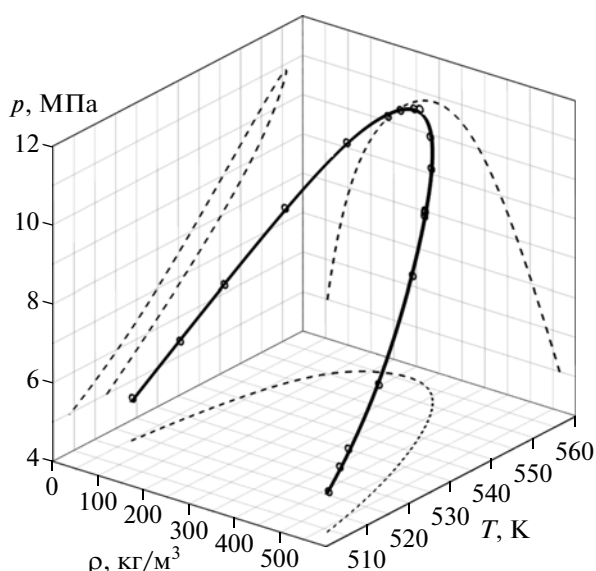


Рис. 1. Пространственная кривая сосуществования p_s, ρ_s, T_s и ее ортогональные проекции на координатные плоскости для раствора вода–этанол состава $x = 0.5$. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия – аппроксимация экспериментальных данных.

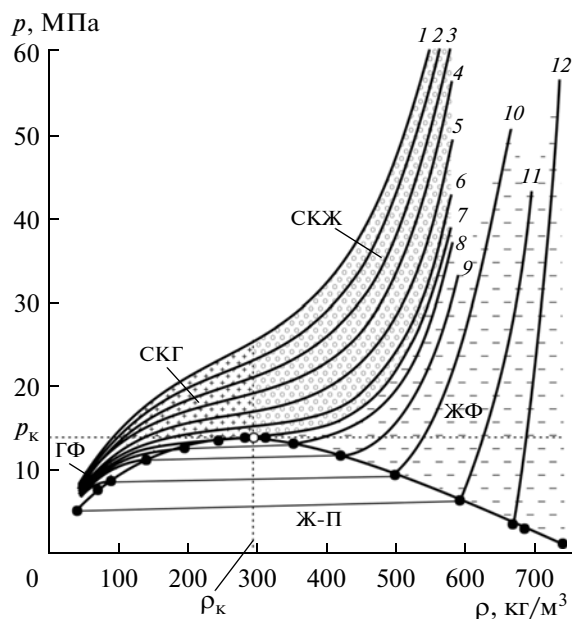


Рис. 2. Изотермы (1–12) зависимости давления пара раствора вода–метанол состава $x = 0.5$ от плотности для значений температуры в К: 1 – 623.15; 2 – 613.15; 3 – 603.15; 4 – 593.15; 5 – 583.15; 6 – 573.15; 7 – 570.75; 8 – 564.15; 9 – 553.15; 10 – 543.15; 11 – 510.15; 12 – 479.15. ПФ – паровая фаза, ЖФ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

где ρ_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 ρ_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 ω и числом членов разложения в его правой части, но с различными значениями β_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 β_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	$\beta_0 \pm 0.002$	$B_0 \pm 0.005$	β_1	B_1	β_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

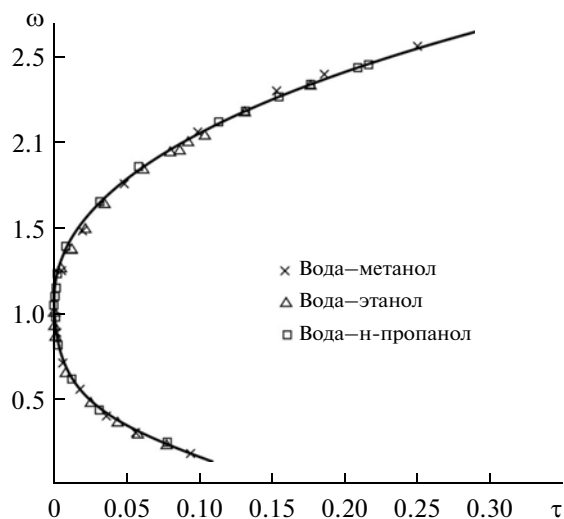


Рис. 3. Зависимость приведенной плотности жидкой $\omega = (\rho_{ж} - \rho_{к})/\rho_{к}$ и паровой $\omega = (\rho_{к} - \rho_{п})/\rho_{к}$ фаз от приведенной температуры $\tau = (T_{к} - T)/T_{к}$ растворов состава $x = 0.5$ во всем исследованном интервале. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет.

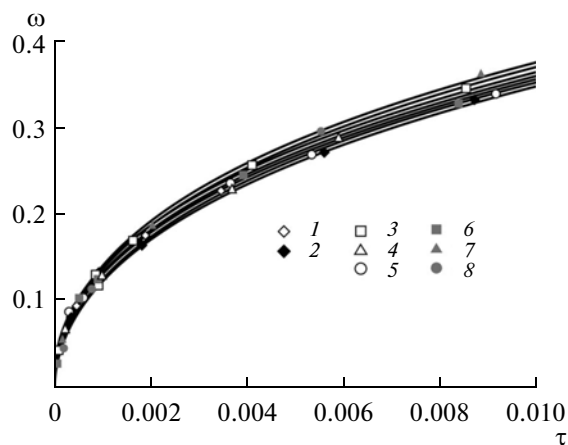


Рис. 4. Зависимость приведенной плотности $\omega = (\rho_{ж} - \rho_{п})/2\rho_{к}$ растворов от приведенной температуры $\tau = (T_{к} - T)/T_{к}$ в симметричной области КС. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет: 1 – вода–метанол $x = 0.5$; 2 – вода–метанол $x = 0.8$; 3 – вода–этанол $x = 0.2$;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

Таблица 4. Величины КП

Источники	β	δ	ξ	ν	γ	η	α_μ	α_τ
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 β_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

1. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. 1. 3-е изд. М., 1976.
2. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М. Мир., 1973. 419 с.
3. Поташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов М.: Наука, 2-е изд., перераб. 1982. 382 с.
4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
5. Кириллин В.А., Шейнблин А.Е. Исследование термодинамических свойств веществ. М.: Госэнергоиздат, 1963. 559 с.
6. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с.
7. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: Ч. 2. М.: Мир, 1989. 360 с.
8. 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.
9. 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.
10. Галибин Н.С. Экспоненциальная форма вириального уравнения состояния // ТВТ. 2011. Т. 49. № 2. С. 207.
11. 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.
12. Васильев В.А., Крайнов А.В., Геворков И.Г. Расчет параметров унифицированной геотермальной энергоустановки на водоаммиачной смеси // Теплоэнергетика. 1996. № 5. С. 27.
13. Мамедов И.А., Алиев А.А. Исследование уравнения состояния водных растворов спиртов // ТВТ. 1984. № 7. С. 54.
14. Osada O., Sato M., Uematsu M. Thermodynamic Properties of $\{x\text{CH}_3\text{OH} + (1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ with $x = (1.0000 \text{ and } 0.4993)$ in the Temperature Range from 320 K to 420 K at Pressures up to 200 MPa // J. Chem. Thermodynamics 1999. V. 31. P. 451.
15. 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.
16. 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.
17. Сафаров Дж.Т., Шахвердиев А.Н. Исследование теплофизических свойств растворов этиловый спирт—вода // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 424.
18. Shahverdiyev A.N., Safarov J.T. P-ρ-T and P_s-ρ_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.
19. 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.
20. Wormald C.J., Yerlett T.K. Molar Enthalpy Increments for (0.5H₂O + 0.5CH₃OH) at Temperatures up to 573.2 K and Pressures up to 13.0 MPa // J. Chem. Thermodyn. 2000. V. 32. P. 97.
21. 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.
22. Абдулагатов А.М., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М. Критические свойства водных растворов. Ч. 1. Экспериментальные данные // Теплоэнергетика. 2008. № 8. С. 72.
23. Абдулагатов А.М., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М. Критические свойства водных растворов. Ч. 2 // Теплоэнергетика. 2008. № 9. С. 70.
24. 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.
25. 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.
26. 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 β 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.