

Федеральное государственное бюджетное учреждение
Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики-
филиал объединенного Института высоких температур
Российской академии наук

На правах рукописи

ОСМАНОВА БАДЖИХАНУМ КАМИЛЬЕВНА

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
БИНАРНЫХ СИСТЕМ ВОДА–АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ
В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель д.т.н. Базаев А.Р.

Махачкала – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Анализ работ по исследованию термодинамических свойств водных растворов алифатических спиртов.....	12
1.1. Термодинамические свойства воды и спиртов.....	12
1.2. Термодинамические свойства смесей вода–спирт	13
1.3. Уравнения состояния.....	18
ГЛАВА 2. Описание экспериментальной установки и методики проведения p, ρ, T, x –измерений.....	32
2.1. Описание экспериментальной установки.....	32
2.2. Методика проведения измерений.....	35
2.3. Оценка погрешностей измерений.....	37
ГЛАВА 3. Анализ результатов экспериментальных p, ρ, T, x – зависимостей..	39
3.1. Экспериментальные значения p, ρ, T, x -зависимостей.....	39
3.2. Анализ экспериментальных данных о фазовых превращениях.....	49
3.3. Избыточные и парциальные молярные объемы смесей вода–спирт.....	61
ГЛАВА 4. Описание экспериментальных p, ρ, T, x -зависимостей уравнениями состояния различной структуры.....	74
4.1. Описание экспериментальных p, ρ, T, x -зависимостей различными уравнениями состояния.....	74
4.2. Трехпараметрическое уравнение состояния.....	88
ГЛАВА 5. Термодинамических свойств и энергетическая эффективность систем вода–алифатический спирт.....	103
5.1. Термические коэффициенты и внутреннее давление.....	103
5.2. Термодинамические свойства.....	115

5.3. Энергетическая эффективность смесей вода–1-пропанол.....	148
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ.....	152
ЛИТЕРАТУРА.....	154
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	169

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Все возрастающий интерес к знанию термодинамических свойств смесей технически важных веществ, в частности бинарных жидких систем вода–спирт, в широком диапазоне параметров состояния обусловлен необходимостью снижения энергозатрат современных технологических процессов типа сверхкритического водного окисления (СКВО) и сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ) [1-4]. Для повышения эффективности преобразователей тепловой энергии в электрическую предложено в качестве рабочего тела во вторичном контуре вместо воды использовать смеси её с низкокипящими веществами (бинарные энергоустановки) [5,6]. Преимущество смесевых рабочих веществ (тел) по сравнению с индивидуальными состоит в возможности регулирования критических параметров путем изменения их состава, что в свою очередь позволяет оптимизировать параметры цикла и унифицировать часть тепломеханического оборудования энергопреобразователей, рассчитанных на различные источники тепловой энергии [7].

Вместе с тем знание термодинамических свойств смесей в различных агрегатных состояниях являются важным инструментом для установления количественной связи между макроскопическими и микроскопическими их свойствами, позволяющей более глубокое понимание особенностей межмолекулярного взаимодействия смесей полярных компонентов (вода, спирты и др.), что важно для развития теории растворов.

Вода в сверхкритическом состоянии ($T \geq 647.096$ К; $p \geq 22.064$ МПа) является универсальным растворителем органических и неорганических веществ и эффективным теплоносителем в теплообменных энергетических устройствах, особенно в реакторостроении [8]. Диапазон рабочих параметров энергетической установки с индивидуальным рабочим веществом (телом), например, водой, ограничен критическими значениями его температуры и давления, что ограничивает использования её в качестве рабочего вещества

во многих сверхкритических флюидных технологиях. Одним из путей решения этой проблемы является замещение воды раствором вода–спирт переменного состава и управление критическими параметрами рабочего вещества установок [9,10]. Поэтому замещение индивидуальных рабочих веществ (вода, углеводород, спирт и т.д.) их смесями является перспективным направлением в высокоэффективных технологиях типа СКВО и СКФЭ, в теплоэнергетике и в других отраслях промышленности.

Несмотря на то, что водные растворы алифатических спиртов являются объектом изучения со времен Д.И.Менделеева (1834–1907), большинство проведенных исследований термодинамических свойств их было ограничено температурой 573.15 К, а околокритическая и сверхкритическая области исследованы недостаточно. Результаты исследования критического состояния данного класса смесей разными авторами различными методами плохо согласуются между собой. Имеющиеся сведения о термическом разложении молекул спиртов при сверхкритических температурах противоречивы.

Данная диссертационная работа посвящена экспериментальному и расчетно-теоретическому исследованию термодинамических свойств смесей воды со спиртами (метанол, этанол и 1-пропанол) в широком диапазоне параметров состояния и расчету их энергетических характеристик.

Работа выполнена в лаборатории Теплофизики геотермальной энергетики Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала ОИВТ РАН.

Цель и задачи исследования.

Цель – экспериментальное и расчетно-теоретическое исследование термодинамических свойств двойных систем, состоящих из воды и спирта (метанола, этанола, 1-пропанола) в суб- и сверхкритическом состояниях, включая критическую область и их потенциальных энергетических характеристик.

Реализация данной цели достигнута решением следующих задач

1. Проведением p, ρ, T, x -измерений по изохорам двойных систем вода–спирт (метанол, этанол, 1-пропанол) в диапазоне температуры 373.15–673.15 К, плотности 3-820 кг/м³ и давления до 50 МПа для значений концентрации спирта (x) 0.2, 0.5, 0.8 мольных долей;
2. Определением величины фактора сжимаемости $Z(x) = p/RT\rho_m$;
3. Построением диаграмм состояния систем вода–спирт в различных сечениях термодинамической поверхности $(p, \rho, T)_x$;
4. Определением параметров фазовых превращений жидкость $\rightleftharpoons$ пар $(p_s, \rho_s, T_s)_x$ и критического состояния $(p_k, \rho_k, T_k)_x$;
5. Описанием экспериментальных p, ρ, T, x -зависимостей известными кубическими и полиномиальными уравнениями состояния и выбором оптимального уравнения состояния;
6. Расчетами дифференциальных (избыточные молярные объемы V_m^E и парциальные молярные объемы компонентов смеси $\bar{V}_{m1}, \bar{V}_{m2}$, коэффициент изотермической сжимаемости K_T , коэффициент объемного термического расширения α , коэффициент давления β , внутреннее давление p_ϕ , дифференциальный изотермический дроссельный эффект d^{u3} , дифференциальный адиабатный дроссельный эффект d^{ad}) и интегральных (изохорная теплоемкость C_v , изобарная теплоемкость C_p , скорость звука w , показатель адиабаты k , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S , энтальпия H , внутренняя энергия U) термодинамических свойств систем вода–алифатический спирт;
7. Сравнительным расчетом цикла Ренкина на воде и на смеси вода–1-пропанол.

Научная новизна результатов исследования.

- 1) Методом сжимаемости с помощью безбалластного пьезометра постоянного объема по изохорам получены новые прецизионные экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости (таблицы и диаграммы) систем вода–спирт (метанол, этанол и 1-пропанол) на линии насыщения, в однофазной (жидкой и паровой), околокритической и сверхкритической

областях в диапазоне температур 373.15–623.15 К, плотностей 3–820 кг/м³, давлений до 50 МПа и для значений концентрации спирта (x) 0.2, 0.5, 0.8 мольных долей;

2) Получены новые значения фактора сжимаемости $(Z=p/RT\rho_m)_x$ систем вода–спирт, где $\rho_m=1/V_m$ – молярная плотность смеси данного состава;

3) Впервые определены параметры фазовых превращений жидкость $\rightleftharpoons$ пар $(p_s, \rho_s, T_s)_x$ и критического состояния $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ систем вода–спирт в зависимости от количественного соотношения компонентов их;

4) Установлено, что фазовые диаграммы в p, T -, p, ρ - и ρ, T -плоскостях, термодинамическая поверхность $(p, \rho, T)_x$ и её проекции на координатные плоскости гомогенных систем вода–спирт в исследованном диапазоне параметров состояния идентичны таковым индивидуальных жидкостей;

5) На основе экспериментальных p, ρ, T, x -зависимостей систем вода–спирт получено трехпараметрическое полиномиальное уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости Z в ряды по степеням приведенной плотности, приведенной температуре и состава, описывающее экспериментальные данные со средней относительной погрешностью 1%.

6) Рассчитаны значения термодинамических свойств систем вода–спирт (коэффициент изотермической сжимаемости K_T , коэффициент объемного термического расширения α , коэффициент давления β , внутреннее давление p_v , дифференциальный изотермический дроссельный эффект d^{iz} , дифференциальный адиабатный дроссельный эффект d^{ad} , изохорная теплоемкость C_v , изобарная теплоемкость C_p , скорость звука w , показатель адиабаты k , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S , энтальпия H , внутренняя энергия U) в паровой и жидкой фазах, на линии сосуществования фаз в околкритической и сверхкритических областях параметров;

7) Рассчитаны циклы Ренкина на воде и на смеси вода–1-пропанол и выявлено, что для смеси состава $x=0.2$ мольные доли 1-пропанола эффективный КПД паротурбинной установки повышается более чем на 3%.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные прецизионные данные о p, T - и p, ρ, T, x -зависимостях, параметрах фазовых превращений $(p_s, \rho_s, T_s)_x$, критического $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ и сверхкритического состояний систем вода–спирт пополняют базы данных о теплофизических свойствах веществ новыми данными и необходимы для развития молекулярной теории растворов полярных жидкостей, разработки адекватных моделей потенциалов межмолекулярного взаимодействия и единого уравнения состояния жидкость–пар.

Смеси вода–спирт в сверхкритическом состоянии являются универсальными растворителями и позволяют реализовать процессы СКВО и СКФЭ при сниженных параметрах, что экономически целесообразно.

Использование воды (традиционного рабочего тела в энергетических установках), содержащей небольшое количество ($x=0.2$ мол.доли) 1-пропанола, может повысить эффективность преобразователей тепловой энергии в электрическую.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждаются применением фундаментальных термодинамических законов и использованием в эксперименте сертифицированных измерительных средств, современных компьютерных программ для обработки экспериментальных данных.

Личный вклад автора. Участие в проведении эксперимента, самостоятельная обработка экспериментальных данных о p, ρ, T, x -зависимостях, разработка единого уравнения состояния для смесей вода–алифатический спирт, расчет термодинамических свойств и энергетических характеристик данных систем.

Результаты исследований, выносимые на защиту.

- 1) Экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости смесей вода–спирт в диапазоне температуры 373.15–623.15 К, плотности 3-820 кг/м³, давления до 50 МПа для значений концентрации x : 0.2, 0.5, 0.8;
- 2) Параметры фазовых превращений жидкость $\rightleftharpoons$ пар $(p_s, \rho_s, T_s)_x$ и критического состояния $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ смесей вода–спирт;
- 3) Полиномиальное уравнение состояния – разложение фактора сжимаемости $Z = p/RT\rho_m$ в ряды по степеням приведенной плотности, приведенной температуре и состава.
- 4) Термодинамические свойства систем вода–спирт:
 - дифференциальные термические свойства ($V_m^E, \bar{V}_{m1}, \bar{V}_{m2}$);
 - термические коэффициенты (K_T, α, β);
 - основные интегральные термодинамические свойства;
- 5) Сравнительный расчет цикла Ренкена на воде и на смеси вода–1-пропанол.

Апробация результатов исследования и публикации. Основные результаты работы были представлены и доложены на конференциях:

III Школа молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала, 2010;

VII Всероссийская научная молодежная школа с международным участием «Возобновляемые источники энергии», Москва, 2010;

XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Самара, 2011;

IV школа молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала, 2011;

VI Всероссийская конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012», Санкт-Петербург, 2012;

VII Международный симпозиум по фундаментальным и прикладным проблемам науки, Миасс, 2012;

V школа молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала, 2012;

XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Moscow, 2013;

VI школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала, 2013;

Научной секции Института проблем геотермии, посвященной Дню Российской науки «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала, 2014;

III Международная конференция «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала. 2014;

XIV Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ, Казань, 2014;

IV Международная конференция «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала, 2015;

Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы прикладной математики и современной науки: теория и практика актуальных исследований», посвященная 80-летию профессора Магомедова М.-К.М., Махачкала, 2016;

Международная конференция «Современные проблемы теплофизики и энергетики», Москва, 2017

V Международная конференция «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы», Махачкала, 2017;

XI Школа молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов», Махачкала, 2018

XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-15) и научная школа для молодых ученых, Москва, 2018

X Научно-практическая конференция (с международным участием) «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Ростов-на-Дону, 2019

XXXV International Conference on Equations of State for Matter, Elbrus settlement, Kabardino-Balkaria, March 1-6, 2020

Основные результаты исследования опубликованы в 43 научной работе, из которых 11–статьи в научных журналах из перечня ВАК и рецензируемых БД.

Соответствие паспорту специальности.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника» в части пункта 1– «Экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния», пункта 2– «Аналитические и численные исследования теплофизических свойств веществ в различных агрегатных состояниях» и пункта 3– «Исследование термодинамических процессов и циклов применительно к установкам производства и преобразования энергии».

Структура и объем работы.

Диссертация изложена на 282 страницах и включает введение, главы 1-5, заключение, список использованных источников из 149 наименований, 109 иллюстрации, 19 таблиц и приложение.

ГЛАВА 1

АНАЛИЗ РАБОТ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ВОДА–СПИРТ.

1.1. Термодинамические свойства воды и алифатических спиртов

Вода является наиболее изученным веществом в широком диапазоне параметров состояния. Её термодинамические свойства, в частности, p, ρ, T -зависимости во всех агрегатных состояниях, включая критическое состояние, исследованы различными методами Вукаловичем М.П., Зубаревым В.Н., Александровым А.А, Ривкиным С.Л., Ахундовым Т.С., Трояновской Г.В., Кременевской Е.А., Григорьевым Б.А., Мурдаевым Р.М., Расторгуевым Ю.Л. [11-18], Hanafusa H., Kell G.S., Keyes F.G., Smith L.B., Morita T. [19–24], и др. Получены Международные системы уравнений воды для применения в научных исследованиях (Формуляция IF-1995) [25] и для промышленных расчетов (Формуляция IF-1997) [26–28], составлены таблицы теплофизических свойств ее в диапазоне температур 0–1000 °С и давлений 1 кПа–100 МПа.

Термодинамические свойства алифатических спиртов (метанол, этанол, 1-пропанол и др.) исследованы в основном при температурах до их термического разложения и частично в области их термической нестабильности: Калафати Д.Д., Рассказов Д.С., Петров Е.К. [29], Голубев И.Ф., Васильковск Т.Н., Золин В.С. [30], Козлов А.Д. [31], Зубарев В.Н., Прусаков П.Г., Сергеев Л.В. [32], Bich E., Ramsdorf M., Opel G. [33], Lybersen A.L., Tsochev V. [34], K.M. de Reuck, Craven R.J.B. [35], Dillon H.E., Penoncell S.G. [36], Mousa A.H.N. [37], Aliev M.M., Magee J.W., Abdulagatov I.M. [38], Straty G.C., Palavra A.M.F., Bruno T.J. [39], Kubota H., Tanaka Y., Makita T. [40], Базаев А.Р. и др. [41], Джаппаров Т.А. [42-43], Thomas J. Bruno and Gerald C. Straty [44], Hing Y. Lo and Leonard I.S. [45], Barnard and Hughes [46,47], Fletcher [48], G. R. Freeman [49], Jasbec and Haynes [50], D. Aronowitz [51], Li, J., Kazakov A. and Dryer F.L. [52], G. Rotzoll [53], M. Peg at al [54], Chih-Wei

Wu, H. Matsui, Niann-Shiah Wang and M. C. Lin. [55], Yoshiaka Hidaka and Takashi Oki [56], F.E.M. Alaoui, E.A. Montero, J.-P. Bazile, F. Aguilar, C. Boned [57], M.J. Davila, R. Alcalde, M. Atilhan, S. Aparicio [58], H. Kariznovi, J. Nourozieh [59], M. Gupta, I. Vibhu, J.P. Shukla [60], P. Susial, J.C. Apolinario, J.J. Rodriguez-Henriquez, V.D. Castillo, E.J. Estupinan [61].

1.2. Термические свойства смесей вода–алифатический спирт.

Водно-спиртовые смеси являются объектом исследования еще со времен Д.И. Менделеева. В частности, его докторская диссертация «О соединении спирта с водой» (1865 г.) была посвящена определению плотности смеси воды с этанолом.

К настоящему времени исследованию термодинамических свойств смесей воды с алифатическими спиртами посвящены достаточно много работ. Ниже приводится краткий обзор основных из известных автору данной работы до оформления диссертации.

Griswold J., Haney J.D., Klein V.A. [62] исследовали фазовое равновесие смесей вода-этанол в сосуде постоянного объема с оптическими окошками, определили значения критических параметров смесей состава 0.071-0.861 мольные доли. Погрешность измерения критической температуры составляла 1 К.

Barr-David F. и Dodge B.F. [63] по данным исследований фазовых равновесий в водных растворах этилового спирта состава 0.006-0.961 мольные доли спирта для семи изотерм от 423.15 до 623.15 К определили их критические параметры.

Marshall W.L. и Jones E.V. [64] визуальным методом определили значения критических температур смесей вода-этанол состава 0.2, 0.5, 0.8 мольных долей этанола и вода-метанол состава 0.123, 0.232, 0.36, 0.511, 0.755 мольных долей метанола. Погрешность определения температуры этими авторами составляет 0.4 К.

Niesen V., Palavra A.M.F., Kidney A.J., Yesavage V.F. [65] описали данные равновесия пар-жидкость смеси вода-этанол в интервале температур

423.15–523.15 K, давлений до 7.1 МПа и концентраций 0.101–0.727 мол. доли этанола.

Criss M.C., Wood H.R. [66] при помощи вибрирующего денсиметра измерили плотность разбавленного раствора 1-пропанола в воде концентрацией $m=0.1199$ моль/кг (мольная доля 1-пропанола 0.039) при давлении $p=28$ МПа для четырех значений температуры T (298,15; 373,15; 448,15; 523,15 K). Погрешность измерений: $\Delta p=\pm 0,2$ МПа; $\Delta T=\pm 0,02$ K. Погрешность измерения плотности не приведена.

Xiao C., Bianchi H., Tremain R.P. [67] также при помощи вибрирующего денсиметра измерили плотность раствора вода–метанол для девяти значений концентрации x (мольные доли) метанола (0,09879; 0,20398; 0,29674; 0,40888; 0,49641; 0,60172; 0,70229; 0,79623; 0,89350) в интервале температур 324,13–573,66 K и давлений 7,0–13,5 МПа. Погрешность измерений: $p<0,05$ МПа; $T<0,1$ K; $\rho = 0,05$ кг/м³.

Hynek V., Degrange S., Polednicek M., Majer V., Quint J., Grolier E. [68] с использованием вибрирующего денсиметра и калориметра определили мольные объемы растворов вода–метанол и вода–этанол при температурах $T = 348,15; 423,15; 523,15$ K и давлениях $p = 5,0; 7,0; 13,5$ МПа, а также энтальпию в интервале температур 348,15–573,15 K и давлений 5–20 МПа для различных значений концентраций спиртов (0,033–0,948 мол. долей). Оценка погрешности измерений T , p и V_m составляет менее 5%.

Osada O., Sato M., Uematsu M. [69] исследовали термодинамические свойства смеси вода–метанол состава 0.5 мольные доли методом пьезометра переменного объема в интервале температуры 320.15–420.15 K и давления до 200 МПа.

Wormald C.J., Yerlett T.K. [70] определили молярную энтальпию смеси вода–метанол состава 0.5 мольные доли в интервале температуры 373.2–573.2 K и давления 0.1–13 МПа.

Yokoyama H., Uematsu M. [71] при помощи волнометра определили плотность раствора вода–метанол для значений концентраций метанола

0,2034; 0,4002; 0,8005 и 1 мол. долей в интервале температур 320–420 К и давлений до 200 МПа. Погрешность измерений: $\Delta p = \pm 0,0005$ МПа; $\Delta T = \pm 0,005$ К; $\Delta \rho = \pm 0,002$ кг/м³.

Hyncica P., Hnedkovsky L., Cibulka I. [72] вибрирующим денсиметром измерили плотность бесконечно разбавленных растворов метанола, этанола и 1-пропанола (до 0,02 мол. доли) в интервале температур 298-573 К и давлений до 30 МПа. Погрешность измерений: $\Delta p = \pm 0,01$ МПа; $\Delta T = \pm 0,001$ К; $\Delta \rho = \pm 0,001$ кг/м³.

Taka-aki Hoshina [73] была найдена плотность смесей вода-метанол и вода-этанол на вибрирующем денсиметре до 673.15 К при давлениях от 25 - 40 МПа. По экспериментальным данным были оценены избыточные молярные объемы изученных смесей и зависимость их от концентрации смеси была описана уравнением Редлиха-Кистера. Для всех изученных смесей значения V_m^E получились положительными и максимумы обнаружены на отметке 30-40 мол.% спирта.

Алиева М.К. [74] по данным изохорной теплоемкости C_v , полученным на адиабатическом калориметре постоянного объема, получила кривые сосуществования фаз смесей вода-этанол состава 0.009-0.9504 и определила их критические параметры.

Агаев Н.А., Пашаев А.А., Керимов А.М. [75] измерили плотность водных растворов этилового спирта методом гидростатического взвешивания в интервале температуры 273.15- 523.15 К и давления до 78.4 МПа для различных значений состава.

Мамедов И.А., Алиев А.А. [76] исследовали p , v , T , - зависимости водных растворов метанола состава 0.1942; 0.3599; 0.5675 мол.доли метанола методом гидростатического взвешивания и водных растворов н-пропилового спирта состава 0.0383; 0.0697; 0.1665; 0.2353; 0.3101; 0.5466 мол.доли методом сильфонного пьезометра переменного объема в интервале температуры 283.15-423.15 К и давления 0.1-147.0 МПа.

Shahverdiev A.N., Safarov J.T. [77] пьезометром постоянного объема

измерил плотность растворов вода–метанол и вода–н-пропанол для мольных долей спирта 0,25; 0,5; 0,75 в интервале температур 298,15–523,15 К и давлений до 60 МПа. Погрешность измерений: $\Delta p = \pm 0,05$ МПа; $\Delta T = \pm 0,003$ К; $\Delta \rho = \pm 0,03$ кг/м³.

Abdulagatov I.M.; Akhmedova-Azizova L. A. A.; Azizov N. D. [78] на пьезометре постоянного объема помещенный в жидкий термостат измерили плотность бинарных смесей вода–этанол и вода–этанол–литий в диапазоне температур 298–448 К, давления до 40 МПа и значений концентраций 0.0163, 0.0343, 0.0730, 0.0946 мольные доли этанола.

Cristino A. F., Rosa S., Morgado P., Galindo A., Filipe E. J. M., Palavra A. M. F., Nieto de Castro C. A. [79] на экспериментальной установке проточного типа получили p, V, T -данные на линии равновесия фаз жидкость–пар для смесей вода–спирт в диапазоне температур 363–443 К и давлений до 1.7 МПа.

B.Gonzalez, N.Calvar, E.Gomez, A.Dominguez [80] получили данные о плотности и динамической вязкости смесей вода–метанол и вода–этанол для значений температуры $T = 293.15, 298.15$ и 303.15 К, давления $p = 0.1$ МПа во всем диапазоне составов. С помощью уравнения Редлиха–Кистера они также рассчитали избыточные молярные объемы, вязкость и избыточную свободную энергию активации для этих систем.

R.M.Pires, H.F.Costa, A.G.M.Ferreira, I.M.A.Fonseca [81] измерили вязкость и плотность системы вода–этилацетат–этанол при температурах 298.15 и 318.15 К и атмосферном давлении. На основе измеренных данных они рассчитали избыточные молярные объемы и отклонения вязкости. Для описания зависимости этих свойств от состава было использовано уравнение Майерса и Скотта.

В работе Hossein A. Zarei, F. Jalili, S. Assadi [82] были измерены плотности для трех бинарных смесей и одной тройной смеси образованных водой, метанолом и этанолом во всем диапазоне составов при температуре от 283.15 К до 313.15 К при атмосферном давлении 81.5 кПа. Они рассчитали

также избыточные молярные объемы и коррелировали их с помощью уравнения Редлиха–Кистера и уравнения Сибульки.

В работе [83] авторы измерили плотность смеси вода–1-пропанол в диапазоне температур от 298 до 582 К и давлении до 40 МПа с помощью пьезометра постоянного объема помещенной в жидкий термостат. Используя измеренные значения плотности они рассчитали избыточные и кажущиеся молярные объемы для данной смеси и её компонентов.

Базаев А.Р. в соавторстве [84-91] методом пьезометра постоянного объема получили данные о p, ρ, T, x -зависимостях смесей воды с алифатическими спиртами (метанол, этанол, н-пропанол) для трех значений состава (0.2, 0.5, 0.8 мол. долей спирта) в широком диапазоне параметров состояния (в жидкой и паровой фазах, на линии сосуществования фаз, в околоскритическом и сверхкритическом состояниях) в диапазоне температуры 373.15–673.15 К, давления до 60 МПа, плотности 35–737 кг/м³. Максимальная погрешность измерений: по температуре – 0.003%, по давлению – 0.05 %, по плотности – 0.15%.

Вышеприведенный анализ показывает, что большинство выполненных экспериментальных и расчетно-теоретических исследований термодинамических свойств смесей вода–спирт проведены при температурах до 573.15 К и не достаточно исследована концентрационная зависимость их. Ограниченное количество работ [84-91] посвящено экспериментальному исследованию термических свойств (p, ρ, T, x -измерениям) смесей воды с метанолом, этанолом, 1-пропанолом в широком диапазоне параметров состояния, включая околоскритическую и сверхкритическую области для ряда значений состава. Для описания сверхкритических смесей постоянного состава использовано уравнение Редлиха–Квонга. Таким образом, в известных работах не получена аналитическая зависимость термических свойств водно-спиртовых смесей от их состава в широком диапазоне параметров состояния.

1.3. Уравнения состояния.

Естественным итогом экспериментальных и теоретических исследований термодинамических свойств смесей является построение уравнений состояния, которые устанавливают количественные соотношения между температурой, давлением, плотностью и составом. Начало в исследовании этих соотношений для реальных газов было положено экспериментами Бойля (1662), в результате которых он пришел к выводу, что при данной температуре объем газа обратно пропорционален его давлению. Количественное выражение температурного воздействия было установлено Шарлем (1787) и Гей-Люсаком (1802). В 1834 г. Клайперон основываясь на этих законах, построил модель идеального газа и предложил уравнение состояния идеального газа. Но в результаты экспериментальных исследований не подчинялись закону идеального газа, поэтому исследователи пришли к выводу, что модель идеального газа отличается от реального газа. Предпринималось много попыток для учета отклонений свойств реальных газов от свойств идеального газа путем введения различных поправок в уравнение состояния идеального газа. Наибольшее распространение вследствие простоты и физической наглядности получило уравнение Ван-дер-Ваальса (1873):

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Оно учитывает объем молекул и влияния межмолекулярных сил притяжения и отталкивания. Также в 1885 году Тиссен предложил уравнение состояния в вириальной форме:

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots,$$

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + B(T) \cdot \rho + C(T) \cdot \rho^2 + D(T) \cdot \rho^3 + \dots,$$

где $V=V_m$ —молярный объем ($\text{м}^3/\text{моль}$), ρ —молярная плотность ($\text{моль}/\text{м}^3$), $R=8.314 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$ —универсальная (молярная) газовая постоянная.

В настоящее время разработано множество уравнений состояния для описания термодинамических свойств индивидуальных веществ и смесей, и все они получены на основе уравнения в вириальной форме и как модификации уравнения Ван-дер-Ваальса – кубические уравнения состояния.

В монографии Вукаловича М.П. и Новикова И.И. [92] дан анализ уравнений состояния, полученных на основе уравнения Ван-дер-Ваальса, и рассмотрена общая теория уравнений состояния реального газа.

В книге Новикова И.И. [93] рассмотрен широкий круг актуальных вопросов термодинамики плотных газов и жидкостей, а также многокомпонентных смесей постоянного и переменного состава. Приведены методы построения модельных и точных уравнений состояния.

С. Уэйлес [94,95] приводит основные уравнения состояния для индивидуальных веществ и смесей, которые получены на основе уравнения в вириальной форме и как модификации уравнения Ван-дер-Ваальса – кубические уравнения состояния.

В монографии Р.Рида, Дж. Праусница, Т.Шервуда [96] представлен обзор различных расчетных методов свойств газов и жидкостей и таблицы сравнения расчетных данных с экспериментальными.

Казарновский Я.С., Павлова Е.Б. [97,98] предложили простое полуэмпирическое уравнение состояния для газовых смесей, позволяющее по известным p, v, T, x -зависимостям для чистых газов вычислять эту зависимость для газовых растворов:

$$v = v_1^0 N_1 + v_2^0 N_2 + a N_1 N_2 (v_1^0 - v_2^0),$$

где v_1^0 и v_2^0 – объемы чистых компонентов, N_1 и N_2 – мольные доли компонентов. Они показали применимость этого уравнения на примере одиннадцать двойных и трех тройных газовых растворов в широком интервале их составов, температур и давлений. Но это уравнение плохо описывало околокритическую область, чтоб устранить этот недостаток они добавили еще одну константу [99]:

$$v = v_1^0 N_1 + v_2^0 N_2 + a(1 + bN_2^2)N_1 N_2 (v_1^0 - v_2^0).$$

Точность расчета увеличилась, что было показано на примере семнадцати двойных и трех тройных газовых растворов в широком интервале составов, давлений и температур, близких к критической температуре одного из компонентов. В работе [100] на основе ранее предложенных уравнений состояния выведены соотношения для термодинамических свойств газовых растворов, которые в широком интервале температур, давлений и составов достаточно точно воспроизводят их значения, рассчитанные по данным p, V, T, N .

Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. [101, 102] предложили новое уравнение состояния, описывающее p, ρ, T -данные SF_6 в интервале приведенных плотностей $-1 < (\rho - \rho_c)/\rho_c < 1$ и приведенных температур $-0.3 < (T - T_c)/T_c < 0.3$ (ρ_c, T_c – критические значения). Оно включает регулярное уравнение состояния, аппроксимирующее p, ρ, T -данные вне критической области, и непараметрическое масштабное уравнение состояния, адекватно описывающее p, ρ, T -данные вблизи критических точек, объединенные кроссоверной функцией. В качестве кроссоверной функции ими предложена классическая функция гашения флуктуаций плотности и температуры при удалении от критической точки. Для регулярной части объединенного уравнения они взяли два уравнения состояния: новое кубическое уравнение состояния, предлагаемое авторами, и уравнение состояния Каплуна–Мешалкина. В качестве скейлинговой части объединенного уравнения взято непараметрическое масштабное уравнение состояния с тремя системно-зависимыми константами. Для объединенного уравнения в критической точке выполняются условия $(\partial p / \partial v)_T = 0$ и $(\partial^2 p / \partial v^2)_T = 0$. Аппроксимация наиболее точных данных по SF_6 новым уравнением показывает, что оно правильно описывает p, ρ, T -данные со среднеквадратичной погрешностью по давлению ± 0.5 .

Аргунова К.К., Бондарев Э.А., Рожин И.И. [103] предложили уравнение реального газа в форме $\rho = p/zRT$, где $z = z(p, T)$ - коэффициент несовершенства, а R - газовая постоянная. Коэффициент несовершенства газа они представили в виде уравнения Латонова-Гуревича $z = (0.17376 \ln T_r + 0.73)^{P_r} + 0.1 P_r$, где T_r и P_r - приведенные температура и давление. Результаты расчетов по этой формуле очень хорошо соответствуют табличным данным почти всюду, за исключением небольшой области, вблизи смены знака производной коэффициента несовершенства по давлению, где дает завышенные значения z .

Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. [104,105] получили простое единое уравнение состояния жидкости, газа и флюида:

$$Z = 1 + a_1(e^\tau - 1 - \tau)(\omega_{tr} - \omega)^2(4\omega - \omega_{tr})\omega - a_2\omega(e^{-\tau} - 1) - a_3\omega\left(e^{-\frac{T_B\tau}{T_c}} - 1\right) - \\ - a_4\omega\tau - a_5(e^{6\tau} - 1 - 6\tau)(\omega_{tr} - \omega)^3(3\omega - \omega_{tr})\omega^2 + \frac{a_6\omega}{1-a_8\omega} + \frac{a_7\omega^3}{(1-a_8\omega)^3}.$$

Здесь $Z = p/RT\rho$ - фактор сжимаемости, p - давление, ρ - плотность, T - абсолютная температура, R - газовая постоянная вещества, T_c - критическая температура, ρ_c - плотность вещества в критической точке, ρ_{tr} - плотность в тройной точке, $\tau = T_c/T$ - приведенная обратная температура, $\omega = \rho/\rho_c$ - приведенная плотность, $\omega_{tr} = \rho_{tr}/\rho_c$ - приведенная плотность в тройной точке, T_B - температура Бойля, $a_1 \dots a_8$ - подгоночные коэффициенты. Ими рассчитаны с помощью данного УС и известных соотношений термодинамики некоторые значения калорических свойств диоксида углерода, в основном они находятся в пределах погрешности экспериментальных данных. В работе [106] ими предложено еще одно новое 8-константное регулярное УС:

$$P/P_c = \frac{\omega t}{Z_c} \left\{ 1 + A_1 \left(f_1(t) - \frac{1}{t} \right) \omega \varphi(\omega) - A_2 \omega f(t) - A_3 \frac{\omega}{t} + \frac{A_4 \omega}{(1 + A_6 \omega)} + \frac{A_5 \omega^4}{(1 + A_6 \omega)^4} \right. \\ \left. + A_7 \omega^6 t^3 e^{-6\omega - 3t} + A_8 (\omega_{tr} - \omega)^3 (4.5\omega - \omega_{tr}) \omega^2 (e^{\frac{6}{t}} - 1 - 6/t) \right\}$$

где $\omega = \rho/\rho_c$, $\tau = T/T_c$, $f(t) = \exp(-1/t) - 1$, $f_1(t) = \exp(1/t) - 1$, $Z_c = p_c/RT_c\rho_c$ - фактор сжимаемости в критической точке. Функция $\varphi(\omega)$ имеет вид: $\varphi(\omega) = (\omega_{tr} - \omega)^2$

$(4\omega - \omega_{tr})$, где $\omega = \rho_{tr}/\rho_c$. Для совпадения критической точки регулярного УС, с реальной критической точкой SF_6 на подгоночные константы УС были наложены три условия:

$$P(\rho_c, T_c)^{calc} = P_c^{exp}, (\partial p / \partial \rho)_{T_c} = 0, (\partial^2 p / \partial \rho^2)_{T_c} = 0.$$

Средняя квадратичная погрешность рассчитанных значений давления SF_6 равна 0.5 %. Используя это уравнение, ими была рассчитана изохорная теплоемкость.

Авторы [107] использовали уравнение состояния, которое представляет энергию Гиббса в виде функции от температуры и давления для описания экспериментальных p, ρ, T - свойств метанола в газовой фазе взятые с трех источников:

$$\begin{aligned} G(\pi, \tau) / RT &= \gamma^{id}(\tau) + \ln(\pi / \pi_a) + \gamma(\pi, \tau), \\ \gamma^{id}(\tau) &= - \int \int C_p^{id} / (R\tau^2) d\tau d\tau, \\ \gamma(\pi, \tau) &= \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m n_{ij} \pi^{r_i} \tau^{s_j} + \sum_{i=1}^k n_i \pi^{r_i} \exp(q_i \tau), \end{aligned}$$

где $\pi = p/p_c$ и $\tau = T/T_c$ – приведенные давление и температура смеси; (π_a, τ_a) – произвольная точка отсчета в идеально-газовом состоянии; $n_{ij}, n_i, r_i, s_j, q_i$ – коэффициенты уравнения. Относительное отклонение расчетных значений энергии Гиббса от экспериментальных составило у них для низких давлений 0.1%, а вблизи критической точки 1%. На основе этого уравнения они так же рассчитали значения энтальпии, второй вириальный коэффициент, скорость звука и изобарическую теплоемкость.

Робертом Д.Гудвином [108] описаны термодинамические свойства метанола, взятые с 15 источников, в интервале температур от 173 К до 673 К и давлений до 700 бар. Он использовали изохорические уравнения состояния зависимости давления от температуры:

$$\ln p = a/\tau + b + c\tau + d\tau^2 + e\tau^3 + f(1 - \tau)^p,$$

где $\tau = T/T_c$ – приведенная температура; a, b, c, d, e, f, p – коэффициенты

уравнения. Среднеквадратичное отклонение рассчитанных значений давления от экспериментальных составило у него для газовой фазы 0.43%, для линии насыщения со стороны жидкой фазы – 0.17%, для линии насыщения со стороны газовой фазы – 0.21%. Так же он рассчитал внутреннюю энергию, энтальпию, энтропию, изохорную теплоемкость, изобарную теплоемкость, летучесть и скорость звука.

В работе [109] рассмотрено уравнение состояния, состоящее из двух частей: физической и химической:

$$z = z^{CH} + z^{PH} - 1,$$

$Z=p/RT\rho$ – отклонение от идеального газового состояния. Этим уравнением коррелировали экспериментальные данные на линии равновесия фаз смесь спирт-углеводород. Оно описало экспериментальные данные со средней относительной погрешностью 7.6%.

В работе [110] авторы модифицировали уравнение состояния (УС) Суава-Редлиха-Квонга (СРК) и описали этим уравнением газовую и жидкую фазу 37 чистых веществ и смесей спирт-углеводород. Для модифицированного уравнения состояния СРК средняя относительная погрешность чистых веществ получилась 1.7%, а для оригинального УС СРК 2.5%. Для смесей спирт-углеводород средняя относительная погрешность модифицированного УС СРК так же получилась меньше (7.8%), чем для оригинального УС СРК (10.7%).

Авторы работы [111] находили коэффициенты уравнения состояния Пенга - Робенсона теоретическим путем используя три правила смешивания (Маргулиса, Ван Лаара, Хайрона и Видола). Данные смесей полярных соединений и насыщенных углеводородов и смесей вода-спирт были использованы для тестирования этих правил. Анализ результатов показал, что лучше всех описало экспериментальные данные уравнение состояния, полученное правилом смешивания Ван Лаара.

Миксен Сан и Джеймс Ф. Элай в работе [112] предложили новое

уравнение состояния в виде энергии Гельмгольца как функции плотности и температуры, которое является модификацией уравнения состояния предложенного Спейном и Вагнером:

$$\Phi(\omega, \tau)/RT = \Phi^{id}(\omega, \tau) + \Phi^r(\omega, \tau),$$

$$\Phi^{id}(\omega, \tau) = G^{id}(\omega, \tau)/RT = \ln(\rho/\rho_0) + \int C_p^0/T dT,$$

$$\Phi^r(\omega, \tau) = \sum_{m=1}^{M_1} a_m \omega^{i_m} \tau^{j_m} + \sum_{m=M_1+1}^{M_2} a_m \omega^{i_m} \tau^{j_m} \exp(-\omega^{k_m}),$$

где $\omega = \rho/\rho_c$ и $\tau = T/T_c$ – приведенные плотность и температура смеси; a_m, i_m, j_m, k_m – коэффициенты уравнения. Это уравнение состояния хорошо описывает p, ρ, T –зависимости спиртов и воды. Например, для метанола среднее относительное отклонение рассчитанных значений плотности от экспериментальных в однофазной области составило 2.6%, для этанола – 0.4%, для 1-пропанола – 1.1%, а для воды – 0.6%.

В работе [113] авторы проверили кубическое-плюс-ассоциативное (КПА) уравнение состояния для различных систем (вода-спирт, гликоль-органические кислоты, гликоль-спирт, гликоль-вода). Это уравнение состоит из двух частей: уравнение Соава-Редлиха-Квонга (кубическая часть) и уравнения Мичелсона – Хендрика (ассоциативная часть). Для всех систем уравнение КПА работает с хорошей точностью, в два раза выше, чем, например, точность уравнений состояния Соава–Редлиха–Квонга или Пенга – Робинсона. Для системы вода–спирт в интервале температур от 298.15 К до 523.15 К средняя относительная погрешность для спирта равна 2%.

В работе [114] авторы применили уравнение состояния из статистической теории ассоциативных жидкостей (СТАЖ) для 53 бинарных смесей состоящих из воды, спирта и углеводорода. Находят коэффициенты уравнения они тремя способами: по диполярному правилу Джоба и Чемпмона (ДЧ), по диполярному правилу Гроса и Врабика (ГВ) и по диполярному правилу Экономоу (ПЭ). Анализ результатов показал, что

метод ДЧ лучше в использовании, чем два других метода. Например, для системы вода–спирт среднее относительное отклонение по давлению для правил ГВ и ПЭ приблизительно составляет 9%, а по правилу ДЧ – 2.3%. Но есть несколько смесей. Для которых правило ЧП работает хуже, например метанол и этанол с бензолом.

В работе [115] была измерена линия равновесия жидкость–пар для системы вода–1-пропанол в интервале температур от 403.2 К до 423.2 К и давлений до 0.72 МПа с использованием проточного аппарата. Для этой системы была применена модель СТАЖ-ПД (статистической теории ассоциативных жидкостей с переменным диапазоном).

Авторы [116] взяли с 31 источника экспериментальные p, ρ, T – зависимости азота и аппроксимировали их уравнением состояния в виде зависимости давления от плотности и температуры с 32 коэффициентами. Средняя относительная погрешность у них получилась для жидкой фазы – 0.94%, а для газовой фазы – 11.29%. Используя основные термодинамические соотношения они рассчитали по этому уравнению энтальпию, энтропию, изохорную и изобарную теплоемкость, скорость звука. Экспериментальные данные кислорода [117] они описали этим же уравнением относительной погрешностью в жидкой фазе – 0.1%, в газовой фазе – 0.1%, в сверхкритическом состоянии 0.1%, а в окологкритической области 3%.

Авторы [118] описали собственные экспериментальные данные систем углекислый газ–метиловый эфир этиленгликоля, углекислый газ–этиловый эфир этиленгликоля и углекислый газ–пропиловый эфир этиленгликоля по изотермам тремя уравнениями состояния: Санчаса-Лакомба, Пенга-Рубенсона и уравнением состояния статистической теории ассоциируемых жидкостей. Анализ полученных результатов показал, что лучше всех эти системы описывает уравнение состояние Санчаса-Лакомба со средней абсолютной погрешностью 0.05 %.

В работе [119] на основе собственных экспериментальных данных о плотности жидкостей авторами проведена проверка уравнения Тэйта для ароматических углеводородов (бензол, толуол) и их галогенозамещенных. Коэффициенты уравнения были рассчитаны с помощью метода минимума функции $f = |\rho_{\text{экс}} - \rho_{\text{рас}}|$ при постоянной температуре, используя в качестве экспериментальных прополиномленные данные о плотности в интервале давлений до 50 МПа. Относительное отклонение рассчитанных плотностей от экспериментальных не превышает 0.5 % во всем исследованном интервале параметров состояния для всех исследованных жидкостей.

В работе [120] Ч. Теглер, Р. Шпан и В. Вагнер используя известные термодинамические свойства аргона представили новое уравнение состояния в форме фундаментального уравнения выражающего энергию Гельмгольца. Это уравнение имеет 41 коэффициент, которые находили новым методом нелинейной регрессии, используя термодинамические свойства аргона в однофазной области, на линии сосуществования жидкость-пар, данные о скорости звука, изохорной теплоемкости, втором и третьем вириальном коэффициенте, втором акустическом вириальном коэффициенте, так же учитывая критерии Максвелла. Результаты расчета плотности новым уравнением состояния дает погрешности менее $\pm 0.02\%$ для давлений до 12 МПа и температур до 340 К исключая критическую область и менее $\pm 0.03\%$ для давлений до 30 МПа и температур от 235 К до 520 К. В области плотностей ниже критических и температур от 90 К до 450 К погрешность скорости звука составляет менее $\pm 0.02\%$. Эта форма уравнения показала резонность экстраполяции в область очень высоких давлений и температур. В работе представлена таблица с рассчитанными по этому уравнению термодинамическими свойствами в области температур от 84 К до 700 К и давлений до 1000 МПа.

Для точного описания p, ρ, T -зависимостей используют уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости по степеням плотности и

температуры, являющееся частным случаем вириального уравнения состояния [121-127]:

$$Z = p/RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j,$$

где ρ_m – молярная плотность (моль/м³); $\omega = \rho/\rho_k$, $\tau = T/T_k$ – приведенная плотность и приведенная температура соответственно; ρ_k , T_k – критическая плотность и критическая температура; $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная (молярная) газовая постоянная.

Сычев В.В. с соавторами в монографии [122] использовали это уравнение для расчета термодинамических свойств азота в широком диапазоне параметров состояния. Авторы проанализировали многочисленные экспериментальные данные термодинамических свойств азота в интервале температур от тройной точки до 1500 К и давлений от 0.01-100 МПа. Относительное отклонение расчетных значений плотности от экспериментальных для газа и для жидкости не превышают 0.4 %, а при температурах близких к критической, достигают 1%. На сверхкритических изотермах отклонения не превышают 0.2-0.3%.

М.П. Вукалович, В.В. Алтунин, Г.А. Спиридонов [123,124] создали алгоритм построения уравнения состояния сжатых реальных газов ($z = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} B_j(T) \rho_j$) и составили программу расчета, результирующую этот алгоритм. В качестве объектов исследования они взяли CO₂ и H₂O, как вещества наиболее полно изученные экспериментально. Они решали эту задачу 2-мя методами: метод последовательного выделения коэффициентов $B_j(T)$ и прямой метод построения интерполяционного уравнения состояния ($z = 1 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{s_i} b_{ij} \rho_i / \tau_j$). Алгоритм первого метода довольно громоздок и его осуществление требует сложной машинной логики. При такой ситуации наиболее эффективным является второй метод. Аппроксимация этим методом у них дала хорошие результаты. Относительная погрешность

отклонения экспериментальных значений z от расчетных составляет менее 0.1%.

П.М.Кесельман, В.В.Ткаченко, А.П.Угольников [125] нашли коэффициенты этого уравнения для различных смесей, основываясь только на молекулярных данных о чистых компонентах. Среднее относительное отклонение рассчитанных значений плотности от экспериментальных для системы $\text{Ar}+\text{CH}_4$ (три состава, температурный интервал 100-120 К и давление до 140 МПа) у них составило 0.16% и для системы $\text{Kr}+\text{CH}_4$ (три состава, температурный интервал 130-147 К и давление до 118 МПа) также 0.16%, а для системы $\text{Ar}+\text{Kr}$ (четыре состава, интервал температур 130-147 К и давление 3-150 МПа) составило 0.44%.

Д.С.Курумов, Б.А.Григорьев, Ю.Л.Расторгуев [126] применили вириальное уравнение ($z = 1 + B_1\rho + B_2\rho^2 + \dots$) для описания термических свойств н-Гексана. Вириальные коэффициенты ($B_1, B_2, \dots$) являются функцией только температуры и не зависят от давления и плотности. Для выделения вириальных коэффициентов по p - v - T данным они фиксировали степень полинома и меняли интервал плотностей на интервале. Каждая опытная изотерма описывалась ими методом наименьших квадратов (МНК) полиномами различной степени r ($z = 1 + \sum_{i=1}^r B_i(T)\rho^i$). Первоначально ими аппроксимировались 3-4 точки на изотерме, затем интервал плотности они расширяли путем добавления еще одной опытной точки и вновь подбирались коэффициенты полинома и т.д. до тех пор пока не описали все экспериментальные точки. Найдя, таким образом, множество вириальных коэффициентов, они выбрали из них те, которые ведут себя стабильно.

К.И. Кузнецов, А.А. Сухих, В.Ф. Утенкова [127] на базе известных и собственных опытных данных они также использовали это уравнение состояния для расчета термодинамических свойств октафторпропана в области перегретого пара и сверхкритического состояния. По этому уравнению они рассчитали изобарную и изохорную теплоемкость.

Максимальная относительная погрешность для изобарной теплоемкости у них составила 0.5%, что говорит о надежности рассчитанных калорических свойств.

Практическое использование смесей в качестве теплоносителей и растворителей связано с получением уравнения состояния, учитывающего не только p, ρ, T -зависимость смесей, но и их зависимость от состава, поэтому многие исследователи работают над этой задачей [128-131].

В.Н. Попов и Б.А. Молов [128] описали собственные экспериментальные данные системы этанол-вода (полученные с применением двух безбалластных пьезометров постоянного объема) уравнением состояния в виде разложения плотности по степеням температуры, давления и концентрации:

$$\rho = \rho_0 \left[1 + c \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^l \sum_{k=0}^r \alpha_{ijk} \tau^i \pi^j c^k \right],$$

где $\rho_0 = \frac{1}{\varphi(\pi, \tau) \cdot V_k}$ – первое приближение для плотности раствора; $\varphi(\pi, \tau)$ – приведенный объем воды; $\pi = p/p_k$, $\tau = T/T_k$ – приведенные давление и температура соответственно; V_k , p_k , T_k – критические параметры раствора; c – концентрация раствора; α_{ijk} – коэффициенты уравнения. Коэффициенты этого уравнения находились методом наименьших квадратов в интервале температур от 0 до 200° С до давления 30 мн/м². Погрешность описания экспериментальных данных у них не превысила 0.5%.

Авторы работы [129] использовали уравнение состояния, представляющего свободную энергию Гельмгольца смеси как функцию плотности, температуры и состава:

$$A = A^{id} + A^E,$$

$$A^{id} = \sum_{k=1}^n x_k [A_k^0(\omega, \tau) + A_k^r(\omega, \tau) + RT \ln x_k],$$

$$\frac{A^E}{RT} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j F_{ij} \sum_{k=1}^{10} N_k \omega^{d_k} \tau^{t_k},$$

где A и A^{id} – свободные энергии Гельмгольца реальной и идеальной смеси; A^E – добавка к энергии Гельмгольца от смещения; A_k^0 и A_k^r – идеально-газовая и реально-газовая части свободной энергии Гельмгольца компонента k ; x_k – мольные доли компонентов; F_{ij} , N_k , d_k и t_k – коэффициенты уравнения; $\omega = \rho/\rho_c$ и $\tau = T/T_c$ – приведенная плотность и температура смеси. Они рассчитали им термодинамические свойства смесей содержащих азот, аргон, кислород, углекислый газ, метан, этан, пропан, n -бутан, i -бутан, R-32, R-125, R-134a и R-152a. Точность рассчитанных значений плотности составляет около $\pm 0.2\%$. В интервале температур от 250 К до 350 К и давлений до 30 МПа в газовой фазе составляет 0.1%. Для смесей у которых критическая температура находится в пределах 100 К относительное отклонение в точке кипения составляет $\pm 2\%$, для смесей с более высокими критическими температурами она составляет 5-10%.

В работе [130] составлено единое уравнение состояния смеси пропан–тетрафторэтан в форме, представляющей, как и у предыдущих авторов, свободную энергию Гельмгольца смеси как функцию плотности, температуры и состава:

$$A = A^{id} + A^E,$$

$$A^{id} = \sum_{k=1}^2 x_k [A_k^0(\omega, \tau) + A_k^r(\omega, \tau) + RT \ln x_k],$$

$$\frac{A^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^r a_{ij} \omega^i \tau^{-j} + \exp(-\omega^2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s b_{ij} \omega^i \tau^{-j} \right],$$

где A и A^{id} – свободные энергии Гельмгольца реальной и идеальной смеси; A^E – добавка к энергии Гельмгольца от смещения, A_k^0 и A_k^r – идеально-газовая и

реально-газовая части свободной энергии Гельмгольца компонента k ; x_k – мольные доли компонентов; a_{ij} и b_{ij} – коэффициенты уравнения; $\omega = \rho/\rho_c$ и $\tau = T/T_c$ – приведенная плотность и температура смеси. Коэффициенты уравнения определены по данным о плотности смеси взятые с 13 источников. Уравнение описывает термодинамические свойства пара и жидкости в интервале температур 255–400 К при давлениях до 6 МПа. Относительное отклонение рассчитанных значений давления от экспериментальных 0.08%.

В работе [131] на основе собственных экспериментальных данных систем вода-2-пропанол, вода-диметилсульфоксид, этиленгликоль–диметилсульфоксид предложено трехпараметрическое уравнение состояния в виде разложения молярного объема по степеням температуры давления и концентрации:

$$V_m(p, T, x) = \sum_i \sum_j \sum_k A_{ijk} T^i p^j x^k.$$

Выводилось уравнение процедурой последовательной аппроксимации. Относительное отклонение рассчитанных величин молярных объемов от экспериментальных составило у них для системы вода-2-пропанол – 0.25%, а для системы вода-диметилсульфоксид 0.4% и этиленгликоль–диметилсульфоксид 0.05%.

Цель данной работы состоит в описании единым уравнением состояния концентрационную зависимость экспериментальных данных о p, ρ, T, x -зависимости смесей вода–спирт (метанол, этанол, 1-пропанол), полученных с участием автора диссертации, как жидкой и паровой фаз, так и сверхкритического флюида.

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1. Описание экспериментальной установки.

Схема экспериментальной установки приведена на рис.1.

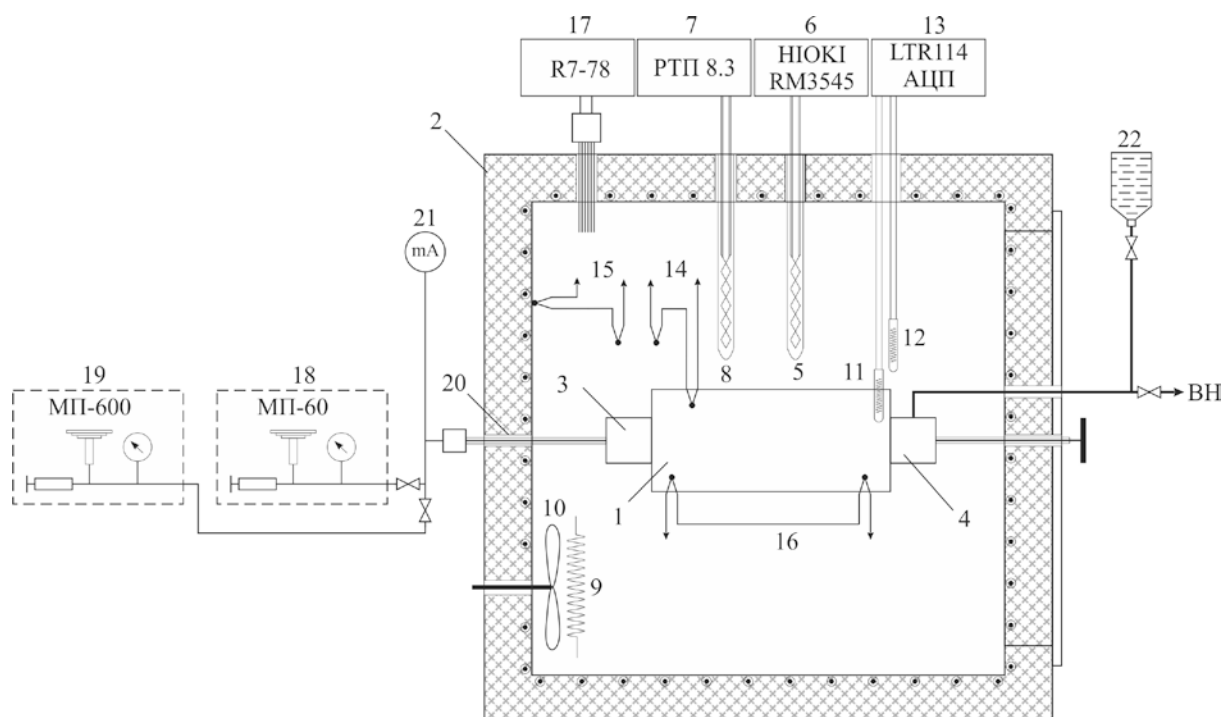


Рис.1.Схема пьезометрической экспериментальной установки. Пьезометр постоянного объема 1, воздушный термостат 2, дифференциальный мембранный разделитель 3, вентиль 4, эталонные платиновые термометры сопротивления ПТС-10М 5,8, микроомметр цифровой НЮКИ RM3545 6, цифровой регулятор температуры РТП-8.3 7, регулировочный нагреватель 9, вентилятор 10, элементы чувствительные платиновые ЭЧП100 11,12, многоканальный аналого-цифровой преобразователь LTR-114 13, дифференциальные термодары 14-16, цифровой вольтметр В7-78 17, грузопоршневой манометр МП-60 18, грузопоршневой манометр МП-600 19, капиллярная линия 20, микроамперметр 21, исследуемая жидкость 22.

Конструкция основного узла экспериментальной установки –пьезометра постоянного объема цилиндрической формы из жаропрочного сплава ХН77ТЮР-ВД (рис.2) отличается от известных аналогов отсутствием балластных объемов, так как мембранный разделитель 3 и вентиль 4 (рис.1) установлены на его торцах. Внутри пьезометра помещен шарик из того же сплава для механического перемешивания исследуемой жидкости путем качания термостата вокруг горизонтальной оси.

Температура опыта (воздуха в объеме термостата) измеряется эталонным платиновым термометром сопротивления ПТС-10М 5 в комплекте с цифровым микроомметром типа НЮКИ-РМ3545 6. Автоматическое поддержание температуры опыта с точностью ± 0.01 °C производится с помощью цифрового регулятора РТП-8.3 7 в комплекте с эталонным термометром сопротивления ПТС-10М 8 и регулировочным электронагревателем 9. Между стенками термостата уложены электронагреватели для компенсации тепловых потерь автоматическим поддержанием необходимой для температуры опыта мощности. Уложенный в корпусе пьезометра электронагреватель 5 (рис.2) служит для ускорения его нагрева. Равномерность температурного поля в объеме термостата осуществляется вентилятором 10. Предусмотрен визуальный контроль за изменением температуры опыта на мониторе ЭВМ с помощью платиновых чувствительных элементов ЭЧП-100 11,12 и 24-разрядного многоканального аналого-цифрового преобразователя LTR114 13. С помощью дифференциальных термопар 14-16 и цифрового вольтметра В7-78 17 контролируется разность температур воздуха и корпуса пьезометра, воздуха и стенки термостата, а также торцов корпуса пьезометра.

Давление измеряется грузопоршневыми манометрами 18,19 (МП-60 класса 0.01 и МП-600 класса 0.02), соединенными с пьезометром капиллярной линией 20 посредством дифференциального мембранного блока (разделителя) 3. Капиллярная линия заполнена углеводородом (н-гексан). О

равенстве давлений по обе стороны мембраны разделителя 3 судят по отклонению стрелки микроамперметра 21.

Количество исследуемой смеси 22 и её состав определяют взвешиванием компонентов на аналитических весах ANDHR-250AZ и АДВ-200 и после чего подают под вакуумом в пьезометр. Точное количество исследованной смеси m определяется после опыта, выпуская её из пьезометра под вакуумом в съёмную ампулу (отборники) из титанового сплава, охлаждаемую жидким азотом в сосуде Дьюара, и последующим взвешиванием её на аналитических весах при комнатной температуре.

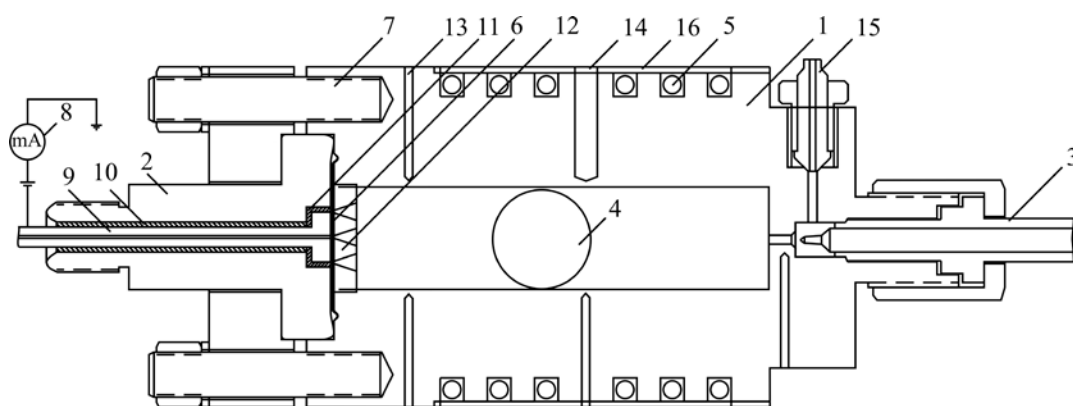


Рис. 2. Пьезометр постоянного объема:

1 – корпус пьезометра; 2 – дифференциальный мембранный разделитель; 3 – запорно-регулирующий вентиль; 4 – шарик; 5 – электронагреватель; 6 – мембрана; 7 – болт; 8 – микроамперметр; 9 – токоввод-контакт; 10 – керамическая трубка; 11 – слюда; 12 – диск с отверстиями; 13 – отверстие (карман) для термодпары; 14 – карман для термометра сопротивления; 15 – ниппель линии заполнения (отбора); 16 – кожух.

Усовершенствованная конструкция пьезометра и горизонтальное расположение его позволяют уменьшить гидростатический градиент давления, вызывающий неоднородность плотности исследуемого вещества по высоте. В отличие от аналогов в данной конструкции пьезометра отсутствуют так называемые "балластные" объемы, поэтому все количество исследуемого вещества находится при температуре опыта. Такая особенность конструкции пьезометра важна особенно при проведении измерений в

критической области.

2.2. Методика проведения измерений.

В ходе эксперимента два из четырех параметров состояния (T и p) измеряют непосредственно приборами. Состав раствора определяли взвешиванием компонентов на аналитических весах. Количество вещества в объеме пьезометра также определяли взвешиванием на весах после отбора его в специальные пробоотборники.

Температуру воздуха в объеме шкафа и корпуса пьезометра одновременно измеряли эталонными термометрами сопротивления и термопарами.

Давление измеряли грузопоршневым манометром типа МП-600 класса 0.05, соединенным капиллярной линией (трубкой) с мембранным нуль-датчиком давления 2 (рис.2), установленным в торце пьезометра. Мембрана 6 (рис. 2) толщиной 0.08 мм и диаметром 40 мм. из нержавеющей стали 12X18H10T имела ход в одну сторону 0.2–0.3 мм. от нулевого положения с наружной стороны. Со стороны пьезометра она опиралась на диск с отверстиями 12 (рис. 2). Давление от мембраны через углеводород (н-гексан, н-гептан) в капиллярной трубке 8 (рис. 1) передавалось к касторовому маслу в МП-600. Чувствительность мембраны соответствовала грузу 0.6 г. (0.0015 МПа) на измерительной колонке МП-600. К показаниям манометра были введены поправки в соответствии со значением местного ускорения свободного падения. Для г. Махачкалы оно принято равным $g=9.80446 \text{ м/с}^2$.

Абсолютное значение давления газа (жидкости) в пьезометре равно

$$p = p_1 + (\pm p_2) + p_3, \quad (1)$$

где: p_1 —давление, измеряемое грузопоршневым манометром; $p_2=g_i\rho\Delta H$ —гидростатическое давление, обусловленное разницей ΔH уровней расположения измерительной колонки манометра и мембраны нуль-датчика давления (пьезометра); p_3 —барометрическое давление. В выражении для гидростатического давления $g=9.80446 \text{ м/с}^2$ и $\Delta H = 0.4 \text{ м.}$, т.е. манометр установлен на 40 см. выше пьезометра. Плотность жидкости (н-гептана),

которой заполнена капиллярная трубка, соединяющая манометр с мембранным нуль-датчиком давления, зависит от температуры и давления. При постоянной температуре 647.096 К (КТ воды) в интервале давления от 2

Поэтому величина гидростатического давления p_2 изменяется в пределах

$$\text{от } 9.80446 \text{ м/с}^2 \cdot 0.4 \text{ м} \cdot 45 \text{ кг/м}^3 = 176.48 \text{ Па} \approx 0.0002 \text{ МПа}$$

$$\text{до } 9.80446 \text{ м/с}^2 \cdot 0.4 \text{ м} \cdot 520 \text{ кг/м}^3 = 2039.33 \text{ Па} \approx 0.002 \text{ МПа}.$$

При давлении 40 МПа плотность н-гептана около 500 кг/м³ и $p_2 = 0.00196$ МПа, т.е. равно давлению, производимому грузом массой 1г.

Предельная допустимая погрешность манометра МП-600 класса 0.05 при давлениях от 6 до 60 МПа равна $\pm 0.05\%$ от действительного значения измеряемого давления, т.е. изменяется от ± 0.003 до ± 0.03 МПа.

Измерения проводились по изохорам. Исследуемое вещество подавалось в предварительно вакуумированный пьезометр. Заданную температуру опыта в диапазоне 373.15–673.15 К после выхода установки на режим поддерживали еще в течение 2 ч и измеряли давление, соответствующее температуре опыта. Точное количество вещества определялось после опыта отбором его в охлаждаемые жидким азотом специальные ампулы из титанового сплава и взвешиванием их на аналитических весах модели ВЛР-200.

Плотность исследуемого вещества определяли по известному количеству исследованного вещества и объему пьезометра при температуре и давлении опыта. Изменение объема пьезометра в зависимости от температуры и давления определялось по выражению [133, 134]:

$$V_{T,p} = V_{T_0,p_0} [1 + 3\alpha(T - T_0) + \beta(p - p_0)] \quad (2)$$

где V_{T_0,p_0} – объем пьезометра, определяемый калибровкой по воде при температуре T_0 и давлении p_0 ; α – средний коэффициент линейного расширения материала пьезометра в интервале температуры от 523.15 К до 673.15 К; β – коэффициент сжимаемости; T, p – температура и давление опыта.

В данной работе для учета изменения объема пьезометра в зависимости от температуры и давления принято $T_0=648.15$ К, $p_0=20.05$ МПа и $V_{T_0,p_0}=32.4$ см³ – базовый объем пьезометра.

Точность определения плотности воды составляет $\pm 0.15\%$.

Состав исследуемого гомогенного раствора вода–спирт в мольных долях определяли по расчетной формуле:

$$1 - x_1/x_2 = M_2/M_1 \cdot m_1/m_2 \quad (3)$$

Здесь x –мольная доля спирта; M_1 и M_2 –молярная масса воды и спирта соответственно; m_1 и m_2 –масса воды и спирта соответственно.

2.3. Оценка погрешностей измерений.

Так как вода и алифатические спирты образуют при нормальных условиях гомогенные растворы и исследование их объемных свойств сводится к непосредственному измерению физических параметров, то оценка погрешности определения плотности их в какой-то степени упрощается [135,136]. Погрешность определения плотности смеси может быть оценена как сумма относительных погрешностей определения количества смеси, объема пьезометра и погрешностей отнесения по выражению [136]:

$$\overline{\delta\rho} = \delta\rho + \frac{100}{\rho} \left[\left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_{T,x} \Delta p + \left(\frac{\partial\rho}{\partial T} \right)_{p,x} \Delta T + \left(\frac{\partial\rho}{\partial x} \right)_{T,p} \Delta x \right], \quad (4)$$

Температура воздуха в термостате и температура пьезометра измерялась эталонными платиновыми термометрами сопротивления типа ПТС-10 и ЭТС-10, погрешность которых составляет ± 0.001 К, и поддерживалась автоматически с помощью микропроцессорного прецизионного регулятора температуры типа "ПРОТЕРМ 100С" с точностью 0.01 К. Погрешность измерения и регулирования температуры опыта оценена нами ± 0.003 %. Погрешность измерения давления составляет ± 0.02 - 0.05 %

Значения относительных погрешностей измеряемых и определяемых параметров приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры	Область измерений	Относительная погрешность, %
Температура (Т), К - измеряемая термостатирования	373.15–673.15 373.15–673.15	0.002 0.003
Давление (р), МПа	0.1–6.0 6.0–50	0.020 0.050
Масса (m), г	1–25	0.003
Объем пьезометра при р и Т, см ³	32.38–32.80	0.060
Состав (х), мол.доли	0–1	0.003
Плотность (ρ), кг/м ³	35–700	0.150

ГЛАВА 3

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О p, ρ, T, x -ЗАВИСИМОСТЯХ СИСТЕМ ВОДА–АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ.

3.1. Экспериментальные значения p, ρ, T, x -зависимостей.

В работах [84-91] методом сжимаемости с помощью пьезометра постоянного объема были получены экспериментальные значения p, ρ, T, x -зависимостей для бинарных систем вода–спирт (метанол, этанол, 1-пропанол) в околокритической и сверхкритической областях для соотношений компонентов 0.2, 0.5, 0.8 мольные доли спирта. В данной диссертационной работе расширен температурный диапазон исследований этих систем с целью определения параметров фазовых превращений и их критического состояния.

Исследования показали, что особый интерес для теории и практического приложения представляют экспериментальные данные о p, ρ, T, x -зависимостях системы вода–1-пропанол на линии равновесия фаз и в критической области (рис.3-11 и таблица 2). Этим объясняется подробное описание термодинамических свойств и энергетических характеристик системы вода–1-пропанол.

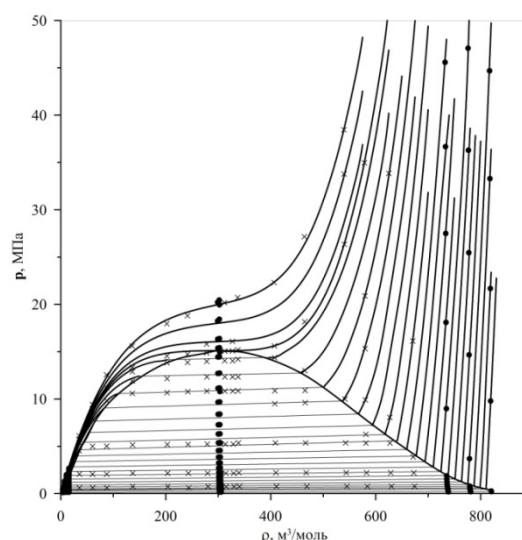
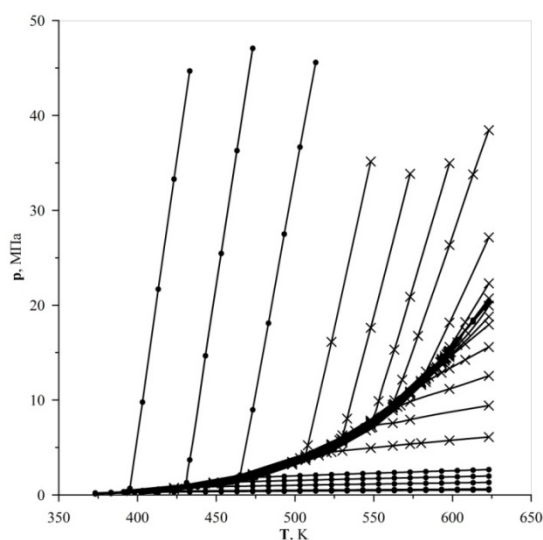


Рис.3. Изохоры (3.7, 4.4, 7.2, 10.8, 15.5, 35.3, 60.4, 87.3, 136.6, 202.8, 242.3, 278.6, 300.6, 303.2, 303.7, 313.2, 328.1, 338.3, 408.3, 466.2, 542.1, 581.3, 627.6, 671.9, 735.6, 779, 819.1) Рис.4. Изотермы (393.15-623.15 K) зависимости давления от плотности смеси вода–1-пропанол состава 0.2 мол.доли 1-пропанола.

зависимости давления от плотности смеси вода–1-пропанол состава 0.2 мол.доли 1-пропанола.

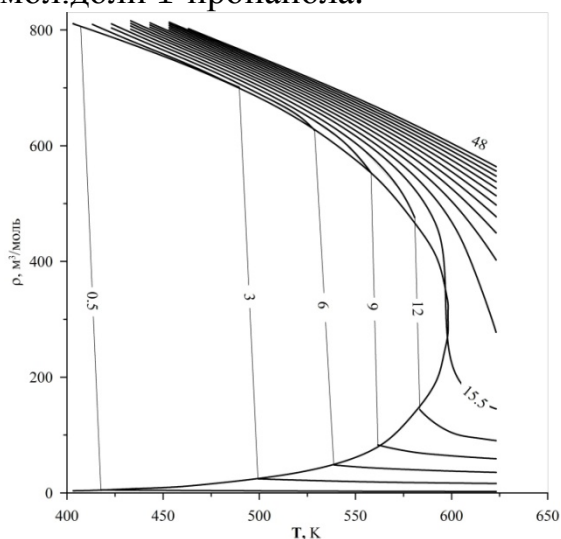


Рис.5. Изобары (3-48 МПа) зависимости температуры от плотности смеси вода–1-пропанол состава 0.2 мол.доли 1-пропанола.

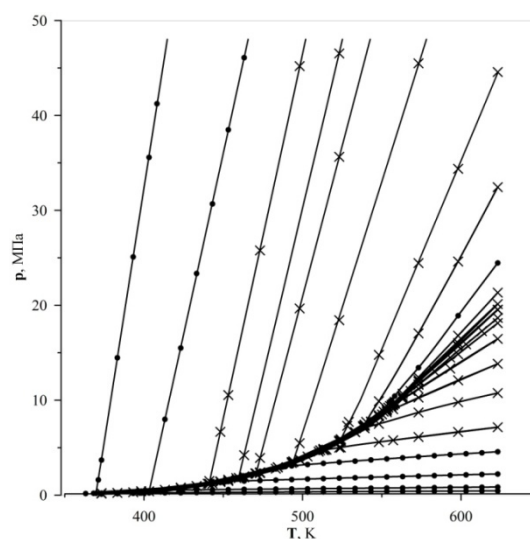


Рис.6. Изохоры (3.2, 6.9, 18.5, 38.5, 63.5, 111.5, 164.8, 225.2, 271.1, 288.2, 304.5, 307, 320.6, 342.9, 391.5, 465.9, 523.5, 598.6, 642.5, 660.7) зависимости давления от плотности смеси вода–1-пропанол состава 0.5 мол.доли 1-пропанола.

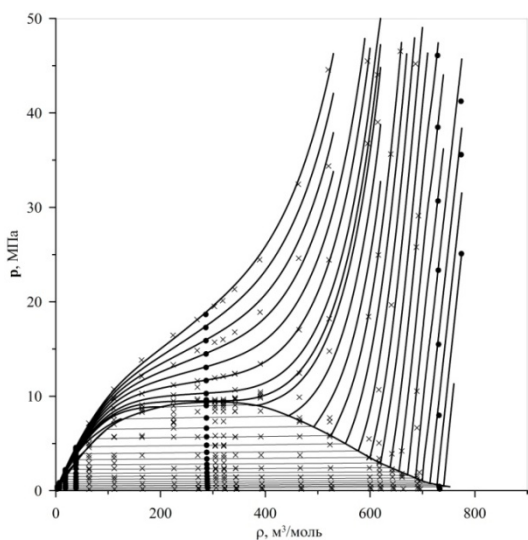


Рис.7. Изотермы (393.15-623.15 К) зависимости давления от плотности смеси вода–этанол состава 0.5 мол.доли этанола.

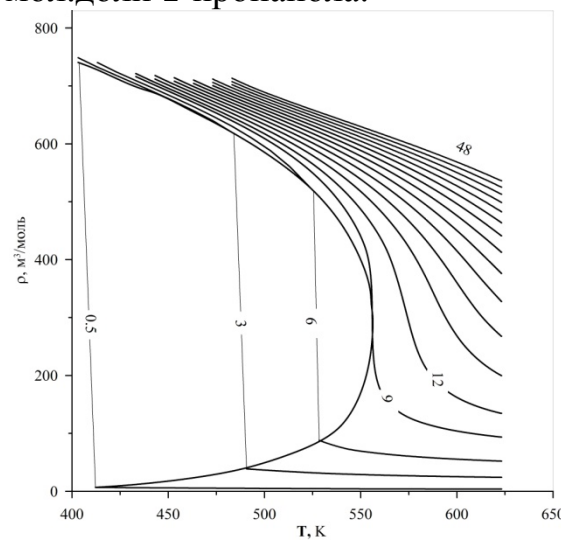


Рис.8. Изобары (3-48 МПа) зависимости температуры от плотности смеси вода–1-пропанол состава 0.5 мол.доли 1-пропанола.

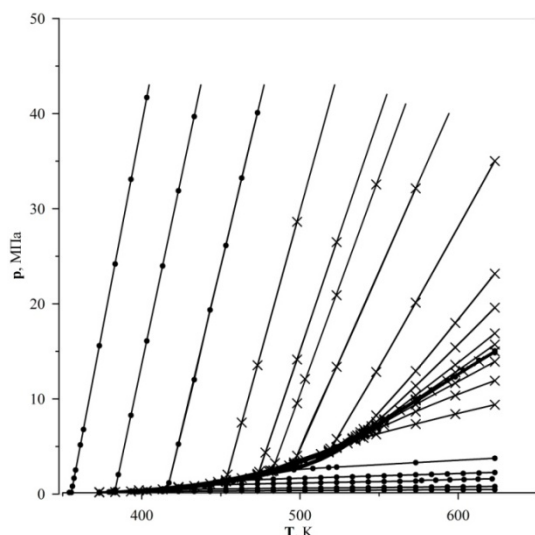


Рис.9. Изохоры (4.4, 8.2, 14.9, 24, 40.9, 134, 196.9, 249.8, 276.9, 285.2, 288.3, 295.2, 312.9, 322.6, 371.8, 413.3, 493.4, 554.3, 585.2, 603.3, 638.5, 686.5, 726, 753.9,) зависимости давления от плотности смеси вода–1-пропанол состава 0.8 мол.доли 1-пропанол.

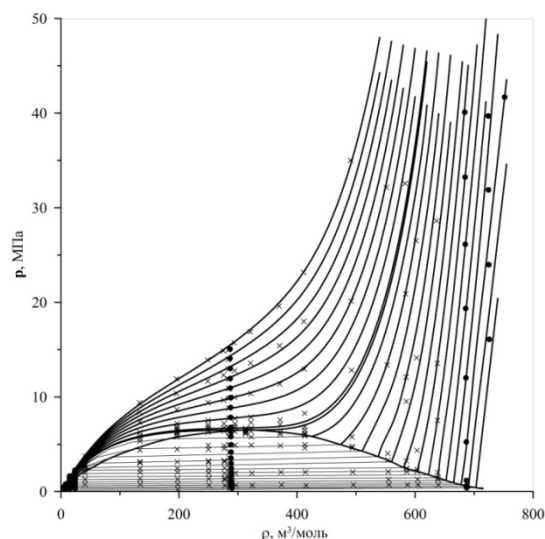


Рис.10. Изотермы (393.15-623.15 К) зависимости давления от плотности смеси вода–1-пропанол состава 0.8 мол.доли 1-пропанол.

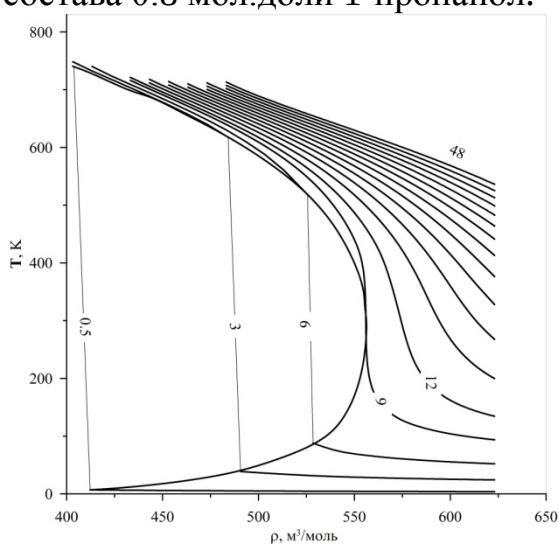


Рис.11. Изобары (3-48 МПа) зависимости температуры от плотности смеси вода–1-пропанол состава 0.8 мол.доли 1-пропанола.

Как видно из рис.3-11 характер p, ρ, T, x -зависимости во всем исследованном диапазоне параметров состояния и состава смесей вода–1-пропанол аналогичен характеру поведения p, ρ, T взаимозависимостей чистых жидкостей.

Таблица 2.

p, ρ, T, x – измерения смесей вода–1-пропанол состава $x=0.2, 0.5, 0.8$ мол. доли 1-пропанола

T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, К	P, МПа	ρ , кг/м ³
Вода–1-пропанол, $x=0.2$					
паровая фаза					
623,15	0,52	3,699	533,15	1,11	7,197
613,15	0,51	3,701	523,15	1,08	7,201
603,15	0,50	3,703	513,15	1,05	7,204
593,15	0,50	3,704	503,15	1,02	7,207
583,15	0,49	3,706	493,15	1,00	7,211
573,15	0,48	3,708	483,15	0,97	7,214
563,15	0,47	3,710	473,15	0,94	7,218
553,15	0,46	3,711	463,15	0,91	7,221
543,15	0,45	3,713	453,15	0,88	7,225
533,15	0,44	3,715	443,15	0,86	7,228
523,15	0,43	3,717	438,15	0,84	7,230
513,15	0,42	3,718	434,15	0,82	7,231
503,15	0,41	3,720	623,15	1,99	10,702
493,15	0,40	3,722	613,15	1,96	10,707
483,15	0,39	3,724	603,15	1,92	10,712
473,15	0,37	3,725	593,15	1,88	10,717
463,15	0,36	3,727	583,15	1,85	10,722
453,15	0,35	3,729	573,15	1,81	10,727
443,15	0,34	3,731	563,15	1,77	10,732
433,15	0,33	3,732	553,15	1,73	10,737
423,15	0,31	3,734	543,15	1,70	10,743
413,15	0,30	3,736	533,15	1,66	10,748
623,15	0,62	4,420	523,15	1,62	10,753
613,15	0,61	4,422	513,15	1,58	10,758
603,15	0,60	4,425	503,15	1,54	10,763
593,15	0,59	4,427	493,15	1,50	10,768
583,15	0,58	4,429	483,15	1,45	10,773
573,15	0,57	4,431	473,15	1,41	10,778
563,15	0,56	4,433	463,15	1,36	10,783
553,15	0,55	4,435	460,15	1,35	10,785
543,15	0,54	4,437	458,85	1,34	10,786
533,15	0,53	4,439	458,15	1,33	10,786
523,15	0,52	4,441	623,15	2,67	15,412
513,15	0,51	4,443	613,15	2,62	15,419
503,15	0,50	4,445	603,15	2,57	15,426
493,15	0,49	4,448	593,15	2,51	15,433

T, K	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, K	P, МПа	ρ , кг/м ³
483,15	0,47	4,450	583,15	2,46	15,441
473,15	0,46	4,452	573,15	2,41	15,448
463,15	0,45	4,454	563,15	2,36	15,455
453,15	0,44	4,456	553,15	2,30	15,463
443,15	0,43	4,458	543,15	2,25	15,470
433,15	0,41	4,460	533,15	2,19	15,477
433,15	0,41	4,460	523,15	2,14	15,485
423,15	0,40	4,462	513,15	2,08	15,492
623,15	1,32	7,167	503,15	2,03	15,499
613,15	1,29	7,170	493,15	1,97	15,507
603,15	1,27	7,173	483,15	1,91	15,514
593,15	1,25	7,177	475,15	1,86	15,520
583,15	1,22	7,180	623,15	20,22	298,801
573,15	1,20	7,184	613,15	18,25	298,962
563,15	1,18	7,187	603,15	16,33	299,123
553,15	1,15	7,190	598,15	15,37	299,203
543,15	1,13	7,194			
жидкая фаза					
513,15	45,59	732,346	443,15	14,67	778,073
503,15	36,66	732,923	433,15	3,69	778,745
493,15	27,49	733,507	431,15	1,29	778,885
483,15	18,10	734,098	431,15	1,29	778,885
473,15	8,98	734,682	433,15	44,68	816,893
465,15	2,10	735,140	423,15	33,29	817,610
464,97	1,97	735,150	413,15	21,69	818,335
473,15	47,08	776,077	403,15	9,79	819,070
463,15	36,29	776,741	395,15	0,69	819,647
453,15	25,45	777,407			
двухфазная область					
403,15	0,28	3,738	493,15	3,24	300,816
402,15	0,28	3,738	483,15	2,71	300,964
398,15	0,25	3,739	473,15	2,25	301,112
393,15	0,22	3,740	463,15	1,81	301,259
383,15	0,17	3,741	453,15	1,45	301,405
373,15	0,12	3,743	443,15	1,15	301,551
413,15	0,38	4,464	433,15	0,89	301,697
413,15	0,38	4,464	423,15	0,70	301,842
411,15	0,37	4,465	573,15	11,16	302,688
403,15	0,30	4,467	563,15	9,69	302,847
393,15	0,23	4,469	553,15	8,40	303,003
383,15	0,18	4,471	543,15	7,29	303,158
373,15	0,13	4,473	533,15	6,32	303,311

T, K	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, K	P, МПа	ρ , кг/м ³
433,15	0,82	7,231	523,15	5,39	303,464
432,15	0,80	7,232	513,15	4,56	303,616
423,15	0,64	7,235	503,15	3,87	303,767
413,15	0,49	7,238	493,15	3,26	303,917
403,15	0,36	7,242	483,15	2,72	304,067
393,15	0,26	7,245	473,15	2,26	304,216
383,15	0,19	7,249	463,15	1,82	304,364
373,15	0,14	7,252	453,15	1,46	304,512
453,15	1,23	10,789	443,15	1,16	304,660
443,15	1,03	10,794	433,15	0,90	304,807
433,15	0,83	10,799	423,15	0,71	304,954
423,15	0,65	10,804	413,15	0,54	305,100
413,15	0,50	10,809	403,15	0,40	305,247
403,15	0,37	10,814	393,15	0,29	305,393
393,15	0,27	10,820	383,15	0,22	305,539
383,15	0,20	10,825	373,15	0,16	305,684
373,15	0,15	10,830	464,15	1,92	735,179
474,15	1,85	15,521	463,15	1,88	735,215
473,95	1,85	15,521	453,15	1,51	735,573
473,15	1,83	15,521	443,15	1,22	735,929
463,15	1,58	15,529	433,15	0,96	736,285
453,15	1,31	15,536	423,15	0,76	736,639
443,15	1,07	15,544	413,15	0,59	736,993
433,15	0,86	15,551	403,15	0,45	737,347
423,15	0,68	15,559	393,15	0,34	737,700
413,15	0,51	15,566	383,15	0,25	738,052
403,15	0,38	15,574	373,15	0,19	738,405
393,15	0,27	15,581	430,65	0,94	778,914
383,15	0,20	15,589	428,15	0,89	779,007
373,15	0,15	15,596	423,15	0,79	779,195
593,15	14,44	299,283	413,15	0,61	779,569
583,15	12,71	299,442	403,15	0,47	779,943
583,15	12,71	299,442	393,15	0,35	780,317
573,15	11,14	299,600	383,15	0,26	780,690
563,15	9,67	299,756	373,15	0,20	781,063
553,15	8,39	299,911	373,15	0,20	781,063
543,15	7,27	300,064	394,95	0,38	819,664
533,15	6,30	300,216	394,15	0,37	819,695
523,15	5,38	300,368	391,15	0,34	819,813
513,15	4,55	300,518	383,15	0,27	820,126
503,15	3,86	300,668	373,15	0,21	820,518
Вода-1-пропанол, $x=0.5$					

T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, К	P, МПа	ρ , кг/м ³
паровая фаза					
623,15	0,44	3,166	583,15	2,05	18,390
613,15	0,43	3,167	573,15	2,00	18,399
603,15	0,42	3,169	563,15	1,96	18,408
593,15	0,41	3,170	553,15	1,91	18,416
583,15	0,40	3,172	543,15	1,87	18,425
573,15	0,40	3,173	533,15	1,83	18,434
563,15	0,39	3,175	523,15	1,78	18,442
553,15	0,38	3,176	513,15	1,73	18,451
543,15	0,37	3,178	503,15	1,69	18,460
533,15	0,36	3,179	493,15	1,64	18,469
523,15	0,35	3,181	483,15	1,59	18,477
513,15	0,34	3,182	473,15	1,54	18,486
503,15	0,34	3,184	463,15	1,49	18,495
493,15	0,33	3,185	623,15	4,56	38,274
483,15	0,32	3,187	613,15	4,46	38,292
473,15	0,30	3,188	603,15	4,36	38,310
463,15	0,29	3,190	593,15	4,26	38,328
453,15	0,28	3,191	583,15	4,15	38,346
443,15	0,27	3,193	573,15	4,04	38,365
433,15	0,26	3,194	563,15	3,93	38,383
423,15	0,25	3,196	553,15	3,81	38,401
623,15	0,85	6,880	543,15	3,70	38,419
613,15	0,83	6,883	533,15	3,59	38,438
603,15	0,82	6,887	523,15	3,47	38,456
593,15	0,80	6,890	513,15	3,34	38,474
583,15	0,79	6,893	503,15	3,22	38,493
573,15	0,77	6,896	493,15	3,07	38,511
563,15	0,76	6,900	489,15	3,01	38,518
553,15	0,74	6,903	488,15	2,99	38,520
543,15	0,73	6,906	488,15	2,99	38,520
533,15	0,71	6,909	623,15	18,66	286,421
523,15	0,70	6,913	613,15	17,27	286,570
513,15	0,68	6,916	603,15	15,88	286,718
503,15	0,66	6,919	593,15	14,48	286,867
493,15	0,65	6,923	583,15	13,05	287,017
483,15	0,63	6,926	573,15	11,66	287,166
473,15	0,62	6,929	563,15	10,29	287,315
463,15	0,60	6,932	558,15	9,62	287,389
453,15	0,58	6,936	557,15	9,48	287,404
443,15	0,56	6,939	556,15	9,34	287,419
433,15	0,55	6,942	553,15	8,91	287,464

T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, К	P, МПа	ρ , кг/м ³
423,15	0,53	6,946	543,15	7,70	287,612
623,15	2,22	18,356	533,15	6,63	287,759
613,15	2,18	18,364	523,15	5,63	287,905
603,15	2,14	18,373	513,15	4,78	288,049
593,15	2,09	18,382	503,15	4,06	288,193
жидкая фаза					
463,15	46,09	728,631	393,15	0,33	732,240
453,15	38,49	729,172	383,15	0,25	732,590
443,15	30,69	729,719	373,15	0,19	732,940
433,15	23,35	730,254	408,15	41,23	773,340
423,15	15,49	730,804	403,15	35,59	773,678
413,15	7,98	731,346	393,15	25,10	774,334
403,15	0,45	731,889	383,15	14,47	774,995
403	0,43	731,895	373,15	3,69	775,661
402,15	0,42	731,925	371,15	1,60	775,792
двухфазная область					
413,15	0,51	6,949	413,15	0,54	38,661
412,15	0,50	6,949	403,15	0,39	38,679
411,15	0,49	6,949	393,15	0,29	38,698
408,15	0,45	6,950	383,15	0,21	38,716
403,15	0,38	6,952	373,15	0,16	38,735
393,15	0,28	6,955	493,15	3,36	288,336
383,15	0,20	6,959	483,15	2,79	288,478
453,15	1,44	18,504	473,15	2,30	288,619
452,15	1,43	18,505	463,15	1,87	288,761
451,15	1,41	18,506	453,15	1,50	288,901
448,15	1,32	18,508	443,15	1,21	289,041
443,15	1,19	18,513	433,15	0,95	289,181
433,15	0,93	18,522	423,15	0,72	289,320
423,15	0,70	18,531	413,15	0,55	289,459
413,15	0,53	18,540	403,15	0,40	289,598
403,15	0,39	18,548	393,15	0,30	289,737
393,15	0,29	18,557	383,15	0,22	289,875
383,15	0,21	18,566	373,15	0,17	290,013
373,15	0,16	18,575	403,15	0,45	731,889
487,15	2,95	38,522	403	0,43	731,895
483,15	2,76	38,530	402,15	0,42	731,925
473,15	2,28	38,548	393,15	0,33	732,240
463,15	1,85	38,567	383,15	0,25	732,590
453,15	1,49	38,586	373,15	0,19	732,940
443,15	1,19	38,605	369,65	0,19	775,886
433,15	0,94	38,623	368,15	0,18	775,942

T, K	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, K	P, МПа	ρ , кг/м ³
423,15	0,71	38,642	363,15	0,16	776,127
Вода–1-пропанол, $x=0.8$					
паровая фаза					
623,15	0,47	4,420	383,15	0,18	8,268
613,15	0,46	4,422	373,15	0,14	8,272
603,15	0,45	4,425	630,47	1,63	14,825
593,15	0,44	4,427	621,55	1,59	14,831
583,15	0,43	4,429	612,62	1,56	14,838
573,15	0,43	4,431	603,69	1,52	14,844
563,15	0,42	4,433	594,76	1,49	14,850
553,15	0,41	4,435	585,84	1,46	14,856
543,15	0,40	4,437	576,91	1,42	14,863
533,15	0,39	4,439	573,15	1,36	14,865
523,15	0,38	4,441	563,15	1,33	14,872
513,15	0,37	4,443	553,15	1,30	14,879
503,15	0,36	4,445	543,15	1,28	14,886
493,15	0,35	4,448	533,15	1,25	14,893
483,15	0,34	4,450	523,15	1,22	14,900
473,15	0,33	4,452	513,15	1,18	14,907
463,15	0,32	4,454	503,15	1,15	14,914
453,15	0,31	4,456	493,15	1,12	14,922
443,15	0,30	4,458	483,15	1,09	14,929
433,15	0,29	4,460	473,15	1,05	14,936
423,15	0,28	4,462	463,15	1,02	14,943
413,15	0,27	4,464	453,15	0,99	14,950
403,15	0,26	4,467	443,15	0,95	14,957
398,15	0,25	4,468	440,65	0,94	14,959
397,15	0,25	4,468	623,15	2,26	23,864
396,15	0,24	4,468	613,15	2,21	23,875
393,15	0,22	4,469	603,15	2,16	23,886
623,15	0,79	8,175	593,15	2,11	23,898
613,15	0,77	8,179	583,15	2,06	23,909
603,15	0,76	8,183	573,15	2,01	23,920
593,15	0,74	8,186	563,15	1,97	23,931
583,15	0,73	8,190	553,15	1,92	23,943
573,15	0,71	8,194	543,15	1,87	23,954
563,15	0,70	8,198	533,15	1,82	23,965
553,15	0,69	8,202	523,15	1,77	23,977
543,15	0,67	8,206	513,15	1,72	23,988
533,15	0,66	8,210	503,15	1,67	23,999
523,15	0,64	8,213	493,15	1,61	24,011
513,15	0,63	8,217	483,15	1,56	24,022

T, K	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, K	P, МПа	ρ , кг/м ³
503,15	0,61	8,221	473,15	1,50	24,034
493,15	0,60	8,225	463,15	1,43	24,045
483,15	0,58	8,229	458,15	1,40	24,051
473,15	0,57	8,233	457,50	1,40	24,052
463,15	0,55	8,237	623,15	14,98	283,451
453,15	0,53	8,241	613,15	13,96	283,594
443,15	0,51	8,245	603,15	12,94	283,738
433,15	0,50	8,249	593,15	11,88	283,882
423,15	0,48	8,252	583,15	10,88	284,025
418,15	0,47	8,254	573,15	9,84	284,170
415,15	0,46	8,256	563,15	8,80	284,314
414,15	0,46	8,256	553,15	7,77	284,458
413,15	0,45	8,256	543,15	6,75	284,603
403,15	0,33	8,260	541,15	6,53	284,631
393,15	0,24	8,264			
жидкая фаза					
473,15	40,10	684,141	383,15	0,45	726,646
463,15	33,24	684,631	382,90	0,24	726,660
453,15	26,14	685,127	403,15	41,70	751,792
443,15	19,35	685,617	393,15	33,10	752,378
433,15	12,02	686,120	383,15	24,20	752,974
423,15	5,24	686,611	373,15	15,59	753,562
417,15	1,18	686,905	363,15	6,79	754,157
416,15	0,59	686,952	363,15	6,79	754,157
433,15	39,69	723,914	361,15	5,16	754,273
423,15	31,89	724,457	358,15	2,52	754,451
413,15	23,98	725,004	357,15	1,67	754,510
403,15	16,10	725,552	356,15	0,81	754,569
393,15	8,28	726,098	356,15	0,81	754,569
385,15	2,04	726,535	355,35	0,17	754,615
двухфазная область					
396,15	0,24	4,468	373,15	0,15	24,149
393,15	0,22	4,469	538,15	6,24	284,675
413,15	0,45	8,256	533,15	5,79	284,746
403,15	0,33	8,260	523,15	4,95	284,889
393,15	0,24	8,264	513,15	4,21	285,031
383,15	0,18	8,268	503,15	3,56	285,172
373,15	0,14	8,272	493,15	3,00	285,313
440,15	0,93	14,959	483,15	2,49	285,453
439,15	0,90	14,960	473,15	2,04	285,592
433,15	0,78	14,964	463,15	1,66	285,731
423,15	0,60	14,971	453,15	1,36	285,870

T, К	p, МПа	ρ , кг/м ³	T, К	P, МПа	ρ , кг/м ³
413,15	0,45	14,979	443,15	1,08	286,008
403,15	0,33	14,986	433,15	0,84	286,146
393,15	0,25	14,993	423,15	0,64	286,284
383,15	0,19	15,000	413,15	0,49	286,421
373,15	0,14	15,007	415,15	0,57	686,985
457,15	1,39	24,052	413,15	0,54	687,051
453,15	1,27	24,057	403,15	0,41	687,381
453,15	1,27	24,057	393,15	0,31	687,709
443,15	1,01	24,068	383,15	0,23	688,038
433,15	0,79	24,080	373,15	0,19	688,366
423,15	0,61	24,091	382,15	0,23	726,686
413,15	0,46	24,103	380,15	0,22	726,755
403,15	0,33	24,115	379,15	0,22	726,790
393,15	0,25	24,126	373,15	0,19	726,998
383,15	0,19	24,138	354,15	0,17	754,658

3.2. Экспериментальные значения параметров фазовых превращений систем вода–алифатический спирт.

Как видно из рис.3-11, фазовая диаграмма в p, T - плоскости исследованных бинарных систем по характеру зависимости изохор давления от температуры и форме такая же как фазовая диаграмма индивидуального вещества

При фазовых превращениях (жидкость-пар)→жидкость, когда $\rho > \rho_k$, испытывают излом p, T -зависимости и уходят в область жидкого состояния. При фазовых превращениях (жидкость-пар)→пар когда $\rho < \rho_k$, уходят в область газового состояния. При $\rho = \rho_k$ изохора непрерывно переходит в область сверхкритического состояния и в критической точке имеет общую касательную с кривой давления насыщенного пара, что соответствует критерию критического состояния чистого вещества, т.е. превращение осуществляется без изменения наклона p, T изохоры (ФП второго рода). Характер зависимости давления смеси от температуры одинаков только вблизи критической изохоры, т.е. в симметричной части кривой сосуществования фаз, но по мере удаления от нее термодинамическая поверхность $(p, \rho, T)_x$ системы асимметрична относительно критической

изохоры. Между тем, многие масштабные уравнения состояния получены из условия симметричности термодинамической поверхности.

Определенные по изломам и изгибам p, T изохор значения параметров точек ФП жидкость $\rightleftharpoons$ пар (p_s, ρ_s, T_s) исследованных систем вода–алифатический спирт приведены в таблице 3. В таблице 4 приведены критические параметры смесей вода–спирт, определенные графоаналитическим методом с учетом скейлингового поведения [137].

На рис. 12-15 представлены кривые сосуществования и ее проекции на координатные плоскости для систем вода–алифатический спирт. Как видно из проекции кривой сосуществования на плоскость p – T , величина давления насыщения со стороны паровой фазы p_s^n меньше величины давления насыщения со стороны жидкой фазы $p_s^{жс}$. С этим связаны наклон изотерм зависимости p_s от ρ_s и асимметрия кривой сосуществования относительно критической точки. По мере $T_s \rightarrow T_k$ этот наклон уменьшается, и при $T_s = T_k$ и $\rho_s = \rho_k$ в критической точке касательная к изотерме становится

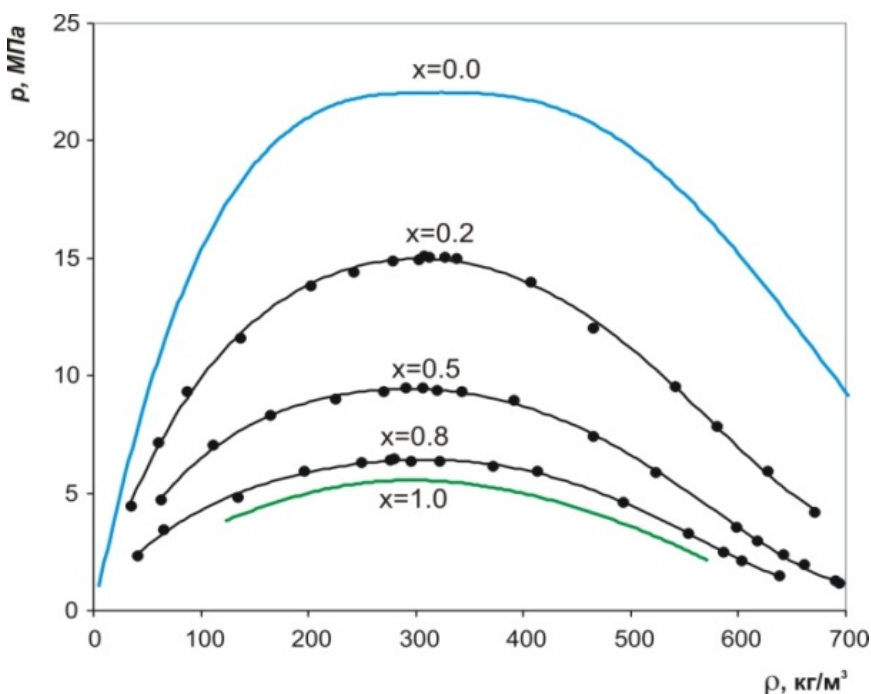


Рис.12. Зависимость давления от плотности и состава смеси вода–1-пропанол, x – мол. доля спирта, вдоль кривой сосуществования фаз

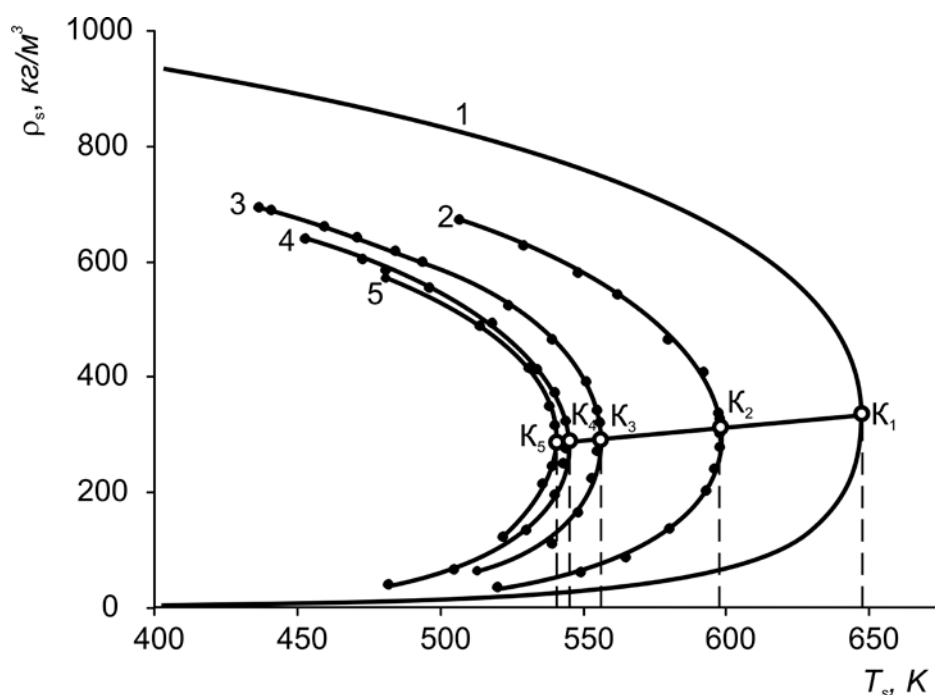
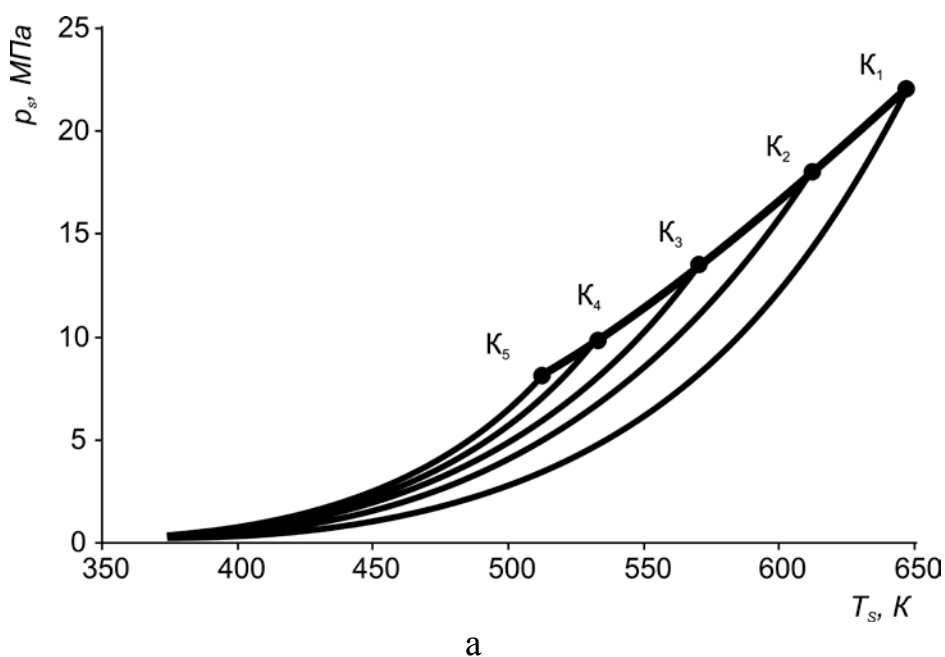


Рис.13. Зависимость плотности от температуры и состава смеси вода–1-пропанол, вдоль кривой сосуществования фаз. $K_{1,5}$ – критические точки воды и 1-пропанола; K_{2-4} – критические точки смесей.

горизонтальной. Критические кривые систем вода–метанол и вода–этанол имеют гладкую, слегка вогнутую форму относительно оси давления (рис.14, а, б), а критическая кривая системы вода–1-пропанол, наоборот, имеет выпуклую форму (рис. 14, в). Это можно объяснить структурными особенностями данных систем.



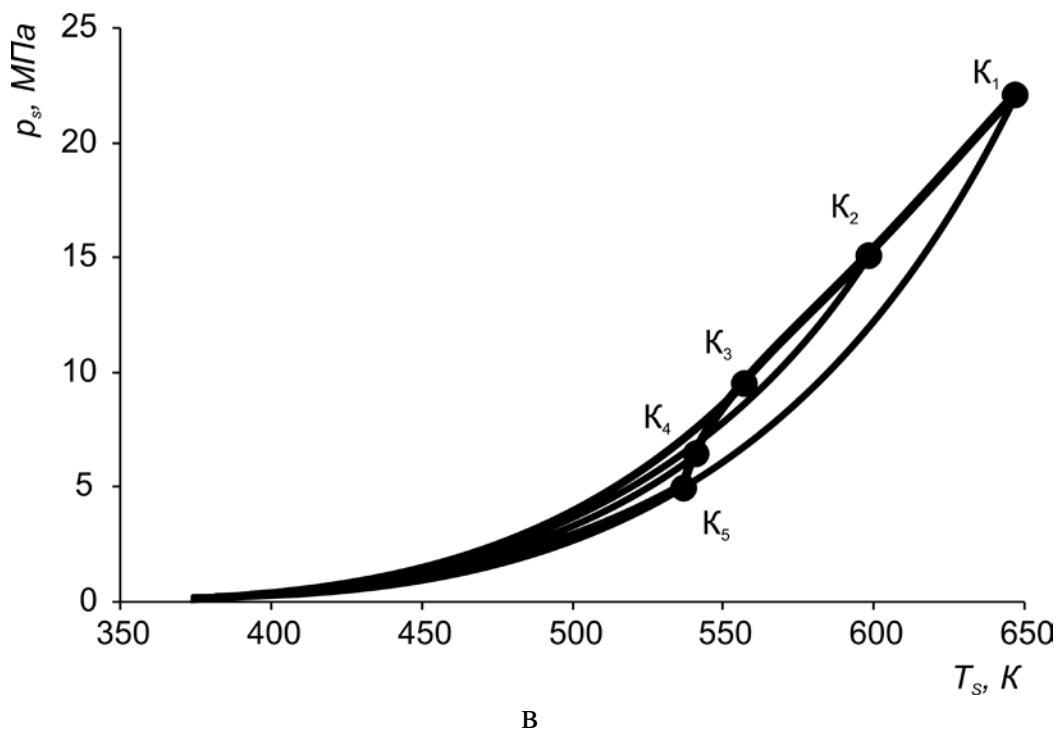
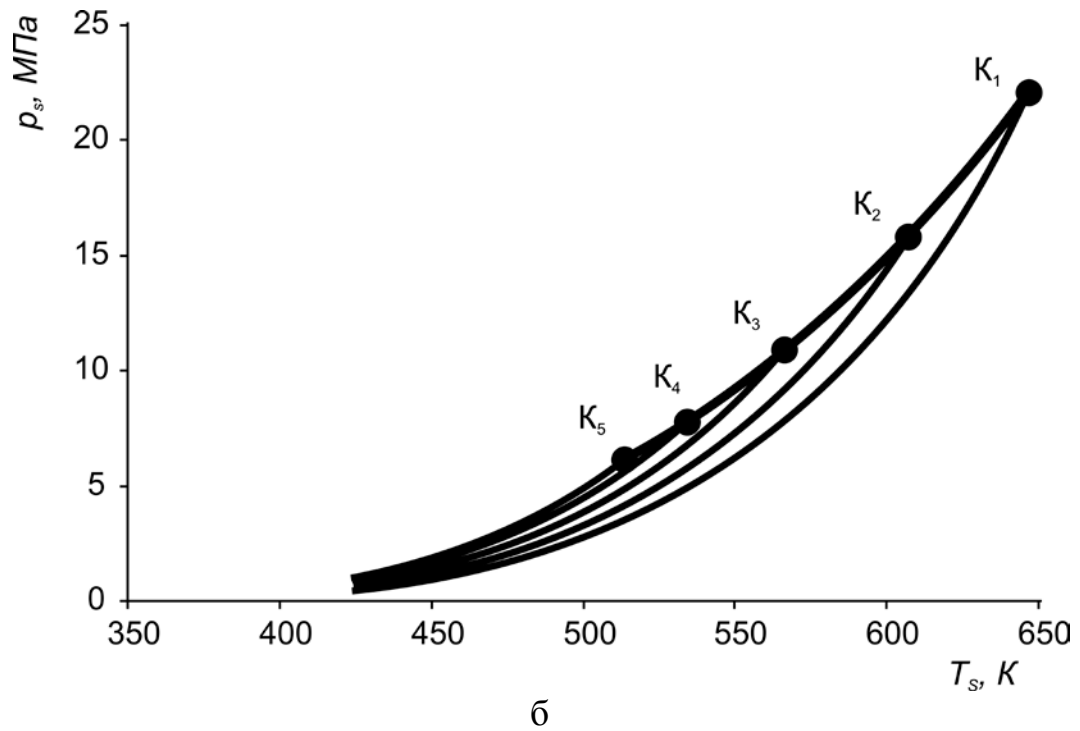


Рис.14. Критические кривые систем а) вода-метанол; б) вода-этанол; в) вода-1-пропанол. Критические точки: K_1 (вода), K_5 (спирт), K_2 , K_3 , K_4 – критические точки смесей состава 0.2, 0.5, 0.8 мол.доли спирта.

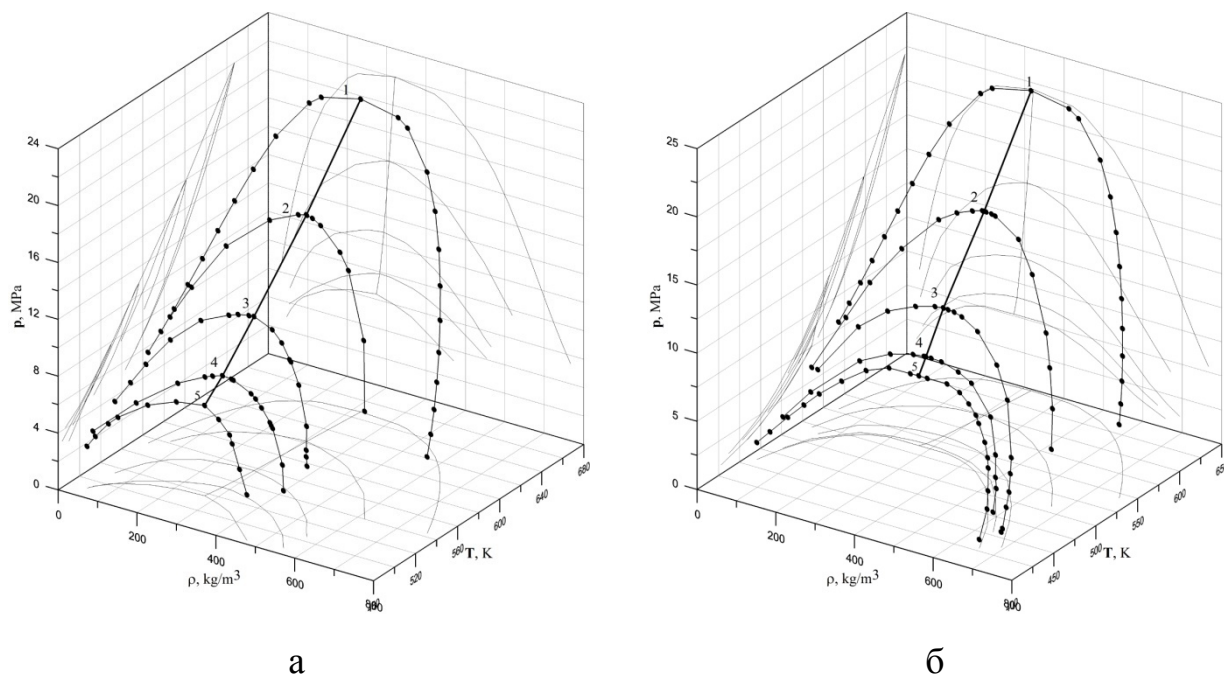


Рис. 15. Кривые равновесия жидкой и паровой фаз систем вода–этанол (а) и вода–1-пропанол (б). 1-вода; 5-спирт; 2– $x=0.2$; 3 – $x=0.5$; 4 – $x=0.8$.

Таблица 3.

Значения параметров фазовых превращений в смесях вода–спирт.

T_s, K	p_s, MPa	$\rho_s, kg/m^3$	$V_s, cm^3/моль$	Z_s
Вода–метанол 0.2 мол.доли				
595.15	15.46	397.96	52.32	0.16
598.15	15.91	388.65	53.57	0.17
603.15	16.89	367.73	56.62	0.19
606.15	17.47	349.36	59.60	0.21
608.15	17.90	336.03	61.96	0.22
610.15	18.28	318.52	65.37	0.24
611.15	18.50	309.07	67.37	0.25
610.75	18.32	305.53	68.15	0.25
610.15	18.13	291.63	71.39	0.26
607.15	17.37	272.85	76.31	0.26
605.65	17.00	265.38	78.46	0.26
604.65	16.73	259.01	80.39	0.27
598.15	15.48	232.71	89.47	0.28
Вода–метанол 0.5 мол.доли				
424.15	1.23	739.17	33.86	0.01
461.15	2.64	697.29	35.89	0.02
479.15	3.63	668.14	37.46	0.03
510.15	6.27	590.89	42.36	0.06
538.15	9.50	499.05	50.15	0.11

553.15	11.71	419.47	59.67	0.15
561.15	12.99	352.96	70.91	0.20
564.15	13.37	316.89	78.98	0.23
565.15	13.45	296.00	84.55	0.24
565.05	13.42	282.06	88.73	0.25
564.15	13.19	245.14	102.10	0.29
561.15	12.56	196.54	127.34	0.34
555.15	11.39	148.95	168.03	0.41
545.15	9.51	98.92	253.01	0.53
533.15	7.85	72.57	344.88	0.61
512.15	5.32	41.62	601.35	0.75
Вода–метанол 0.8 мол.доли				
487.15	4.81	558.66	52.33	0.06
508.15	6.81	490.61	59.59	0.10
520.15	8.33	433.77	67.40	0.13
529.15	9.58	364.86	80.13	0.17
531.75	10.01	328.93	88.88	0.20
532.95	10.13	297.04	98.42	0.23
533.15	10.15	285.34	102.46	0.23
532.65	10.03	255.74	114.32	0.26
529.15	9.43	198.40	147.35	0.32
519.15	8.04	133.99	218.19	0.41
506.15	6.43	87.51	334.08	0.51
478.15	3.83	39.26	744.66	0.72
Вода–этанол 0.2 мол.доли				
539.15	7.65	619.96	38.11	0.07
565.15	10.81	548.30	43.09	0.10
586.15	13.97	453.52	52.10	0.15
591.15	14.74	418.77	56.42	0.17
598.15	15.74	350.96	67.32	0.21
600.15	15.94	324.98	72.70	0.23
600.95	15.99	308.31	76.63	0.25
601.15	16.00	307.00	76.96	0.25
601.05	15.85	286.70	82.41	0.26
598.15	15.09	221.72	106.56	0.32
588.15	13.08	138.15	171.02	0.46
573.15	10.52	90.16	262.05	0.58
561.15	8.82	67.68	349.09	0.66
Вода–этанол 0.5 мол.доли				
504.45	5.02	566.25	56.59	0.07
508.55	5.38	553.32	57.91	0.07
511.45	5.65	545.61	58.73	0.08
521.65	6.63	519.24	61.71	0.09

536.15	8.37	460.94	69.51	0.13
543.25	9.35	421.85	75.96	0.16
543.65	9.40	418.64	76.54	0.16
543.95	9.43	416.96	76.85	0.16
549.15	10.09	382.99	83.66	0.18
552.55	10.59	349.84	91.59	0.21
556.15	10.90	293.99	108.99	0.26
556.15	10.86	281.06	114.00	0.27
555.75	10.75	254.71	125.80	0.29
555.15	10.55	232.91	137.57	0.31
552.15	9.82	170.06	188.42	0.40
543.15	8.46	116.65	274.68	0.51
532.15	7.01	83.90	381.91	0.61
523.15	6.03	68.86	465.32	0.65
513.15	5.08	55.66	575.67	0.69
Вода–этанол 0.8 мол.доли				
493.15	3.93	53.34	758.49	0.73
511.15	5.55	115.27	350.98	0.46
523.05	6.95	188.87	214.21	0.34
528.15	7.59	244.18	165.69	0.29
529.15	7.74	261.02	155.00	0.27
530.15	7.90	283.40	142.76	0.26
529.65	7.87	307.49	131.57	0.24
529.45	7.86	312.83	129.33	0.23
525.65	7.52	367.96	109.95	0.19
524.15	7.35	383.33	105.54	0.18
521.15	7.05	406.48	99.53	0.16
516.35	6.51	440.62	91.82	0.14
515.15	6.41	447.03	90.50	0.14
514.25	6.31	452.90	89.33	0.13
499.45	4.96	517.21	78.22	0.09
486.15	4.09	555.32	72.85	0.07
Вода–1-пропанол 0.2 мол.доли				
507.45	4.25	671.47	39.36	0.04
529.65	5.97	626.99	42.16	0.06
548.15	7.84	580.63	45.52	0.08
562.15	9.51	541.50	48.81	0.10
581.45	12.39	465.18	56.82	0.15
592.15	14.06	407.39	64.88	0.19
597.15	14.99	337.48	78.32	0.24
597.65	15.03	327.17	80.79	0.24
598.05	15.05	312.33	84.62	0.26
598.15	15.05	307.10	86.07	0.26

598.15	15.04	302.81	87.29	0.26
597.85	14.84	278.00	95.07	0.28
596.45	14.45	241.66	109.37	0.32
593.15	13.76	202.34	130.63	0.36
580.15	11.60	136.33	193.87	0.47
565.15	9.31	87.20	303.11	0.60
549.15	7.16	60.35	437.96	0.69
520.15	4.45	35.32	748.32	0.77
Вода–1-пропанол 0.5 мол.доли				
436.95	1.18	694.12	56.26	0.02
440.65	1.26	689.84	56.61	0.02
458.65	1.85	660.76	59.10	0.03
470.85	2.33	642.01	60.83	0.04
483.95	2.95	617.32	63.26	0.05
494.15	3.56	597.98	65.31	0.06
524.65	5.93	523.08	74.66	0.10
539.15	7.44	465.30	83.93	0.14
551.15	8.80	390.80	99.93	0.19
555.15	9.31	342.27	114.10	0.23
556.45	9.42	319.87	122.09	0.25
556.85	9.45	303.77	128.56	0.26
557.15	9.46	291.00	134.20	0.27
556.85	9.40	270.46	144.39	0.29
555.15	9.10	224.78	173.74	0.34
550.15	8.45	164.48	237.43	0.44
540.15	7.26	111.23	351.10	0.57
514.15	4.76	63.42	615.78	0.69
Вода–1-пропанол 0.8 мол.доли				
453.35	1.52	638.49	80.93	0.03
473.65	2.16	603.48	85.63	0.05
481.15	2.52	585.57	88.25	0.06
496.15	3.31	553.72	93.32	0.07
518.65	4.69	493.28	104.76	0.11
533.45	5.90	413.06	125.10	0.17
537.15	6.23	371.60	139.06	0.19
540.25	6.44	322.33	160.32	0.23
540.95	6.45	294.94	175.21	0.25
541.15	6.45	281.00	183.90	0.26
541.05	6.43	276.40	186.96	0.27
540.65	6.36	249.56	207.07	0.29
538.15	6.05	196.78	262.60	0.36
531.15	5.30	133.93	385.84	0.46
505.15	3.49	64.92	795.98	0.66

483.15	2.34	40.87	1264.38	0.74
--------	------	-------	---------	------

Таблица 4.

Значения критических параметров смесей вода–спирт.

х, мол.доли спирта	T_k , К	p_k , МПа	ρ_k , кг/м ³	Z_k
вода–метанол				
0.0	647.096	22.064	321.96	0.2295
0.2	611.15±0.3	18.5±0.2	309.07±0.5	0.2453
0.5	565.15 ±0.3	13.5 ±0.2	292.2 ±0.5	0.2408
0.8	533.15 ±0.3	10.2 ±0.2	285.5 ±0.5	0.2277
1.0	512.60	8.1035	280.0	0.2040
вода–этанол				
0.0	647.096	22.064	321.96	0.2295
0.2	601.15 ±0.3	16.1 ±0.2	293.4 ±0.5	0.2407
0.5	556.15 ±0.3	10.9 ±0.2	282.0 ±0.5	0.2529
0.8	530.15 ±0.3	7.9 ±0.2	280.1 ±0.5	0.2504
1.0	513.92	6.13	276.0	0.2396
вода–1-пропанол				
0.0	647.096	22.064	321.96	0.2295
0.2	598.15 ±0.3	15.1 ±0.2	303.2 ±0.5	0.2613
0.5	557.15 ±0.3	9.5 ±0.2	287.5 ±0.5	0.2752
0.8	541.15 ±0.3	6.5 ±0.2	284.2 ±0.5	0.2654
1.0	536.85	5.23	273.2	0.2577

Как известно [138], температурную зависимость плотности жидкостей и гомогенных жидких смесей вдоль кривой сосуществования фаз и в окрестности их критической точки описывают степенные функции с нецелочисленными показателями степени – критическими показателями (КП):

$$\omega = B_i \tau^{\beta_i}. \quad (5)$$

Здесь $\tau = (T_k - T)/T_k$ – приведенное отклонение температуры от критического значения T_k ; $\omega = (\rho_{жс} - \rho_k)/\rho_k$ и $\omega = (\rho_k - \rho_n)/\rho_k$ – приведенное отклонение плотности (жидкой $\rho_{жс}$ и паровой ρ_n фаз соответственно) от

критического значения ρ_k (параметр порядка); $\beta_i = \beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$ – КП параметра порядка; $B_i = B_0, B_1, B_2, \dots$ – коэффициенты (амплитуды).

Существует множество вариантов уравнения (5), 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 [139]. Установлено, что величина КП зависит от размерности пространства (d) и числа компонентов параметра порядка [140].

Для описания экспериментальной зависимости плотности растворов вдоль кривой сосуществования в интервале температур 424.15–601.15 К и симметричной ее части ($\tau = 0$ –0.01) использованы уравнения, предложенные авторами работы [141]:

$$\rho_{ж,п} = \rho_k (1 \pm B_0 \tau^{\beta_0} + B_1 \tau^{\beta_1} \pm B_2 \tau^{\beta_2} + \dots), \quad (6)$$

$$(\rho_{ж} - \rho_{п}) / 2\rho_k = B_0 \tau^{\beta_0} + B_2 \tau^{\beta_2} + B_4 \tau^{\beta_4} + \dots \quad (7)$$

При обработке экспериментальных данных по уравнениям (6) и (7) величину β_i меняли в интервале 0.3–0.5, а параметр B_i использовался как подгоночный. Результаты расчета приведены в табл. 4 и представлены на рис. 16. Уравнения (6) и (7) 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.

Таблица 5.

Значения КП и амплитуд уравнений (6) и (7)

Смесь 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

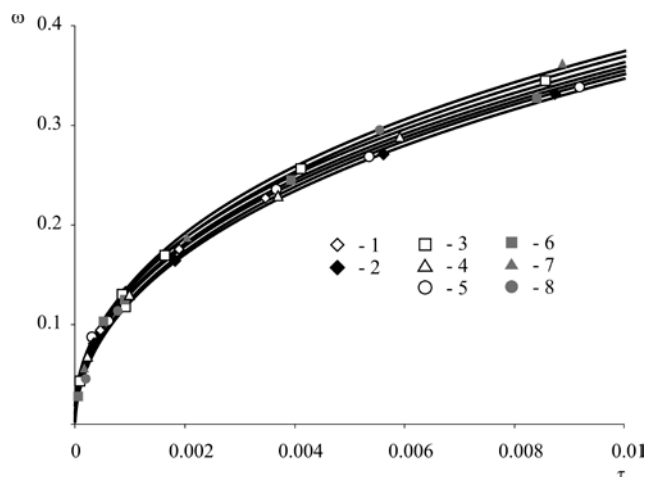


Рис. 16. Зависимость приведенной плотности $\omega = (\rho_{жс} - \rho_n) / 2\rho_k$ растворов от приведенной температуры $\tau = (T_k - T) / T_k$ в симметричной области КС. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет: 1 – вода–метанол $x=0.5$; 2 – вода–метанол $x=0.8$; 3 – вода–этанол $x=0.2$; 4 – вода–этанол $x=0.5$; 5 – вода–этанол $x=0.8$; 6 – вода–1-пропанол $x=0.2$; 7 – вода–н-пропанол $x=0.5$; 8 – вода–н-пропанол $x=0.8$.

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

$$\omega = A\pi^{1/\delta_0} \quad (8)$$

при значении КП критической изотермы $\delta_0 = 4 \pm 0.1$ 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 [142]:

$$\text{изотермическая сжимаемость } (K_T \sim |\tau|^{-\gamma}) \quad \gamma = \beta(\delta - 1) = 1.095;$$

температурная зависимость изохорной теплоемкости

$$(C_V \sim |\tau|^{-\alpha_\tau}) \quad \alpha_\tau = 2(1 - \beta) - \gamma = 0.175;$$

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. 6 приведено сравнение величин КП, рассчитанных в настоящей работе, с некоторыми литературными данными.

Таблица 6.

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
[137]	0.338	4.64	0.405	0.636	1.23	0.06	0.06	0.09
[138]	0.366– 0.370			0.7109	1.3934	0.04		
[139]	0.350– 0.357							
[140]	0.34–0.35	4.5						
[141]	0.354	3.8– 4.1						

Степенные законы вида (5), в частности уравнения (6) и (7), описывают температурную зависимость плотности растворов вдоль исследованной КС и критической области со средней погрешностью 2–3% при значении КП $\beta_0 = 0.365 \pm 0.002$ $B_0 = 2.471 - 2.803 \pm 0.005$ в зависимости от концентрации спирта и числа атомов углерода.

Полученное в данной работе значение β_0 (табл. 6) отличается от его теоретической оценки 0.325. Оно хорошо согласуется со значением, приводимым в работе [143] для трехмерных систем с тремя компонентами параметра порядка, и близко к полученному в [144] по экспериментальным данным для простых и сложных систем, а также «компромиссному»

значению 0.34–0.35, принятому при эмпирическом описании термодинамической поверхности [145].

3.3. Избыточные и парциальные молярные объемы смесей вода–спирт.

Важными характеристиками смесей являются избыточные и парциальные молярные объемы.

Избыточный молярный объем это величина, характеризующая отклонение свойств смесей вода–спирт от свойств их компонентов, рассчитанных по правилу аддитивности [94,95,142]:

$$V_m^E(p, T, x) = V_m(p, T, x) - [(1 - x) \cdot V_{m1}^0(T, p) + x \cdot V_{m2}^0(T, p)], \quad (9)$$

где $V_m(p, T, x)$ –экспериментальное значение молярного объема смеси при температуре T и давлении p для данного состава x ; V_{m1}^0 и V_{m2}^0 – значения молярного объема воды и спирта соответственно при температуре T и давлении p .

Парциальный молярный объем i -го компонента гомогенной смеси $\bar{V}_{mi}(T, P, x_1, \dots, x_k)$ представляет собой отношение бесконечно малого приращения объема раствора (dV_m) к бесконечно малому числу молей компонента i (dn_i), прибавляемых к смеси в условиях постоянных давления, температуры и числа молей компонентов, кроме прибавляемого [142-146]:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, j \neq i \quad (10)$$

Величины парциальных молярных объемов компонентов гомогенных бинарных смесей $\bar{V}_m$ определяются [142]:

$$\bar{V}_{m1} = V_m - x \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T, p} \quad \text{и} \quad \bar{V}_{m2} = V_m + (1 - x) \left(\frac{\partial V_m}{\partial x} \right)_{T, p} \quad (11)$$

где V_m - молярный объем смеси при T и p ; x - мольная доля второго компонента (спирта).

Как видно из (9) и (11), для определения величин избыточных и парциальных молярных объемов компонентов раствора необходимо аналитическое выражение, т.е. точное уравнение состояния, описывающее

зависимость молярного объема раствора от концентрации при постоянных температуре и давлении. Подобное уравнение состояния можно получить по прецизионным экспериментальным данным о p, V_m, T, x - зависимости [84-91]. В таблице 7 приведены значения температур и давлений, для которых находились избыточные и парциальные молярные объемы.

Таблица 7

Раствор	x , мол. доли спирта	T , К	p , МПа
вода–метанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	613.15	20-50
вода–этанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	653.15	20-40
вода–н-пропанол	0, 0.2, 0.5, 0.8, 1	653.15	25-50

Зависимость V_m от p и x определялась методом последовательной аппроксимации [131]. Характер концентрационной зависимости V_m для различных значений p , описываемой полиномом 3-й степени

$$V_m(x)_{p,T} = b_0 + b_1x + b_2x^2 + b_3x^3 \quad (12)$$

иллюстрирует рис.17.

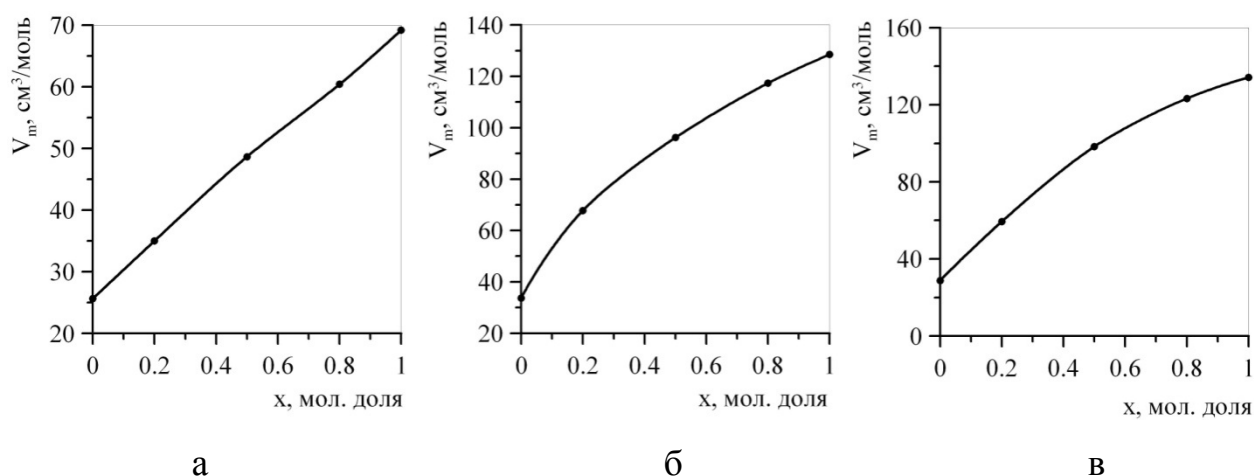


Рис.17. Зависимость молярного объема растворов от концентрации для постоянных значений давления (точки - эксперимент; линии - расчет): а - вода–метанол, $p = 45$ МПа; б - вода–этанол, $p = 30$ МПа; в - вода–1-пропанол, $p = 25$ МПа.

Изотермы зависимости коэффициентов полинома (12) от давления приведены на рис.18.

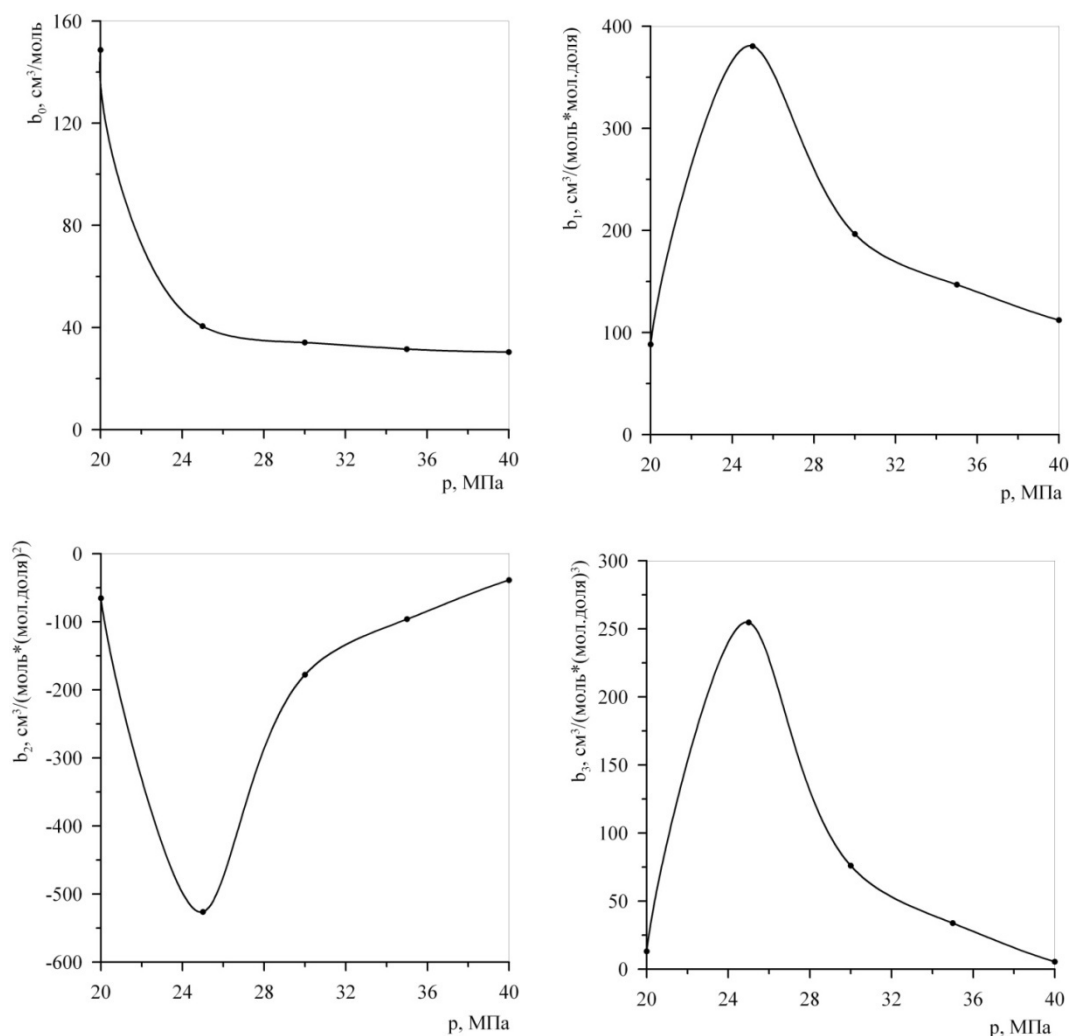


Рис.18. Изотермы зависимости коэффициентов полинома (20) от давления для системы вода–этанол.

Таким образом, получено уравнение состояния, описывающее зависимость молярного объема от давления и концентрации при постоянной температуре.

$$V_m(p, x)_T = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{m_i} a_{ij} p^i x^j, \quad (13)$$

Коэффициенты уравнения (13) приведены в таблице 8.

Среднее относительное отклонение рассчитанных значений молярных объемов растворов по уравнению (13) от экспериментальных составляет 0.42% (рис. 19-21).

Коэффициенты уравнения (13)

вода–метанол					
$a_{00}=$	37.025992914794486	$a_{10}=$	-0.5823396432685207	$a_{20}=$	0.01009710405356022
$a_{01}=$	5303.265749552667	$a_{11}=$	-555.9108513898763	$a_{21}=$	21.824466077501746
$a_{02}=$	-7625.656555350903	$a_{12}=$	823.4408115994922	$a_{22}=$	-32.58550103716701
$a_{03}=$	3216.959443190004	$a_{13}=$	-350.00962776889475	$a_{23}=$	13.846894944030694
$a_{30}=$	-0.00006317346475387	$a_{40}=$	0.00238078952586673		
$a_{31}=$	-0.3752334193705199	$a_{41}=$	-0.00352946513927918		
$a_{32}=$	0.5598255863962799	$a_{42}=$	0.00147415235093127		
$a_{33}=$	-0.23642164022937673				
вода–этанол					
$a_{00}=$	6898.280666299871	$a_{10}=$	-862.1661906412746	$a_{20}=$	40.29609988094396
$a_{01}=$	-43614.94742656297	$a_{11}=$	5876.062201479851	$a_{21}=$	-288.4683143462022
$a_{02}=$	77571.38157449232	$a_{12}=$	-10489.220164313683	$a_{22}=$	517.3679821094751
$a_{03}=$	-40053.9376044205	$a_{13}=$	5409.775471373145	$a_{23}=$	-266.6518829022839
$a_{30}=$	-0.8303025381338552	$a_{40}=$	0.00636106308063401		
$a_{31}=$	6.169973423892521	$a_{41}=$	-0.04868919721932954		
$a_{32}=$	-11.108735225339027	$a_{42}=$	0.08794094353896188		
$a_{33}=$	5.721965717261517	$a_{43}=$	-0.04527121749971368		
вода–1-пропанол					
$a_{00}=$	-386.18805810085644	$a_{10}=$	63.5723844386169	$a_{20}=$	-3.838392315854323
$a_{01}=$	-6903.205807097262	$a_{11}=$	1030.9391900319292	$a_{21}=$	-58.43796882832776
$a_{02}=$	25432.518905355264	$a_{12}=$	-3579.7612235181305	$a_{22}=$	197.22249255705717
$a_{03}=$	-17609.09089617242	$a_{13}=$	2438.449176220999	$a_{23}=$	-132.7063725038433
$a_{30}=$	0.11430018078271201	$a_{40}=$	-0.00168194074919784	$a_{50}=$	0.00000978669568593
$a_{31}=$	1.6152715923440784	$a_{41}=$	-0.02192364219437495	$a_{41}=$	0.00011739151388014
$a_{32}=$	-5.3375362406184195	$a_{42}=$	0.07118060215532693	$a_{42}=$	-0.0003752087436818
$a_{33}=$	3.552518553591773	$a_{43}=$	-0.0468832599904425	$a_{43}=$	0.00024458374715342

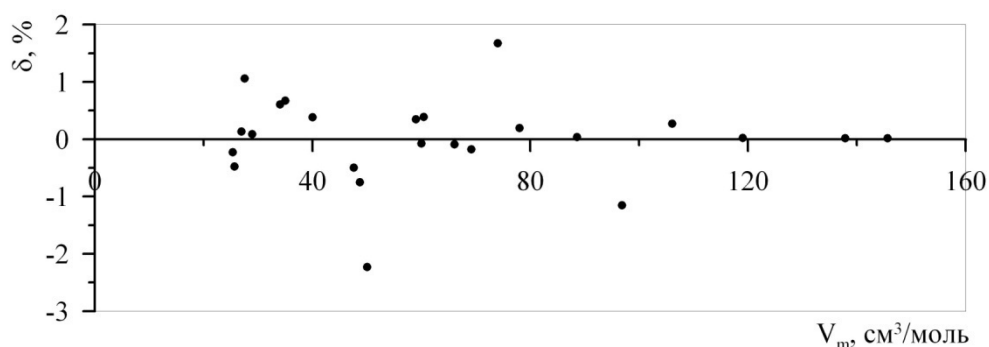


Рис. 19. Относительное отклонение рассчитанных значений молярного объема по уравнению (13) от экспериментальных для системы вода–метанол.

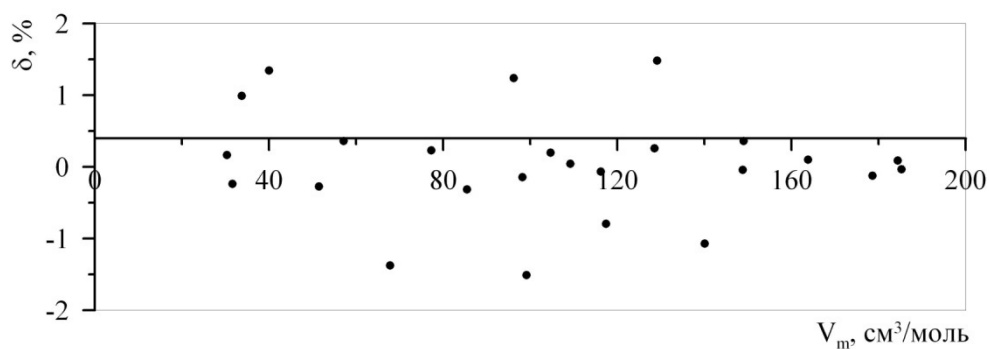


Рис. 20. Относительное отклонение рассчитанных значений молярного объема по уравнению (13) от экспериментальных для системы вода–этанол.

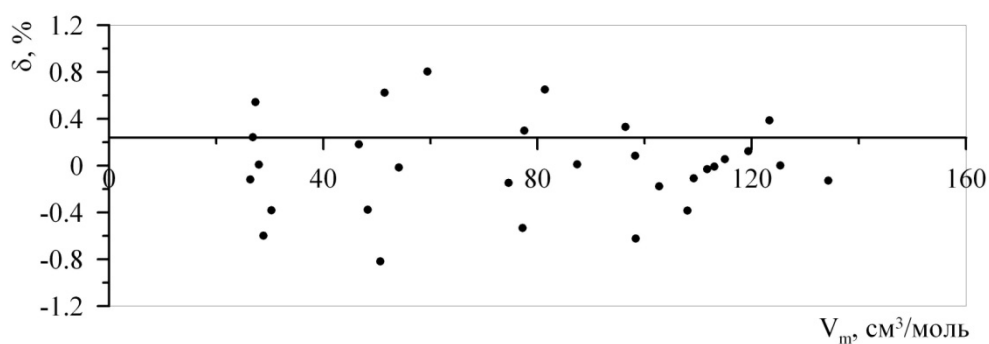


Рис. 21. Относительное отклонение рассчитанных значений молярного объема по уравнению (13) от экспериментальных для системы вода–1-пропанол.

Зависимость молярного объема V_m рассчитанного по уравнению (13) от p и x при $T=613.15$ К для раствора вода–метанол иллюстрирует рис.22.

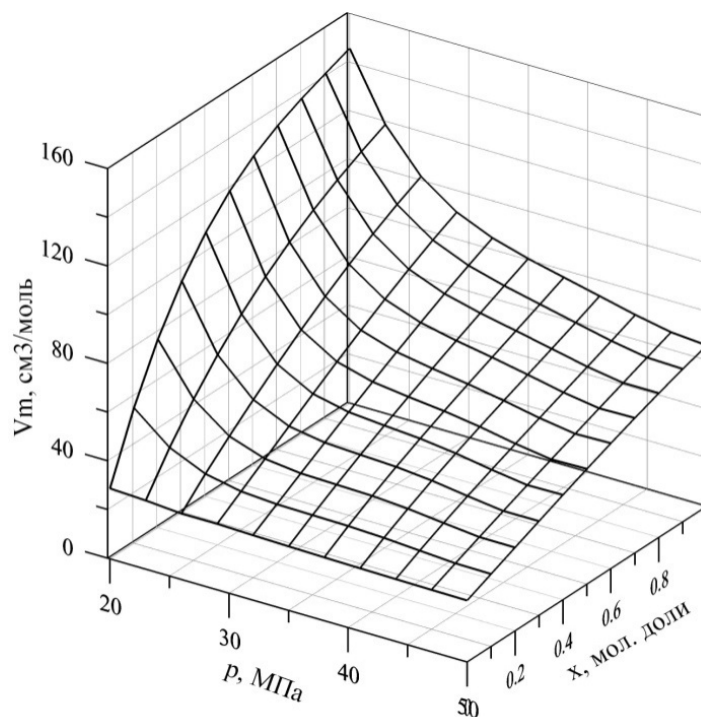


Рис. 22. Зависимость V_m смеси вода–метанол от p и x при температуре $T=613.15$ К.

По соотношению (9) используя уравнение (13) были рассчитаны величины избыточных молярных объемов для смесей вода–спирт (таблица 9). А на рис.23-25 изображена их зависимость от концентрации.

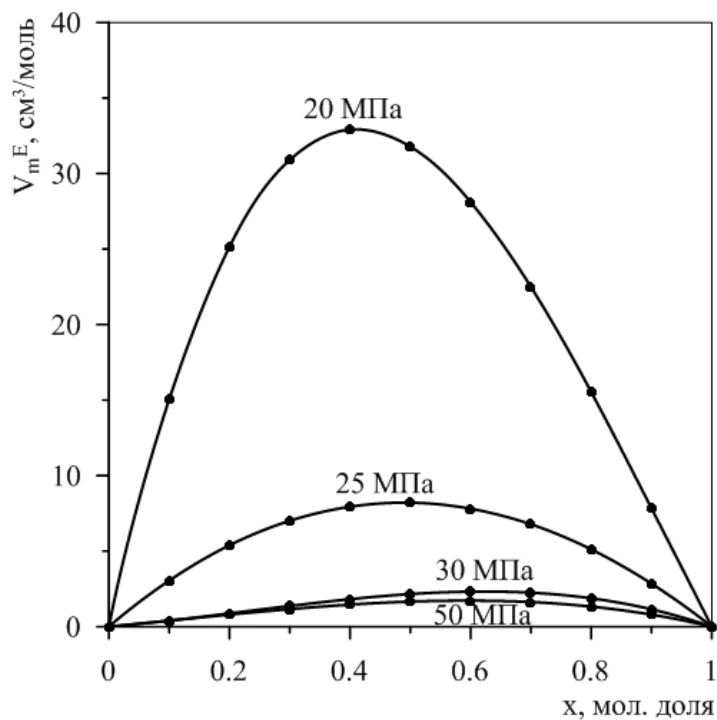


Рис.23. Зависимость величины избыточных молярных объемов смеси

вода–метанол от состава.

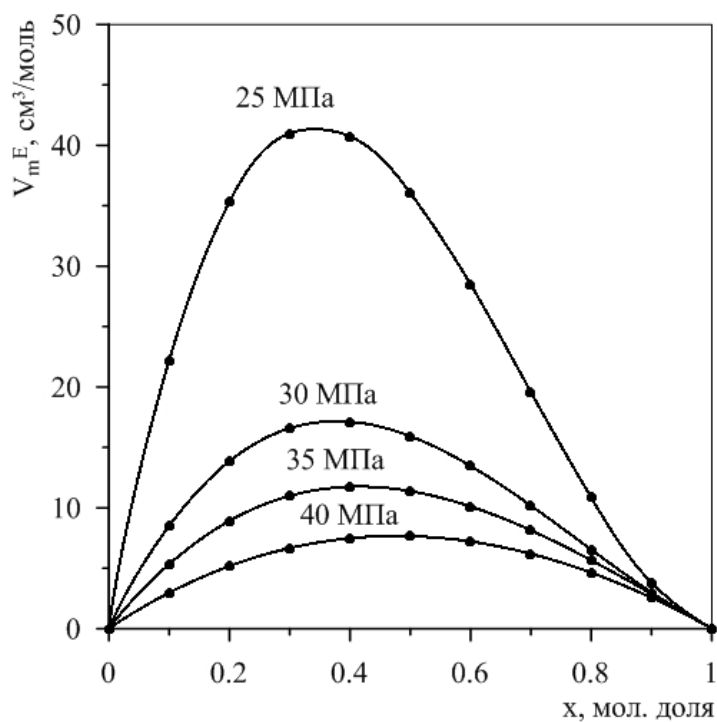


Рис.24. Зависимость величины избыточных молярных объемов смеси вода–этанол от состава.

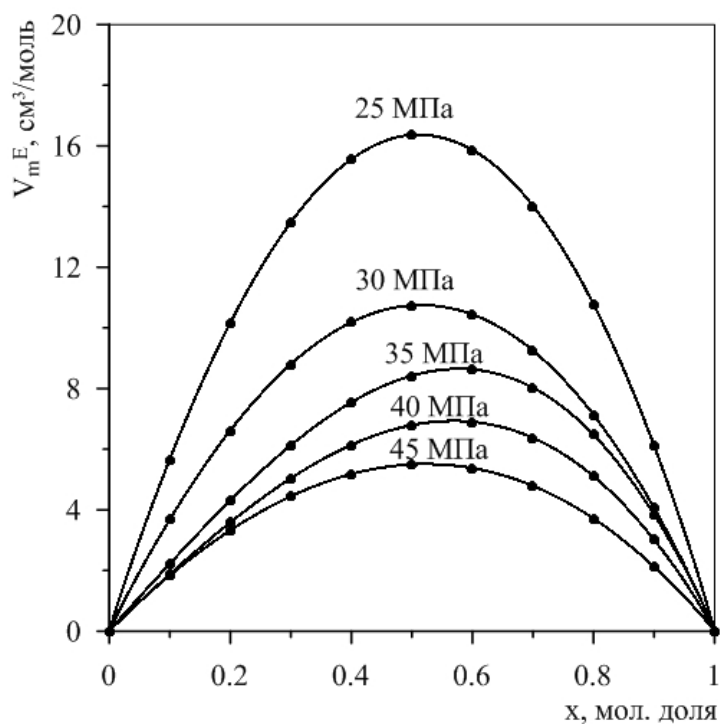


Рис.25. Зависимость величины избыточных молярных объемов смеси вода–1-пропанол от состава.

Используя уравнение (13) для нахождения производных $(\partial V_m / \partial x)_{T,p}$, по (11) рассчитаны $\bar{V}_{mi}$ смесей (таблица 9). Характер концентрационной зависимости $\bar{V}_{mi}$ иллюстрируют рис. 26-28. На рис.29 приведена зависимость $\bar{V}_{mi}$ от p и x для раствора вода–1-пропанол.

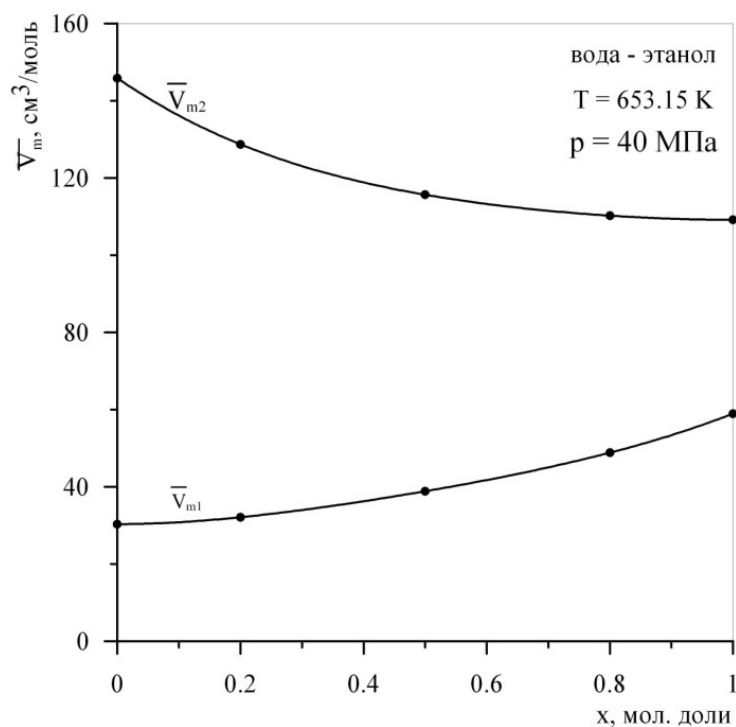


Рис.26. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов смеси вода–метанол от состава.

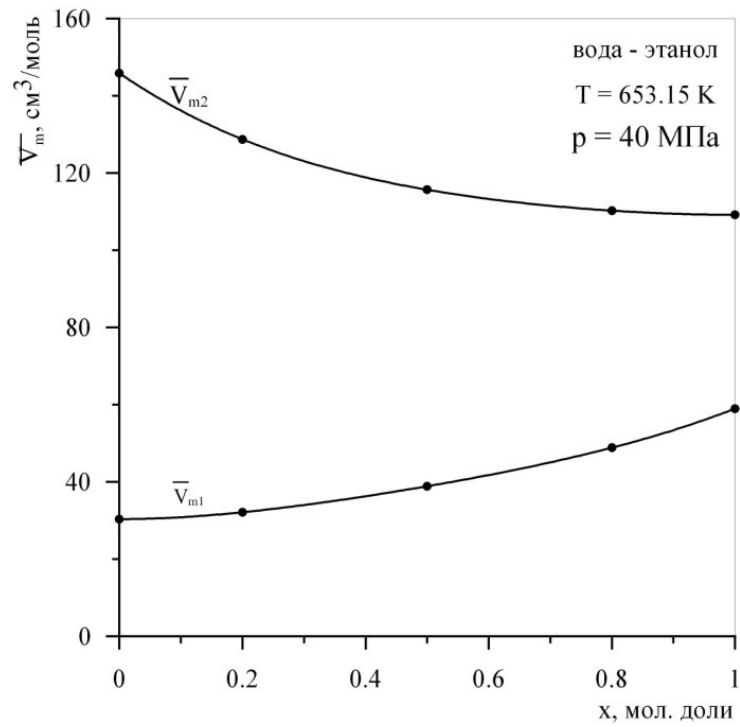


Рис.27. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов смеси вода–этанол от состава.

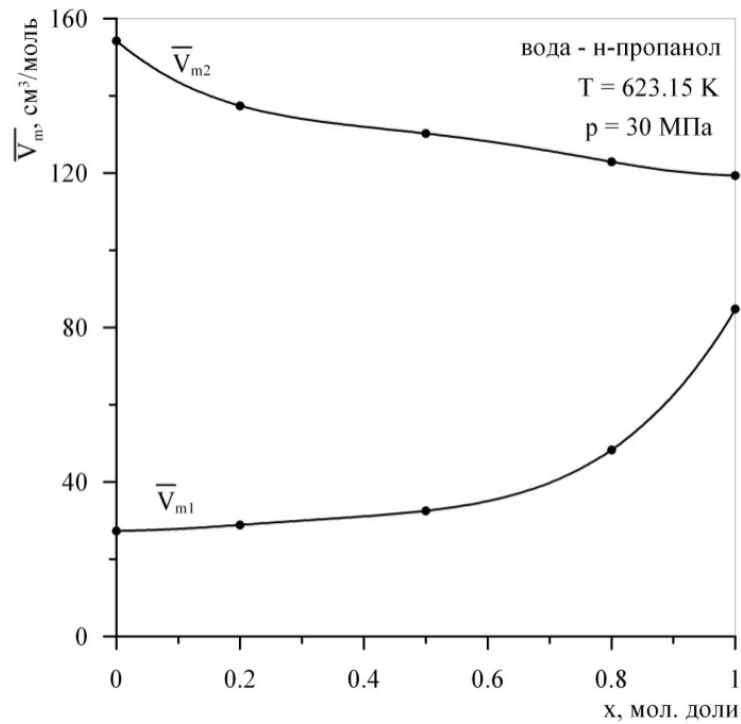


Рис.28. Зависимость величины парциальных молярных объемов компонентов смеси вода–1-пропанол от состава.

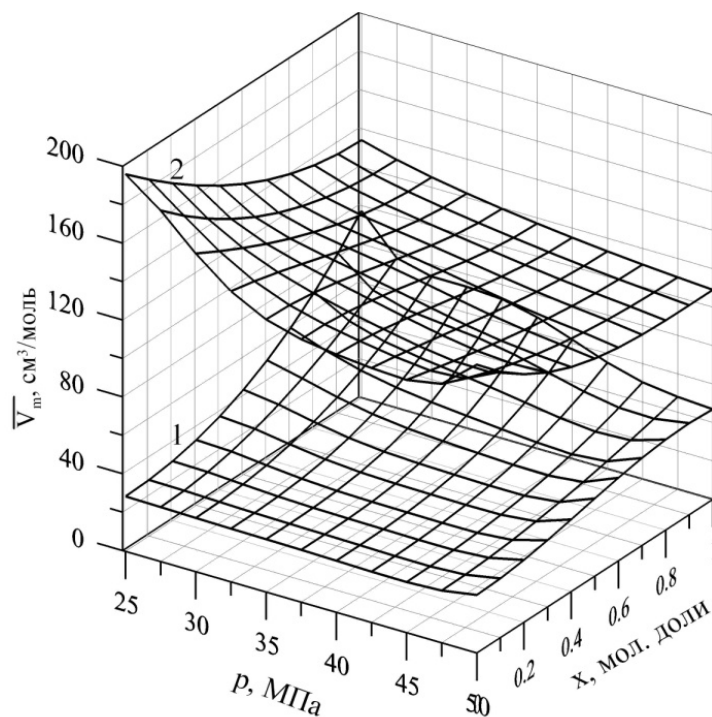


Рис.29. Зависимость парциальных молярных объемов компонентов смеси вода–1-пропанол от давления и концентрации: 1 - вода; 2 - 1-пропанол.

Таблица 9.

Избыточные и парциальные молярные объемы смесей вода–спирт

X, м.д.	P, МПа						
	20	25	30	35	40	45	50
вода–метанол, T=613.15 K							
$V_m^E, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	0	0	0	0	0	0	0
0.1	15.04	3.05	0.4	1.01	1.4	0.64	0.4
0.2	25.14	5.39	0.88	1.72	2.25	1.02	0.8
0.3	30.9	7.01	1.37	2.17	2.65	1.18	1.16
0.4	32.91	7.94	1.82	2.36	2.68	1.16	1.46
0.5	31.78	8.21	2.16	2.35	2.44	1.02	1.66
0.6	28.11	7.81	2.32	2.14	1.99	0.8	1.72
0.7	22.5	6.78	2.25	1.78	1.44	0.54	1.63
0.8	15.54	5.12	1.88	1.28	0.87	0.29	1.33
0.9	7.84	2.85	1.15	0.68	0.36	0.1	0.8
1	0	0	0	0	0	0	0
$\bar{V}_{m1}, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	28.91	27.79	26.94	26.30	25.85	25.51	25.26
0.1	31.48	28.16	26.89	26.46	26.13	25.65	25.25

0.2	38.40	29.23	26.82	26.88	26.87	26.01	25.28
0.3	48.46	30.97	26.87	27.53	27.89	26.49	25.40
0.4	60.46	33.36	27.15	28.33	29.02	27.01	25.70
0.5	73.20	36.35	27.79	29.23	30.09	27.47	26.22
0.6	85.48	39.91	28.92	30.19	30.91	27.80	27.05
0.7	96.11	44.01	30.65	31.13	31.33	27.89	28.23
0.8	103.87	48.62	33.13	32.02	31.16	27.65	29.86
0.9	107.58	53.70	36.46	32.78	30.22	27.00	31.97
1	106.03	59.23	40.79	33.37	28.36	25.85	34.66
$\bar{V}_{m2}, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	322.81	140.55	92.03	92.20	91.70	76.91	69.90
0.1	272.95	133.60	93.08	89.22	86.14	74.20	70.06
0.2	233.43	127.52	93.48	86.80	81.90	72.16	69.93
0.3	203.06	122.28	93.37	84.87	78.80	70.70	69.56
0.4	180.64	117.85	92.86	83.37	76.68	69.72	69.02
0.5	164.95	114.19	92.09	82.26	75.37	69.14	68.39
0.6	154.81	111.28	91.18	81.48	74.68	68.87	67.72
0.7	149.01	109.06	90.25	80.96	74.44	68.82	67.08
0.8	146.36	107.53	89.44	80.66	74.49	68.89	66.54
0.9	145.64	106.63	88.85	80.53	74.65	69.00	66.17
1	145.67	106.33	88.63	80.49	74.74	69.06	66.04
x, м.д.	p, МПа						
	20	25	30	35	40		
вода–этанол, T=653.15 K							
$V_m^E, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	0	0	0	0	0	0	
0.1	4.56	22.15	8.47	5.31	2.95		
0.2	7.9	35.29	13.84	8.9	5.16		
0.3	10.09	40.98	16.57	10.97	6.65		
0.4	11.22	40.72	17.11	11.73	7.47		
0.5	11.36	36.05	15.92	11.37	7.64		
0.6	10.59	28.49	13.46	10.1	7.2		
0.7	8.99	19.58	10.18	8.13	6.18		
0.8	6.64	10.85	6.54	5.65	4.62		
0.9	3.62	3.81	3	2.88	2.55		
1	0	0	0	0	0		
$\bar{V}_{m1}, \text{см}^3/\text{моль}$							
0	148.75	40.50	34.08	31.54	30.35		
0.1	149.37	45.25	35.70	32.43	30.73		
0.2	151.14	57.47	39.97	34.84	31.82		
0.3	153.90	74.11	45.97	38.37	33.55		
0.4	157.49	92.09	52.78	42.60	35.86		

0.5	161.75	108.38	59.50	47.13	38.69	
0.6	166.52	119.91	65.22	51.56	41.95	
0.7	171.65	123.63	69.01	55.48	45.60	
0.8	176.98	116.48	69.98	58.48	49.55	
0.9	182.35	95.41	67.20	60.16	53.75	
1	187.61	57.36	59.76	60.11	58.13	
$\bar{V}_{m2}, \text{CM}^3/\text{МОЛЬ}$						
0	237.23	421.03	230.55	178.46	142.54	
0.1	225.22	328.18	198.91	161.13	135.31	
0.2	215.14	258.09	174.47	147.35	129.12	
0.3	206.84	207.68	156.33	136.71	123.91	
0.4	200.16	173.91	143.56	128.80	119.61	
0.5	194.94	153.72	135.26	123.22	116.15	
0.6	191.02	144.05	130.52	119.57	113.48	
0.7	188.25	141.86	128.42	117.44	111.51	
0.8	186.46	144.07	128.04	116.41	110.19	
0.9	185.51	147.64	128.49	116.10	109.44	
1	185.22	149.51	128.84	116.08	109.21	
x, м.д.	p, МПа					
	25	30	35	40	45	50
Вода–1-пропанолT=653.15 K						
$V_m^E, \text{CM}^3/\text{МОЛЬ}$						
0	0	0	0	0	0	
0.1	5.66	3.67	2.22	1.87	1.83	3.47
0.2	10.16	6.61	4.3	3.58	3.32	5.78
0.3	13.47	8.79	6.12	5.03	4.44	7.08
0.4	15.55	10.18	7.54	6.13	5.17	7.51
0.5	16.36	10.74	8.42	6.79	5.49	7.21
0.6	15.86	10.44	8.62	6.9	5.37	6.34
0.7	14.01	9.25	8.02	6.37	4.79	5.04
0.8	10.78	7.13	6.47	5.11	3.71	3.45
0.9	6.12	4.06	3.85	3.02	2.12	1.72
1	0	0	0	0	0	0
$\bar{V}_{m1}, \text{CM}^3/\text{МОЛЬ}$						
0	28.63	27.98	27.49	26.88	26.34	30.19
0.1	29.20	28.34	27.53	26.95	26.51	30.79
0.2	30.96	29.46	27.84	27.27	27.04	32.41
0.3	33.99	31.41	28.69	28.04	27.98	34.75
0.4	38.37	34.25	30.34	29.44	29.39	37.53
0.5	44.18	38.04	33.08	31.68	31.32	40.44
0.6	51.49	42.86	37.16	34.94	33.80	43.20
0.7	60.38	48.76	42.88	39.40	36.90	45.52

0.8	70.93	55.81	50.49	45.27	40.66	47.10
0.9	83.22	64.08	60.26	52.74	45.13	47.66
1	97.32	73.63	72.48	61.98	50.36	46.89
$\bar{V}_{m2}, \text{CM}^3/\text{МОЛЬ}$						
0	196.27	165.58	141.87	134.24	131.54	150.05
0.1	185.51	158.80	141.29	133.17	128.42	138.32
0.2	175.55	152.47	139.62	131.40	125.43	129.07
0.3	166.47	146.64	137.13	129.13	122.60	121.99
0.4	158.35	141.38	134.08	126.54	119.98	116.81
0.5	151.26	136.74	130.77	123.82	117.64	113.22
0.6	145.29	132.81	127.44	121.17	115.61	110.94
0.7	140.50	129.63	124.38	118.78	113.94	109.67
0.8	136.99	127.29	121.86	116.83	112.69	109.13
0.9	134.83	125.83	120.15	115.52	111.91	109.02
1	134.09	125.33	119.52	115.04	111.63	109.04

ГЛАВА 4

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ p, ρ, T, x -ЗАВИСИМОСТЕЙ СИСТЕМ ВОДА–АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ

4.1. Проверка уравнений состояния различной структуры.

Известно множество эмпирических и полуэмпирических уравнений состояния, полученных для описания термодинамических свойств индивидуальных жидкостей и их бинарных смесей [82-106, 121-125]. Структура всех этих уравнений строилась на основе уравнения состояния Ван-дер-Ваальса [94,95] и теоретически обоснованного вириального уравнения состояния [121].

Базаев А.Р. с соавторами [84-91] измерили p, ρ, T, x -зависимости смесей вода–алифатический спирт (метанол, этанол, 1-пропанол) для трех значений состава (0.2, 0.5, 0.8 мол. долей спирта) в широком диапазоне параметров состояния (в жидкой и паровой фазах, на линии сосуществования фаз, в околоскритическом и сверхкритическом состояниях) в диапазоне температур 373.15–673.15 К, давлений до 60 МПа и плотностей 35-737 кг/м³ методом пьезометра постоянного объема. Полученные ими p, ρ, T -зависимости имеют гладкую форму во всем исследованном диапазоне параметров, что удобно для аналитического описания свойств.

В таблице 10 представлен диапазон плотностей, температур и давлений в котором проводилось описание экспериментальных данных [84-91], а в таблице 11 приведены результаты описания экспериментальных p, ρ, T, x -зависимостей смесей вода–спирт в паровой (ПФ), жидкой (ЖФ) фазах и в сверхкритическом состоянии (СКФ) уравнениями состояния, широко используемыми для инженерных расчетов [92-96, 121-122]. Коэффициенты уравнений рассчитаны методом наименьших квадратов [147].

Таблица 10.

Фаза	Раствор	x , мол. доля спирта	T , К	ρ , кг/м ³	p , МПа
ПФ	вода – метанол	0.5	513.15-565.15	40-292.2	5.1-13.45
		0.8	483.15-533.15	40-285.5	4-10.2
	вода – этанол	0.2	563.15-601.15	70-293.4	8.9-16.1
		0.5	513.15-556.15	50-282	5.1-10.9
		0.8	493.15-530.15	50-280.1	3.9-7.9
	вода – 1- пропанол	0.2	553.15-598.15	40-303.2	4.5-15.1
		0.5	513.15-557.15	63.4-287.5	4.8-9.45
		0.8	503.15-541.15	40-284.2	2.4-6.5
ЖФ	вода – метанол	0.5	433.15-565.15	292.2-737.7	2-13.45
		0.8	433.15-533.15	285.5-665	2.2-10.2
	вода – этанол	0.2	543.15-601.15	293.4-620	8.2-16.1
		0.5	463.15-556.15	282-660	2.5-10.9
		0.8	473.15-530.15	280.1-590	3.4-7.9
	вода – 1- пропанол	0.2	553.15-598.15	303.2-670	8.3-15.1
		0.5	473.15-557.15	287.5-690	1.5-9.45
		0.8	493.15-541.15	284.2-640	3.3-6.5
СКФ	вода – метанол	0.5	565.15-623.15	41.5-589.8	5.5-54.1
		0.8	533.15-623.15	39.1-580.9	4.9-52.2
	вода – этанол	0.2	601.15-673.15	67.6-547.3	10.5-49.1
		0.5	556.15-673.15	55.5-578.3	6.3-50.8
		0.8	530.15-673.15	53.2-589.7	4-45.8
	вода – 1- пропанол	0.2	598.15-623.15	35.2-625.3	4.5-59.5
		0.5	557.15-623.15	63.3-640.2	5.7-58.6
		0.8	541.15-623.15	40.8-601.5	3-58.2

Таблица 11.

Средние относительные отклонения рассчитанных значений давления рядом уравнений состояния от экспериментальных для смесей вода–спирт.

Уравнения состояния	система	x, мол.доля	δр, %		
			ПФ	ЖФ	СКФ
Вириальное $p(V,T) = \frac{RT}{V} \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{V^i} \right)$	Вода–метанол	0.5	0.4	0.3	0.1
		0.8	0.2	0.1	0.2
	Вода–этанол	0.2	1.1	0.5	0.3
		0.5	0.8	0.9	1.3
		0.8	1.3	0.3	0.5
	Вода–1-пропанол	0.2	0.4	0.3	0.4
		0.5	1.2	0.7	0.2
		0.8	0.7	0.9	0.8
Полиномиальное $p(\omega, \tau) = RT\rho \left(1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^{S_i} b_{ij} \frac{\omega^i}{\tau^j} \right)$ где $\omega = \frac{\rho}{\rho_\kappa}, \tau = \frac{T}{T_\kappa}$	Вода–метанол	0.5	0.4	0.7	0,6
		0.8	1.1	1	0,6
	Вода–этанол	0.2	0.1	0.5	0,9
		0.5	0.6	2.4	1,0
		0.8	0.6	0.7	2,1
	Вода–1-пропанол	0.2	0.3	1.7	1,0
		0.5	0.1	2.2	1,6
		0.8	0.2	1.9	0,7
Больцмана-Маха $p(V,T) = \frac{RT}{V - b + \frac{c}{V^2 + d}} - \frac{a}{V^2}$	Вода–метанол	0.5	5	70.7	12.4
		0.8	2.8	47.5	12.7
	Вода–этанол	0.2	3.6	41.2	12.8
		0.5	4.4	38.9	18.0
		0.8	2.8	27	21.6
	Вода–1-пропанол	0.2	18.7	56	26.3
		0.5	2.15	94.1	23.8

		0.8	4.5	69.1	29.7
БВР $p(\rho, T) = RT\rho + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c}{T^2} \rho^3 (1 + \gamma\rho^2) \exp(-\gamma\rho^2)$	Вода–метанол	0.5	3	13.6	2.3
		0.8	1.8	34.6	2
	Вода–этанол	0.2	5.9	3.4	1.2
		0.5	1.6	22.7	1.2
		0.8	2.9	16.8	1.1
	Вода–1-пропанол	0.2	0.7	9.4	2.4
		0.5	0.4	26.3	1.5
		0.8	1	54.5	3.2
Больцман $p(V, T) = \frac{RT}{V - b + \frac{17b^2}{32V}} - \frac{a}{V^2}$	Вода–метанол	0.5	21.4	70.5	20.1
		0.8	28	100.5	17.7
	Вода–этанол	0.2	19.7	17.9	15.3
		0.5	15.7	52.7	18.8
		0.8	7.8	26.2	29.6
	Вода–1-пропанол	0.2	28.8	55.4	18.1
		0.5	3	88.6	14.7
		0.8	4.5	59.8	21.9
Дитеричи $p(V, T) = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^{5/3}}$	Вода–метанол	0.5	3.6	70.4	3
		0.8	2.8	120	3.1
	Вода–этанол	0.2	3.2	37.3	2.7
		0.5	5.2	65.2	6.2
		0.8	5.5	41	16.9
	Вода–1-пропанол	0.2	4	63.9	5.5
		0.5	2.7	92.3	6.4
		0.8	4.2	69.1	9.0
Пенга-Робинсона	Вода–метанол	0.5	3.8	81.7	1.6
		0.8	6.1	76.6	1.3
	Вода–этанол	0.2	2.2	15.7	1.2
		0.5	3.4	48.5	3.5

$p(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}$		0.8	14.9	14.1	15.9
	Вода–1-пропанол	0.2	1.9	45.6	2.4
		0.5	1.7	88.7	4.0
		0.8	5.6	53.1	6.9
$p(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T}(V^2 + bV)}$	Вода–метанол	0.5	3.9	114.4	4
		0.8	6.9	102.9	2.3
	Вода–этанол	0.2	2.2	29.8	2.8
		0.5	2.6	48.9	2.4
		0.8	18.9	7.9	17.0
	Вода–1-пропанол	0.2	1.9	61.8	3.2
		0.5	1.6	98.2	2.1
		0.8	2.5	25.2	4.3
$p(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + bV}$	Вода–метанол	0.5	27.5	81.7	4
		0.8	26.6	110.9	2.3
	Вода–этанол	0.2	12.9	28.8	2.8
		0.5	8.4	66.9	2.4
		0.8	5.5	60.4	16.1
	Вода–1-пропанол	0.2	2.6	45.8	3.2
		0.5	20.2	75.9	2.1
		0.8	3.2	53.1	4.3
$p(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T(V^2 + bV)} - \frac{b}{T^2 V^3}$	Вода–метанол	0.5	5.1	22.7	14.6
		0.8	2.8	48.7	15.8
	Вода–этанол	0.2	37.3	15.7	9.4
		0.5	14.9	76.3	14.4
		0.8	3.9	77.5	20.2
	Вода–1-пропанол	0.2	1.2	45.6	22.9
		0.5	3.9	84.7	21.2
		0.8	1.8	53.1	30.3

Егеръ $p(V,T) = \frac{RTV^3}{\left(V - \frac{b}{4}\right)^4} - \frac{a}{V^2}$	Вода– метанол	0.5	4.5	70.4	9.1
		0.8	4.7	101.4	4.9
	Вода– этанол	0.2	3.3	15.9	5.3
		0.5	15.7	52.8	3.0
		0.8	21.5	26	17.9
	Вода–1- пропанол	0.2	18.8	55.4	11.9
		0.5	2.2	88.6	2.1
		0.8	4.7	61.3	3.7
Лоренц $p(V,T) = \frac{RT(1+b/V)}{V} - \frac{a}{V^2}$	Вода– метанол	0.5	11.2	138.5	12.4
		0.8	6.7	151.4	12.7
	Вода– этанол	0.2	11	41.8	8
		0.5	15.8	92	11.6
		0.8	19.5	48.8	17.8
	Вода–1- пропанол	0.2	6.2	79.6	17.3
		0.5	21.3	101	19.0
		0.8	15.6	99.5	19.4
Явери-Юнгрена $p(V,T) = \frac{RT}{V-c-b} - \frac{a}{(V-c)(V-c+b)+b(V-c-b)}$	Вода– метанол	0.5	7	81.2	23.9
		0.8	8.9	95.6	17.7
	Вода– этанол	0.2	10.6	18.4	20
		0.5	13.2	37.1	30.2
		0.8	10.9	25.5	37.5
	Вода–1- пропанол	0.2	5.2	35.1	26.3
		0.5	4	81.9	23.8
		0.8	10.7	51.4	43.1
Бертло $p(V,T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$	Вода– метанол	0.5	4.7	70.5	12.4
		0.8	3.2	98.2	12.5
	Вода– этанол	0.2	5.1	16	7.6
		0.5	8.1	48.9	9.4
		0.8	6.8	26.6	17.4

	Вода–1- пропанол	0.2	3.1	45.9	17.3
		0.5	3.9	84.5	19.0
		0.8	3.9	53.1	20.5

Как видно, физически обоснованное вириальное уравнение состояния с шестью коэффициентами описывает экспериментальные данные лучше остальных. Однако, его практическое использование для расчета термодинамических свойств затруднено из-за невозможности нахождения производной $(\partial p / \partial T)_\rho$, содержащейся в термодинамических соотношениях. Как следовало ожидать, зависимость давления одновременно, как от температуры, так и от плотности, адекватно описывает уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости $Z = p/RT\rho_m$ в ряды по степеням плотности и температуры [121-125]:

$$Z = p/RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j, \text{ откуда}$$

$$p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \right], \quad (14)$$

где ρ_m – молярная плотность (моль/м³); $\omega = \rho/\rho_k$, $\tau = T/T_k$ – приведенная плотность и приведенная температура соответственно; ρ_k , T_k – критическая плотность и критическая температура; $R = 8.314$ Дж/(моль·К) – универсальная (молярная) газовая постоянная.

Коэффициенты уравнения (14) определены обобщенным методом наименьших квадратов.

Как известно, квадратичный функционал

$$S(\bar{A}) = \sum_{l=1}^k [Z_l - z(\omega_l, \tau_l, \vec{a})]^2 + \lambda_1 (Z_k - z(1, 1, \vec{a})) +$$

$$+ \lambda_2 \left(-Z_k - \frac{\partial z(1, 1, \vec{a})}{\partial \omega} \right) + \lambda_3 \left(2Z_k - \frac{\partial^2 z(1, 1, \vec{a})}{\partial \omega^2} \right), \quad (15)$$

должен иметь минимальное значение.

Первое слагаемое этого функционала учитывает данные о сжимаемости; следующие три слагаемых приводят в соответствие

критические условия $(p_k = p(\rho_k, T_k, \vec{a}), (\partial p / \partial p)_T^k = 0, (\partial^2 p / \partial p^2)_T^k = 0)$; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – множители Лагранжа.

Для уравнения (14) квадратичный функционал (15) выглядит следующим образом:

$$S(\bar{A}) = \sum_{l=1}^k \left[Z_l - 1 - \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} \frac{a_{ij} \omega_l^i}{\tau_j} \right]^2 + \lambda_1 \left(Z_k - 1 - \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \right) + \\ + \lambda_2 \left(-Z_k - \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} i \cdot a_{ij} \right) + \lambda_3 \left(2Z_k - \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} i(i-1) \cdot a_{ij} \right), \quad (16)$$

Из условия минимума функционала следует:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial S(\bar{A})}{\partial a_{fh}} = -2 \sum_{i=1}^k \frac{\left[Z_l - 1 - \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} \frac{a_{ij} \omega_l^i}{\tau_j} \right] \omega_l^f}{\tau_l^h} - \lambda_1 - \lambda_2 f - \lambda_3 f(f-1) = 0 \\ \frac{\partial S(\bar{A})}{\partial \lambda_1} = Z_k - 1 - \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} = 0 \\ \frac{\partial S(\bar{A})}{\partial \lambda_2} = -Z_k - \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} i \cdot a_{ij} = 0 \\ \frac{\partial S(\bar{A})}{\partial \lambda_3} = 2Z_k - \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} i(i-1) \cdot a_{ij} = 0 \end{array} \right. \quad (17)$$

где $f=1..m, h=1..n_f$.

Таким образом, решив систему $\sum_{i=1}^m (1+n_i) + 3$ уравнений с $\sum_{i=1}^m (1+n_i) + 3$ неизвестными (17) были найдены коэффициенты уравнения (14) и множители Лагранжа (таблица 12).

Таблица 12

Коэффициенты уравнения (6) (x – мольная доля спирта)

вода–метанол, $x=0.5$	
$a_{10}= -8.316964450045116$	$a_{32}= -8.215297113337728$
$a_{11}= 20.269274341598642$	$a_{40}= -3.103208333093195$
$a_{12}= -13.310118391328311$	$a_{41}= 1.1807469946773468$
$a_{20}= 14.894459326175737$	$a_{50}= 2.0475537982926597$
$a_{21}= -36.59074607398389$	$a_{51}= -1.1902445744335028$
$a_{22}= 21.78104713847874$	$a_{60}= -0.49920776583703486$
$a_{30}= -3.75012650604229$	$a_{61}= 0.36338125053618153$
$a_{31}= 13.685566815272024$	
вода–метанол, $x=0.8$	
$a_{10}= -8.34024974686166$	$a_{40}= 0.02868353830698145$
$a_{11}= 22.021187821450468$	$a_{41}= -4.207505102447133$
$a_{12}= -15.155168090136387$	$a_{42}= 2.739313809863469$
$a_{20}= 16.649858803248538$	$a_{50}= 0.6659550862737039$
$a_{21}= -44.34658987877488$	$a_{51}= -0.03571812786619502$
$a_{22}= 28.12738993494874$	$a_{60}= -0.11305241744523048$
$a_{30}= -7.851419453637451$	$a_{61}= 0.01923107394857905$
$a_{31}= 24.856912051396712$	$a_{10}= -8.34024974686166$
$a_{32}= -15.823155128198556$	$a_{11}= 22.021187821450468$
вода–этанол, $x=0.2$	
$a_{10}= -2.625985665048105$	$a_{32}= -3.1554081475260194$
$a_{11}= 7.9393049424563715$	$a_{40}= -4.666661655832798$
$a_{12}= -6.422772960963714$	$a_{41}= -2.024459329236724$
$a_{20}= 5.180992651572995$	$a_{50}= 3.815304146157974$
$a_{21}= -16.258801904385944$	$a_{51}= 0.4998668682037786$
$a_{22}= 9.79579126110974$	$a_{60}= -1.4043097210018995$
$a_{30}= 0.8238119003423313$	$a_{70}= 0.1837558807723454$
$a_{31}= 7.579011542741723$	
вода–этанол, $x=0.5$	
$a_{10}= 0.31954569820465634$	$a_{40}= 27.409635277670258$
$a_{11}= -0.04882730803327608$	$a_{41}= -43.712936802738625$
$a_{12}= -1.0759219647147942$	$a_{50}= -11.301003992822166$
$a_{20}= 12.334286337908024$	$a_{51}= 23.900838179294794$
$a_{21}= -18.355959295782515$	$a_{60}= 0.9274720174637997$
$a_{22}= 2.4947389000465505$	$a_{61}= -6.4872287299814735$
$a_{30}= -28.399757416599165$	$a_{70}= 0.6144405848558601$
$a_{31}= 40.81027519671325$	$a_{71}= 0.69996522200623$
$a_{32}= -0.74311649262779$	
вода–этанол, $x=0.8$	
$a_{10}= -1.7081803911245905$	$a_{32}= -4.465733100362132$
$a_{11}= 9.31371959004158$	$a_{40}= -20.256024046896826$
$a_{12}= -8.73019132701551$	$a_{41}= 17.91266523078322$

$a_{20} = -4.495333197291544$ $a_{21} = -9.000754716590052$ $a_{22} = 12.92401218077954$ $a_{30} = 20.39731639865415$ $a_{31} = -13.445175870231754$	$a_{50} = 8.59965237888326$ $a_{51} = -7.6482975284461885$ $a_{60} = -1.42794781545549$ $a_{61} = 1.289171632770876$
вода–1-пропанол, $x=0.2$	
$a_{10} = -8.856149192259087$ $a_{11} = 18.07784434614284$ $a_{12} = -10.582369779378148$ $a_{20} = 9.214812849032274$ $a_{21} = -20.552149465599562$ $a_{22} = 11.951074479094775$	$a_{30} = -0.6954797202272772$ $a_{31} = 3.387713452250295$ $a_{32} = -2.39916610548605$ $a_{40} = -0.3965569542175818$ $a_{50} = 0.11510832139106335$
вода–1-пропанол, $x=0.5$	
$a_{10} = -18.291255103676832$ $a_{11} = 39.86631395014257$ $a_{12} = -22.747718853592875$ $a_{20} = 41.237629957789984$ $a_{21} = -86.05951418505357$ $a_{22} = 46.31510469240102$ $a_{30} = -31.05478934255282$ $a_{31} = 52.189231310251834$ $a_{32} = -27.832134239367964$	$a_{40} = 21.36254330225944$ $a_{41} = -9.874674128440901$ $a_{42} = 5.226118766537034$ $a_{50} = -21.60726697689307$ $a_{60} = 15.92319730180014$ $a_{70} = -6.78505497734115$ $a_{80} = 1.560887789155674$ $a_{90} = -0.14998415311747454$
вода–1-пропанол, $x=0.8$	
$a_{10} = -7.235972031357629$ $a_{11} = 22.03884161416201$ $a_{12} = -15.231221064131528$ $a_{20} = 12.546480445588784$ $a_{21} = -61.58935931982956$ $a_{22} = 38.558690286036146$ $a_{30} = 33.21930321081851$ $a_{31} = 42.62571282191907$ $a_{32} = -28.110746278412712$ $a_{40} = -109.90025827717136$	$a_{41} = -7.4443540259532845$ $a_{42} = 6.351695766338684$ $a_{50} = 160.34830869436007$ $a_{51} = -0.8014881051294616$ $a_{60} = -148.26499405067773$ $a_{70} = 88.96568840199146$ $a_{80} = -33.19621296924089$ $a_{90} = 6.9929323303866315$ $a_{10,0} = -0.6343733257611687$

Среднее относительное отклонение рассчитанных значений давления по уравнению (14) от экспериментальных для сверхкритической области 1.1 %, а для жидкой и газовой 1.6% (рис.30, 31). В Таблице 13 приведены средние относительные погрешности рассчитанных значений давления по уравнению (14) от экспериментальных (δ , %) для всех исследованных смесей, а также значения квадратичного функционала S (15).

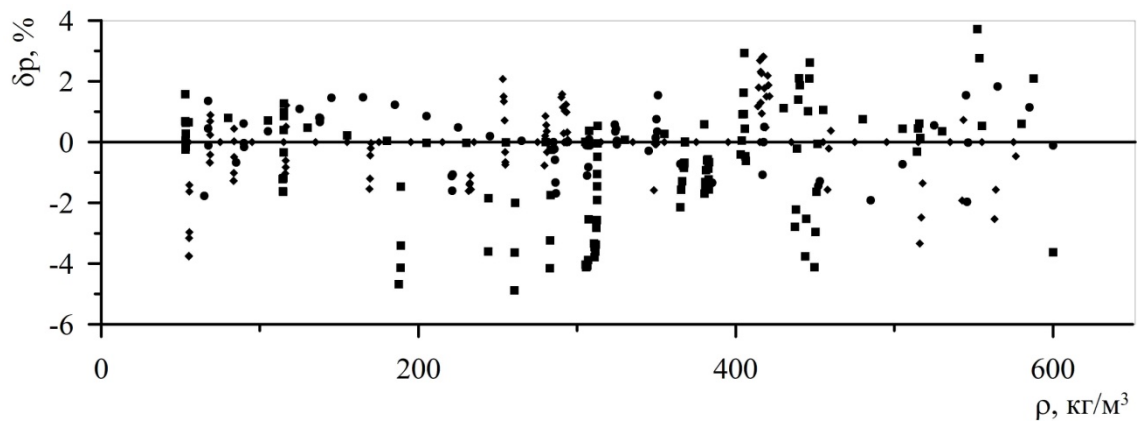


Рис.30. Относительное отклонение расчетных величин давления от экспериментальных для смесей вода-этанол состава, x (мол.доли спирта): ● – 0.2; ♦ - 0.5, ■ – 0.8 в сверхкритическом состоянии.

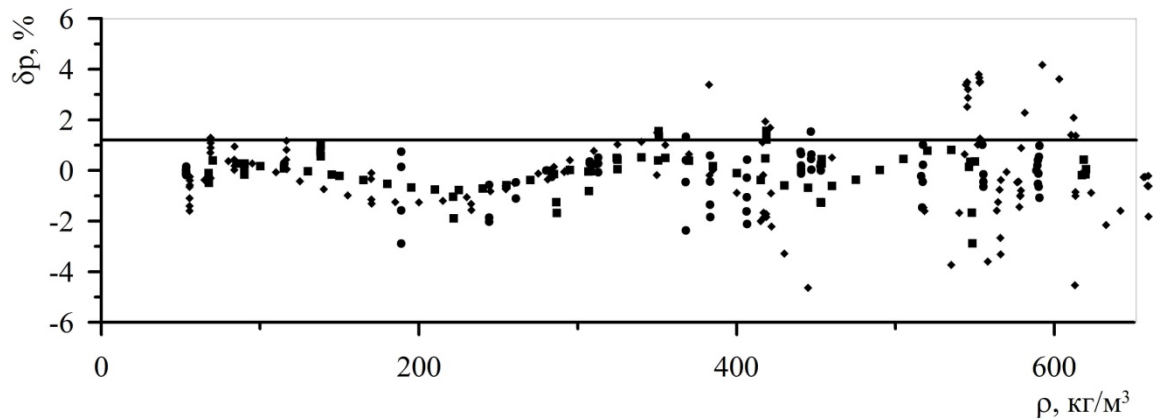


Рис. 31. Относительное отклонение расчетных величин давления от экспериментальных для смесей вода-этанол состава, x (мол.доли спирта): ● – 0.2; ♦ - 0.5, ■ – 0.8 в жидкой и паровой фазах и на линии сосуществования фаз.

Таблица 13

Средние относительные отклонения рассчитанных значений давления от экспериментальных (δ , %)

смесь	СКФ		ПФ и ЖФ	
	δ , %	S	δ , %	S
Вода – метанол, $x=0.5$	0.6	0.000332	3.3	0.008635
Вода – метанол, $x=0.8$	0.6	0.001891	2.2	0.016144
Вода – этанол, $x=0.2$	0.9	0.001696	0.5	0.000417
Вода – этанол, $x=0.5$	1.0	0.014083	2.0	0.009846
Вода – этанол, $x=0.8$	2.1	0.056287	0.6	0.000346
Вода – 1-пропанол, $x=0.2$	1.0	0.002450	1.0	0.002450
Вода – 1-пропанол, $x=0.5$	1.6	0.012352	1.0	0.001329
Вода – 1-пропанол, $x=0.8$	0.7	0.002400	1.9	0.009868

На рис. 32-35 приведены диаграммы зависимости давления смесей вода–этанол от плотности, температуры и концентрации, рассчитанные с помощью уравнения (14). Как видно из рис.32 и рис.33 характер зависимости давления от плотности и температуры для смесей аналогичен характеру зависимости давления от плотности и температуры для чистых веществ. А из рис.34 и рис.35 видно, что с увеличением концентрации значения давления убывают.

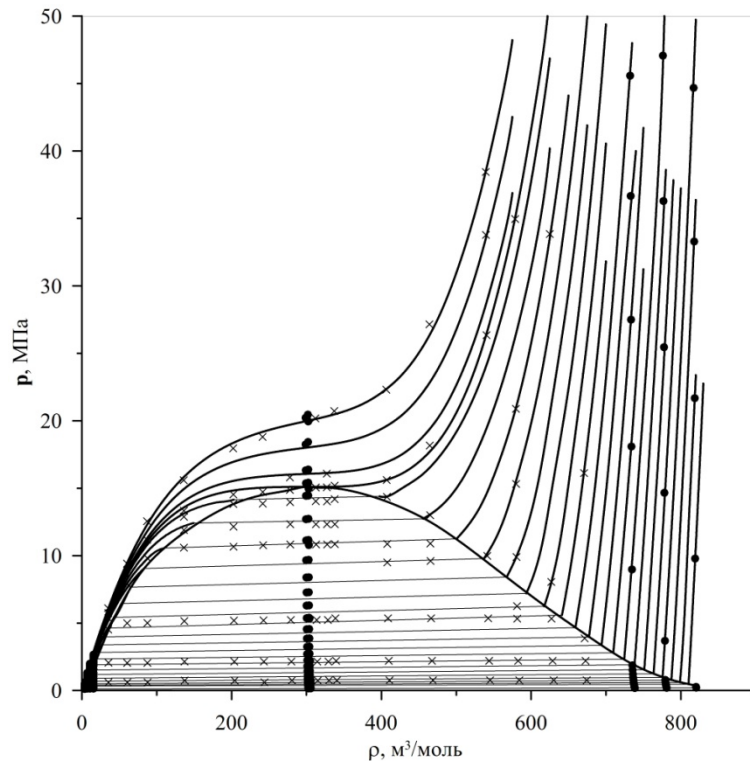


Рис.32. Изотермы зависимости давления от плотности смеси вода–1-пропанол 0.2 мол.доли (линии - расчет, точки - эксперимент).

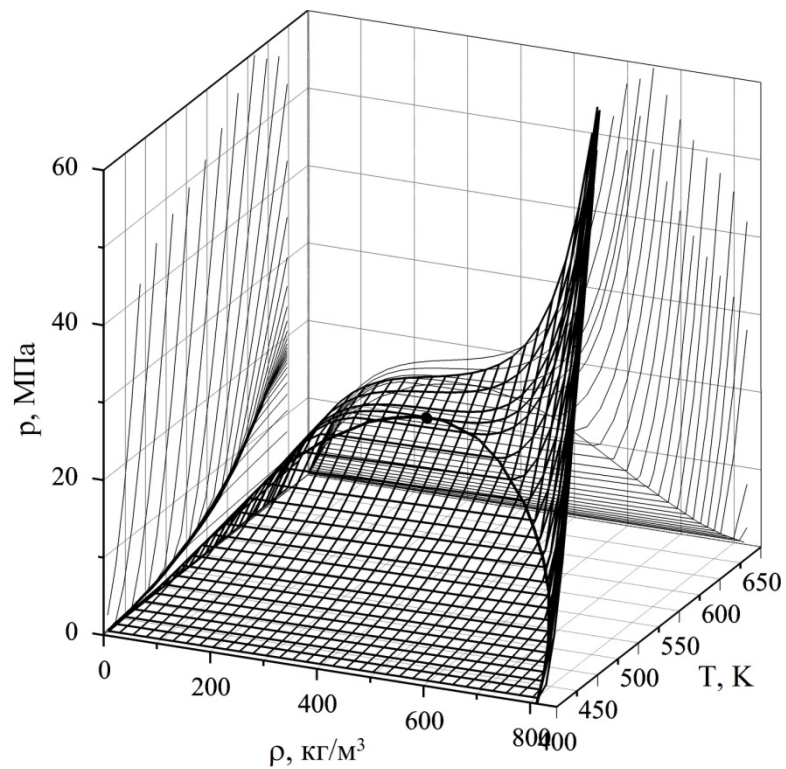


Рис.33. p, ρ, T -поверхность смеси вода–1-пропанол состава $x=0.2$ мол.доли и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость.

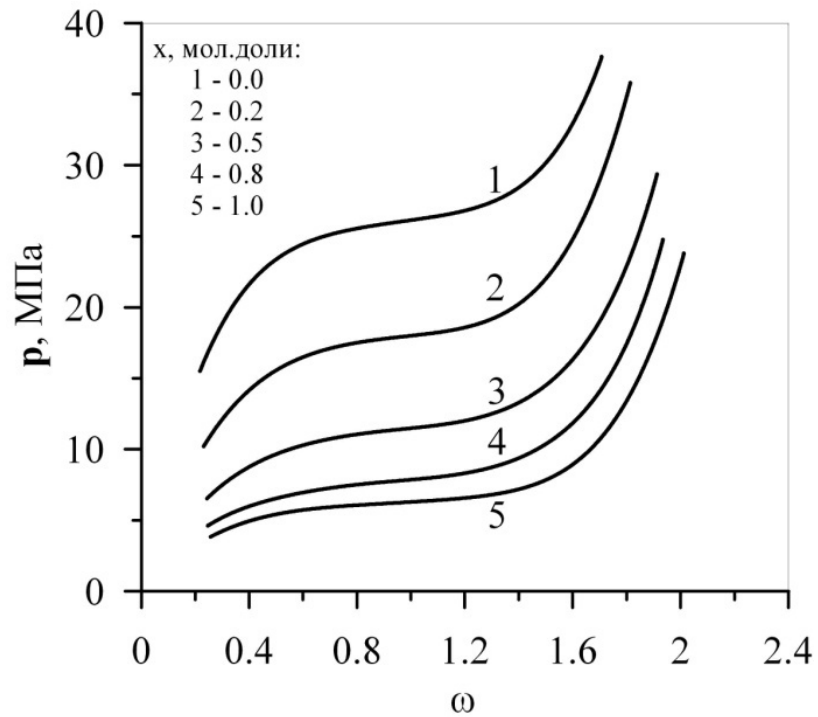


Рис.34. Зависимость давления от приведенной плотности для различных значений концентрации системы вода–1-пропанол в сверхкритической области ($\tau=1.025$).

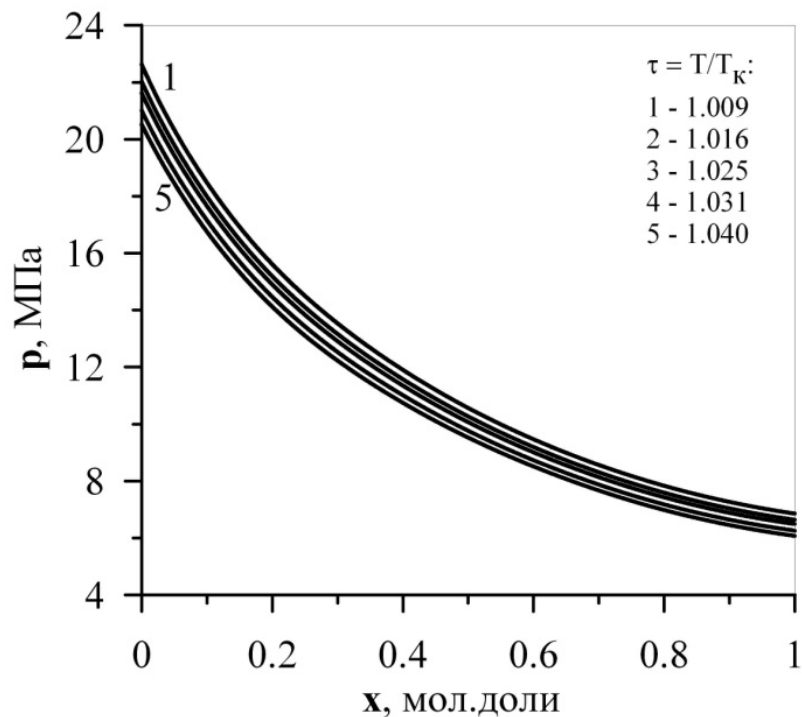


Рис 35. Изотермы зависимости давления смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$ (газовая фаза и сверхкритический флюид).

4.2. Трехпараметрическое уравнение состояния.

Полученное уравнение (14) для систем вода–спирт учитывает зависимость давления от плотности и температуры при постоянном составе. Для практического использования смесей необходимо получить уравнение состояния, учитывающее зависимость термодинамических свойств не только от плотности и температуры, но и от их состава. Для этого в уравнение (14) был добавлен третий ряд вида $\sum_{k=0}^s x^k$, учитывающий зависимость давления от состава смеси, то есть:

$$Z = p/RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} \sum_{k=0}^s a_{ij} \omega^i \cdot x^k / \tau^j, \text{ откуда}$$

$$p = RT\rho_m \left[1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} \sum_{k=0}^s a_{ij} \omega^i \cdot x^k / \tau^j \right]. \quad (18)$$

Коэффициенты уравнения (18), определенные обобщенным методом наименьших квадратов [147], приведены в таблице 14.

Таблица 14

Коэффициенты уравнения (18) для водных растворов алифатических спиртов.

ГФ	ЖФ	СФ
вода-метанол		
$a_{100} = -5.535648707639911$	$a_{100} = -916.5359217889645$	$a_{100} = -129.07281777172017$
$a_{101} = 178.4808415317315$	$a_{101} = 2753.301321521433$	$a_{101} = -293.23017978719$
$a_{102} = -180.17635535276005$	$a_{102} = -2123.49345016205$	$a_{102} = 2145.822590860481$
$a_{110} = 12.855199926573045$	$a_{103} = 4508.184471901053$	$a_{103} = -2943.7970072563803$
$a_{111} = -371.89769841602555$	$a_{104} = -1434.3927114227001$	$a_{104} = 1204.7241721131602$
$a_{112} = 377.85876931196333$	$a_{110} = 452.35143070620217$	$a_{110} = 267.42751275837486$
$a_{120} = -8.819218185008022$	$a_{111} = -5490.882331214113$	$a_{111} = 318.0014082787317$
$a_{121} = 194.52336032425484$	$a_{112} = 8663.08161137285$	$a_{112} = -3126.363570337782$
$a_{122} = -198.81945294526193$	$a_{113} = -16075.063173549022$	$a_{113} = 4252.159687150304$
$a_{200} = 134.69395591905393$	$a_{114} = 9590.752165812743$	$a_{114} = -1674.6086950952033$
$a_{201} = -1512.8824923822503$	$a_{120} = 3173.7773508807722$	$a_{120} = -140.27988641041054$
$a_{202} = 1370.0309897542431$	$a_{121} = 1360.2705800464469$	$a_{121} = 4.643177032480857$
$a_{210} = -272.38764236908105$	$a_{122} = -7899.80934475406$	$a_{122} = 856.0081923116803$
$a_{211} = 3197.4971115981994$	$a_{123} = 7632.294900770282$	$a_{123} = -1136.5925799621527$
$a_{212} = -2909.9658310475206$	$a_{124} = -10617.98999093866$	$a_{124} = 393.3463573877216$
$a_{220} = 138.22074909011505$	$a_{130} = -4427.692612171982$	$a_{200} = 552.0591186578802$
$a_{221} = -1687.6585618701563$	$a_{131} = 3625.6017915746766$	$a_{201} = 57.48233380377195$
$a_{222} = 1542.7111051870818$	$a_{132} = -2350.3040168050043$	$a_{202} = -4334.41542114521$

$a_{300} = -803.7519611827722$
 $a_{301} = 4451.442438090022$
 $a_{302} = -3741.5183564696245$
 $a_{310} = 1608.3318483102566$
 $a_{311} = -9328.957396634149$
 $a_{312} = 7884.161066654368$
 $a_{320} = -803.9354691276757$
 $a_{321} = 4880.595674697678$
 $a_{322} = -4145.007642151266$
 $a_{400} = 1083.9817054843445$
 $a_{401} = -5806.947020604489$
 $a_{402} = 5025.763940648287$
 $a_{410} = -2171.412709633693$
 $a_{411} = 11923.856019653029$
 $a_{412} = -10330.073961010561$
 $a_{420} = 1086.9886874455374$
 $a_{421} = -6117.969219229568$
 $a_{422} = 5304.93696691943$

$a_{133} = 16062.388942667407$
 $a_{134} = -2872.861275367728$
 $a_{140} = 1716.3978110719504$
 $a_{141} = -2182.3191222221462$
 $a_{142} = 3416.372160528472$
 $a_{143} = -11723.616773691992$
 $a_{144} = 5158.781123564448$
 $a_{200} = 1156.9636703076733$
 $a_{201} = -2142.4086820519824$
 $a_{202} = 17.239342105287044$
 $a_{203} = 1374.758407459005$
 $a_{204} = -3427.434882823974$
 $a_{210} = -1470.8932149419793$
 $a_{211} = 1588.9730279622192$
 $a_{212} = 1815.0093321445372$
 $a_{213} = -3314.365467135125$
 $a_{214} = 4296.209410740725$
 $a_{220} = 738.2590472087834$
 $a_{221} = 1857.4624411661734$
 $a_{222} = -3965.1372069163704$
 $a_{223} = 3608.029635715609$
 $a_{224} = 3087.690317778006$
 $a_{230} = -777.4854873267712$
 $a_{231} = -1697.3861282424073$
 $a_{232} = 2649.40251524456$
 $a_{233} = -3211.248619733895$
 $a_{234} = -4165.565486391209$
 $a_{240} = 354.60081945875896$
 $a_{241} = 196.8666487301546$
 $a_{242} = 354.31400142764835$
 $a_{243} = 350.28758916815326$
 $a_{244} = 726.3468899093502$
 $a_{300} = -798.6196057349374$
 $a_{301} = 1381.8748997503228$
 $a_{302} = -759.1185577547953$
 $a_{303} = 912.5986125636331$
 $a_{304} = 864.8412612155975$
 $a_{310} = 129.01088906147328$
 $a_{311} = -868.3881329122594$
 $a_{312} = 1344.1355057557273$
 $a_{313} = -752.4932218081973$
 $a_{314} = -2382.977048557625$
 $a_{320} = 809.8376001386291$
 $a_{321} = -249.46356050325306$
 $a_{322} = -427.5368924442272$
 $a_{323} = -1024.4862879280254$
 $a_{324} = 2824.3422111497325$

$a_{203} = 6135.012248755279$
 $a_{204} = -2367.713898588824$
 $a_{210} = -1132.1237537604338$
 $a_{211} = 555.3738678386345$
 $a_{212} = 5699.79835387059$
 $a_{213} = -7983.277372596301$
 $a_{214} = 2763.218424970115$
 $a_{220} = 582.1495027012838$
 $a_{221} = -729.2031430679974$
 $a_{222} = -870.0710682003665$
 $a_{223} = 1165.8442342033595$
 $a_{224} = -92.54417793355597$
 $a_{300} = -807.5781212606186$
 $a_{301} = 1214.377249605526$
 $a_{302} = 1059.196187327409$
 $a_{303} = -1860.4161135474985$
 $a_{304} = 359.56061976992305$
 $a_{310} = 1647.8558047829126$
 $a_{311} = -2849.1231654895773$
 $a_{312} = -146.50763429422966$
 $a_{313} = 642.0284420671459$
 $a_{314} = 785.0103021511109$
 $a_{320} = -841.5589377229772$
 $a_{321} = 1808.2448441185377$
 $a_{322} = -1652.8508552781338$
 $a_{323} = 2235.8925371161927$
 $a_{324} = -1594.7400815295784$
 $a_{400} = 482.13033462041096$
 $a_{401} = -1065.8699455411374$
 $a_{402} = 766.7813684902975$
 $a_{403} = -834.5380360279224$
 $a_{404} = 662.7275393955854$
 $a_{410} = -981.1675371124918$
 $a_{411} = 2029.0781065934482$
 $a_{412} = -1214.1661767768383$
 $a_{413} = 1495.0625162737786$
 $a_{414} = -1354.313763035361$
 $a_{420} = 499.4251129375315$
 $a_{421} = -1078.2535883095234$
 $a_{422} = 938.5604177801029$
 $a_{423} = -1334.0970076030092$
 $a_{424} = 988.6472945168227$
 $a_{500} = -100.74555951781781$
 $a_{501} = 175.0209664005264$
 $a_{502} = 42.78254247136333$
 $a_{503} = -82.13408450847994$
 $a_{504} = -35.98426266738347$

	$a_{330} = 385.9195180216437$	$a_{510} = 204.74183405785777$
	$a_{331} = -812.4064982727035$	$a_{511} = -232.05904353305914$
	$a_{332} = -398.97254740622344$	$a_{512} = -560.9572314496569$
	$a_{333} = 570.253720603028$	$a_{513} = 750.3712555730904$
	$a_{334} = -2426.287429152212$	$a_{514} = -159.6132353182155$
	$a_{340} = -526.7542769963223$	$a_{520} = -104.0333322734856$
	$a_{341} = 764.8653218899062$	$a_{521} = 85.65629409132359$
	$a_{342} = -711.7975241748856$	$a_{522} = 396.0163326356142$
	$a_{343} = 1595.6437486931163$	$a_{523} = -501.1285883873648$
	$a_{344} = 556.4558296241835$	$a_{524} = 122.10845567738068$
	$a_{400} = 635.1293401799751$	
	$a_{401} = -602.9955158231201$	
	$a_{402} = -331.0571576748979$	
	$a_{403} = -33.738628321759606$	
	$a_{404} = -115.78912804692222$	
	$a_{410} = -681.8950899279544$	
	$a_{411} = 528.2964569312445$	
	$a_{412} = 1077.4462362185927$	
	$a_{413} = -487.3572530604099$	
	$a_{414} = 94.96639595498705$	
	$a_{420} = -178.2212771663386$	
	$a_{421} = -277.03793809306677$	
	$a_{422} = -686.9529626145402$	
	$a_{423} = 690.7389462945864$	
	$a_{424} = -271.7303353087433$	
	$a_{430} = 171.2618483207298$	
	$a_{431} = 552.3561577318194$	
	$a_{432} = 345.5880128731071$	
	$a_{433} = -553.0039045391003$	
	$a_{434} = 1095.1818016529187$	
	$a_{440} = 53.80172265849109$	
	$a_{441} = -305.10108076478735$	
	$a_{442} = 52.50492435413714$	
	$a_{443} = -240.00995123248103$	
	$a_{444} = -532.8385294971697$	
	$a_{500} = -106.07224765413932$	
	$a_{501} = 42.526869109795285$	
	$a_{502} = -118.30249762545863$	
	$a_{503} = 221.81625405387027$	
	$a_{504} = 55.29487955252389$	
	$a_{510} = 93.16186489192397$	
	$a_{511} = 243.90383715943167$	
	$a_{512} = -58.39508491642073$	
	$a_{513} = -283.7247480733624$	
	$a_{514} = -75.98707836082143$	
	$a_{520} = 116.21059378840434$	
	$a_{521} = -471.7609711481015$	

	$a_{522} = 147.53819242083026$ $a_{523} = 332.9708365738064$ $a_{524} = -135.8684893036064$ $a_{530} = -131.90838340401476$ $a_{531} = 223.54044706664732$ $a_{532} = -22.168095388049405$ $a_{533} = -293.9683745622667$ $a_{534} = 118.21841362500129$ $a_{540} = 28.624106220190956$ $a_{541} = -19.52773216671601$ $a_{542} = -30.10379682124282$ $a_{543} = 133.753161693898$ $a_{544} = -9.657249198597757$	
ВОДА-ЭТАНОЛ		
$a_{100} = 59.020811411433904$ $a_{101} = -975.4015882039622$ $a_{102} = 2355.605152876469$ $a_{103} = -4256.438207995219$ $a_{104} = 2789.3150948117877$ $a_{110} = -206.81743096785715$ $a_{111} = 2938.909029308179$ $a_{112} = -7269.586992763949$ $a_{113} = 12689.532617672721$ $a_{114} = -8096.001983980203$ $a_{120} = 235.4538870407937$ $a_{121} = -2892.377723226346$ $a_{122} = 7447.683822988184$ $a_{123} = -13025.657077871161$ $a_{124} = 8200.206321058604$ $a_{130} = -89.09906633947902$ $a_{131} = 931.7294784705641$ $a_{132} = -2539.3734765546938$ $a_{133} = 4592.01036788444$ $a_{134} = -2887.4130737362666$ $a_{200} = -752.6897097601952$ $a_{201} = 9745.731144845033$ $a_{202} = -8591.60849033878$ $a_{203} = 3558.1484306156267$ $a_{204} = 1304.211720255942$ $a_{210} = 2945.1415172649054$ $a_{211} = -29431.361262653798$ $a_{212} = 21154.2361306387$ $a_{213} = -901.8641008517758$ $a_{214} = -8542.264245713912$ $a_{220} = -3615.277364564556$ $a_{221} = 28807.559349579813$ $a_{222} = -14664.702708184604$	$a_{100} = 2134.0566327383503$ $a_{101} = -5247.505916081407$ $a_{102} = -2592.450606131711$ $a_{103} = 6266.633357885022$ $a_{110} = -4143.1403238868625$ $a_{111} = 17971.62077633541$ $a_{112} = 113.20681885929535$ $a_{113} = -16978.29526596026$ $a_{120} = 1840.594141384547$ $a_{121} = -20308.304692250393$ $a_{122} = 7718.443806161586$ $a_{123} = 15179.97013678932$ $a_{130} = 166.73554168587762$ $a_{131} = 7583.167907899801$ $a_{132} = -5235.607900805361$ $a_{133} = -4471.038644481378$ $a_{200} = -1206.2976411097031$ $a_{201} = 2964.738432902319$ $a_{202} = 1231.4637432172935$ $a_{203} = -2985.4696213378857$ $a_{210} = 534.3233220689099$ $a_{211} = -10791.651912412952$ $a_{212} = 4395.825020506714$ $a_{213} = 7882.9084449131615$ $a_{220} = 2628.1452405787177$ $a_{221} = 12897.792885557155$ $a_{222} = -12797.40275753152$ $a_{223} = -6873.111845015992$ $a_{230} = -1954.5650543770957$ $a_{231} = -5068.117155778532$ $a_{232} = 7161.618788712251$ $a_{233} = 1981.882505119163$ $a_{300} = -23.27338822308771$	$a_{100} = -69.37641122915701$ $a_{101} = 447.06594276723547$ $a_{102} = -1268.427011867556$ $a_{103} = 1551.6980464218705$ $a_{104} = -702.1475947870582$ $a_{110} = 148.57896177665538$ $a_{111} = -937.0203408855914$ $a_{112} = 2624.745776765143$ $a_{113} = -3143.0296453572964$ $a_{114} = 1397.6342953579347$ $a_{120} = -81.19062654899273$ $a_{121} = 494.6317086739949$ $a_{122} = -1366.9790206223452$ $a_{123} = 1597.2938169426877$ $a_{124} = -694.7360714347908$ $a_{200} = 155.70224481448685$ $a_{201} = -673.5320642420485$ $a_{202} = 1656.806944973367$ $a_{203} = -1940.548931692258$ $a_{204} = 911.1452777485913$ $a_{210} = -332.202966816168$ $a_{211} = 1402.8531082113018$ $a_{212} = -3267.7242610062103$ $a_{213} = 3509.8596111421334$ $a_{214} = -1550.4541786483326$ $a_{220} = 178.71018209325499$ $a_{221} = -741.1729067897194$ $a_{222} = 1637.6694255166035$ $a_{223} = -1580.4428540437036$ $a_{224} = 633.544809473287$ $a_{300} = -143.66451168440375$ $a_{301} = 318.0181458083222$ $a_{302} = -440.80149639591826$

$a_{223} = -8143.835924410507$
 $a_{224} = 11651.955151934619$
 $a_{230} = 1422.700762722813$
 $a_{231} = -9123.981614224296$
 $a_{232} = 2054.8866369526318$
 $a_{233} = 5667.573244672349$
 $a_{234} = -4570.140480618146$
 $a_{300} = -1645.9547114045135$
 $a_{301} = -13793.486440192835$
 $a_{302} = 30039.749622838142$
 $a_{303} = -50894.18402520607$
 $a_{304} = 12795.522290152352$
 $a_{310} = -670.596867626716$
 $a_{311} = 52101.00555178379$
 $a_{312} = -62505.31979464978$
 $a_{313} = 86611.97310968424$
 $a_{314} = -8821.990296340977$
 $a_{320} = 6212.288068058565$
 $a_{321} = -58509.76795808372$
 $a_{322} = 17270.30745521246$
 $a_{323} = 1431.4831532217966$
 $a_{324} = -31428.088968898384$
 $a_{330} = -3892.928735023881$
 $a_{331} = 20161.748077476535$
 $a_{332} = 15632.744736992732$
 $a_{333} = -38305.12581082632$
 $a_{334} = 28309.398753424488$
 $a_{400} = 12002.268294776699$
 $a_{401} = -36124.23585519953$
 $a_{402} = -19370.13821949223$
 $a_{403} = 45647.242437099514$
 $a_{404} = 15744.300137143153$
 $a_{410} = -17950.143711982397$
 $a_{411} = 45870.73722372763$
 $a_{412} = 63615.418389324754$
 $a_{413} = -43663.793870888134$
 $a_{414} = -102244.9990211024$
 $a_{420} = -31.469643559703457$
 $a_{421} = 7272.984835583807$
 $a_{422} = -17964.97215357116$
 $a_{423} = -139058.93894304015$
 $a_{424} = 210520.84900991764$
 $a_{430} = 5976.275616882697$
 $a_{431} = -16916.848521716605$
 $a_{432} = -27206.186810151114$
 $a_{433} = 139335.94935147962$
 $a_{434} = -125609.85437456393$

$a_{301} = 5.320337915857344$
 $a_{302} = -12.445411207094615$
 $a_{303} = -383.1265433716126$
 $a_{310} = 1468.8856994798703$
 $a_{311} = 470.5490136207757$
 $a_{312} = -3188.5209772477056$
 $a_{313} = 1530.5486531993076$
 $a_{320} = -2913.9072735893374$
 $a_{321} = -1073.112356327319$
 $a_{322} = 6570.81981518943$
 $a_{323} = -1845.1629312820874$
 $a_{330} = 1467.5105996919094$
 $a_{331} = 595.2225455637865$
 $a_{332} = -3363.979226628202$
 $a_{333} = 693.4789496450069$
 $a_{400} = 71.02239586629804$
 $a_{401} = -265.49468793232063$
 $a_{402} = 350.15948606577325$
 $a_{403} = -42.63894466858017$
 $a_{410} = -421.1219380837261$
 $a_{411} = 732.4305495263089$
 $a_{412} = -476.09824204440844$
 $a_{413} = -35.56149747818392$
 $a_{420} = 638.1944967771437$
 $a_{421} = -649.3208644033595$
 $a_{422} = -119.10621519891373$
 $a_{423} = 178.53106015537398$
 $a_{430} = -287.93109915892086$
 $a_{431} = 182.84139751270152$
 $a_{432} = 243.81109566616158$
 $a_{433} = -99.44363672078795$

$a_{303} = 370.807241143315$
 $a_{304} = -204.98857982076143$
 $a_{310} = 302.7996682661962$
 $a_{311} = -632.4573791612545$
 $a_{312} = 560.2499318033391$
 $a_{313} = 102.47425857133011$
 $a_{314} = -116.23290993204746$
 $a_{320} = -160.48883728615002$
 $a_{321} = 325.94347184096995$
 $a_{322} = -144.08053461533936$
 $a_{323} = -468.7167142303301$
 $a_{324} = 331.90514820586816$
 $a_{400} = 68.02843310624326$
 $a_{401} = -27.84223041644712$
 $a_{402} = -238.42423727771106$
 $a_{403} = 411.79873260105035$
 $a_{404} = -173.05191657490636$
 $a_{410} = -140.81224114619084$
 $a_{411} = 29.176197109822517$
 $a_{412} = 734.930283337824$
 $a_{413} = -1397.0990824934076$
 $a_{414} = 686.847995766274$
 $a_{420} = 73.18014553131839$
 $a_{421} = -6.16916902225208$
 $a_{422} = -487.3328081959203$
 $a_{423} = 987.5203243799198$
 $a_{424} = -521.3742166587764$
 $a_{500} = -13.447772085670309$
 $a_{501} = -14.460691558613522$
 $a_{502} = 127.62507670176294$
 $a_{503} = -191.00838615449157$
 $a_{504} = 85.1979342607292$
 $a_{510} = 27.430660001872905$
 $a_{511} = 37.53495782056284$
 $a_{512} = -317.4738717672588$
 $a_{513} = 510.04435197005586$
 $a_{514} = -244.39575374760076$
 $a_{520} = -14.017671627861612$
 $a_{521} = -22.341797974835128$
 $a_{522} = 188.77136067437402$
 $a_{523} = -320.30873299910087$
 $a_{524} = 161.0017589291193$

a ₅₀₀ =	-8436.97619739382		
a ₅₀₁ =	56477.19276621914		
a ₅₀₂ =	-53341.6214265843		
a ₅₀₃ =	26802.89763262547		
a ₅₀₄ =	20679.29163850572		
a ₅₁₀ =	5610.29984115367		
a ₅₁₁ =	-72314.76278393038		
a ₅₁₂ =	13377.516793040324		
a ₅₁₃ =	37434.32004315386		
a ₅₁₄ =	-107240.99876072575		
a ₅₂₀ =	14071.95082563376		
a ₅₂₁ =	-17568.291358242885		
a ₅₂₂ =	86720.96831569503		
a ₅₂₃ =	-63698.18770100085		
a ₅₂₄ =	95114.22496295889		
a ₅₃₀ =	-11244.216689352163		
a ₅₃₁ =	33343.13951823628		
a ₅₃₂ =	-46216.00611427129		
a ₅₃₃ =	-1822.8749120627451		
a ₅₃₄ =	-7667.556106845618		
вода-1-пропанол			
a ₁₀₀ =	-12.82388722702402	a ₁₀₀ =	730.4331348218988
a ₁₀₁ =	89.74763180167244	a ₁₀₁ =	-1801.8228543953871
a ₁₀₂ =	-81.65721355127336	a ₁₀₂ =	218.38995821659435
a ₁₁₀ =	25.343091767018468	a ₁₀₃ =	4625.306304516338
a ₁₁₁ =	-158.90967551774582	a ₁₀₄ =	-4346.0937503243595
a ₁₁₂ =	141.3730901400067	a ₁₁₀ =	-785.2658914372886
a ₁₂₀ =	-14.019310696747608	a ₁₁₁ =	5755.667720318258
a ₁₂₁ =	71.56346340239685	a ₁₁₂ =	239.03385745208251
a ₁₂₂ =	-61.99887247770542	a ₁₁₃ =	-13757.3955658735
a ₂₀₀ =	148.01251234980558	a ₁₁₄ =	12468.224296551703
a ₂₀₁ =	-696.593820553725	a ₁₂₀ =	124.0372969477086
a ₂₀₂ =	401.5772225732208	a ₁₂₁ =	-6689.395837742422
a ₂₁₀ =	-273.1886084801235	a ₁₂₂ =	288.5659631048375
a ₂₁₁ =	1224.5006718601308	a ₁₂₃ =	10792.550095362134
a ₂₁₂ =	-622.81299247694	a ₁₂₄ =	-9749.693592838075
a ₂₂₀ =	125.67694034965743	a ₁₃₀ =	-71.71181927542175
a ₂₂₁ =	-535.2173514699356	a ₁₃₁ =	2737.4338763707624
a ₂₂₂ =	228.90688459921435	a ₁₃₂ =	-760.1801552211591
a ₃₀₀ =	-219.13078120900533	a ₁₃₃ =	-1632.3843999326075
a ₃₀₁ =	-766.3895569287628	a ₁₃₄ =	1615.4785298391948
a ₃₀₂ =	2537.968071558532	a ₂₀₀ =	-1109.6946950081426
a ₃₁₀ =	364.08253979721997	a ₂₀₁ =	1225.1088542404395
a ₃₁₁ =	2017.9916419779604	a ₂₀₂ =	-2019.8037483400578
a ₃₁₂ =	-5592.202156065905	a ₂₀₃ =	602.4871174441652
a ₃₂₀ =	-144.15721095535474	a ₂₀₄ =	-579.7868856085668
a ₃₂₁ =	-1243.4600838021481	a ₂₁₀ =	475.7637531321727
		a ₁₀₀ =	35.277359121743636
		a ₁₀₁ =	80.26007310598466
		a ₁₀₂ =	-2830.8765216983456
		a ₁₀₃ =	8216.249893474987
		a ₁₀₄ =	-6762.899524019219
		a ₁₁₀ =	-592.8812105287097
		a ₁₁₁ =	1641.505350152826
		a ₁₁₂ =	6134.807429413604
		a ₁₁₃ =	-24159.600784759252
		a ₁₁₄ =	21123.1130022669
		a ₁₂₀ =	1110.7006708086808
		a ₁₂₁ =	-3566.479652742415
		a ₁₂₂ =	-3860.4731236569655
		a ₁₂₃ =	23861.178850641456
		a ₁₂₄ =	-22071.169234599507
		a ₁₃₀ =	-555.3056437937684
		a ₁₃₁ =	1845.045190393685
		a ₁₃₂ =	565.4475184018244
		a ₁₃₃ =	-7934.9028996535035
		a ₁₃₄ =	7719.867565348023
		a ₂₀₀ =	-38.21800609647683
		a ₂₀₁ =	-77.3945264833949
		a ₂₀₂ =	2202.106970775982
		a ₂₀₃ =	-1097.486973491433
		a ₂₀₄ =	692.9431355927421
		a ₂₁₀ =	1607.5724651939786

$a_{322}= 3044.855525794487$
 $a_{400}= -219.02896777826473$
 $a_{401}= 5012.618048941852$
 $a_{402}= -8163.40171942486$
 $a_{410}= 502.43923632103656$
 $a_{411}= -10461.950990789432$
 $a_{412}= 16794.941965118247$
 $a_{420}= -283.9716507180177$
 $a_{421}= 5446.2382915986145$
 $a_{422}= -8627.66875828187$

$a_{211}= -2738.712137488156$
 $a_{212}= 2696.740399261034$
 $a_{213}= 2018.2022538934168$
 $a_{214}= -817.3473447389325$
 $a_{220}= 195.4618225295658$
 $a_{221}= 2994.52100270718$
 $a_{222}= -923.0717960245685$
 $a_{223}= -1673.2384943184927$
 $a_{224}= -1037.1187690858062$
 $a_{230}= 442.37446480606764$
 $a_{231}= -1481.901516033217$
 $a_{232}= 272.36613899007074$
 $a_{233}= -1007.2868804570381$
 $a_{234}= 2456.1660668684676$
 $a_{300}= 704.237946165797$
 $a_{301}= -515.7523108599881$
 $a_{302}= 510.055914408819$
 $a_{303}= -339.0026172626196$
 $a_{304}= 833.3850789299192$
 $a_{310}= 311.3815904977136$
 $a_{311}= 460.1475351009635$
 $a_{312}= -1083.2143103082828$
 $a_{313}= -712.0302440748032$
 $a_{314}= 807.9606914139861$
 $a_{320}= -190.37546313798435$
 $a_{321}= -296.514619270149$
 $a_{322}= 276.9560501881273$
 $a_{323}= 983.6940858628809$
 $a_{324}= -345.84476154036327$
 $a_{330}= -828.7368873217907$
 $a_{331}= 348.48675457321497$
 $a_{332}= 286.4706909167353$
 $a_{333}= 100.4581028912303$
 $a_{334}= -1297.9224023043032$
 $a_{400}= -187.22400655978046$
 $a_{401}= -10.81486821412237$
 $a_{402}= 715.5246672935446$
 $a_{403}= -311.3447182174353$
 $a_{404}= -221.72243204334913$
 $a_{410}= -583.3160923977865$
 $a_{411}= 169.57923520799417$
 $a_{412}= -396.5814227637839$
 $a_{413}= 5.30975344639794$
 $a_{414}= -1116.8991845063665$
 $a_{420}= 247.70624525405617$
 $a_{421}= 71.03313264683663$
 $a_{422}= -397.1696071424357$

$a_{211}= -5537.374179879897$
 $a_{212}= 356.40013845395555$
 $a_{213}= 1229.2597412261553$
 $a_{214}= -3669.999332963957$
 $a_{220}= -3191.047164054587$
 $a_{221}= 11409.224151699513$
 $a_{222}= -6892.895983580631$
 $a_{223}= 4.55738433372224$
 $a_{224}= 5709.871860154916$
 $a_{230}= 1624.5490938835117$
 $a_{231}= -5792.259543379556$
 $a_{232}= 4301.344466982502$
 $a_{233}= -82.16893318556923$
 $a_{234}= -2759.195107788165$
 $a_{300}= -384.1147661149562$
 $a_{301}= 1674.8023562207954$
 $a_{302}= -6062.426407219342$
 $a_{303}= 545.0163020688459$
 $a_{304}= 3101.1828158337444$
 $a_{310}= -516.6043312811177$
 $a_{311}= 1576.3781503460607$
 $a_{312}= 10918.150362644197$
 $a_{313}= -439.07253893499364$
 $a_{314}= -7041.545794479968$
 $a_{320}= 2281.2776368517225$
 $a_{321}= -8270.858630797231$
 $a_{322}= -4265.5019890838375$
 $a_{323}= 396.4863069983759$
 $a_{324}= 4169.261816347062$
 $a_{330}= -1382.605670795778$
 $a_{331}= 5014.846394944276$
 $a_{332}= -547.9777190358755$
 $a_{333}= -565.9511470109828$
 $a_{334}= -199.39307316709872$
 $a_{400}= 754.071835903409$
 $a_{401}= -1263.2417593563262$
 $a_{402}= 1936.0893779573132$
 $a_{403}= 456.84892998401205$
 $a_{404}= -1115.6032499464216$
 $a_{410}= -1469.7982080486029$
 $a_{411}= 516.2810604102884$
 $a_{412}= -2698.783590756462$
 $a_{413}= -627.1855448659637$
 $a_{414}= 1348.8319293925817$
 $a_{420}= 633.5137177425828$
 $a_{421}= 2793.724151604984$
 $a_{422}= -41.317126354999566$

$a_{423} =$	728.4782467255329	$a_{423} =$	-806.675476821051
$a_{424} =$	987.1384177779313	$a_{424} =$	1017.2756501560987
$a_{430} =$	524.5297923061141	$a_{430} =$	82.93088015622068
$a_{431} =$	-225.25281684259568	$a_{431} =$	-2043.5581118257303
$a_{432} =$	71.0968314869502	$a_{432} =$	781.2745846837014
$a_{433} =$	-415.67896586269666	$a_{433} =$	1009.4077146361592
$a_{434} =$	335.64035841756294	$a_{434} =$	-1265.0709038542734
$a_{500} =$	33.02128608563903	$a_{500} =$	-297.48069635014593
$a_{501} =$	45.57647604296007	$a_{501} =$	364.97977524139594
$a_{502} =$	-312.77465405068324	$a_{502} =$	66.41036310914346
$a_{503} =$	138.61818161241527	$a_{503} =$	-320.4501766940599
$a_{504} =$	198.18773345978312	$a_{504} =$	-48.89747386261119
$a_{510} =$	222.57123087918322	$a_{510} =$	757.9812556285781
$a_{511} =$	-70.88408432207541	$a_{511} =$	-509.5393166253208
$a_{512} =$	180.80415995228307	$a_{512} =$	-643.9549668019988
$a_{513} =$	108.00330949484922	$a_{513} =$	493.24721323019037
$a_{514} =$	0.8490119334723842	$a_{514} =$	741.0278683020914
$a_{520} =$	-114.01782318839065	$a_{520} =$	-616.107875307177
$a_{521} =$	-94.42051549932238	$a_{521} =$	-80.72798643568386
$a_{522} =$	236.8189341164119	$a_{522} =$	1009.8857291080335
$a_{523} =$	-533.4855937491088	$a_{523} =$	124.12257226632016
$a_{524} =$	19.173373331940855	$a_{524} =$	-1416.3735036369965
$a_{530} =$	-141.98904102001197	$a_{530} =$	155.51785806035738
$a_{531} =$	117.91688895160425	$a_{531} =$	224.62997682072015
$a_{532} =$	-99.45469516011279	$a_{532} =$	-428.0520023229716
$a_{533} =$	276.69494799780915	$a_{533} =$	-302.81238916537785
$a_{534} =$	-207.78816345655054	$a_{534} =$	726.8289493809075
$a_{600} =$	-11.283792642407855		
$a_{601} =$	25.700587611418527		
$a_{602} =$	6.395385903058696		
$a_{603} =$	-81.49371477328025		
$a_{604} =$	-0.00199064863594074		
$a_{610} =$	-9.284752922400887		
$a_{611} =$	-77.41303495513789		
$a_{612} =$	41.84364826544992		
$a_{613} =$	200.48229457806175		
$a_{614} =$	-94.32433351371283		
$a_{620} =$	2.449290366728334		
$a_{621} =$	92.2530662503701		
$a_{622} =$	-72.64342286935909		
$a_{623} =$	-145.66129993681054		
$a_{624} =$	95.74952962254339		
$a_{630} =$	18.161748320438463		
$a_{631} =$	-40.297968970381156		
$a_{632} =$	23.46216169471994		
$a_{633} =$	28.85700417101352		
$a_{634} =$	-3.3963028037058876		

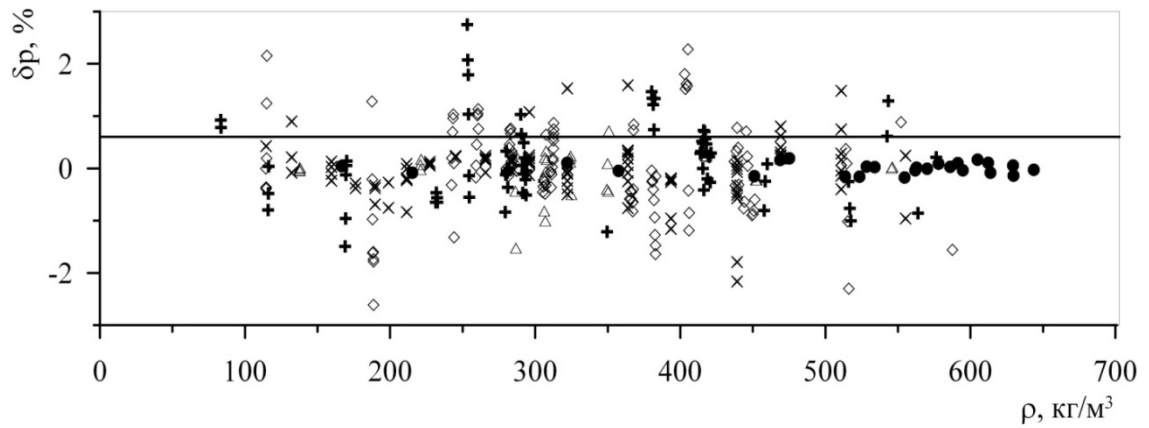


Рис.36. Относительное отклонение рассчитанных значений давления по уравнению (9) от экспериментальных для системы вода–этанол в сверхкритической области концентрации x : 0.0(•), 0.2(Δ), 0.5(+), 0.8($\diamond$), 1.0(x).

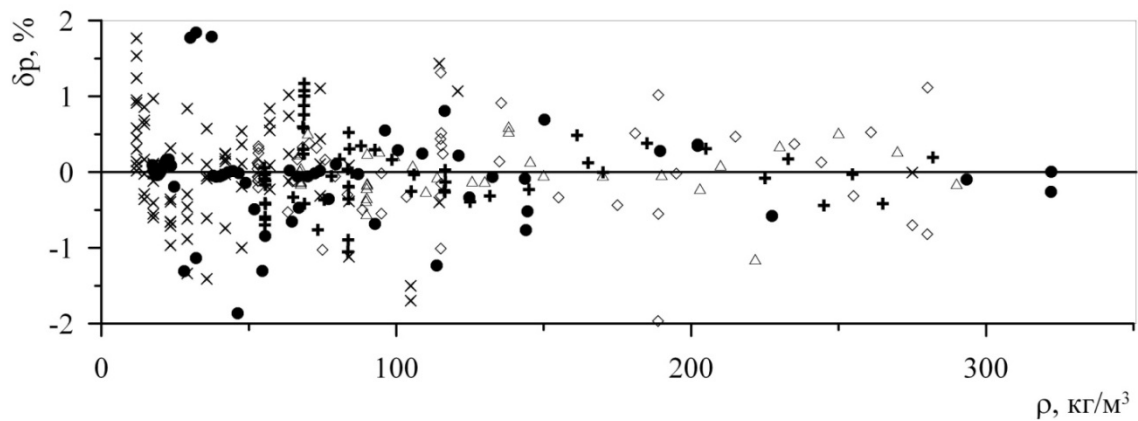


Рис.37. Относительное отклонение рассчитанных значений давления по уравнению (9) от экспериментальных для системы вода–этанол в паровой фазе концентрации x : 0.0(•), 0.2(Δ), 0.5(+), 0.8($\diamond$), 1.0(x).

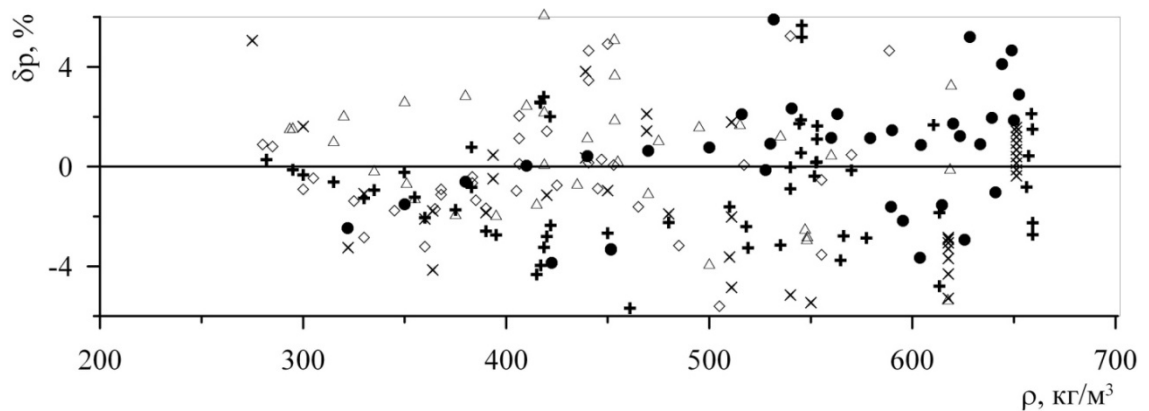


Рис.38. Относительное отклонение рассчитанных значений давления по уравнению (9) от экспериментальных для системы вода–этанол в жидкой фазе концентрации x : 0.0(•), 0.2(Δ), 0.5(+), 0.8($\diamond$), 1.0(x).

Средняя относительная погрешность рассчитанных значений давления по уравнению (18) от экспериментальных для всех смесей составляет: 0.5% (сверхкритический флюид), 0.7% (паровая фаза), 2% (жидкая фаза) (рис.36-38).

На рис.39-47 приведена зависимость рассчитанных по уравнению (18) значений давления от приведенных плотности и температуры, а так же состава смесей вода–спирт. Как видно, давление с ростом концентрации убывает, а с ростом температуры и плотности возрастает.

В таблице 15 приведены литературные p, ρ, T, x -зависимости смесей вода–спирт [67, 77] и относительные отклонения их от рассчитанных по уравнению (18). Как видно, уравнение (18) хорошо описывает наши экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости в паровой фазе и в сверхкритическом состоянии, нежели литературные данные, а в жидкой фазе примерно одинаково.

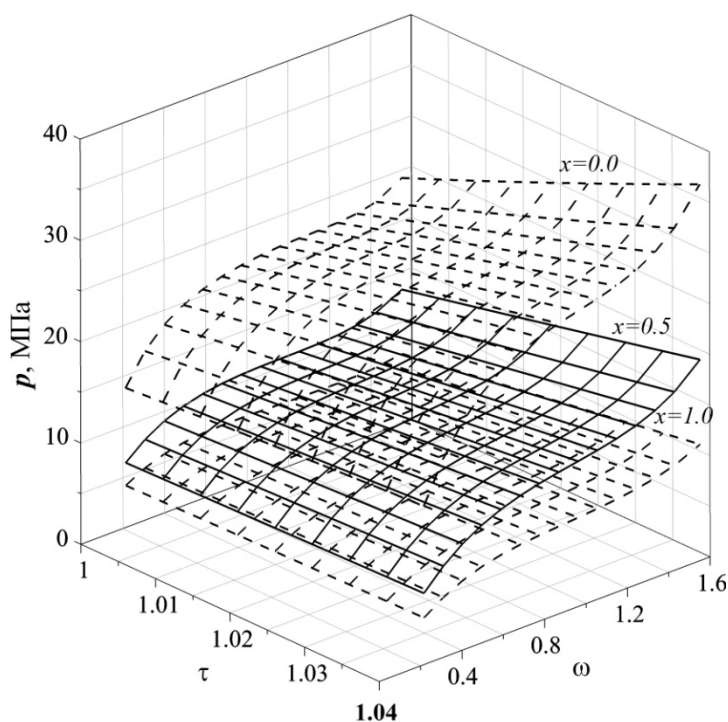


Рис.39. Зависимость давления от приведенной плотности и приведенной температуры для смесей вода–1-пропанол состава $x=0.0, 0.5, 1.0$ мол.доли этанола.

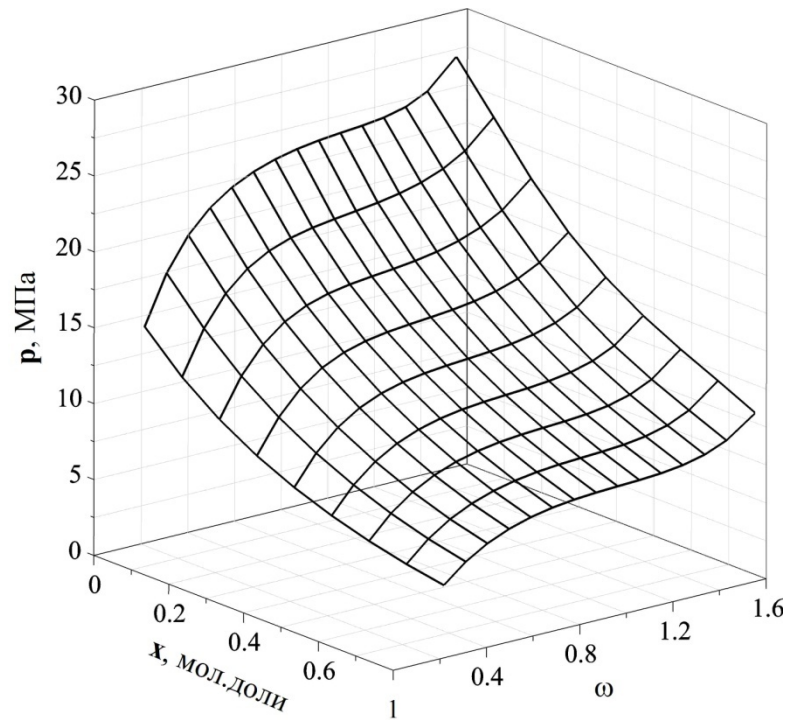


Рис.40. Зависимость давления от приведенной плотности и состава для смеси вода–1-пропанол в сверхкритической области ($\tau=1.009$).

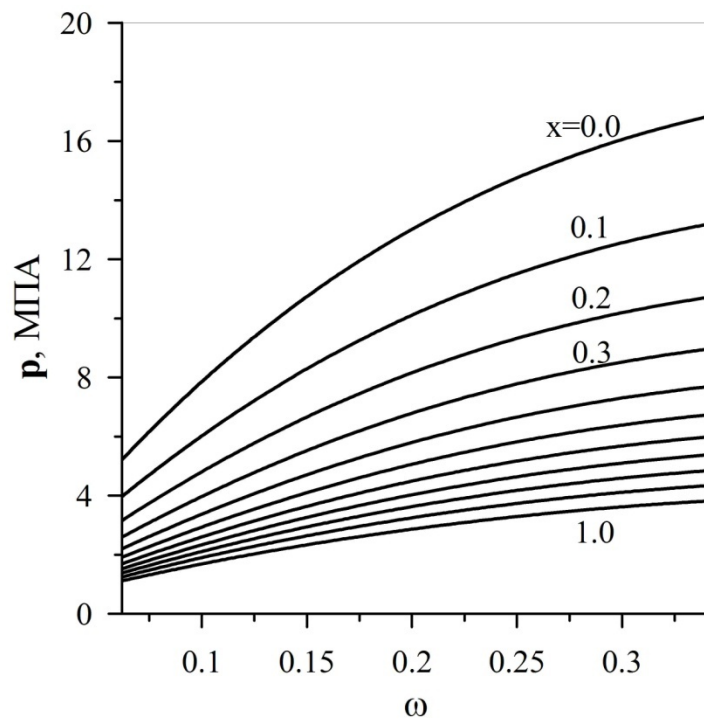


Рис.41. Зависимость давления смесей вода–1-пропанол от приведенной плотности при $\tau=0.97$ (паровая фаза) для различных значений концентраций.

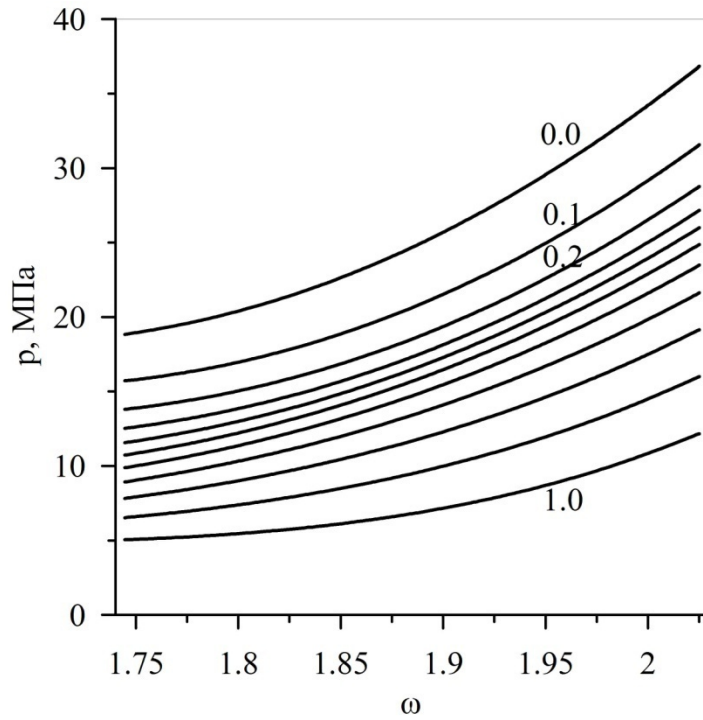


Рис.42. Зависимость давления смесей вода–1-пропанол от приведенной плотности при $\tau=0.97$ (жидкая фаза) для различных значений концентраций.

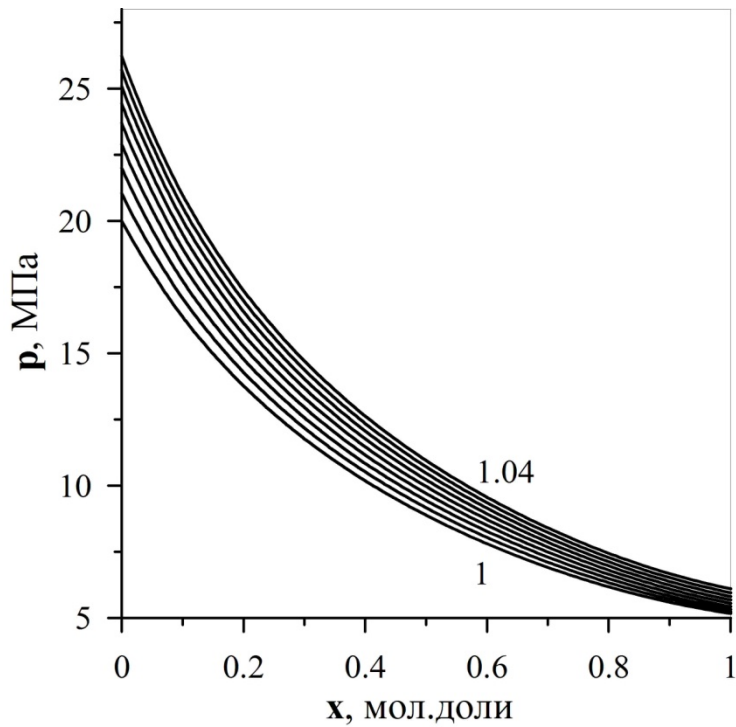


Рис.43. Изотермы τ : 1.000, 1.005, 1.010, 1.015, 1.020, ..., 1.040 зависимости давления смесей вода–1-пропанол от состава для $\omega=0.6$ (сверхкритический флюид).

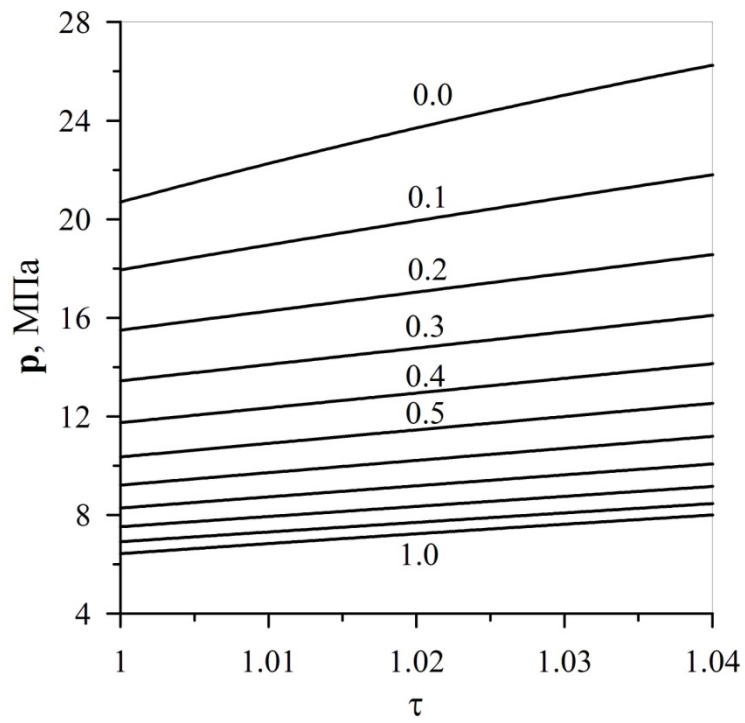


Рис.44. Зависимость давления смесей вода–этанол от приведенной температуры при $\omega=0.6$ для различных значений концентраций.

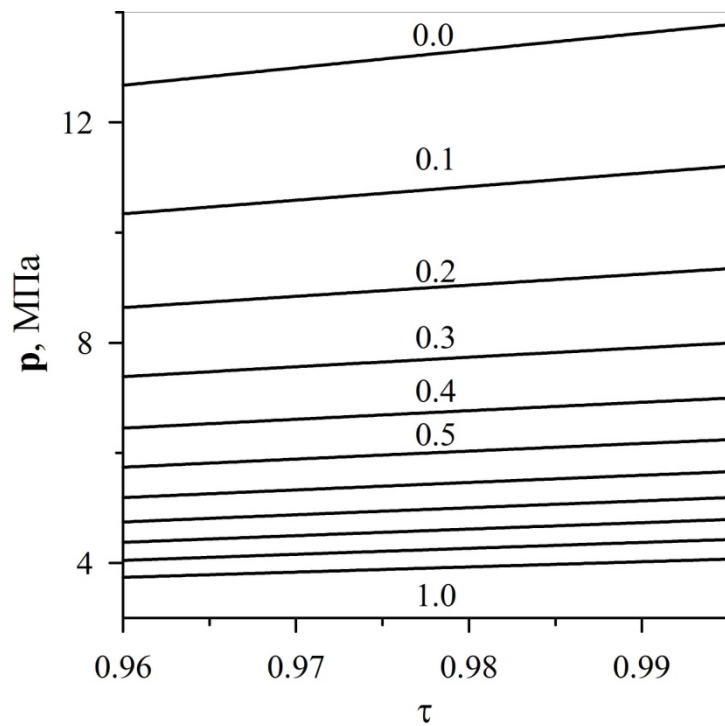


Рис.45. Зависимость давления смесей вода–этанол от приведенной температуры при $\omega=0.2$ для различных значений концентраций.

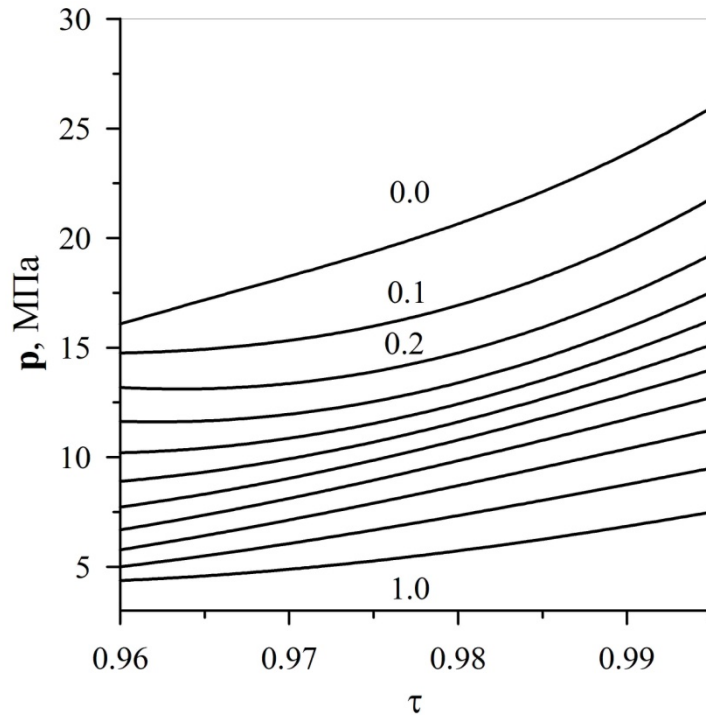


Рис.46. Зависимость давления смесей вода–этанол от приведенной температуры при $\omega=1.7$ для различных значений концентраций.

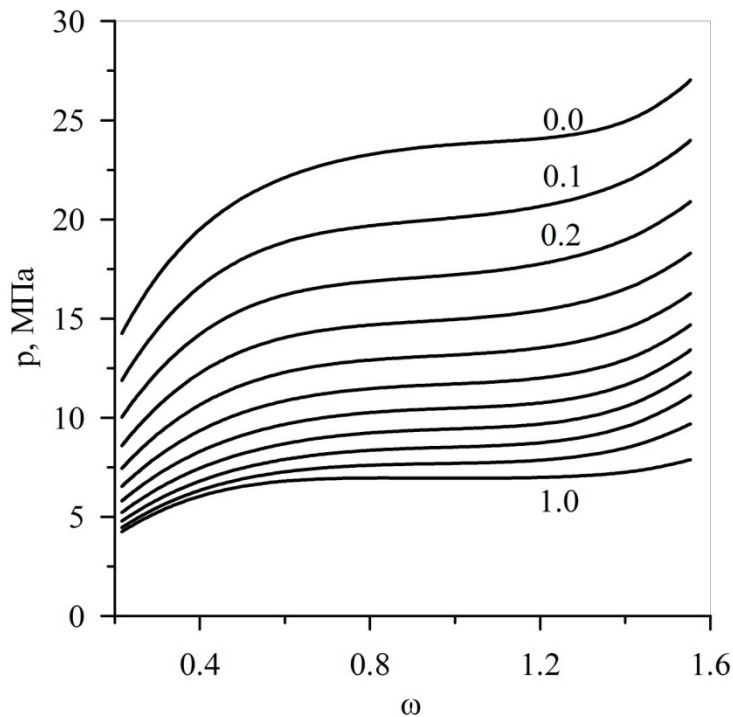


Рис.47. Зависимость давления смесей вода–1-пропанол от приведенной плотности при $\tau=1.009$ для различных значений концентраций.

Экспериментальные p, ρ, T, x -данные из работ [67, 77] и их расчет уравнением (14).

Автор	x , мол. доля	ρ , кг/м ³	T , К	p , МПа	p по ур-ю (14)	δ , %
вода–метанол СКФ						
[67]	0.49641	177.09	573.44	13.69	13.93258	1.77
	0.49641	178.94	573.49	13.73	13.96399	1.70
	0.60172	166.44	573.65	13.73	13.41814	-2.27
	0.79623	164.28	573.63	13.74	13.942	1.47
	0.8935	166.98	573.69	13.73	13.549	-1.32
вода–метанол ЖФ						
[67]	0.40888	307.09	573.69	13.74	13.80107	0.442
	0.40888	333.04	573.09	13.59	13.79698	1.522
	0.49641	700.68	473.26	13.56	13.55248	-0.06
	0.60172	674.71	473.27	13.54	13.20699	-2.46
	0.60172	659.4	473.46	6.89	6.99385	1.51
	0.60172	567.98	523.25	13.52	13.1404	-2.81
	0.70229	652.04	473.27	13.52	13.81496	2.18
	0.79623	633.07	473.25	13.5	13.67242	1.28
	0.8935	614.69	473.3	13.49	13.29818	-1.42
[72]	0.5	686.8	473.15	6.32	6.469247	2.36
	0.5	705.2	498.15	42.54	41.7434	-1.87
	0.5	719.1	498.15	53.26	53.67167	0.77
	0.5	621.3	523.15	19.93	20.28695	1.79
	0.5	645.3	523.15	28.76	28.82685	0.23
	0.5	663.1	523.15	37.43	36.91425	-1.38
	0.5	681.7	523.15	48.27	47.18584	-2.25
	0.75	618.1	473.15	6.21	6.060477	-2.41
	0.75	654.5	473.15	19.43	19.32361	-0.55
	0.75	611.3	498.15	19.36	19.33805	-0.11
	0.75	640.3	498.15	31.26	31.00832	-0.81
	0.75	660.6	498.15	42.14	42.42534	0.68
	0.75	527.5	523.15	13.44	13.69554	1.90
	0.75	558.6	523.15	19.36	19.34597	-0.07
	0.75	596.2	523.15	29.74	30.16584	1.43
	0.75	622.4	523.15	40.36	40.82844	1.16
	0.75	644.1	523.15	51.67	51.84562	0.34
	0.75	656.9	523.15	59.82	59.32275	-0.83
вода–1-пропанол ПФ						
[77]	0.75	54.4158	523.15	3.5102	3.649411	-3.97
	0.75	83.7045	523.15	4.5134	4.693668	-3.99
	0.75	104.9004	523.15	5.0345	5.08771	-1.06
	0.75	118.6103	523.15	5.2513	5.189238	1.18

ГЛАВА 5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИСТЕМ ВОДА-АЛИФАТИЧЕСКИЙ СПИРТ

5.1. Термические коэффициенты и внутреннее давление.

Практическое использование смесей воды с алифатическими спиртами, как эффективных растворителей и теплоносителей в различных технологических процессах, требует знание их термодинамических свойств в широком диапазоне параметров. Поэтому автором были рассчитаны основные термодинамические свойства для этих смесей.

Коэффициент изотермической сжимаемости [121]:

$$K_T = -1/V(\partial V/\partial p)_T = 1/\rho(\partial \rho/\partial p)_T^{-1}. \quad (22)$$

Из (14) и (22) получаем:

$$K_T(\rho, T) = -\frac{1}{\rho} \left(RT \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_K^j \rho^{i(i+1)}}{\rho_K^i T^j} \right) \right)^{-1}. \quad (23)$$

Как видно из рис.48-50 величина K_T смесей растет с ростом плотности, достигает максимум в окрестности критической точки, и далее начинает убывать. С ростом концентрации величина K_T растет и убывает с ростом температуры, причем слабо у воды значительно у спирта (рис. 51).

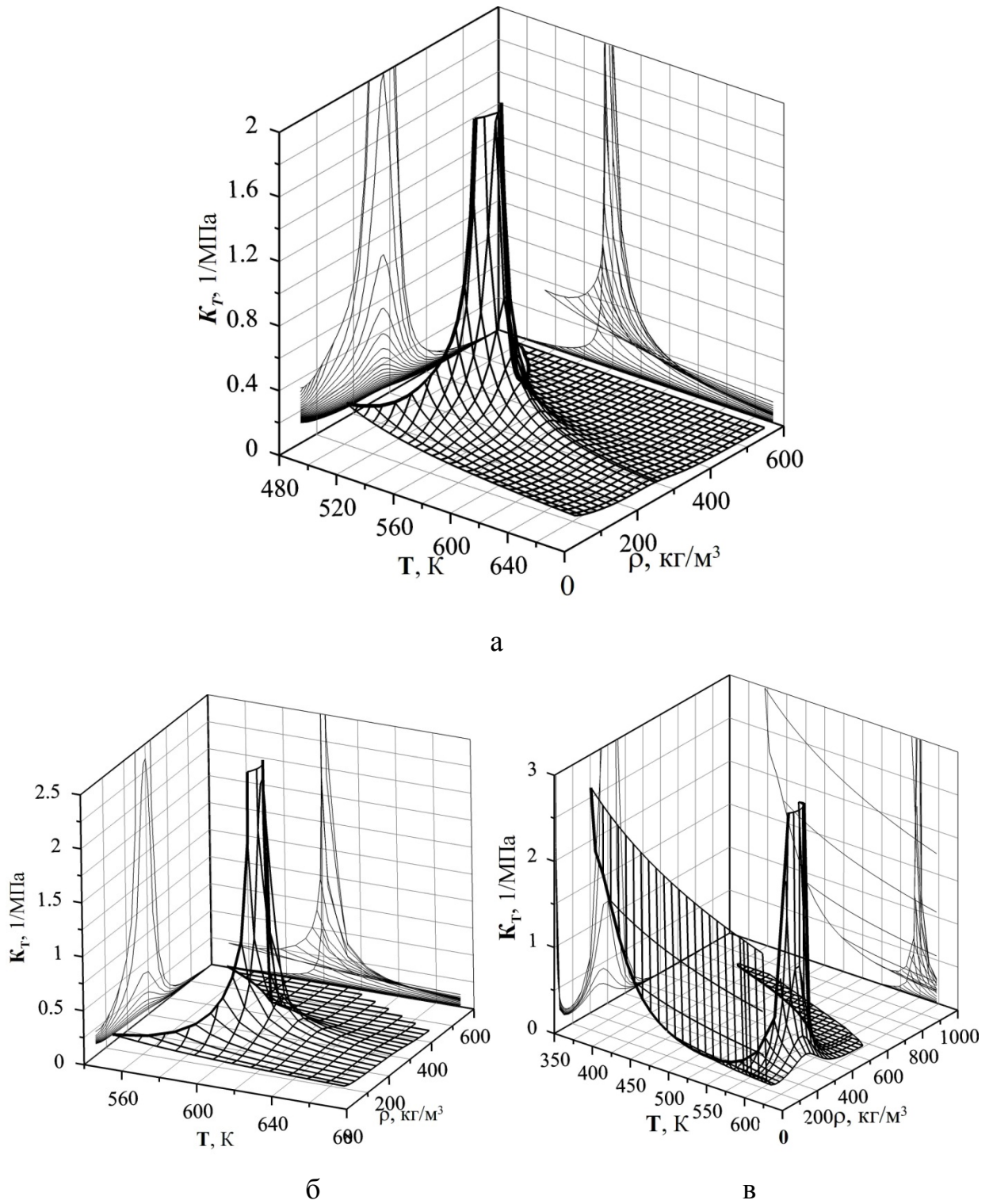


Рис. 48. K_T, ρ, T -поверхность и её проекции на ρ, T -плоскость и ρ, K_T -плоскость для смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

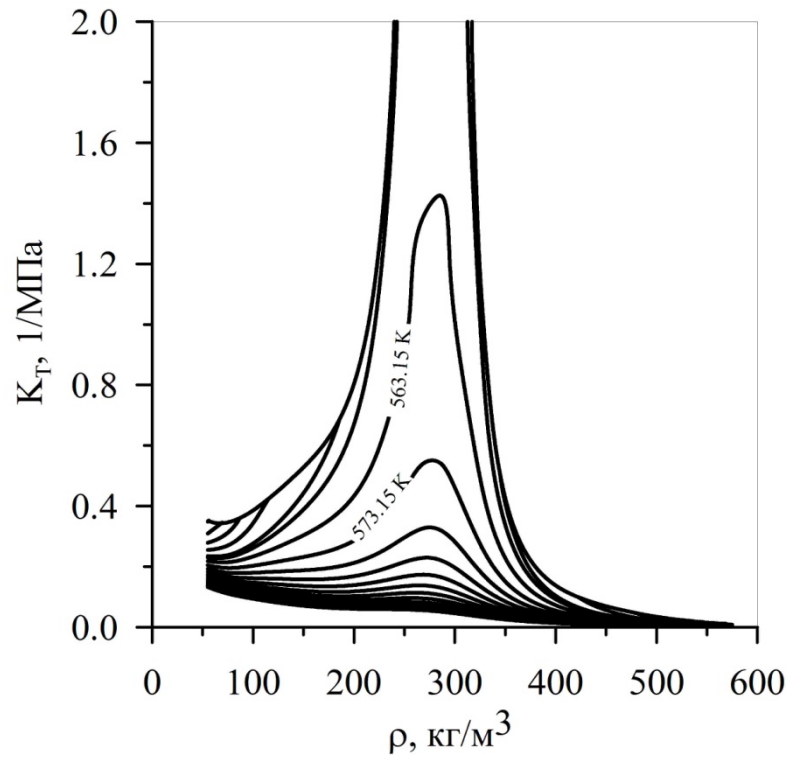


Рис. 49. Изотермы зависимости величины κ_T от ρ смеси вода-этанол 0.5 мол.доли.

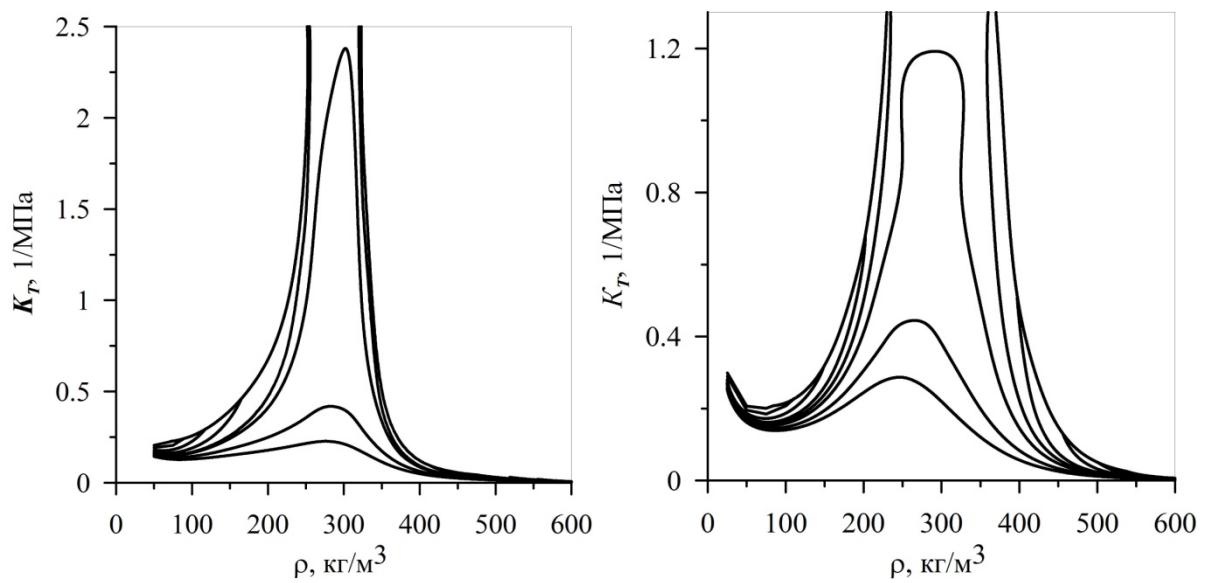


Рис. 50. Изотермы (563.15–623.15 K) зависимости величины κ_T от ρ смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

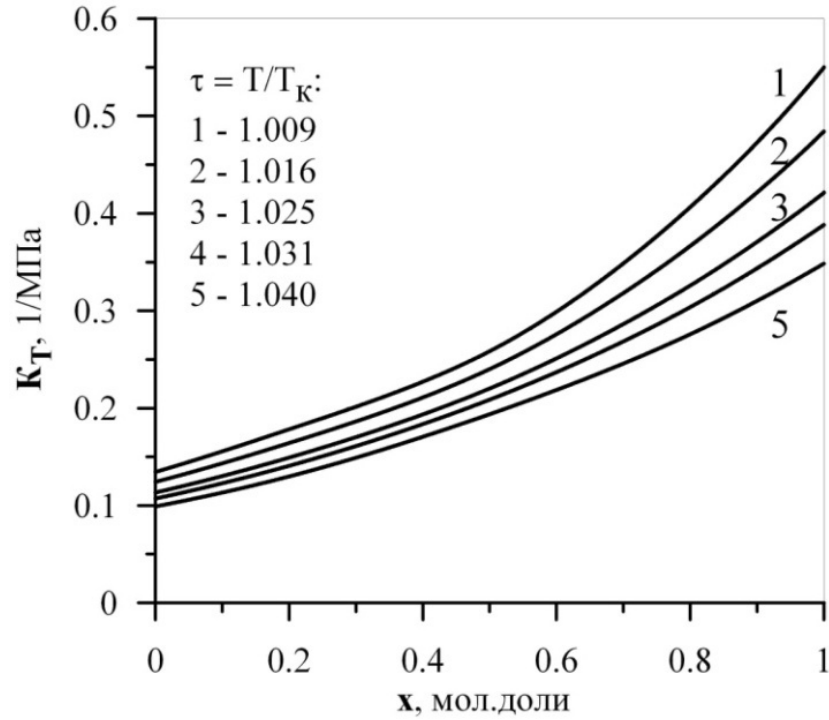


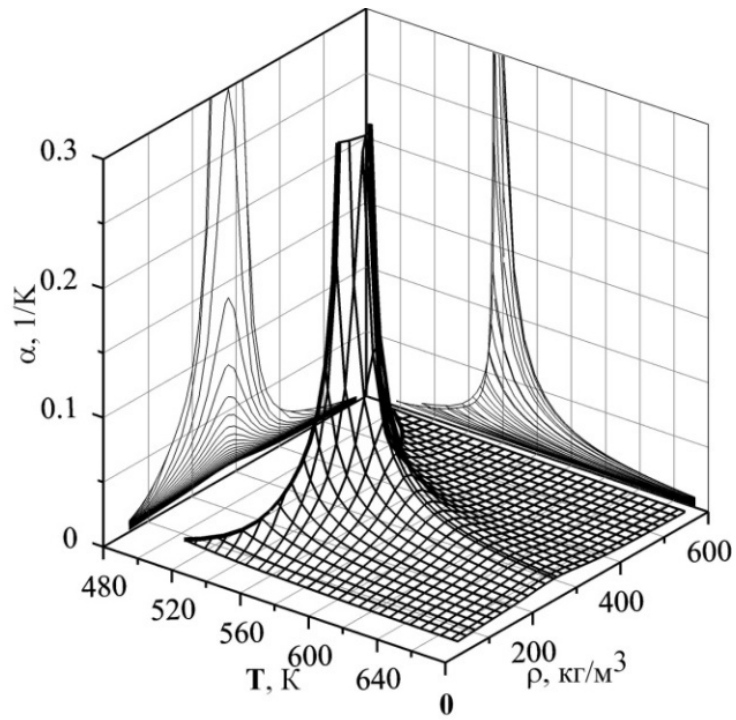
Рис. 51. Изотермы зависимости K_T смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Коэффициент объемного термического расширения [121]:

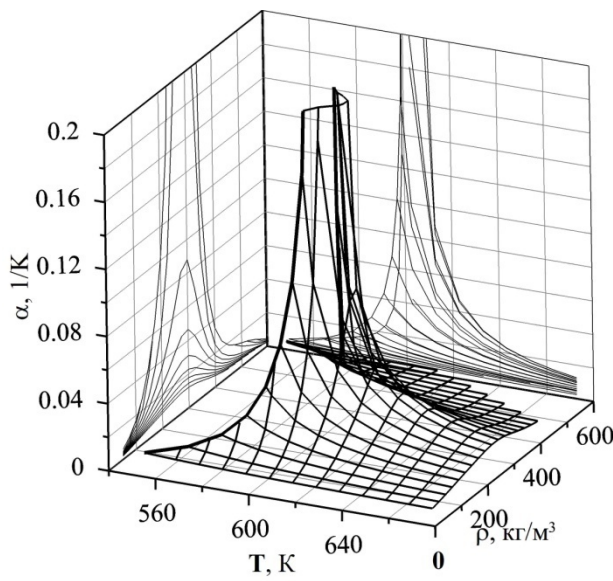
$$\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_p = 1/\rho(\partial \rho/\partial T)_p(\partial \rho/\partial p)_T^{-1}. \quad (24)$$

Совместное решение уравнения (14) и выражения (24) даёт:

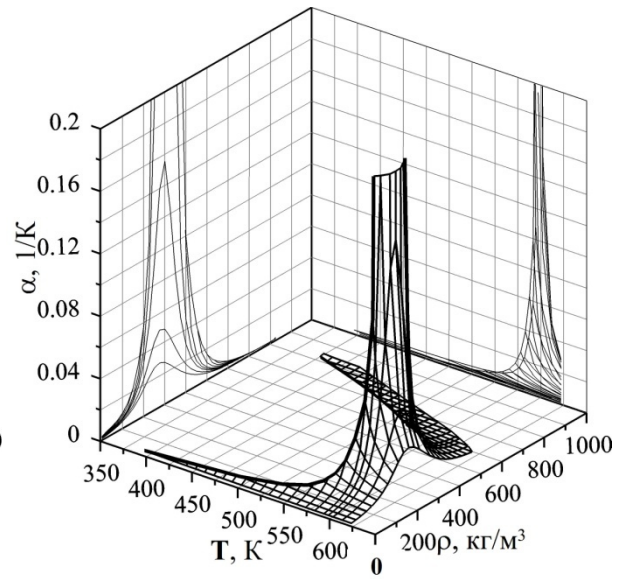
$$\alpha(\rho, T) = 1/\rho \left(R\rho \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_K^j \rho^i (1-j)}{\rho_K^i T^j} \right) \right) \cdot \left(RT \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_K^j \rho^i (i+1)}{\rho_K^i T^j} \right) \right)^{-1}. \quad (25)$$



а)



б)



в)

Рис. 52. α, ρ, T -поверхность и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

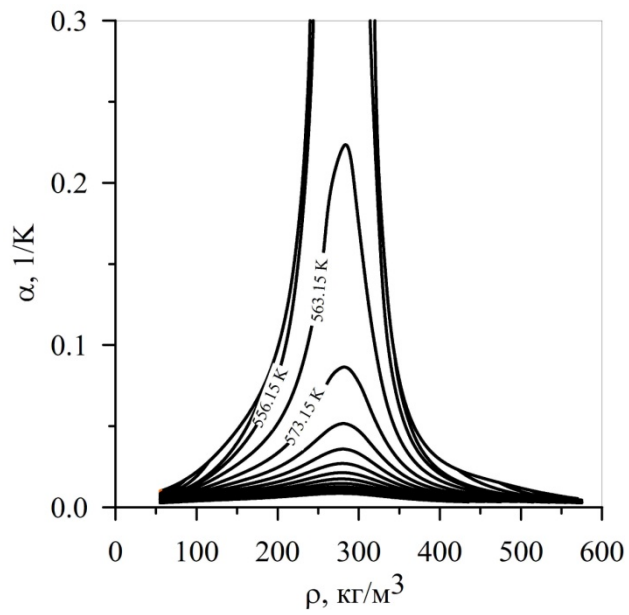


Рис. 53. Изотермы зависимости величины α от ρ смеси вода-этанол 0.5 мол.доли.

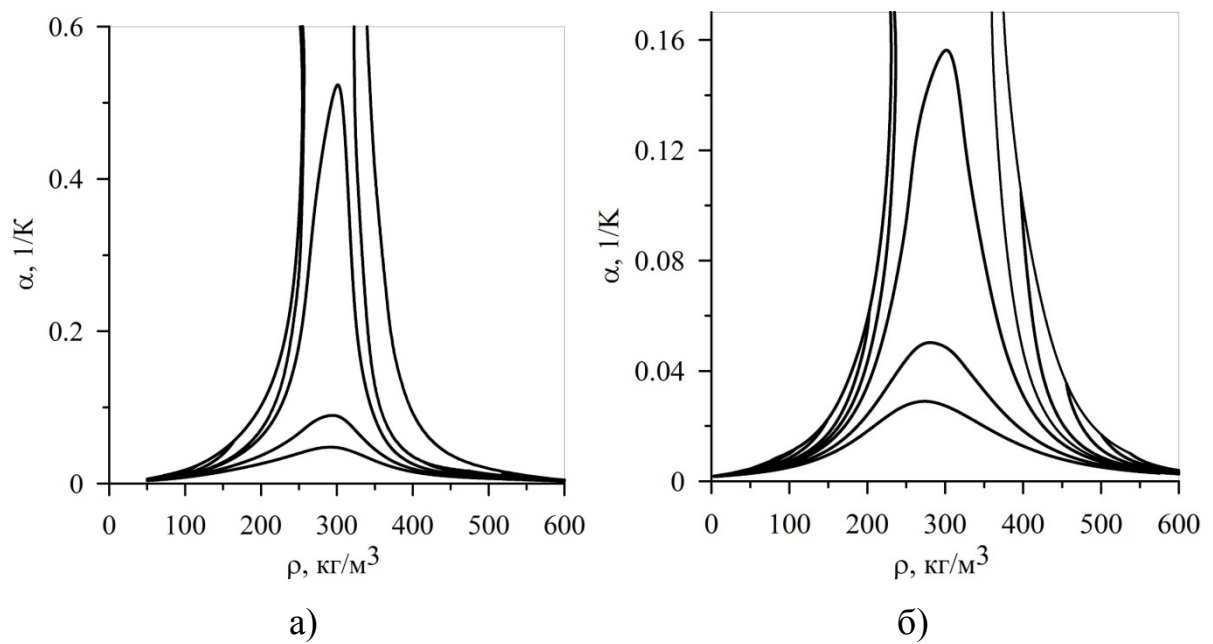


Рис. 54. Изотермы (563.15-623.15 K) зависимости величины α от ρ смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

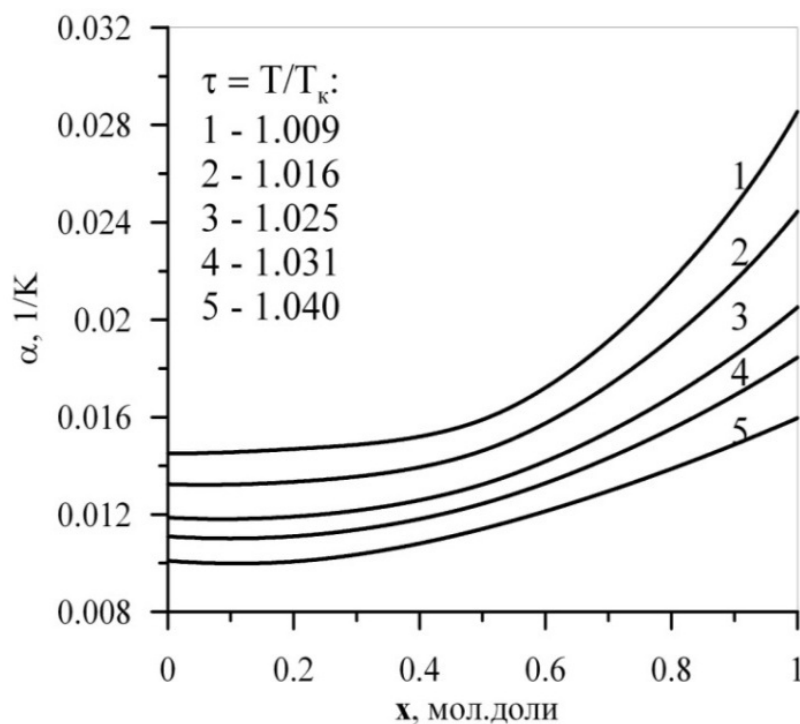


Рис. 55. Изотермы зависимости α смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Характер зависимости α смеси от плотности и температуры аналогичен характеру зависимости K_T (рис.52-54). Для очень маленьких и очень больших плотностей величина α практически не зависит от концентрации в пределах до $x=0.4$ мол.доли спирта, а при больших концентрациях растет (рис.55).

Коэффициент давления [121]:

$$\beta = (\partial p / \partial T)_\rho. \quad (26)$$

Из (14) и (26) получаем:

$$\beta(\rho, T) = R\rho \left(1 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^{S_i} a_{ij} \frac{T_K^j \rho^i (1-j)}{\rho_K^i T^j} \right). \quad (27)$$

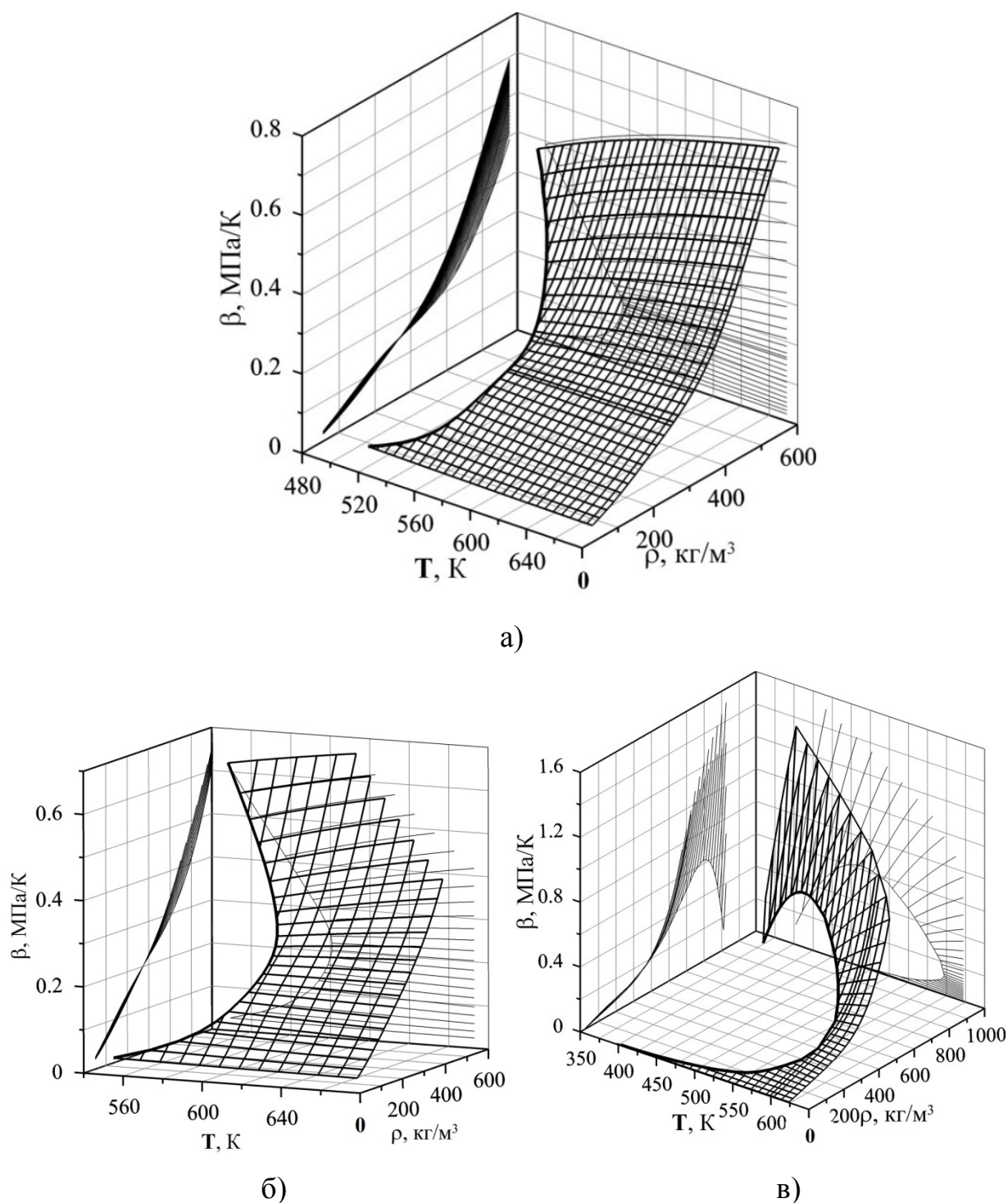


Рис. 56. β, ρ, T -поверхность и её проекции на ρ, T -плоскость и ρ, β -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

С ростом плотности величина β смеси растет для всех изотерм, причем в пределах до критической плотности практически не зависит от температуры, а при больших значениях плотности растет незначительно с ростом

температуры (рис. 56-58). С ростом концентрации спирта величина β плавно убывает (рис.59).

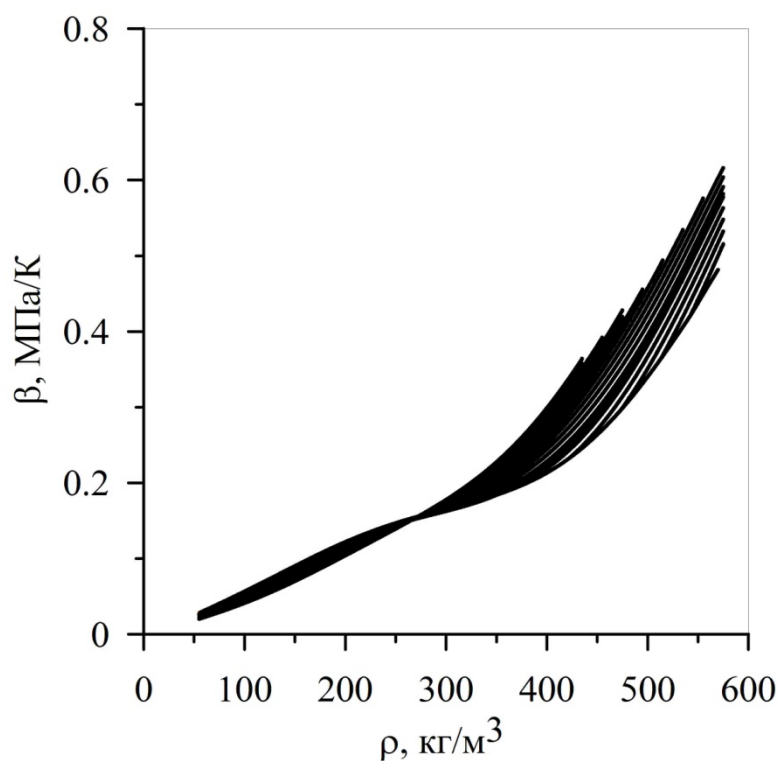


Рис. 57. Изотермы зависимости величины β от ρ смеси вода-этанол 0.5 мол.доли.

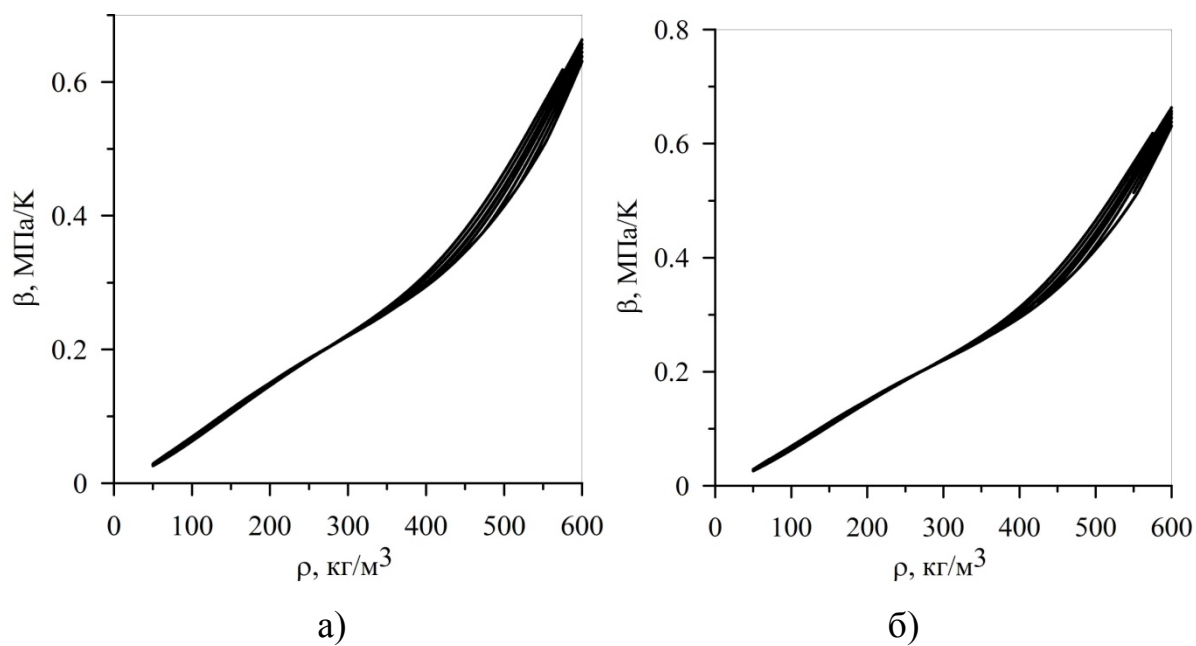


Рис. 58. Изотермы (563.15-623.15 K) зависимости величины β от ρ смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

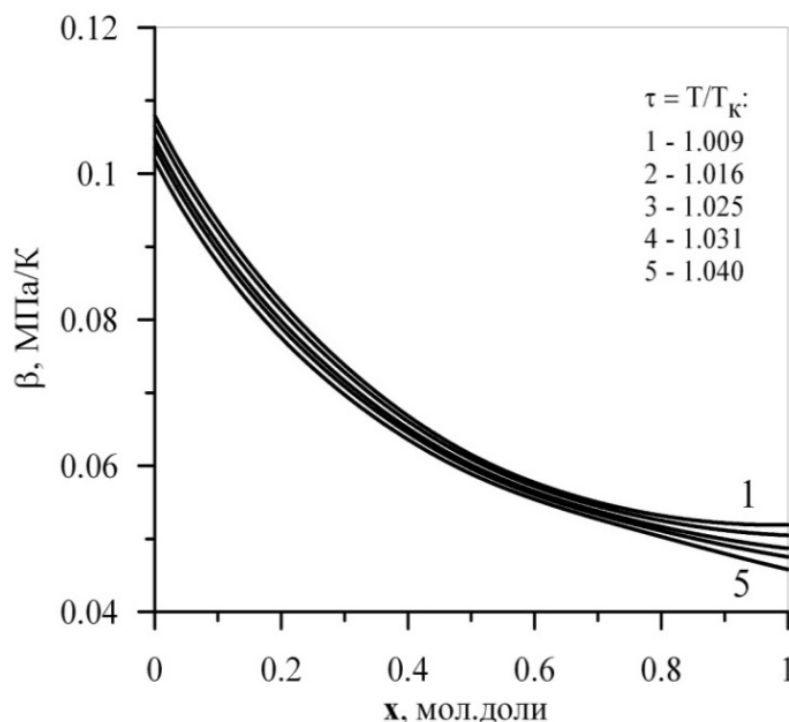


Рис. 59. Изотермы зависимости β смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Внутреннее давление. Общее давление p в реальной системе зависит от интенсивности теплового движения молекул p_k (кинетическое давление) и межмолекулярного взаимодействия p_e (внутреннее давление) [142], т.е.

$$p_v = p - p_k \text{ или } p_v = p - T(\partial p / \partial T)_\rho. \quad (28)$$

Из (14) и (28) получаем:

$$p_v(\rho, T) = R \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_K^j \rho^{i+1j}}{\rho_K^i T^{j-1}}. \quad (29)$$

Величина p_e смеси практически не зависит от температуры, убывает с ростом плотности (рис. 60-62) и растет с ростом концентрации (рис.63).

Величину внутреннего давления смеси p_e можно выразить через коэффициенты изотермической сжимаемости и объемного термического расширения:

$$p_v = p - \left(\frac{\alpha T}{K_T} \right). \quad (30)$$

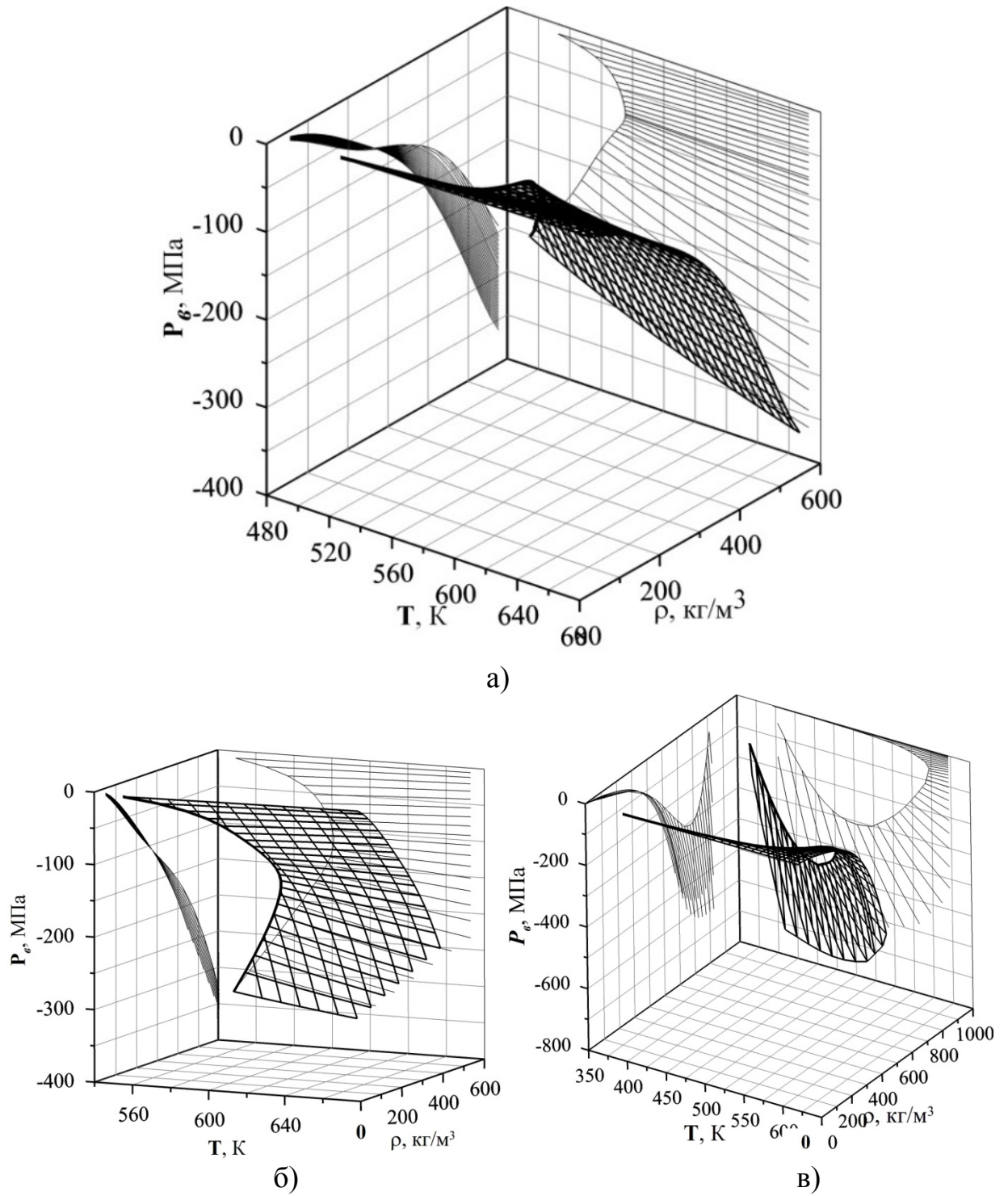


Рис. 60. p, ρ, T -поверхность и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

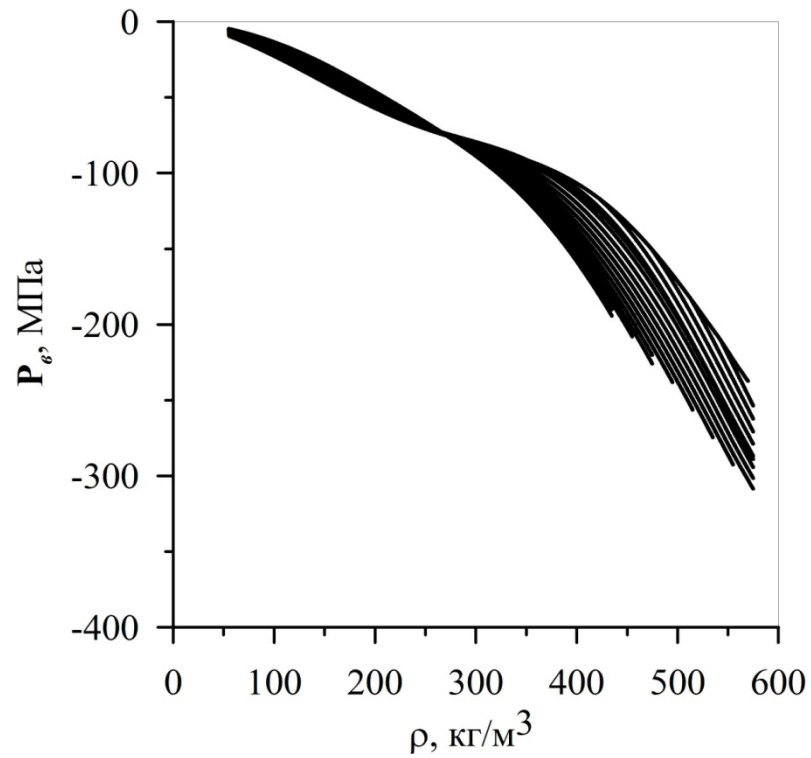


Рис. 61. Изотермы зависимости величины p_v от ρ смеси вода-этанол 0.5 мол.доли.

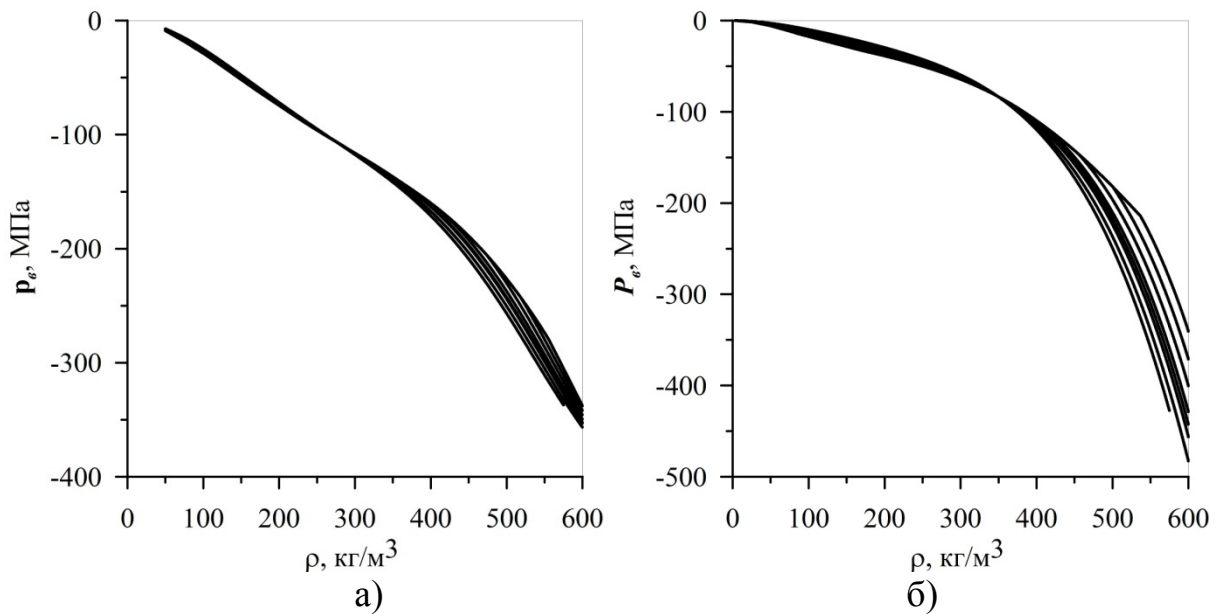


Рис. 62. Изотермы (563.15-623.15 К) зависимости величины p_v от ρ смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

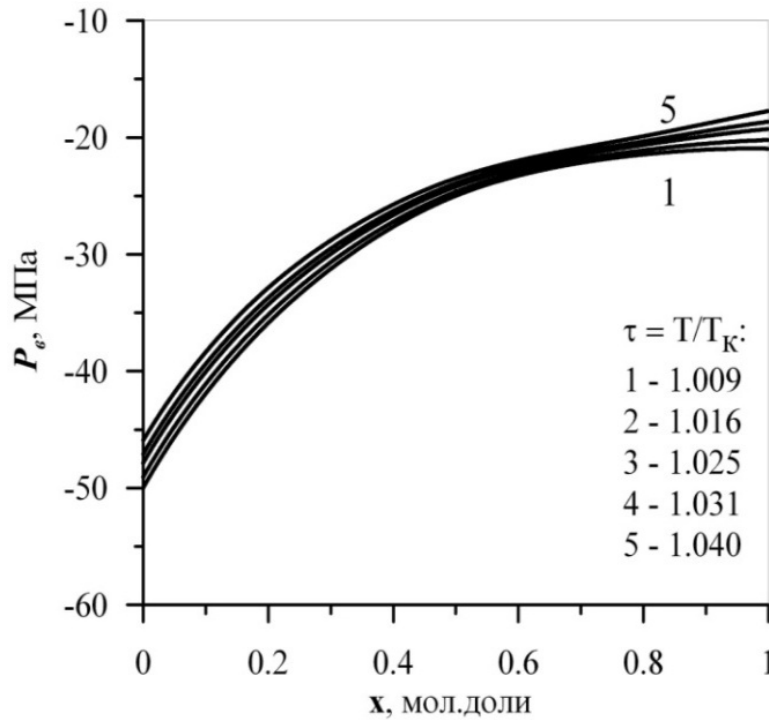


Рис. 63. Изотермы зависимости p_r смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

5.2. Термодинамические свойства.

Основные термодинамические свойства смесей можно рассчитать как изменение их относительно идеально газового состояния при давлении 0.1 МПа в диапазоне исследованных температур.

Изохорная теплоемкость. Для расчета изохорной теплоемкости смесей [121]

$$C_v - C_{v0} = - \int_{p_0}^p T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho^2}; \quad (31)$$

необходимо знать ее значения в идеально-газовом состоянии C_{v0} . Для этого запишем выражение для изобарной теплоемкость смесей в идеально-газовом состоянии [96]:

$$C_{p0}(T, x) = (1-x) \cdot C_{p0}^e(T) + x \cdot C_{p0}^c(T), \quad (32)$$

где $C_{p0}^e(T)$ и $C_{p0}^c(T)$ – изобарные теплоемкости в идеально-газовом состоянии воды и спирта соответственно, определяемые эмпирическим уравнением [96]

$$C_{p0}^0(T) = A + BT + CT^2 + DT^3. \quad (33)$$

Значения коэффициентов уравнения (33) взятые из [96], приведены в таблице 16.

Таблица 16.

Коэффициенты уравнения (33)

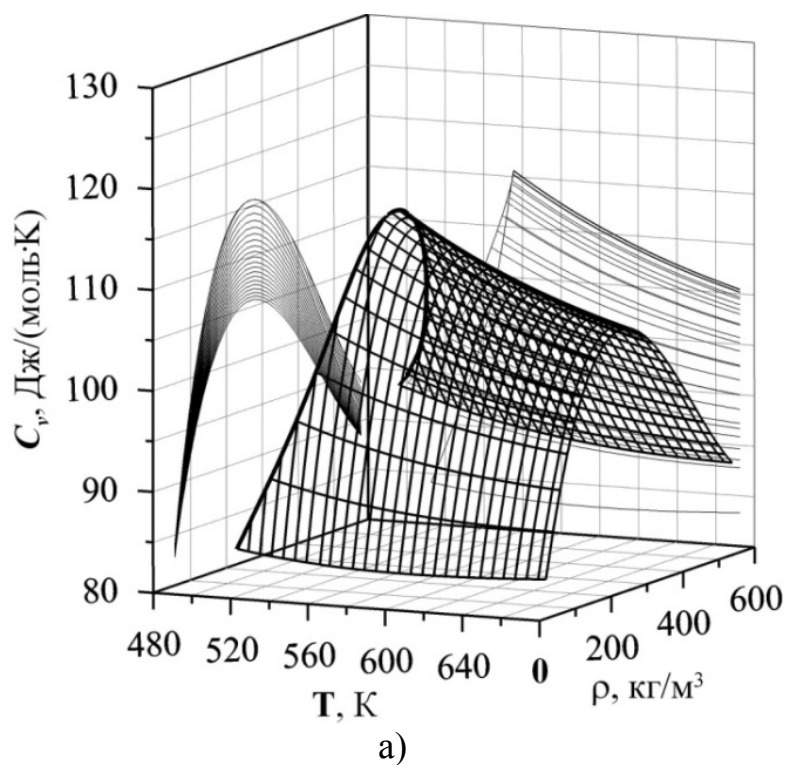
Газ	A	B	C	D
вода	7.701	$4.595 \cdot 10^{-4}$	$2.521 \cdot 10^{-6}$	$-0.859 \cdot 10^{-9}$
метанол	5.052	$1.694 \cdot 10^{-2}$	$6.179 \cdot 10^{-6}$	$-6.811 \cdot 10^{-9}$
этанол	2.153	$5.113 \cdot 10^{-2}$	$-2.004 \cdot 10^{-5}$	$0.328 \cdot 10^{-9}$
н-пропанол	2.153	$5.113 \cdot 10^{-2}$	$-2.004 \cdot 10^{-5}$	$0.328 \cdot 10^{-9}$

Следовательно, величина изохорной теплоемкости смесей в идеальном газовом состоянии равна:

$$C_{v0}(T, x) = C_{p0}(T, x) - R. \quad (34)$$

Из уравнения (14) с учетом (31) и (34), получим выражение для расчета величины изохорной теплоемкости смесей:

$$C_v(\rho, T) = R \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_K^j (1-j) j}{\rho_K^i T^j i} (\rho^i - \rho_0^i) + C_{v0}(T)_x \quad (35)$$



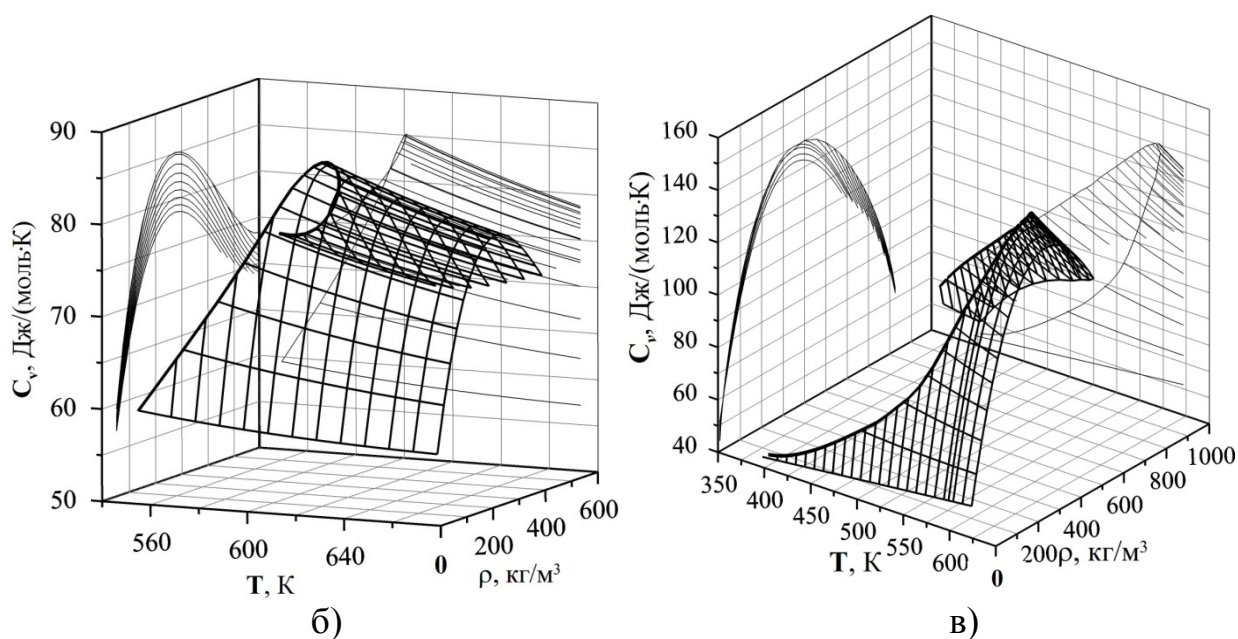


Рис. 64. C_v, ρ, T -поверхность и её проекции на ρ, T -плоскость и ρ, C_v -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

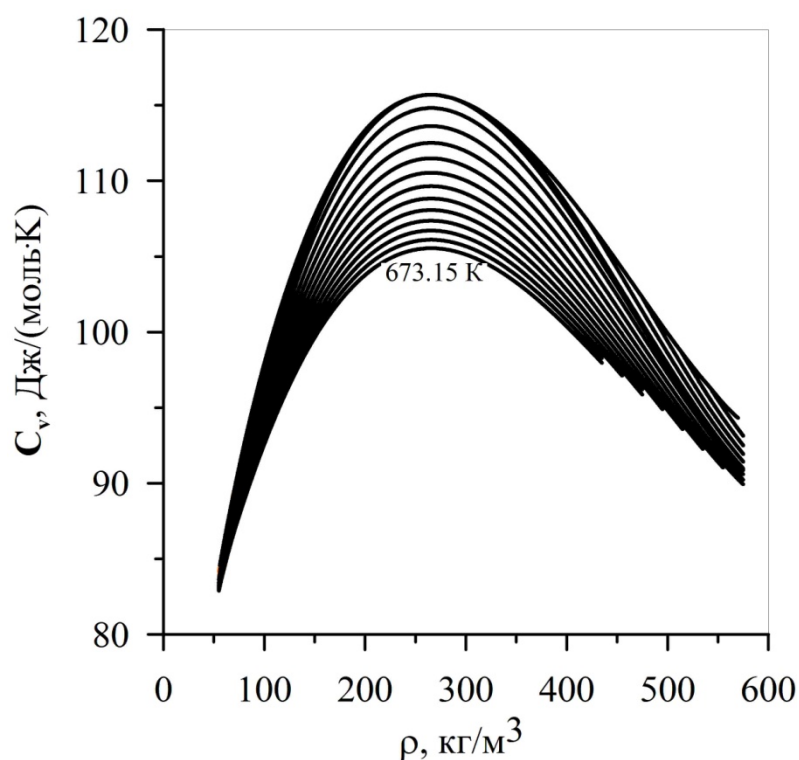


Рис. 65. Изотермы зависимости величины C_v от ρ смеси вода–этанол 0.5 мол.доли.

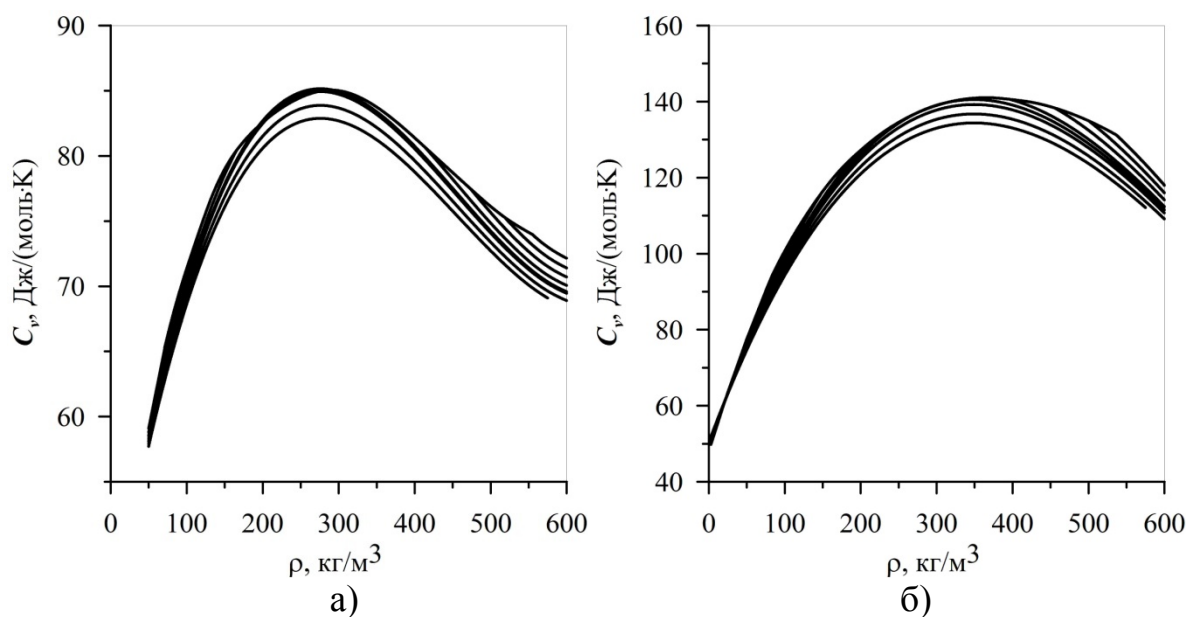


Рис. 66. Изотермы (563.15-623.15) зависимости величины C_v от ρ смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

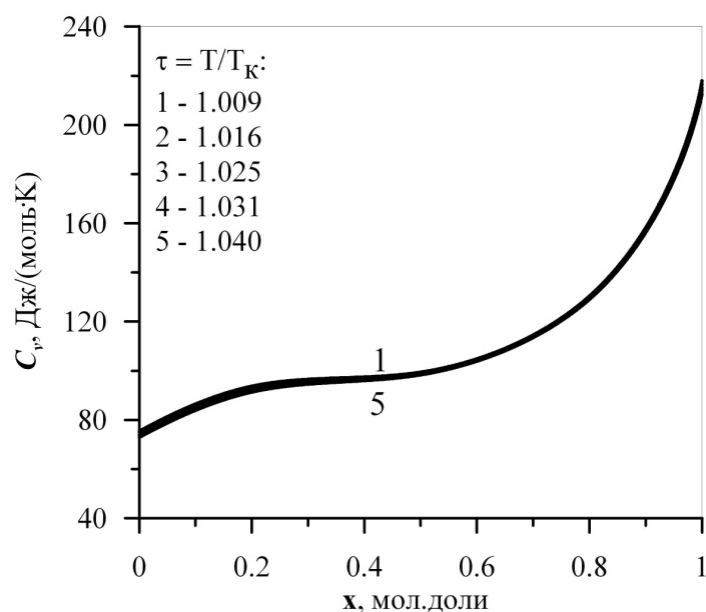


Рис. 67. Изотермы зависимости C_v смеси вода-этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

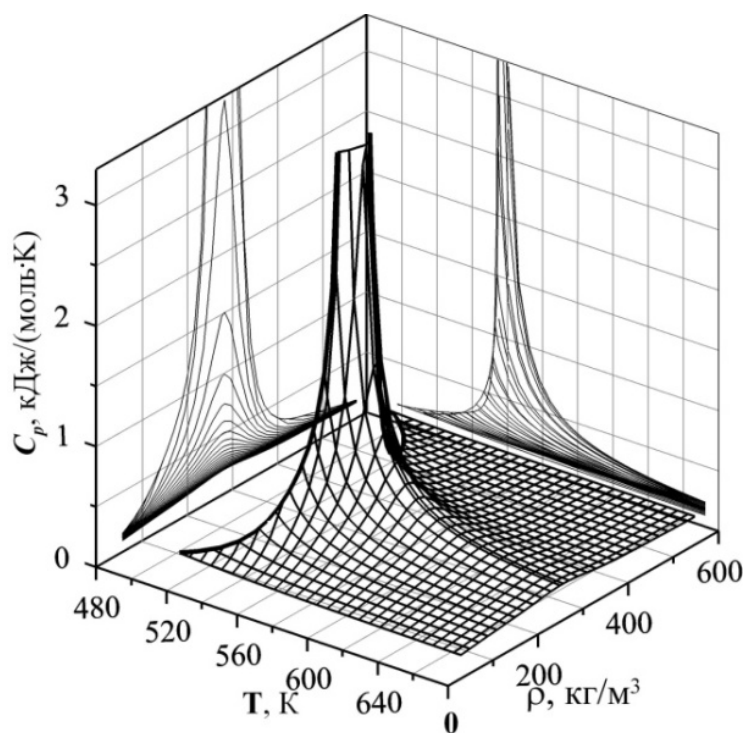
Как видно из проекции рис.64-66 на p, ρ -плоскость, C_v имеет максимумы в окологкритической плотности смеси ($\rho=282 \text{ кг/м}^3$) при всех температурах, причем наибольшее значение в критической точке ($T=556.15 \text{ К}$, $p=10.9 \text{ МПа}$, $\rho=282 \text{ кг/м}^3$). Величина C_v слабо зависит от температуры в данном диапазоне (проекция на p, T -плоскость). Характер концентрационной

зависимости C_v демонстрирует рис.67 для значений концентрации спирта от 0.2 до 0.5 величина C_v практически остается постоянной, далее с ростом концентрации существенно растет.

Изобарная теплоемкость. Характер зависимости изобарной теплоемкости смесей от температуры, плотности и состава, рассчитанной по выражению[121]

$$C_p = C_v + T \frac{(\partial p / \partial T)_\rho^2}{\rho^2 (\partial p / \partial \rho)_T}, \quad (36)$$

иллюстрируют рис.63-65.



a)

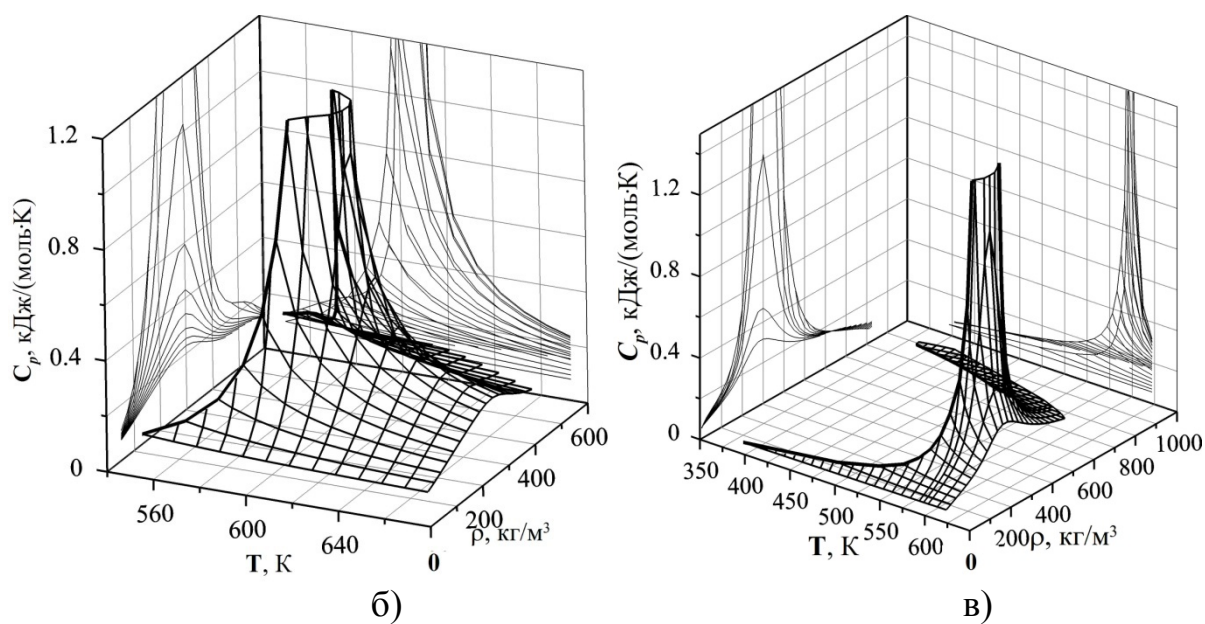


Рис. 68. C_p, ρ, T -поверхность и её проекции на ρ, T -плоскость и ρ, C_p -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

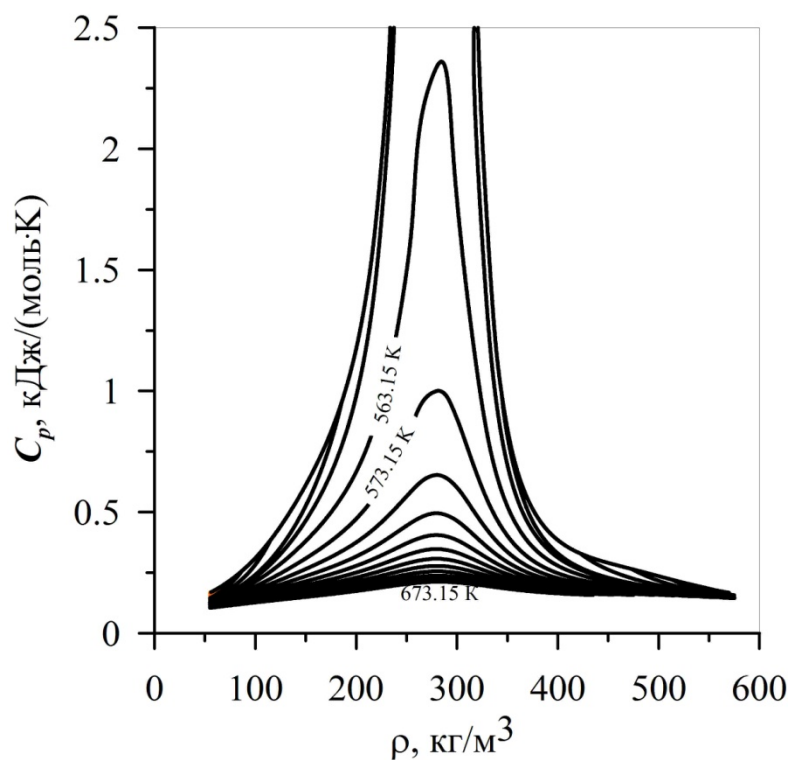


Рис. 69. Изотермы зависимости величины C_p от ρ для системы вода–этанол 0.5 мол.доли.

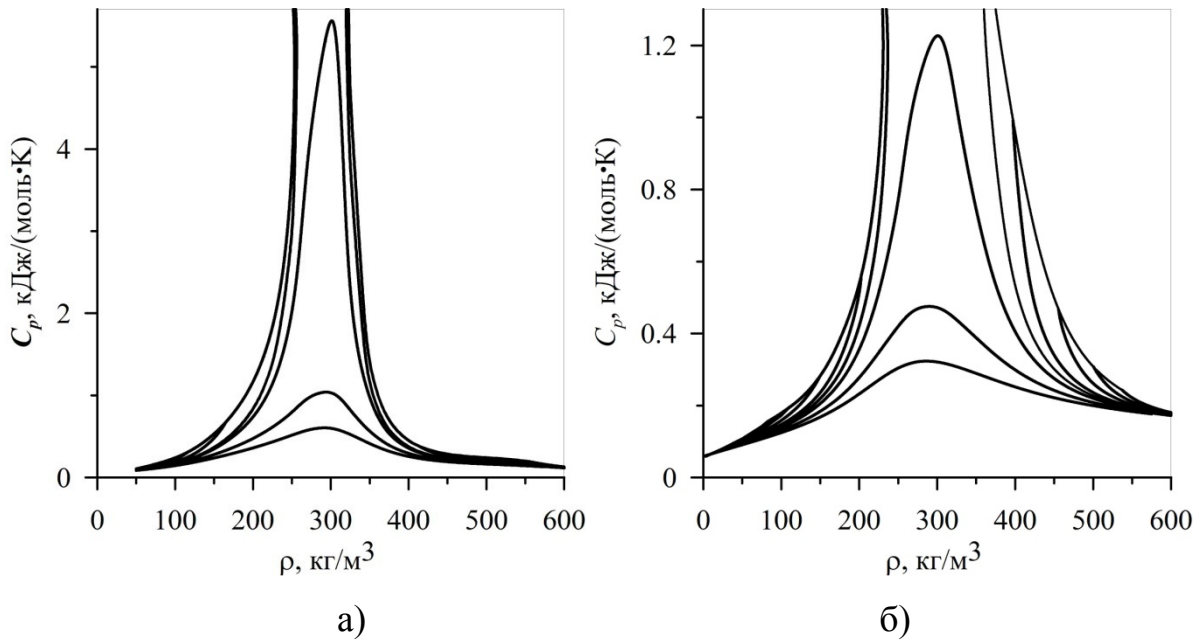


Рис. 70. Изотермы (563.15-623.15) зависимости величины C_p от ρ для смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода–1-пропанол 0.2 мол.доли.

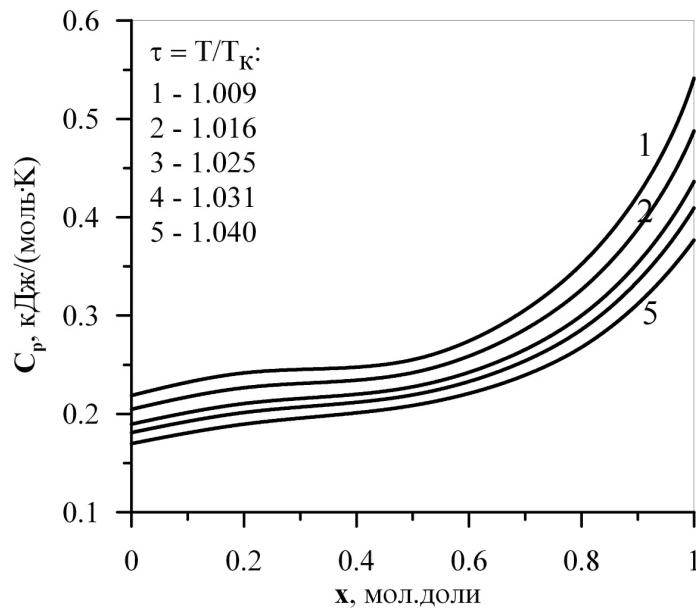


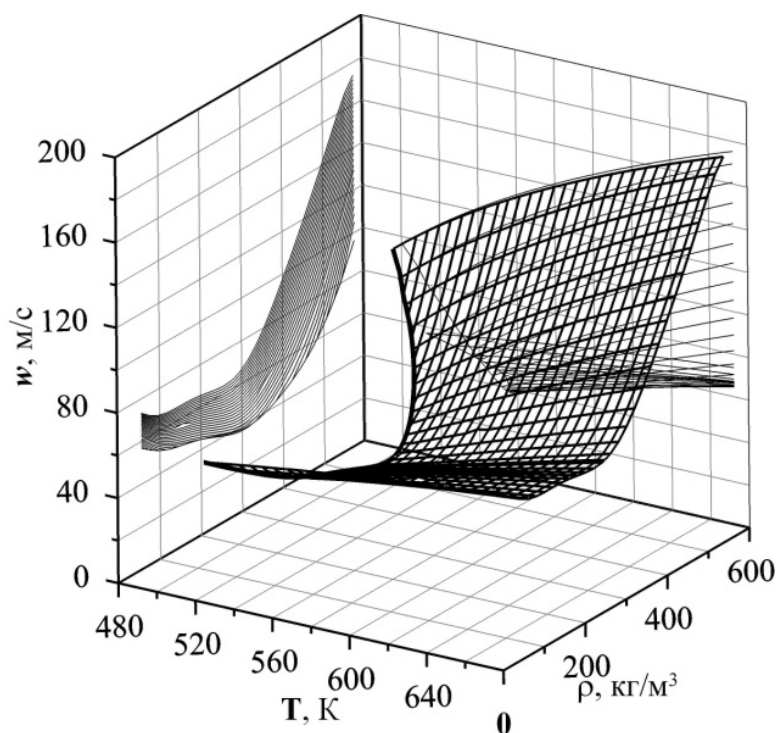
Рис. 71. Изотермы зависимости C_p смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Изобарная теплоёмкость смеси, аналогично изохорной, имеет так же максимумы для околкритической плотности смеси при всех температурах, но в критической точке смеси ее значение стремится к бесконечности. В отличие от C_v , изобарная теплоемкость заметно убывает с ростом температуры (рис.68-70), а концентрационная зависимость аналогична изохорной теплоёмкости (рис.71).

Скорость звука. Данные о скорости распространения звука в смеси вместе с данными о ее плотности могут быть использованы для построения термодинамических энтропийных диаграмм, необходимых для расчета тепловых процессов, происходящих в экстракционных и энергетических установках. Зависимость скорости распространения звука в среде от плотности и температуры определяется выражением [121]:

$$\omega^2(\rho, T) = \frac{c_p(\rho, T)}{c_v(\rho, T)} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T. \quad (37)$$

Величина скорости звука w в смеси уменьшается с ростом плотности до критического значения, имеет минимум в критической точке, и растет при дальнейшем росте плотности (рис.72-74). С ростом температуры w возрастает и уменьшается с ростом концентрации (рис.75).



a)

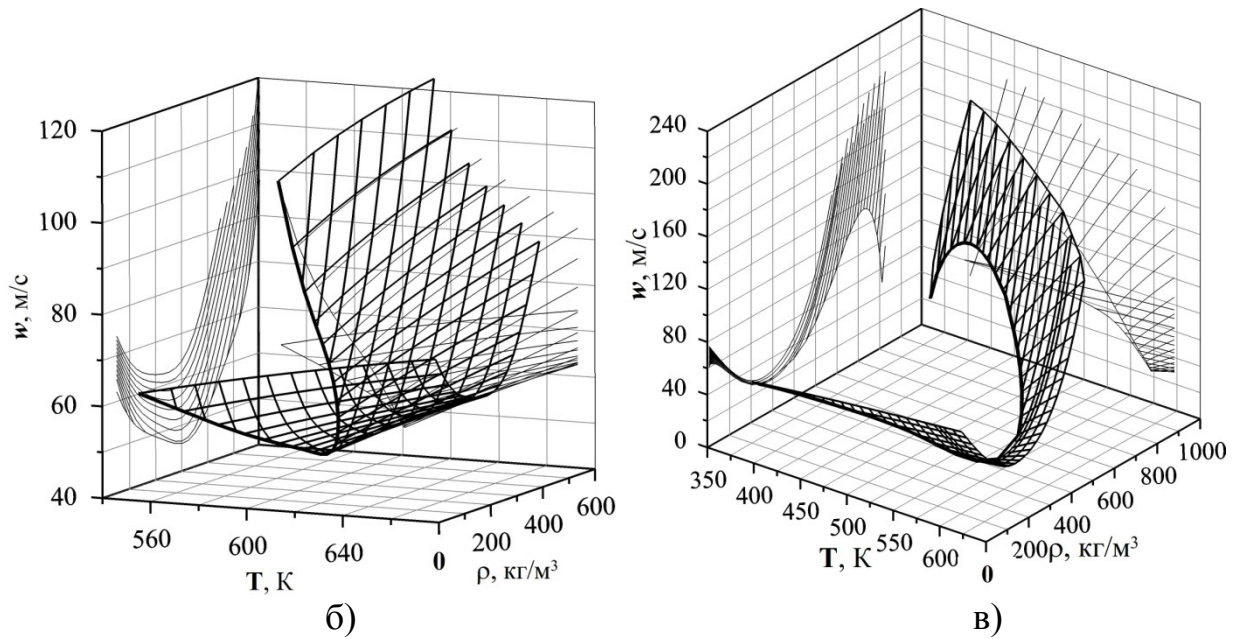


Рис. 72. w, ρ, T -поверхность и её проекции на ρ, T -плоскость и ρ, w -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

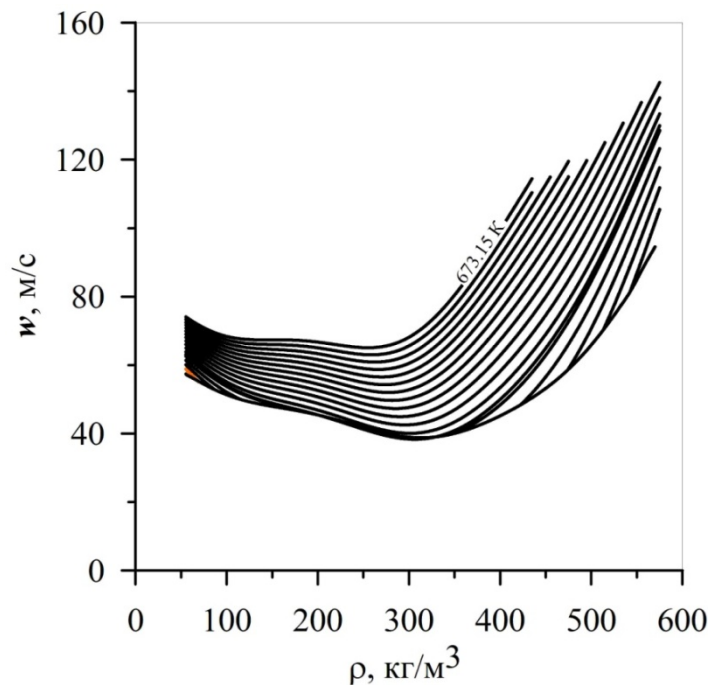


Рис. 73. Изотермы зависимости величины w от ρ смеси вода–этанол 0.5 мол. доли.

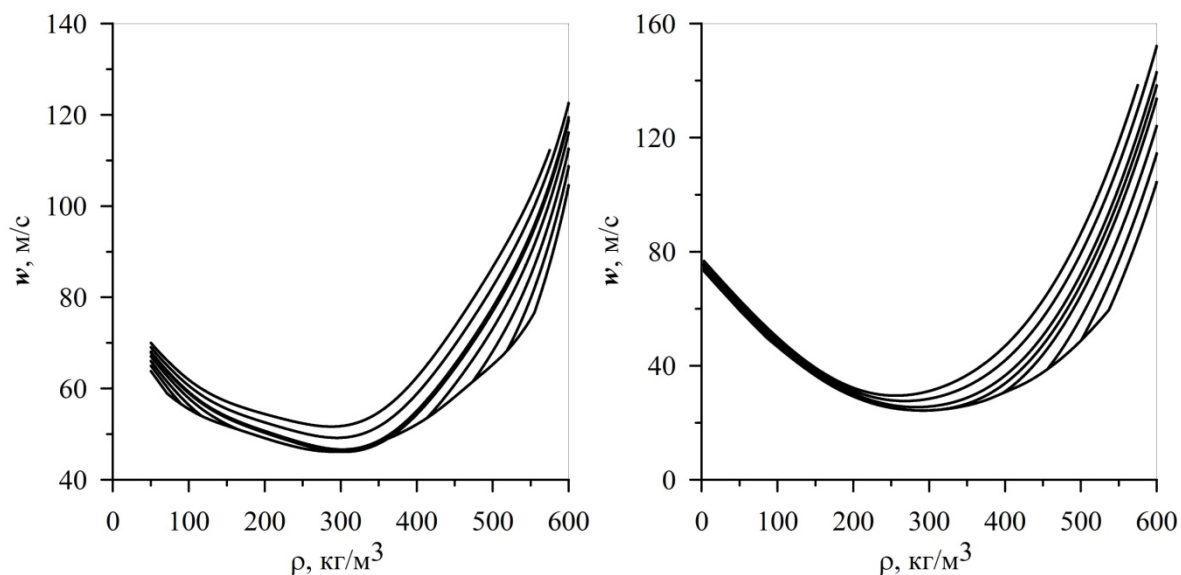


Рис. 74. Изотермы (563.15-623.15 K) зависимости величины w от ρ смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

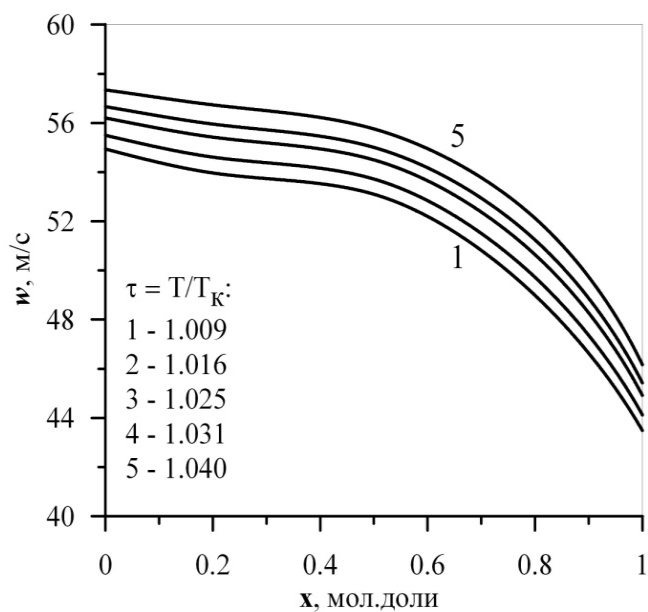


Рис. 75. Изотермы зависимости w смеси вода-этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Показатель адиабаты [121]:

$$k(\rho, T) = \frac{\rho}{p(\rho, T)} \frac{c_p(\rho, T)}{c_v(\rho, T)} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \quad (38)$$

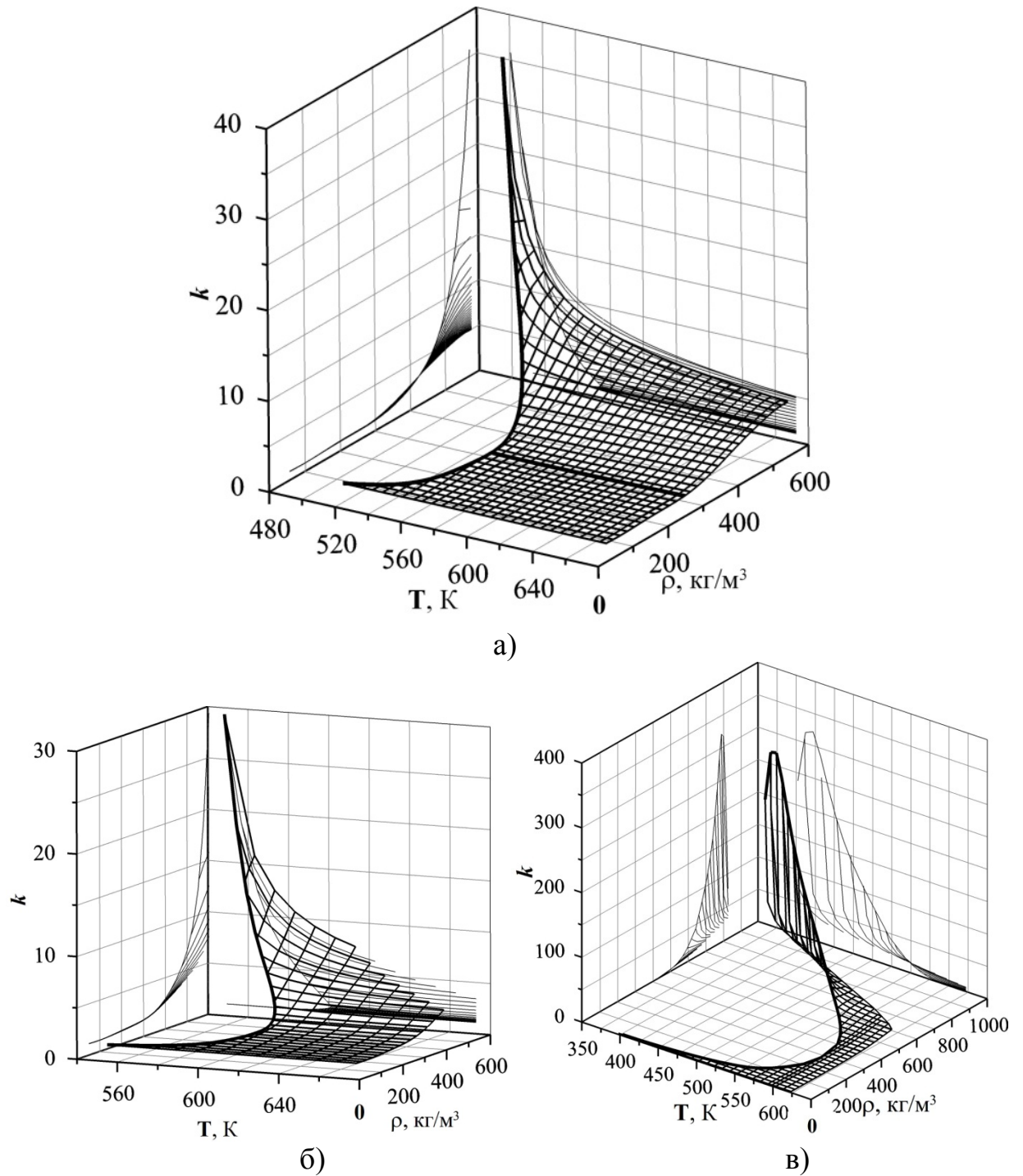


Рис. 76. k, ρ, T -поверхность и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

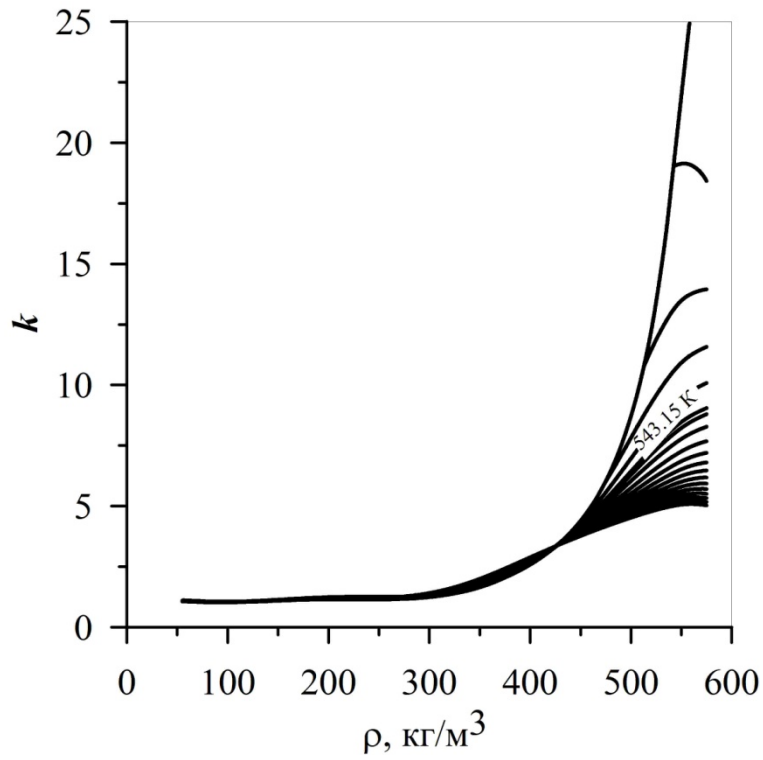


Рис. 77. Изотермы зависимости величины k от ρ для системы вода-этанол 0.5 мол.доли.

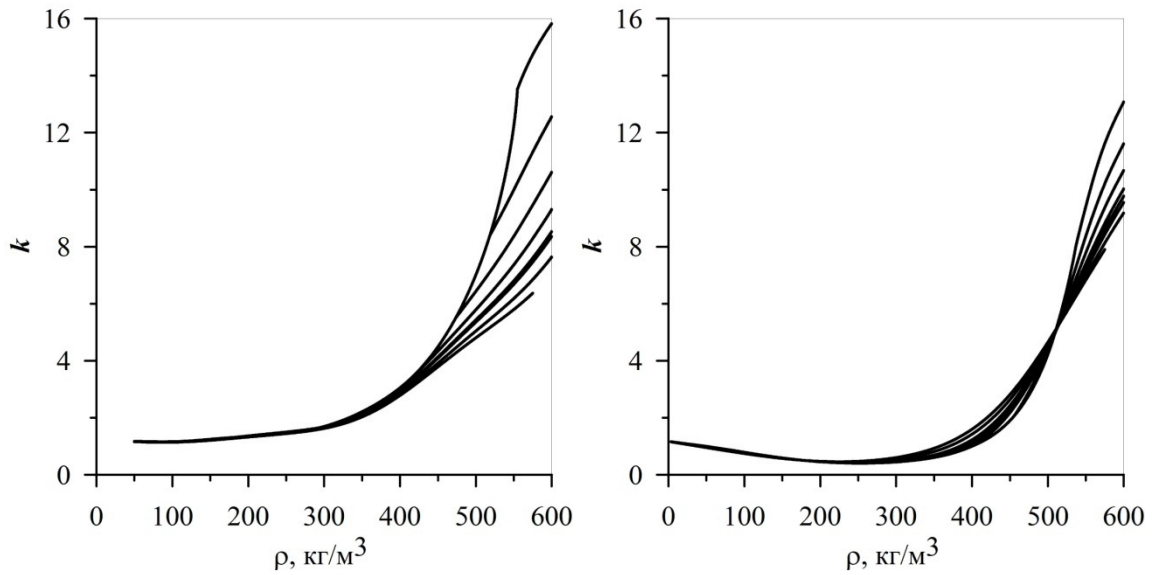


Рис. 78. Изотермы (563.15-623.15) зависимости величины k от ρ для смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

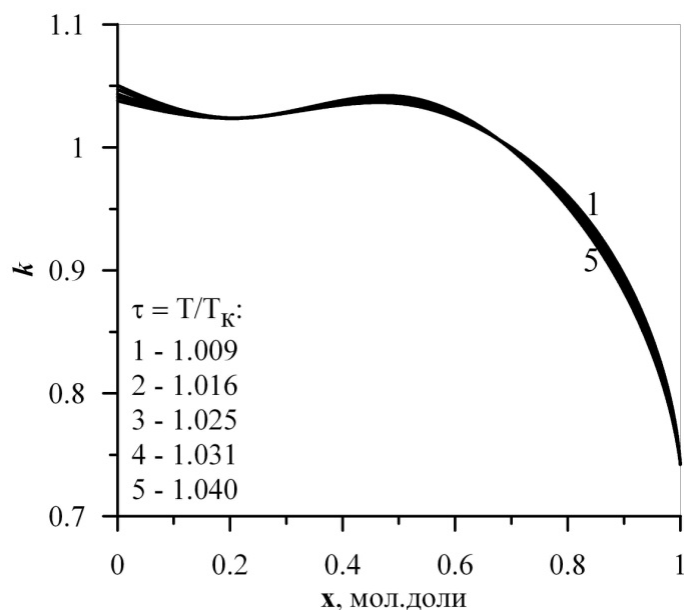


Рис. 79. Изотермы зависимости k смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Показатель адиабаты k смеси с ростом плотности вплоть до критического значения растет незначительно и резко возрастает для больших значений плотности, а с ростом температуры величина k плавно уменьшается (рис. 76-78). Величина k для смесей состава $x = 0 - 0.5$ мол.долей практически не изменяется и уменьшается при дальнейшем росте концентрации (рис.79).

Энергия Гельмгольца. Выражение для расчета изменений энергии Гельмгольца чистого вещества относительно идеально-газового состояния [96]

$$F - F_0 = - \int_{\infty}^V \left(p - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \frac{V}{V_0} = \int_0^{\rho} \frac{(p - RT\rho)}{\rho^2} d\rho + RT \ln \frac{\rho}{\rho_0} \quad (39)$$

применимо и для смеси постоянного состава ($x=const$). Энергия Гельмгольца смеси в идеально-газовом состоянии равна

$$F_0(T) = H_0(T) - S_0(T)T - RT, \quad (40)$$

где зависимость энтальпии H_0 и энтропии S_0 от температуры определяется как:

$$H_0(T) = H_0(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p0}(T) dT, \quad (41)$$

$$S_0(T) = S_0(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_{p0}(T)}{T} dT. \quad (42)$$

В Таблице 17 приведены взятые из работ [145,146] значения энтальпии H_0 при температуре $T_0=100$ К и энтропии S_0 при температуре $T_0=298$ К для чистых веществ в идеальном газовом состоянии.

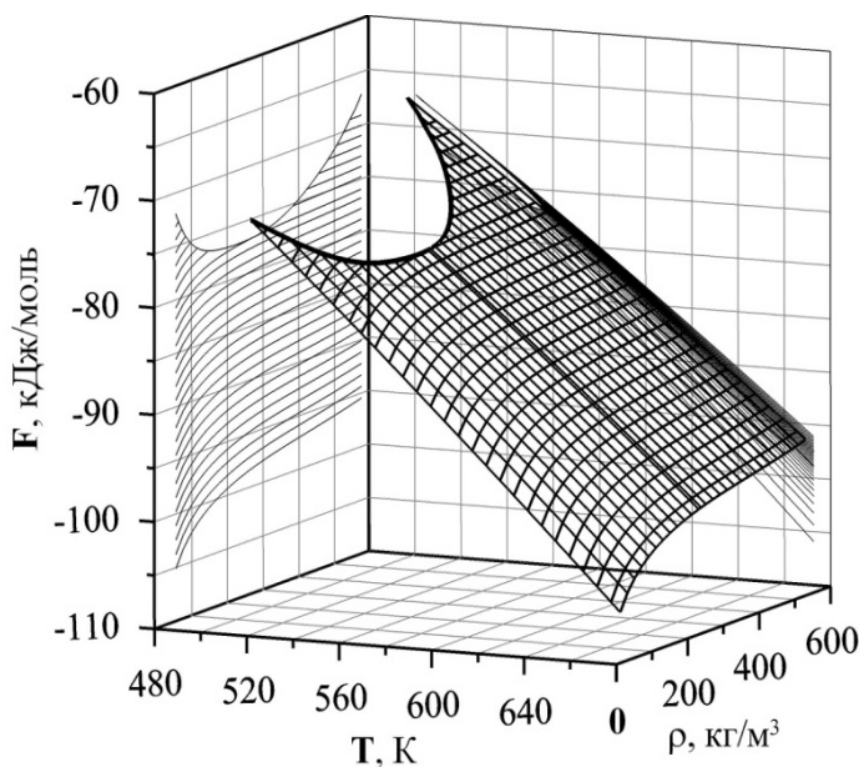
Таблица 17.

Значение энтальпии и энтропии в стандартном состоянии

вещество	H_0 , Дж/моль. $T_0=100$ К	S_0 , Дж/(моль·К). $T = 298$
вода	3289	188,74
метанол	3509	239,76
этанол	3841	281,38
1-пропанол	4156	324,8

Из уравнения (14) с учетом (38)–(41) получаем выражение для расчета энергии Гельмгольца смеси постоянного состава ($x=const$) в зависимости от плотности и температуры:

$$F(\rho, T) = RT \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_K^j \rho^i}{\rho_K^i T^j i} + RT \ln \frac{\rho}{\rho_0} + F_0(T). \quad (43)$$



а)

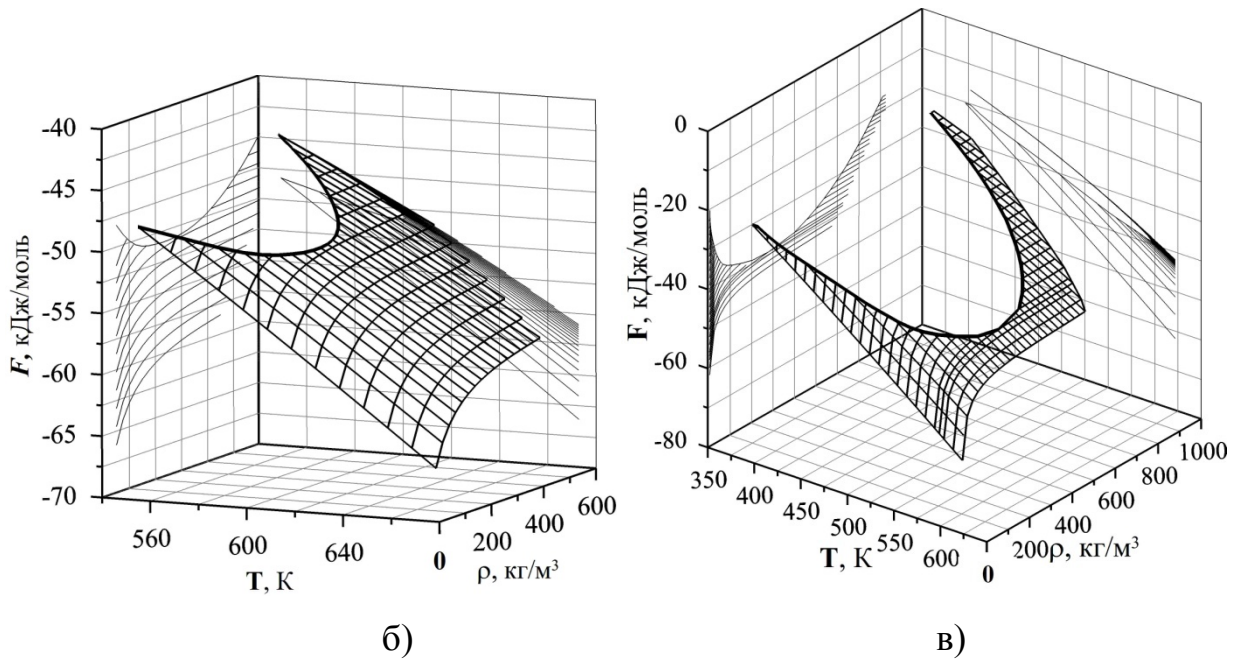


Рис.80. F, ρ, T -поверхность и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

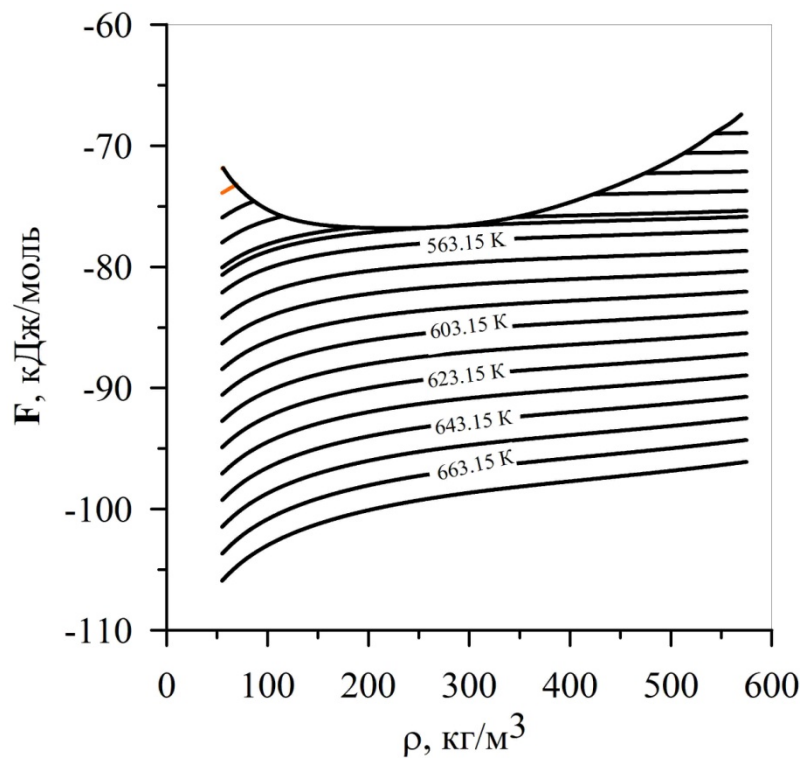


Рис. 81. Изотермы зависимости величины F от ρ смеси вода-этанол 0.5 мол.доли.

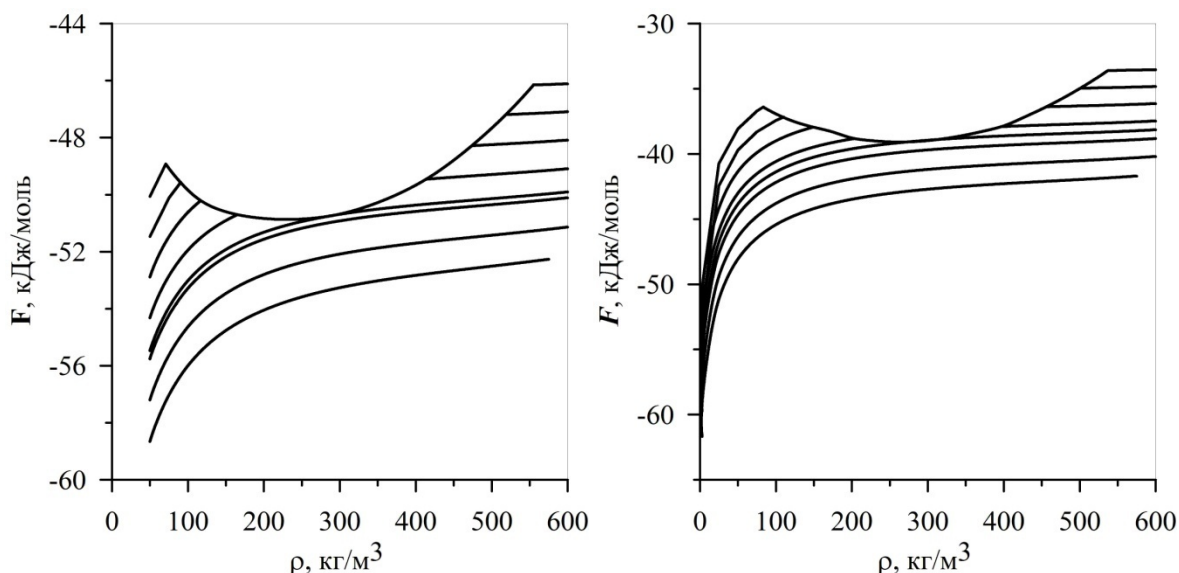


Рис. 82. Изотермы зависимости величины F от ρ смесей а) вода–этанол 0.2 мол.доли; б) вода–1-пропанол 0.2 мол.доли.

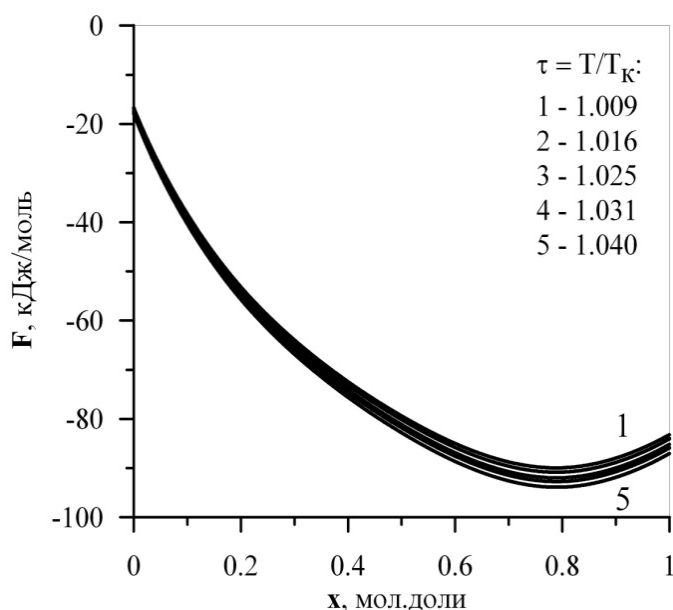


Рис. 83. Изотермы зависимости F смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Энергия Гельмгольца смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол.доли уменьшается с ростом температуры и незначительно растет с ростом плотности, особенно при больших значениях (рис.80-82). С ростом концентрации этанола величина энергии Гельмгольца уменьшается, имеет минимум при $x=0.8$, после слегка возрастает (рис. 83).

Энтропия. Изменение энтропии смеси постоянного состава относительно идеально газового состояния можно рассчитать по выражению

[96]

$$S - S_0 = \int_{\infty}^V \left(\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right) dV + R \ln \frac{V}{V_0} = - \int_0^{\rho} \left(\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\rho} - R\rho \right) \frac{d\rho}{\rho^2} - R \ln \frac{\rho}{\rho_0}. \quad (44)$$

Из (14), (42) и (44) получаем:

$$S(\rho, T) = -R \left[\sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_K^j \rho^i (1-j)}{\rho_K^i T^{ji}} + \ln \frac{\rho}{\rho_0} \right] + S_0(T). \quad (45)$$

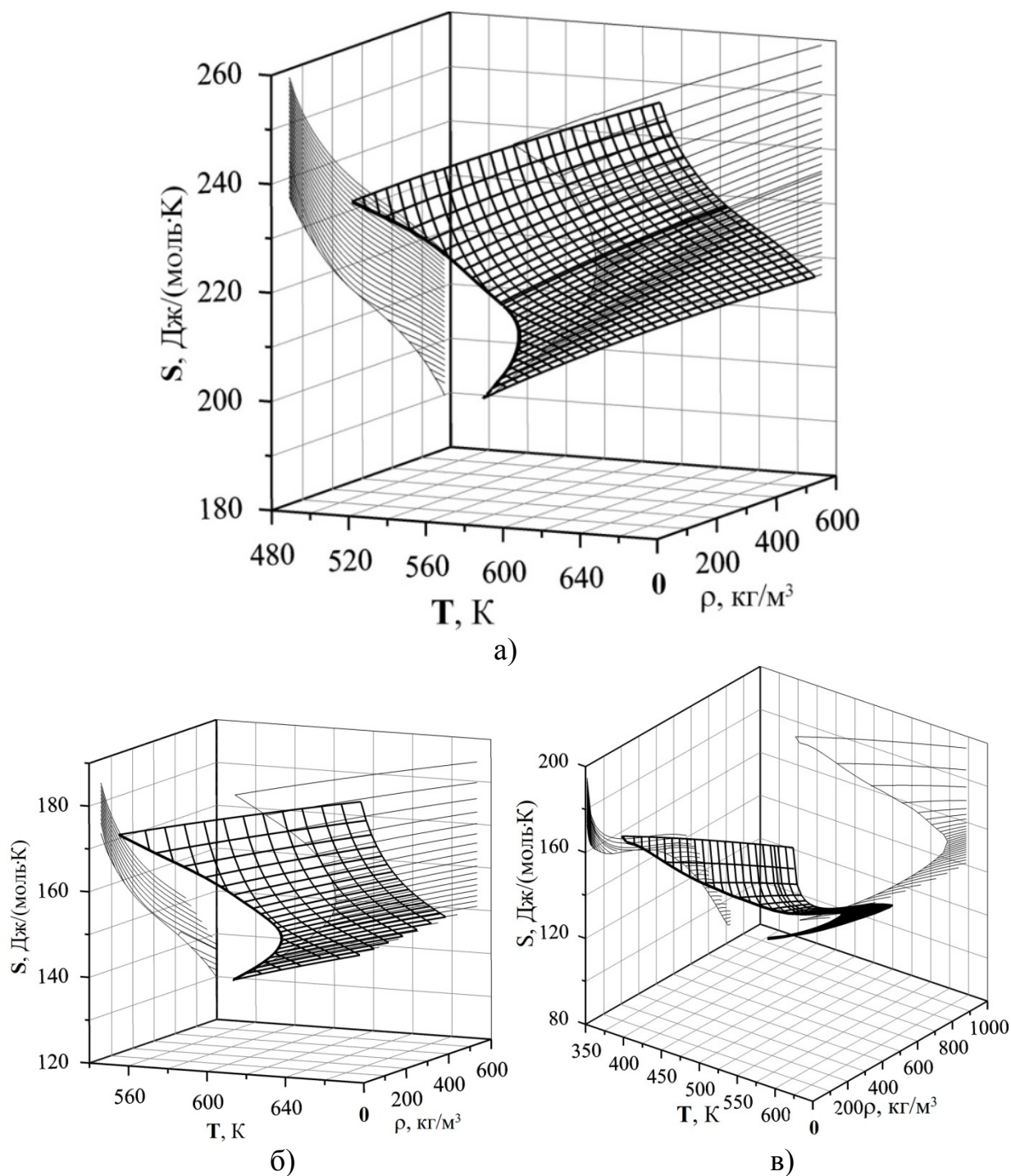


Рис. 84. S, ρ, T -поверхность и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость

смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

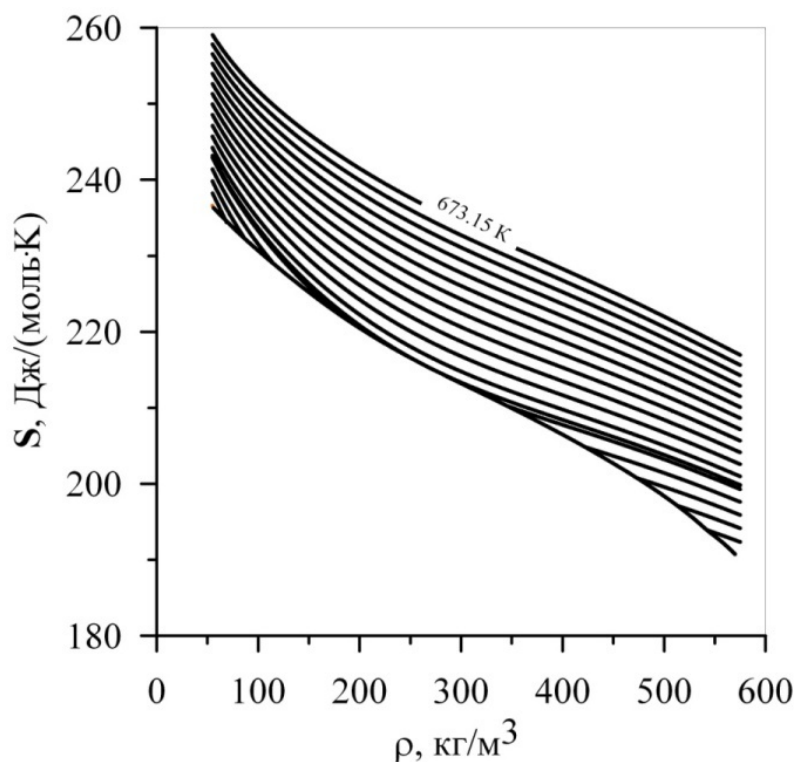


Рис. 85. Изотермы зависимости величины S от ρ смеси вода–этанол 0.5 мол.доли.

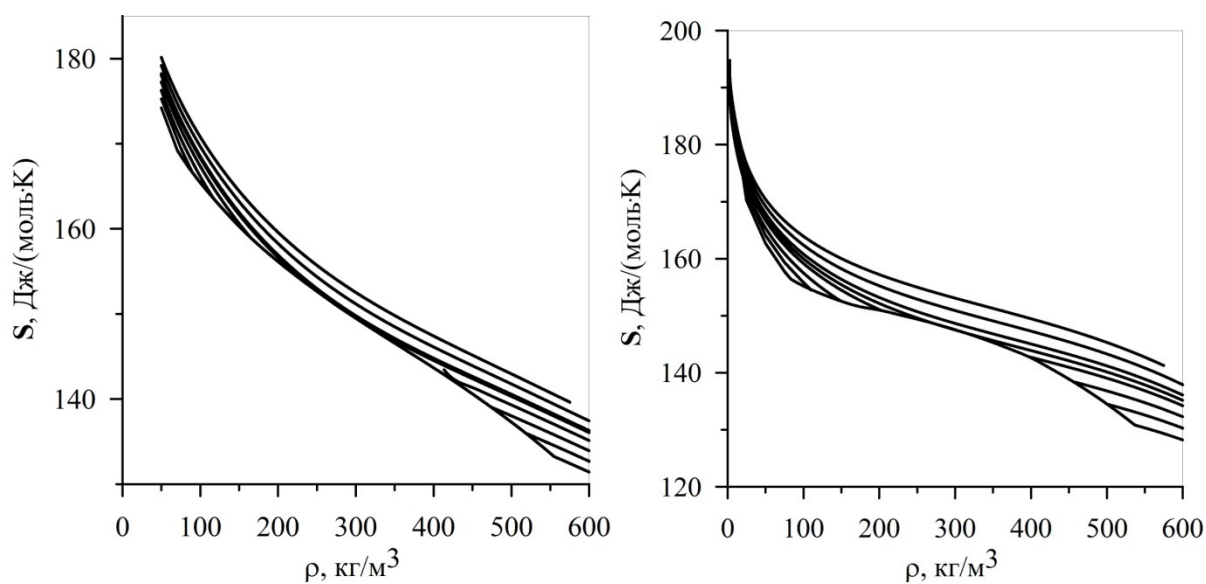


Рис. 86. Изотермы (563.15-623.15 K) зависимости величины S от ρ смесей а) вода–этанол 0.2 мол.доли; б) вода–1-пропанол 0.2 мол.доли.

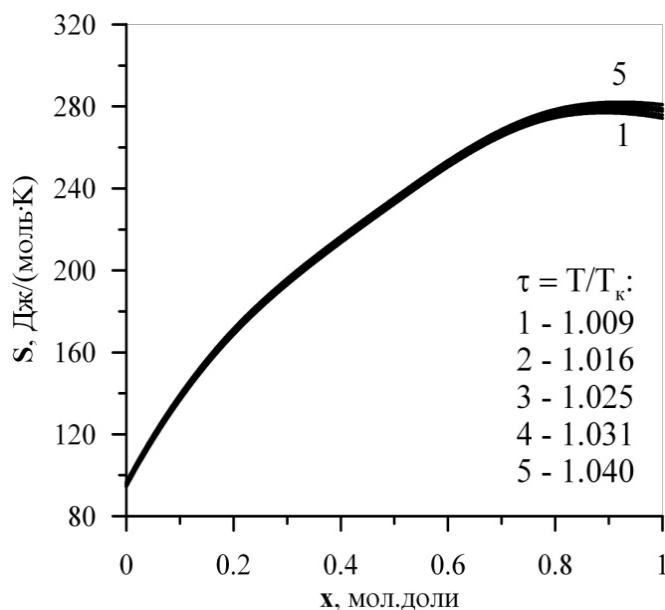


Рис. 87. Изотермы зависимости S смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Энтропия смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол.доли во всех состояниях (паровая, жидкая фазы и сверхкритический флюид) убывает с ростом плотности и возрастает с ростом температуры (рис.84-86). Величина энтропии с ростом концентрации этанола до концентрации $x=0.8$ возрастает, а потом слегка убывает (рис.87).

Энтальпия. На рис. 78, 79 представлена зависимость энтальпии смеси вода–этанол состава $x=0.5$ мол.доли от плотности и температуры, рассчитанная по выражения [96]

$$H(\rho, T) = F(\rho, T) + T \cdot S(\rho, T) + RT \cdot Z(\rho, T). \quad (46)$$

Как видно, величина энтальпии смеси с ростом плотности убывает, а с ростом температуры возрастает (рис. 88-90). Характер концентрационной зависимости энтальпии иллюстрирует рис.91. Замедленный рост величины энтальпии для состава от 0.2 до 0.5 связан с аналогичным характером зависимости изохорной теплоемкости смеси.

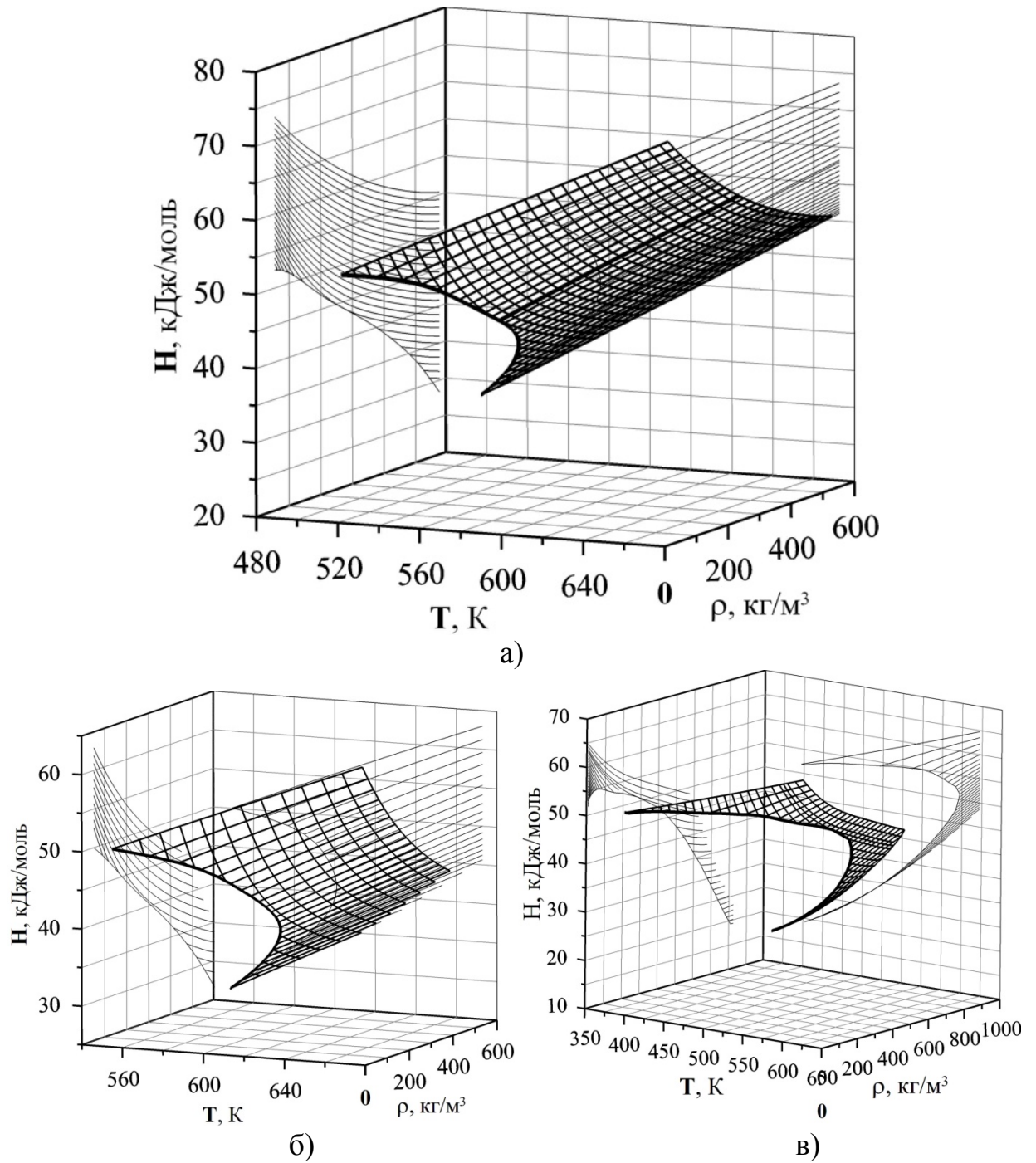


Рис. 88. H, ρ, T -поверхность и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

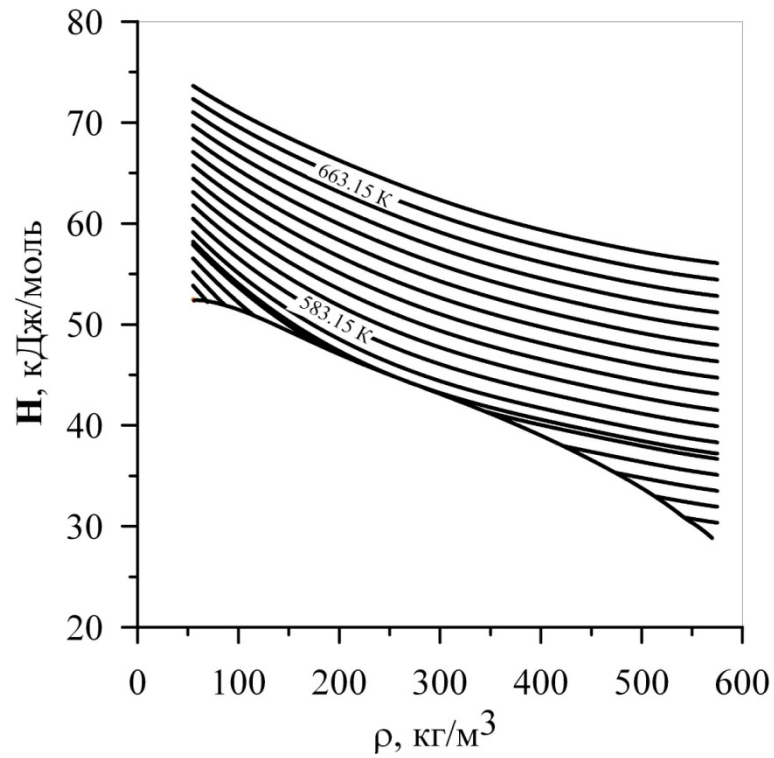


Рис. 89. Изотермы зависимости величины H от ρ смеси вода-этанол 0.5 мол.доли.

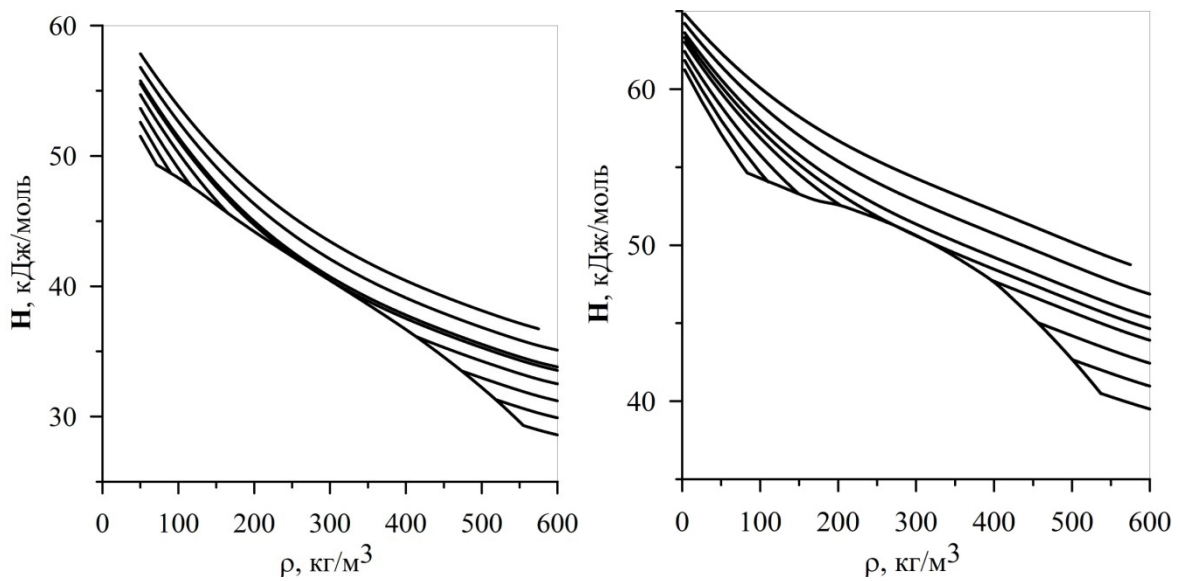


Рис. 90. Изотермы (563.15-623.15 K) зависимости величины H от ρ смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

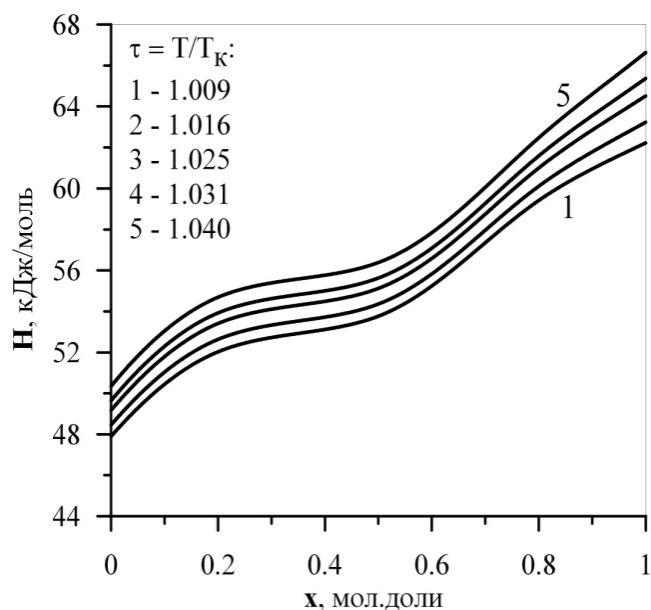
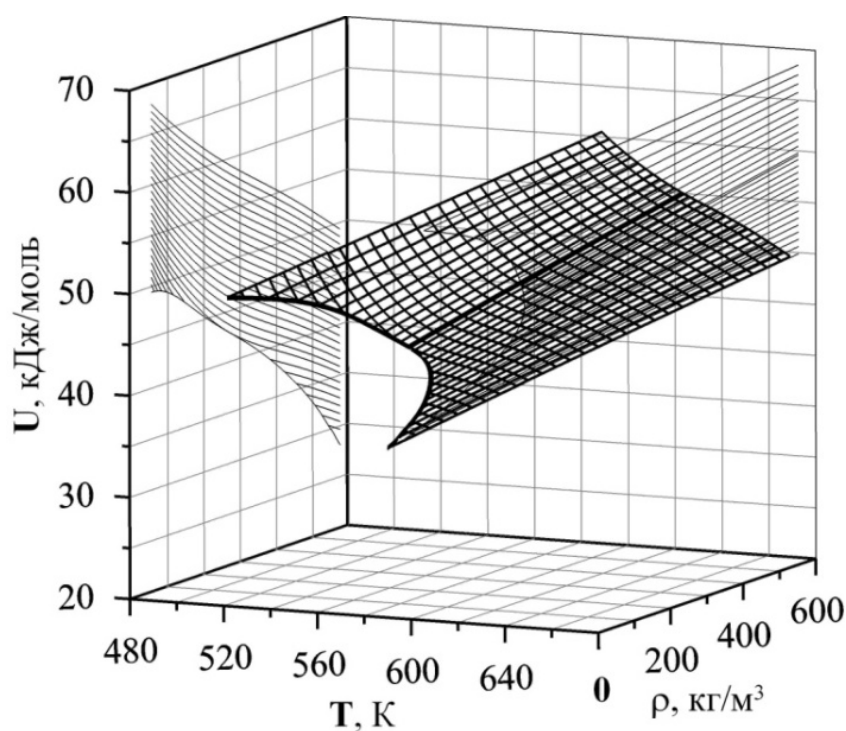


Рис. 91. Изотермы зависимости H смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Внутренняя энергия. Выражение для внутренней энергии смеси постоянного состава имеет вид:

$$U(\rho, T) = F(\rho, T) + T \cdot S(\rho, T). \quad (47)$$

Подставляя в (47) значения энергии Гельмгольца (43) и энтропии (46), рассчитаны значения внутренней энергии смесей. Зависимость величины U от плотности, температуры и состава смеси вода–этанол представлена на рис. 81 и 82.



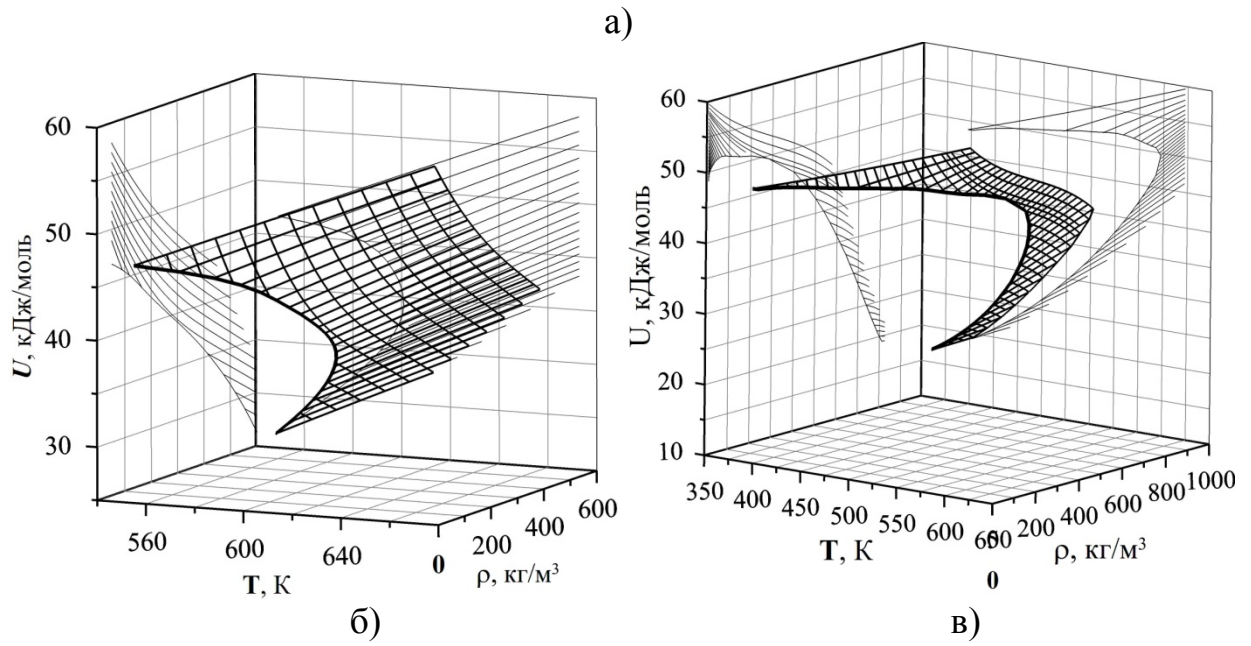


Рис. 92. U, ρ, T -поверхность и её проекции на ρ, T -плоскость и ρ, U -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

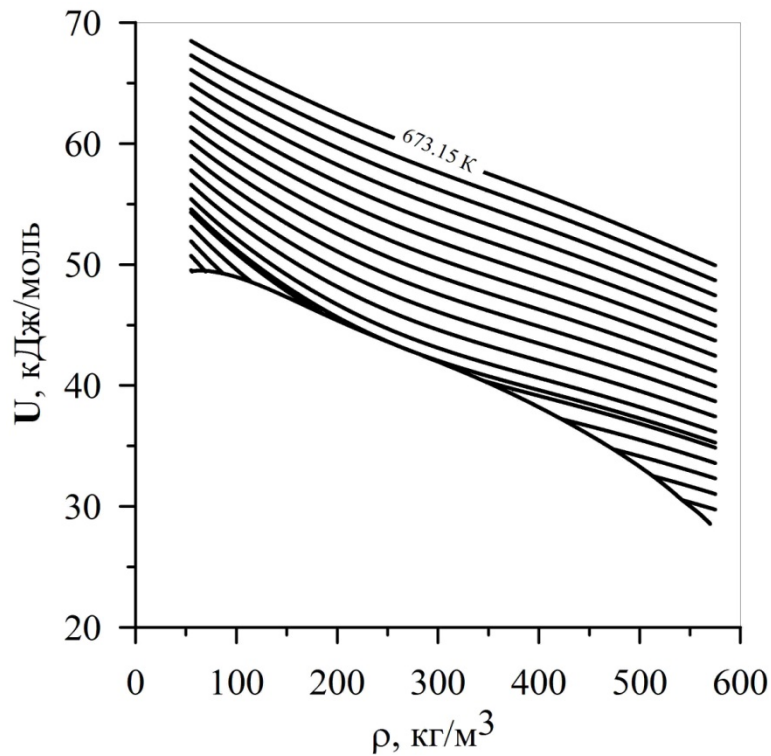


Рис. 93. Изотермы зависимости величины U от ρ для системы вода–этанол 0.5 мол.доли.

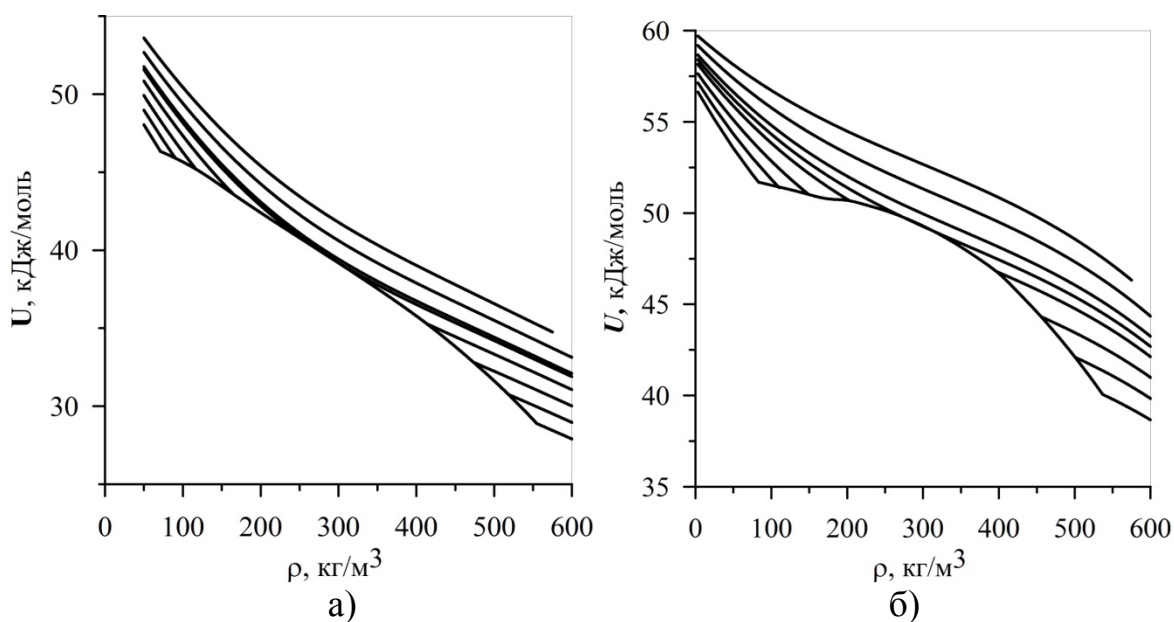


Рис. 94. Изотермы зависимости величины U от ρ для смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

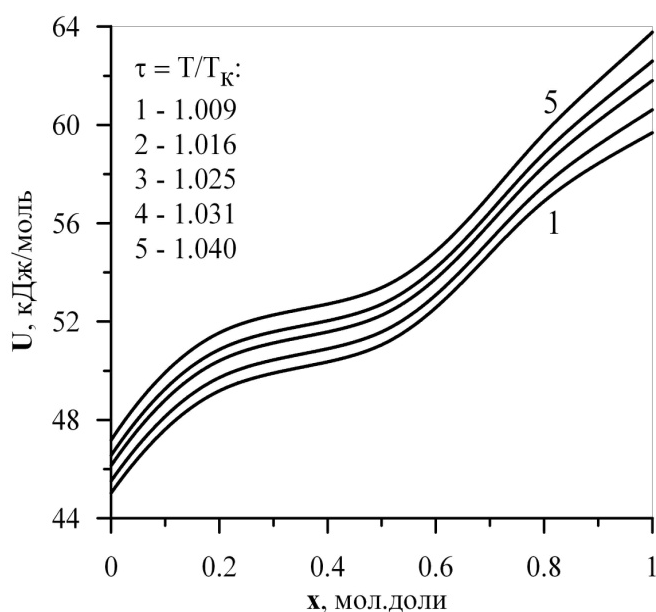


Рис. 95. Изотермы зависимости U смеси вода-этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Внутренняя энергия смеси, как энтальпия, уменьшается с ростом плотности, возрастает с ростом температуры и концентрации (рис.92-95).

Энергия Гиббса. Зная зависимость энтальпии и энтропии смеси постоянного состава от плотности и температуры, можно рассчитать энергию Гиббса.

$$G(\rho, T) = H(\rho, T) - T \cdot S(\rho, T). \quad (48)$$

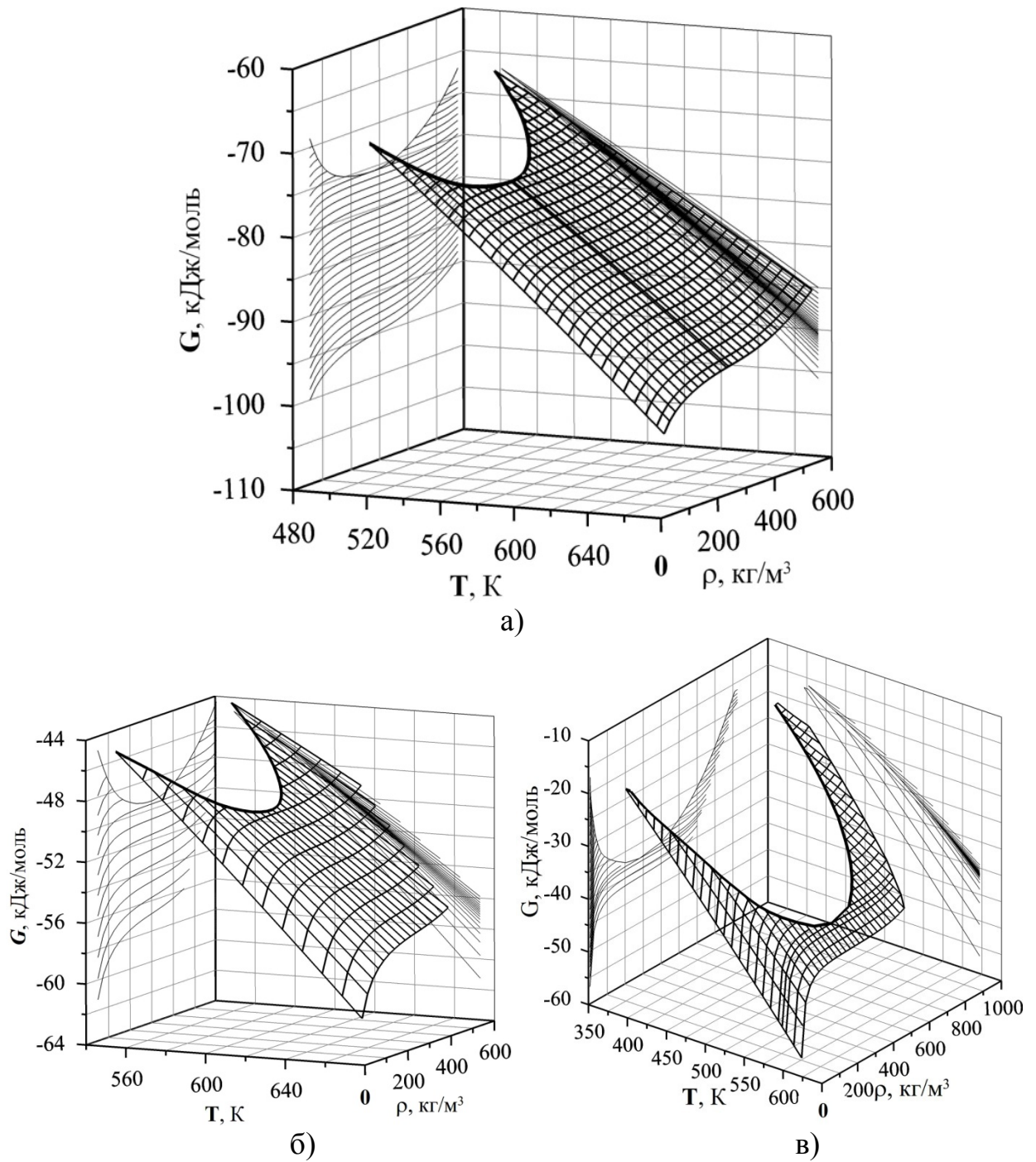


Рис. 96. G, ρ, T -поверхность и её проекции на ρ, T -плоскость и ρ, G -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

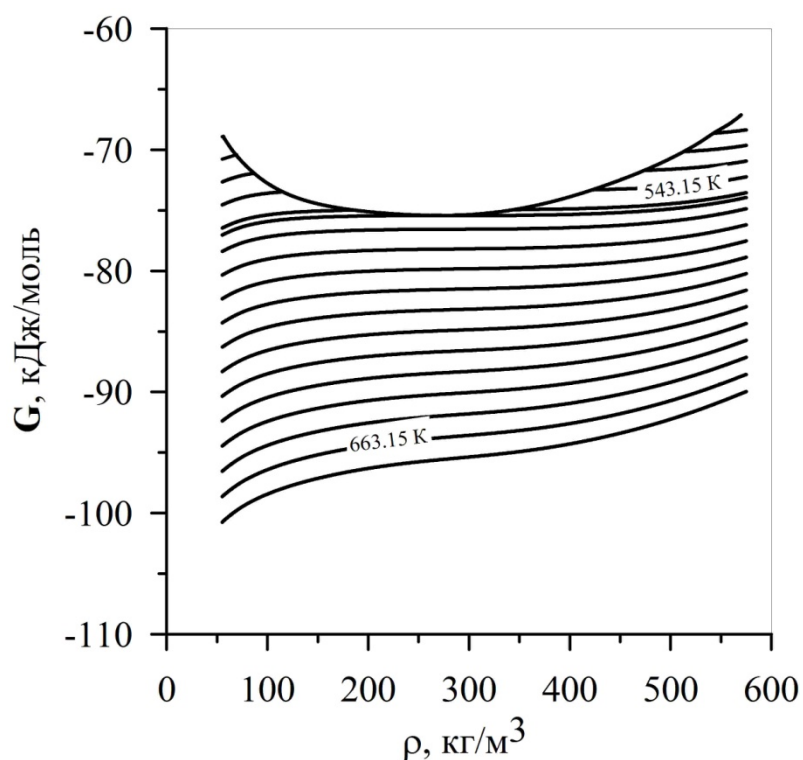


Рис. 97. Изотермы зависимости величины G от ρ для системы вода-этанол 0.5 мол.доли.

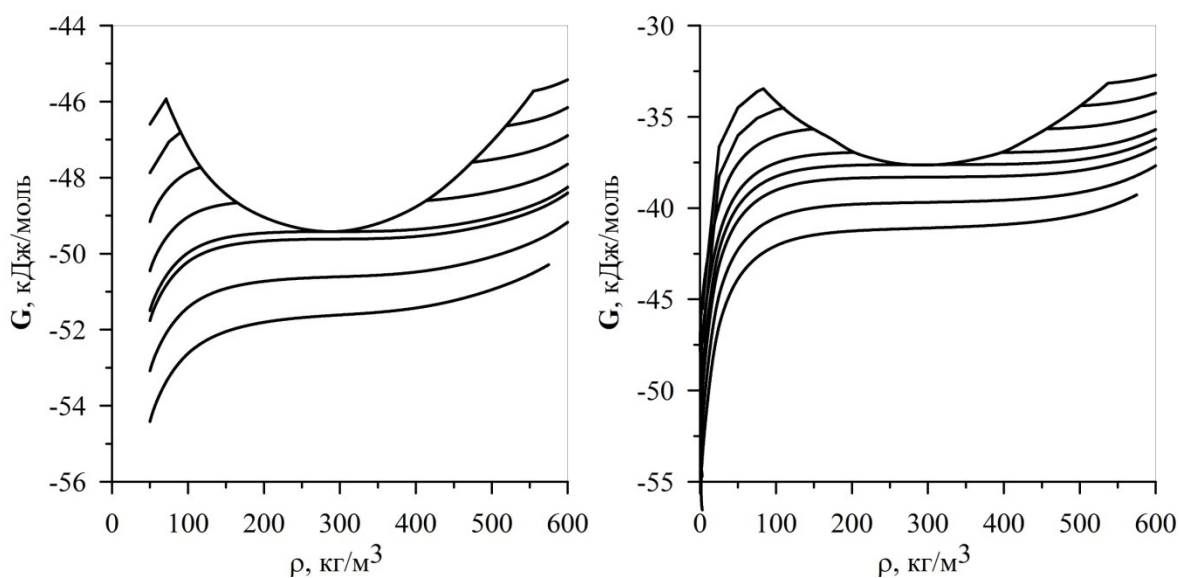


Рис. 98. Изотермы зависимости величины G от ρ для для смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

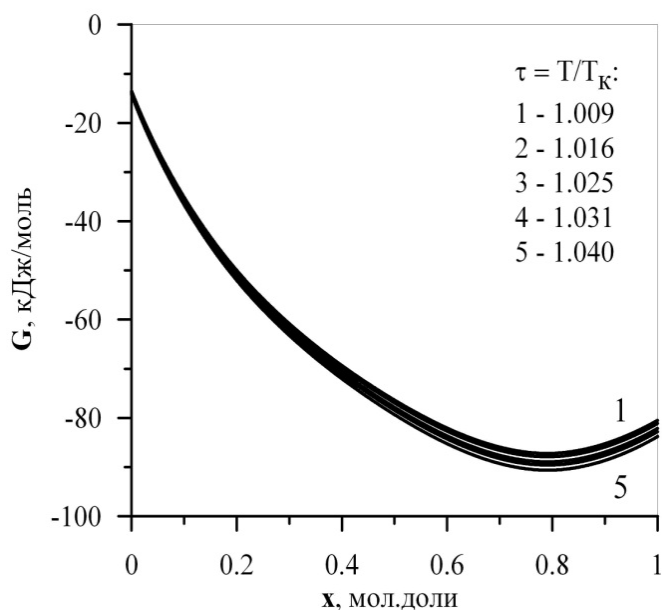


Рис. 99. Изотермы зависимости G смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Зависимость энергии Гиббса от плотности, температуры и концентрации (рис.96-99), аналогична зависимости энергии Гельмгольца (рис.83-86).

Дифференциальный изотермический дроссельный эффект представляет собой уменьшение энтальпии смеси при медленном протекании ее под действием постоянного перепада давлений сквозь пористую перегородку без изменения температуры:

$$d^{\text{из}} = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} - \frac{T}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T^{-1}. \quad (49)$$

Из (14) и (49) получаем:

$$d^{\text{из}}(\rho, T) = \frac{1}{\rho} - \frac{T}{\rho^2} \left[R\rho \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_K^j \rho^{i(1-j)}}{\rho_K^i T^j} \right) \right] \cdot \left[RT \left(1 + \sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_K^j \rho^{i(i+1)}}{\rho_K^i T^j} \right) \right]^{-1}. \quad (50)$$

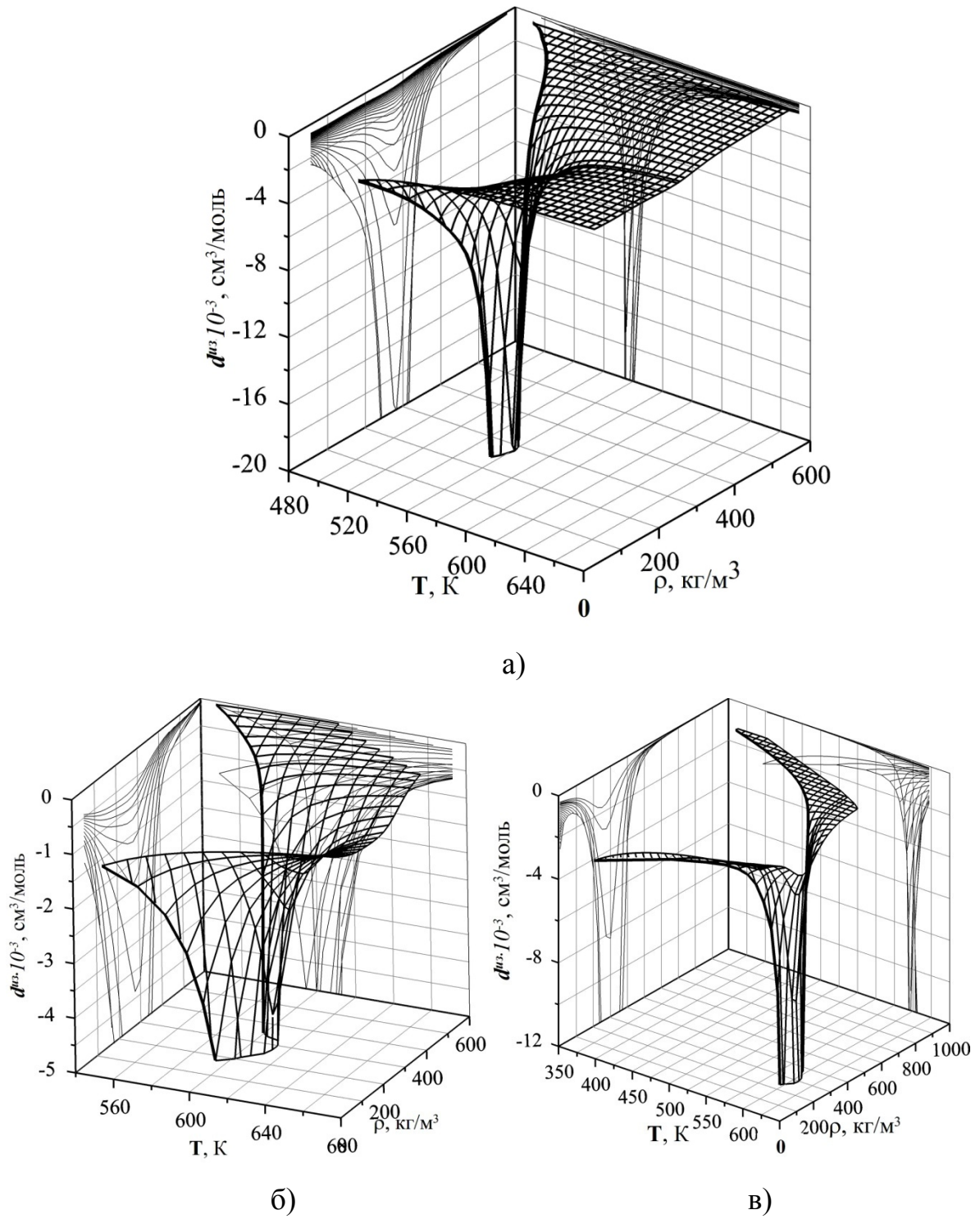


Рис. 100. d^{uz}, ρ, T -поверхность и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

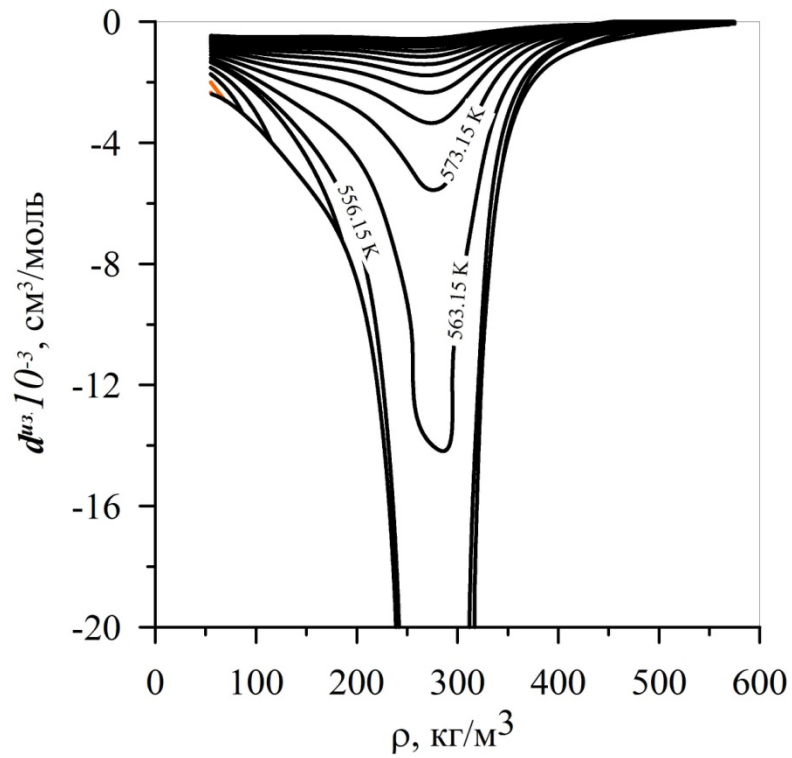


Рис. 101. Изотермы зависимости величины d^{u3} от ρ для системы вода-этанол 0.5 мол.доли.

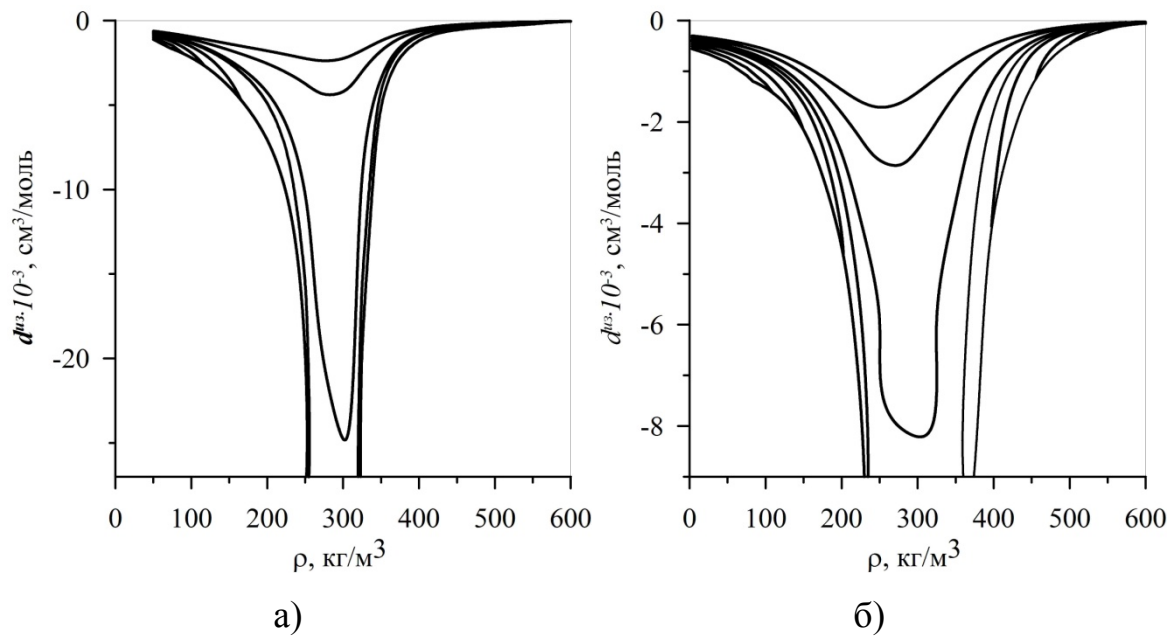


Рис. 102. Изотермы зависимости величины d^{u3} от ρ для смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

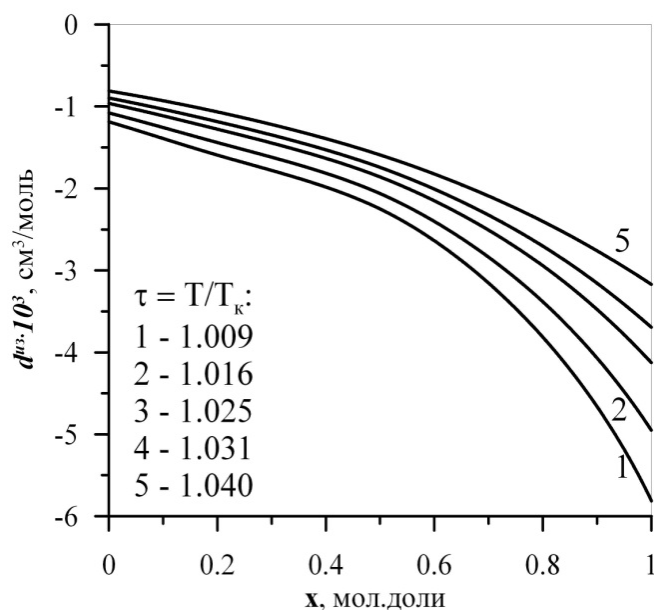
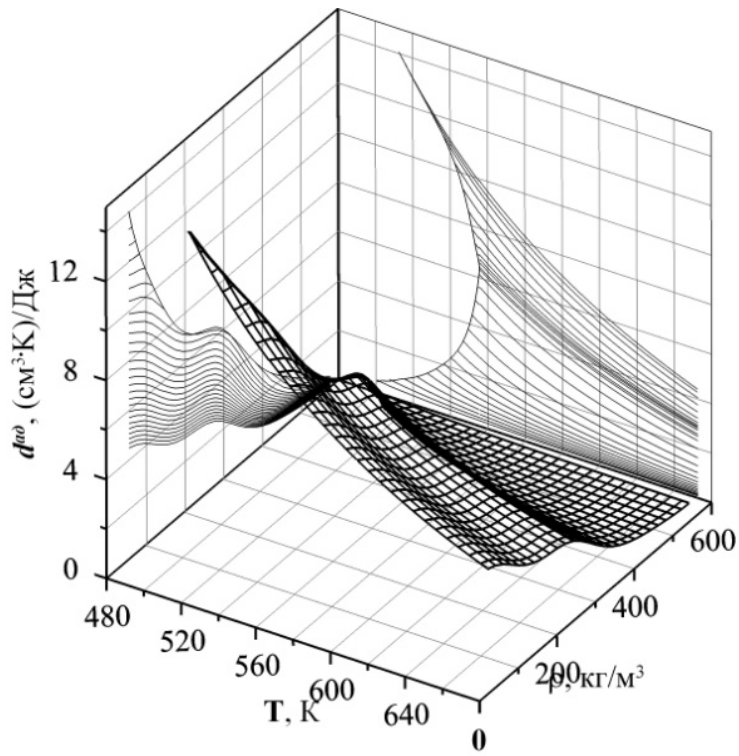


Рис. 103. Изотермы зависимости d^{u3} смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

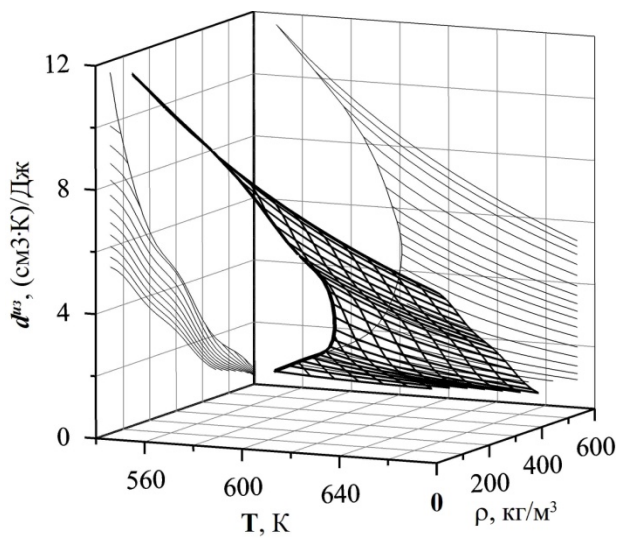
Величина изотермического дроссельного эффекта с ростом плотности смеси вначале убывает, достигая минимума в критической точке, и растет с ростом плотности (рис.100-102). С ростом температуры d^{u3} растет, а с ростом концентрации спирта плавно уменьшается (рис.103).

Дифференциальный адиабатный дроссельный эффект есть изменение температуры смеси при медленном протекании ее под действием постоянного перепада давлений сквозь пористую перегородку без теплообмена с внешней средой:

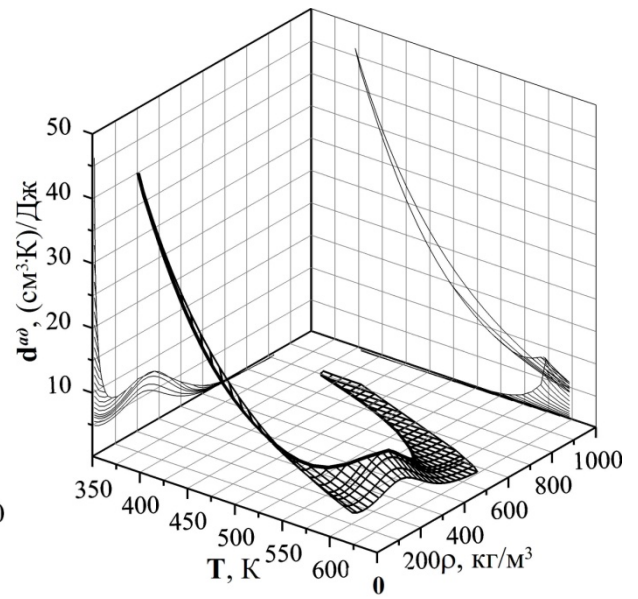
$$d^{ад} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{d^{u3}(\rho, T)}{c_p(\rho, T)}. \quad (51)$$



а)



б)



в)

Рис. 104. $d^{a\delta}, \rho, T$ -поверхность и её проекции на p, T -плоскость и p, ρ -плоскость смесей а) вода–этанол состава $x=0.5$; б) вода–этанол состава $x=0.2$; в) вода–1-пропанол состава $x=0.2$.

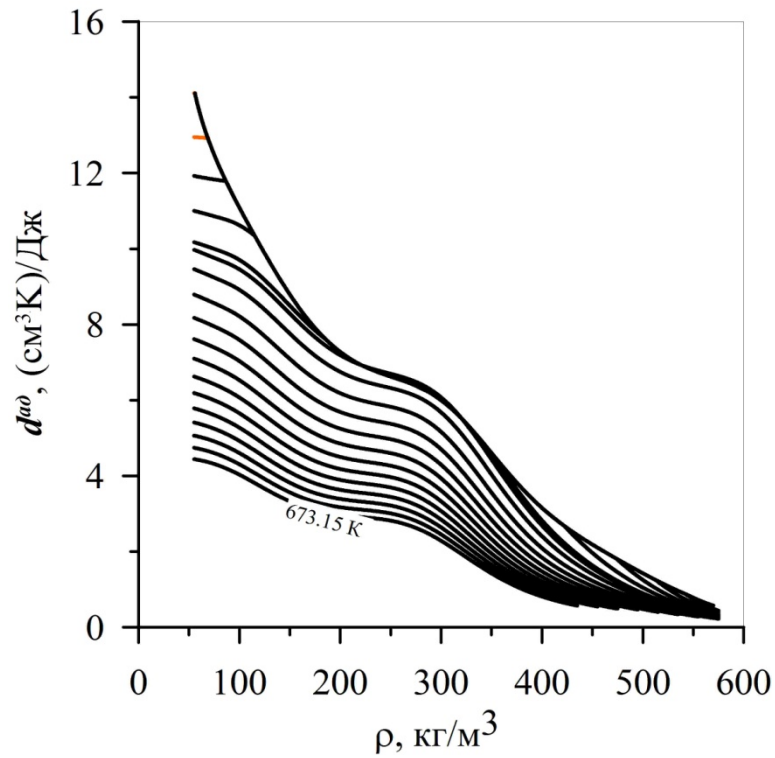


Рис. 105. Изотермы зависимости величины d^{ao} от ρ для системы вода-этанол 0.5 мол.доли.

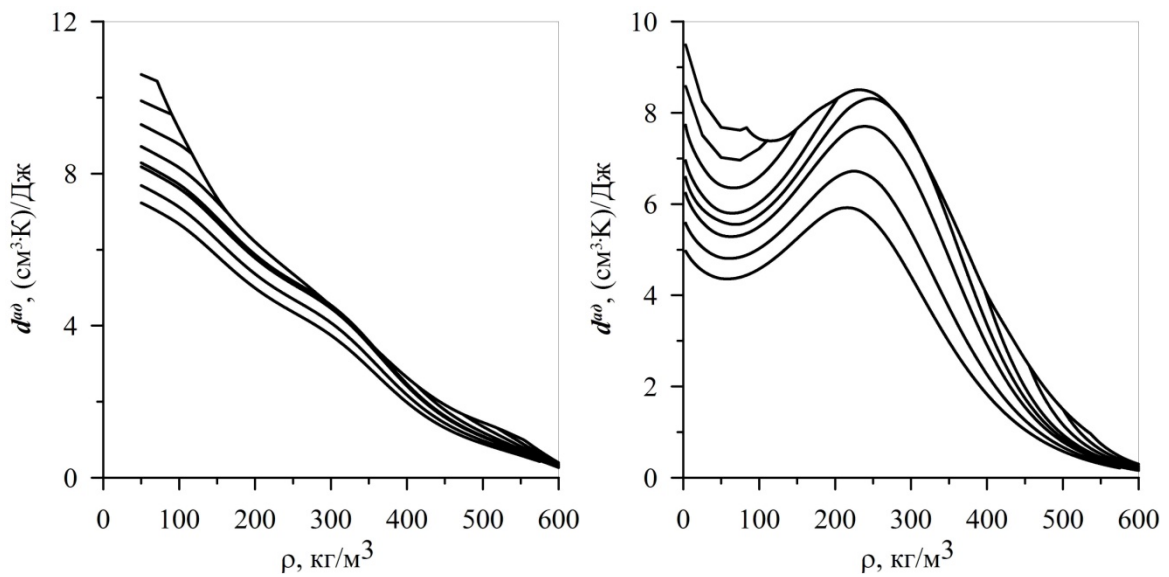


Рис. 106. Изотермы зависимости величины d^{ao} от ρ для смесей а) вода-этанол 0.2 мол.доли; б) вода-1-пропанол 0.2 мол.доли.

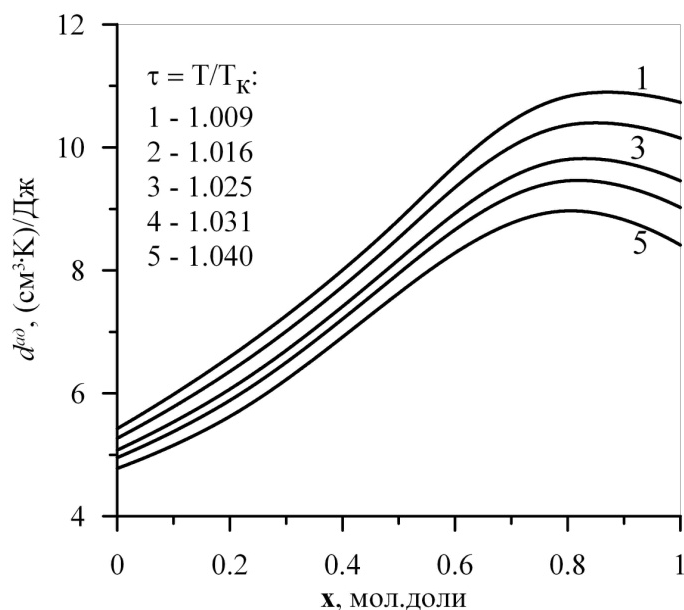


Рис. 107. Изотермы зависимости d^{ω} смеси вода–этанол от концентрации для значения приведенной плотности $\omega=0.4$.

Адиабатический дроссельный эффект с ростом плотности и температуры убывает, замедляясь в окрестности критической точки смеси (рис.104-106). С ростом концентрации до $x=0.8$ величина $d^{\text{ад}}$ возрастает, после чего уменьшается (рис. 107).

Для сравнения были определены коэффициенты уравнения (14) по p, ρ, T – данным воды из работы [28] и рассчитаны значения её термодинамических свойств (таблица 18).

Таблица 18

Средние относительные отклонения рассчитанных по уравнению (14) значений термодинамических функций для воды от значений, рассчитанных по Международной системе уравнений IF-97 [6].

фаза	δp , %	δH , %	δS , %	δC_p , %
ПФ, ЖФ	0.8	1.7	4.0	5.7
СКФ	0.4	4.0	4.6	7.6

Таким образом, уравнение (14) может быть использовано для аппроксимации экспериментальных p, ρ, T, x -зависимостей и расчета термодинамических свойств смесей полярных компонентов в широком диапазоне параметров, в частности, смесей вода–алифатический спирт в

исследованном диапазоне параметров.

5.3. Энергетическая эффективность смесей вода–1-пропанол.

Эффективность энергетических установок, в частности преобразователей тепловой энергии в электрическую, зависит не только от конструкции их тепломеханического оборудования и выбора термодинамического цикла, но и от полноты использования данных о теплофизических свойствах рабочего вещества (тела) в широком диапазоне параметров состояния в инженерных расчетах. Теплофизические свойства воды, основного рабочего тела паротурбинных установок (ПТУ), исследованы подробно и для инженерных расчетов рекомендована Международная система уравнений воды и водяного пара [26-28]. Как правило, диапазон рабочих температур обычных ПТУ находится в критической области, определяемой параметрами критической точки рабочего вещества. Критическая область индивидуального рабочего вещества неизменна и определяется его критическими параметрами, например, воды $T_k=647.096K$, $p_k=22.06 \text{ МПа}$, $\rho_k=321.96 \text{ кг/м}^3$. Этим объясняется неэффективность использования энергоустановок, работающих на воде, для преобразования тепловой энергии низких и среднетемпературных источников в электрическую.

В работах [5-7] обоснована эффективность использования смесей в качестве рабочих веществ преобразователей тепловой энергии в электрическую. Преимущество смесевых рабочих веществ по сравнению с индивидуальными состоит в возможности изменить диапазон рабочих температур энергоустановок путем подбора их взаимно растворяющихся компонентов с различными критическими температурами и изменением состава. Это позволяет, во-первых, использовать энергоустановки для преобразования тепловой энергии источников с различными температурами, и во-вторых, унифицировать часть тепломеханического оборудования преобразователей, что экономически целесообразно.

В данной работе на основе экспериментальных исследований (p, ρ, T, x -измерений) зависимости термодинамических свойств смесей 1-пропанола с водой от состава в широком диапазоне параметров состояния и расчета энергетического цикла ПТУ на смеси вода–1-пропанол оптимального состава обоснована возможность повышения КПД.

Выбор этой системы обоснован тем, что 1-пропанол образует с водой гомогенную смесь, в отличие от метанола и этанола термически стабилен при температурах выше его критической (536.11 K) [149].

Критическая линия смесей вода–1-пропанол, в отличие от критических–линий смесей вода метанол и вода–этанол, имеет выпуклую форму (рис.14). Из таблицы 4 и рис.14 видно, что изменением состава смеси можно регулировать её критические параметры и подбирать оптимальный диапазон рабочих температур энергоустановки.

Для оценки энергетической эффективности ПТУ проведен расчет циклов её на воде и на смесях вода–1-пропанол по методике из работы [148] в одинаковых условиях (давление и температура пара на входе в турбину $p_1=16$ МПа и $T_1=623.15$ K; температура пара в конденсаторе $T_2=403.15$ K; КПД парового котла $\eta_k=0.91$; внутренний относительный КПД турбины $\eta_{oi}^T=0.88$; внутренний относительный КПД насоса $\eta_{oi}^H=0.85$; механический КПД $\eta_M=0.99$; КПД электрического генератора $\eta_r=0.98$). Как видно из рис.108, при одинаковых термобарических условиях (623.15 K и 16 МПа) водяной пар насыщенный, а смеси воды с 1-пропанолом находятся в сверхкритической области. Следовательно, для перевода насыщенного пара в сверхкритическое состояние необходимо его подогреть, затратив дополнительную энергию. Результаты расчета приведены в таблице 19 и рис.109.

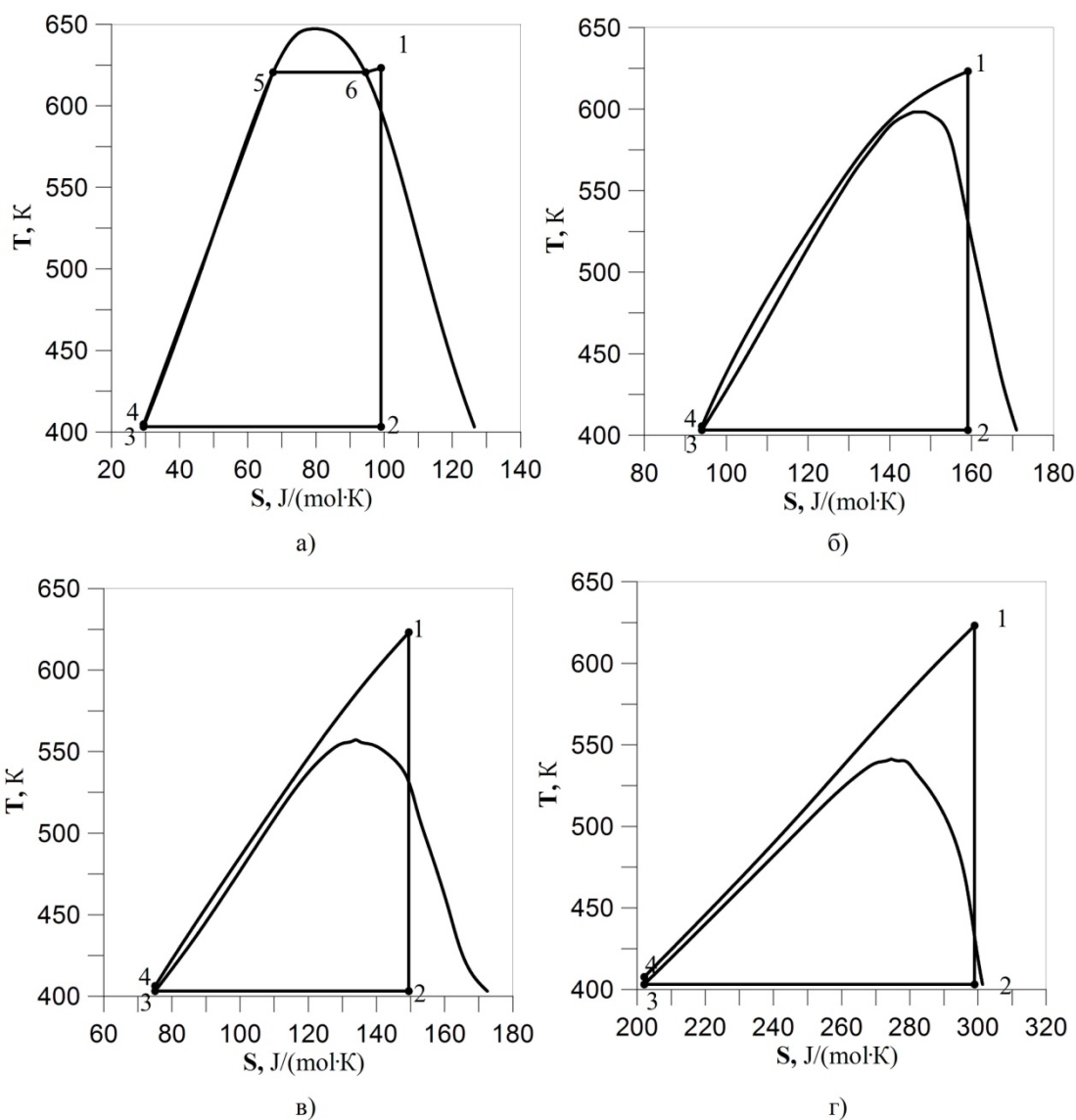


Рис.108. T - S диаграмма цикла паротурбинной установки, совершаемого водой (а) и смесями вода–1-пропанол состава x , мол.доли: 0.2(б), 05(в), 08(г).

Таблица 19

Значения КПД для цикла с водой и со смесью вода–1-пропанол 0.2, 05, 08 мольные доли.

Рабочее вещество	вода	Вода–1- пропанол, $x=0.2$	Вода–1- пропанол, $x=0.5$	Вода–1- пропанол, $x=0.8$
Термическое КПД η_T , %	24.4	27.6	22.9	20.9
Внутреннее КПД η_i , %	21.3	23.9	19.7	17.8

Эффективный КПД $\eta_e^{ПТУ}, \%$	18.7	21	17.2	15.7
------------------------------------	------	----	------	------

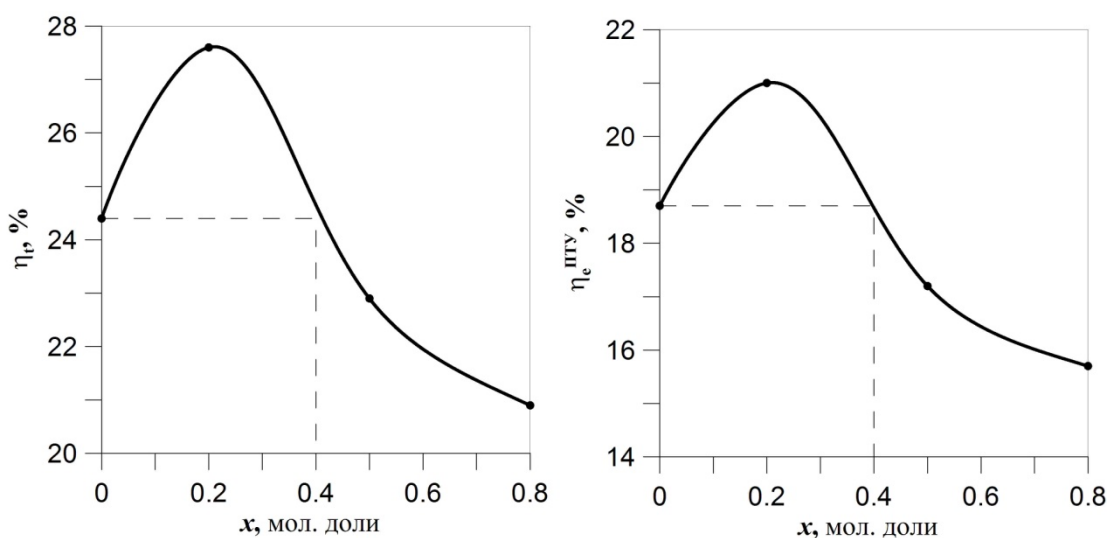


Рис.109. Зависимость термического КПД и эффективного КПД ПТУ от состава x смеси вода–1-пропанол.

Как видно из рис.97 и таблицы 19, термический и эффективный КПД ПТУ на смеси вода–1-пропанол растут с ростом концентрации 1-пропанола, и достигает максимума при $x=0.2$, при дальнейшем росте концентрации КПД плавно уменьшаются, и при $x \rightarrow 0.4$ приближаются к КПД цикла ПТУ на воде.

Таким образом, замещение воды смесью вода–1-пропанол состава до 0.2 мол.доли н-пропанола в циклах ПТУ позволяет:

- 1.изменением состава понизить нижний предел диапазона рабочих температур установки до 50 К, что оправдано с точки зрения энергосбережения;
- 2.увеличить термический и эффективный КПД;
- 3.унифицировать часть тепломеханического оборудования энергоустановок, что экономически целесообразно.

ЗАКЛЮЧЕНИЯ И ВЫВОДЫ

1) Получены новые прецизионные экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости гомогенных бинарных систем вода–спирт (метанол, этанол, 1-пропанол) в диапазоне температуры 373.15–623.15 К, плотности 3–820 кг/м³ давления до 50 МПа, для значений концентрации спирта (x) 0.2, 0.5, 0.8 мольных долей (293 точки).

2) Сделан вывод о том, что в исследованном диапазоне параметров состояния и состава термодинамическое поведение гомогенных смесей вода–алифатический спирт аналогично термодинамическому поведению индивидуальных жидкостей.

3) Определены значения параметров точек фазовых превращений жидкость $\rightleftharpoons$ пар $(p_s, \rho_s, T_s)_x$ и критического состояния $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ систем вода–спирт.

Критические кривые систем вода–метанол и вода–этанол имеют гладкую, слегка вогнутую сверху форму относительно оси давления, а критическая кривая системы вода–1-пропанол, наоборот, имеет выпуклую форму. Это объясняется близостью по значению давлений насыщенных паров воды и 1-пропанола.

4) Получено трехпараметрическое полиномиальное уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости Z в ряды по степеням приведенной плотности и приведенной температуре и составу, описывающее экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости систем вода–спирт со средней относительной погрешностью 1%.

5) Рассчитаны интегральные (изохорная теплоемкость C_v , изобарная теплоемкость C_p , скорость звука w , показатель адиабаты k , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S , энтальпия H , внутренняя энергия U) и дифференциальные (избыточные молярные объемы V_m^E и парциальные молярные объемы компонентов смеси $\bar{V}_{m1}, \bar{V}_{m2}$, коэффициент изотермической сжимаемости K_T , коэффициент объемного термического расширения α , коэффициент давления β , внутреннее давление p_ϕ , дифференциальный изотермический дроссельный эффект d^{u3} , дифференциальный адиабатный дроссельный эффект $d^{a\phi}$)

термодинамические свойства систем вода–алифатический спирт в широком диапазоне параметров состояния.

6) Выполненные исследования имеют непосредственное отношение к решению теоретических и практических задач. Полученные результаты могут быть использованы в химических технологиях типа сверхкритического водного окисления (СКВО) и сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ), в качестве рабочих тел для увеличения эффективности КПД в паротурбинных установках, для более глубокого понимания особенностей межмолекулярного взаимодействия смесей полярных компонентов.

7) На основе экспериментальных данных о p, ρ, T, x -зависимости системы вода–1-пропанол рассчитан энергетический цикл Ренкена паротурбинной установки (ПТУ).

Сделан вывод о том, что замещение воды смесью вода–1-пропанол состава до 0.2 мол.доли 1-пропанола в циклах ПТУ позволяет понизить нижний предел диапазона рабочих температур установки до 50 К, увеличить термический и эффективный КПД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kalinichev A.G. Theoretical modeling of geochemical fluids under high-pressure, high-temperature conditions//High Pressure Research. 1991. 7. P.378–380.
2. Абдулагатов И.М., Абдулкадырова Х.С., Дадашев М.Н. Применение сверхкритических флюидов в различных экстракционных процессах // ТВТ. 1994. Т.32. №3. С.299-305.
3. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань: издательство «Фэн», 2007. 336 с.
4. Залепутин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышева И.В., Поляков В.С. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических технологий // Сверхкритические Флюиды:Теория и Практика. 2006. Т.1. № 1. С.27-51.
5. Kalina A., Leibowitz H., Lazzeri L., Diotti F. Recent development in the application of Kalina cycle for geothermal plants // Proccedings of the World Geothermal Congress. 1995. V.3. P.2093-2097.
6. Калина А.И. Новая бинарная энергосистема с бинарным циклом. // Калекс, LLC., 2630 Карлмонт Драйв, Бельмонт, Калифорния, 94002 США.
7. Васильев В.А., Крайнов А.В., Говорков И.Г. Расчет параметров унифицированной геотермальной энергоустановки на водоаммиачной смеси // Теплоэнергетика. 1996. №5. С. 27–32.
8. Кирилов П.Л. Переход на сверхкритические параметры - путь совершенствования АЭС с высокоохлаждаемыми реакторами // Теплоэнергетика. 2001. № 12. С. 6-10.
9. Сычев В.В. Итоги комплексного исследования теплофизических свойств рабочих тел и теплоносителей // Теплоэнергетика. 1998. №9. С.10-23.
10. Цветков О.Б., Лаптев Ю.А. Теплофизические аспекты экологических проблем современной холодильной техники // Бутлеровские сообщения. Химия и компьютерное моделирование. 2002. прил. к №10. С.54-57.
11. Вукалович М.П., Зубарев В.Н., Александров А.А. Экспериментальное

- определение удельных объемов водяного пара при температуре 700–900⁰С и давлении до 1200 кг/см² // Теплоэнергетика. 1962. №1. С. 49–51.
12. Вукалович М.П., Зубарев В.Н., Александров А.А. Экспериментальное определение удельных объемов водяного пара при температурах 400-650⁰С и давлениях 1200 кг/см² // Теплоэнергетика. 1961. №10. С.30-35.
13. Ривкин С.Л., Ахундов Т.С. Экспериментальное исследование удельных объемов воды // Теплоэнергетика. 1962. №1. С. 57–65.
14. Сирота А.М., Мальцев Б.К. Экспериментальное исследование теплоемкости воды в критической области // Теплоэнергетика. 1962. №1. С. 52–57.
15. Ривкин С.Л., Трояновская Г.В. Экспериментальное исследование удельных объемов воды в области, близкой к критической точке // Теплоэнергетика. 1964. №10. С. 72–75.
16. Ривкин С.Л., Ахундов Т.С., Кременевская Е.А. и Асадуллаева Н.Н. К исследованию удельных объемов воды в области, близкой к критической точке // Теплоэнергетика. 1966. №4. С. 59–62.
17. Григорьев Б.А., Мурдаев Р.М. и Расторгуев Ю.Л. Экспериментальное исследование P-V-T-зависимости воды // ТВТ. 1974. Т.12. №1. С. 83–90.
18. Гурвич А.В., Хачкурузов Г.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т.2. Таблицы термодинамических свойств. Москва: Издательство Акад. наук СССР. 1962. 916с.
19. Hanafusa H., Tsuchida T., Kawai K., Sato H., Uematsu M., Watanabe K. Volumetric properties of water in the critical region. // High Temperature High Pressure. 1983. V. 15. P.311-320.
20. Kell G.S., McLaurin G.E., Whalley E. The PVT Properties of Water. IV. Liquid Water in the Range 150-350 °C, From Saturation to 1 Kbar // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. V.360. P.389-402.
21. Keyes F.G., Smith L.B., Gerry H.T. The specific volume of steam in the saturated and superheated condition together with derived values of enthalpy,

entropy, heat capacity and Joule Thomson coefficients // Proc.Amer.Acad.of Arts and Sci. 1935. V. 70. P.319-364.

22. Release on The IAPS Formulation 1985 for the Viscosity of Ordinary Water Substance. International Association for the Properties of Water and Steam // Proc.12th Int.Conf.Prop.Water and Steam. H.White and J.V.Sengers, ed.Begell House. NY. 1995. P. A33-48.

23. The IAPS Formulation 1985 for the Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance. International Association for the Properties of Water and Steam // Proc.12th Int.Conf.Prop. Water and Steam. H. .White and J.V.Sengers, ed.Begell House. NY. 1995. P. A49–70.

24. Release on The Surface Tension of Ordinary Water Substance. International Association for the Properties of Water and Steam // Proc.12th Int.Conf.Prop. Water and Steam. H. .White and J.V.Sengers, ed.Begell House. NY. 1995. P. A143–149.

25. Release on the IAPWS Formulation-1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. International Association for the Properties of Water and Steam // Executive Secretary R.B.Dooley. Electric Power Research Institute. Palo Alto. CA 94304. USA.

26. IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam // Executive Secretary R.B.Dooley. Electric Power Research Institute. Palo Alto. CA 94304. USA.

27. Александров А.А. Система уравнений IAPWS-IF97 для вычисления термодинамических свойств воды и водяного пара в промышленных расчетах. Ч.1. Основные уравнения // Теплоэнергетика. 1998. №9. С. 69–77.

28. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара: Справочник // ГСССД Р-776-98–М.: Издательство МЭИ. 1999. 168 с.

29. Калафати Д.Д., Рассказов Д.С., Петров Е.К. Экспериментальное исследование p, v, T -зависимости этилового спирта. // Теплоэнергетика. 1967. Т.14. С.77-81.

30. Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н., Золин В.С. Экспериментальное

исследование плотности алифатических спиртов в широком диапазоне температур и давлений. // ИФЖ. 1980. Т.38. С.399-401.

31. Козлов А.Д. Метанол: Уравнения для расчета теплофизических свойств.// Российский центр стандартизации, информатизации и сертификации материалов. Москва. 2002.

32. Зубарев В.Н., Прусаков П.Г., Сергеев Л.В. Теплофизические свойства метилового спирта. ГСССД. Москва: стандарты. 1973. 202 с.

33. Bich E., Ramsdorf M., Opel G. Zweite Virial koefizienten von Ethanol. // Z.Phys.Chemie, Leipzig. 1984. Bd.265. № 2. P.401-404.

34. Lybersen A.L., Tsochev V. Critical Temperatures and Pressures and High Temperature Vapour Pressures of Seven Alcohols. // Chem. Eng. Technol. 1990. V. 13. P.125-130.

35. K.M. de Reuck, Craven R.J.B. Methanol. International Thermodynamic Tables of the Fluid State-12. Blackwell Scientific. Oxford. 1993.

36. Dillon H.E., Penoncell S.G. Fundamental Equation of State of the Thermodynamic Properties of ethanol // Int. J. Thermophys. 2004. V.25. P.321-335.

37. Mousa A.H.N. Critical Properties, Heat of Vaporization and Vapor Pressure of Ethanol from 20 kPa to the Critical Point // J. Chem. Eng. of Japan. 1987. V.20. №6. P.635-637.

38. Aliev M.M, Magee J.W., Abdulagatov I.M. PVT_x and Isochoric Heat Capacity Measurements for Aqueous Methanol Solutions // Int. J. Thermophys. 2003. V.24. P. 1551-1579.

39. Straty G.C., Palavra A.M.F., Bruno T.J. PVT properties of methanol at temperatures to 300°C //Int. J. Thermophys. 1986. V.7. P. 1077-1089.

40. Kubota H., Tanaka Y., Makita T. Volumetric Behavior of pure Alcohols and Their Water Mixtures under High Pressure//Int. J.Thermophysics. 1987. V.8. №1. P.47-70.

41. Базаев А.Р. Базаев Э.А. Алирзаев Б.А. Рабаданов Г.А. PVT измерения метанола в критической и сверхкритической областях параметров состояния // Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в

конденсированных средах: Сб. тр. междунар. конф. 11-14 сентября 2002г.

42. Джаппаров Т.А., Базаев А.Р. Исследование скорости термического разложения алифатических спиртов.// Вестник Дагестанского технического университета. 2010. Т.16. № 1. С.34-39.

43. Джаппаров Т. А., Базаев А.Р. Исследование термической стойкости этилового спирта в сверхкритической области // Журн. Физика. 2007. Т 13, № 1-2, С.61-63.

44. Bruno T.J. and Straty G.C. Thermophysical property measurement on chemically reactive systems: a case study//J. Res. Natl. Bur. Stand. 1986. V. 91. P.135-138.

45. Hing Y. Lo and Leonard I. S. The PVT behavior of ethyl alcohol at elevated pressures and temperatures // I & EC FUNDAMENTALS. 1969. V. 8. № 4. P.713-718.

46. Barnard J. A. and Hughes H. W. D. The pyrolysis of ethanol.// Trans. Faraday Soc. 1960. № 56. P.55 – 63.

47. Barnard J. A. and Hughes H. W. D. The pyrolysis of n-propanol.// Trans. Faraday Soc. 1960.V.56. P. 64-71.

48. Fletcher C. J. M. The Thermal Decomposition of Methyl Alcohol.// Proc. R. Soc. Lond. A. 1934. № 147. P. 119-128.

49. Freeman G. R. The thermal decomposition of diethyl ether V. The production of ethanol from diethyl ether and the pyrolysis of ethanol. // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. 1958. V.245. №1240. P. 75-83.

50. Jazbec M. and Haynes B. S. Kinetic Study of Methanol Oxidation and the Effect of NO_x at Low Oxygen. // 5th Asia-Pacific Conference on Combustion. The University of Adelaide, Adelaide, Australia 17-20 July 2005. P.245-248.

51. Aronowitz D., Naegeli D.W. and Glassman I. Kinetics of the pyrolysis of methanol.// The Journal of physical chemistry. 1977. V.81. № 25. P.2555-2559.

52. Li J., Kazakov A. and Dryer F. L. Ethanol pyrolysis experiments in a variable pressure flow reactor. *International Journal of Chemical Kinetics*. 2001. V.33. P.859–867.
53. Rotzoll G. High-temperature pyrolysis of ethanol. // *Journal of Analytical Pyrolysis*. 1985. V.9. №1. P.43-52.
54. Esarte C., Peg M., Ruiz María P., Millera A., Bilbao R., and Alzueta María U. Pyrolysis of Ethanol: Gas and Soot Products Formed. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011., V. 50. P. 4412–4419.
55. Wu Chih-Wei, Matsui H., Wang Niann-Shiah, and Lin M. C. Shock Tube Study on the Thermal Decomposition of Ethanol. // *Journal of Physical Chemistry. A*. 2011. V.115. P.8086–8092.
56. Yoshiaka Hidaka, Takashi Oki, Hiroyuki Kawano and Tetsuo Higashihara. Thermal decomposition of Methanol in shock waves. // *Journal of Physical Chemistry*. 1989. V.93. P.7134 – 7139.
57. F.E.M. Alaoui, E.A. Montero, J.-P. Bazile, F. Aguilar, C. Boned. Measurements of mixtures (DBE + alcohol) at temperatures from (293.15–353.15) K and at pressures up to 140 MPa. // *Fluid Phase Equilib.* 2014. V.363. P.131–148.
58. M.J. Davila, R. Alcalde, M. Atilhan, S. Aparicio, PT measurements and derived properties of liquid 1-alkanols // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. V.47. P.241–259.
59. H. Kariznovi, J. Nourozieh, Experimental measurements and predictions of density, viscosity, and carbon dioxide solubility in methanol, ethanol, and 1-propanol // *J. Chem. Thermodyn.* 2013. V.57. P.408–415.
60. M. Gupta, I. Vibhu, J.P. Shukla, Optical and volumetric study of molecular interaction in binary mixture of tetrahydrofuran with 1-propanol and 2-propanol. // *Phys. Chem. Liq.* 2003. V.41. 575–582.
61. P. Susial, J.C. Apolinario, J.J. Rodriguez-Henriquez, V.D. Castillo, E.J. Estupinan, Isobaric VLE at 0.6 MPa for binary systems isobutylacetate + ethanol, + 1-propanol or + 2-propanol, *Fluid Phase Equilib* // 2012. V.331. P.12–17.

62. Griswold J., Haney J.D., Klein V.A. Ethanol-Water System. Vapor-Liquid Properties High Pressures // *Ind. and Eng. Chem.* 1943. V.35. P.701-704.
63. Barr-David F., Dodge B.F. Vapor-Liquid Equilibrium at High Pressures. The Systems Ethanol - Water and 2-Propanol - Water.// *J. Chem. Eng. Data.* 1959. V.4. P.107-121.
64. Marshal W.L., Jones E.V. Liquid-vapor critical temperatures of several aqueous-organic and organic-organic solution systems // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. V. 36. P. 2319-2323.
65. 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.283-298.
66. Criss M.C., Wood H.R. Apparent molar volumes of aqueous solutions of some organic solutes at the pressure 17 MPa and temperatures to 487 K // *Chem.Therm.* 1996. V. 28. P.723-741.
67. Xiao C., Bianchi H. Tremain R.P. 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 // *Chem.Therm.* 1997. V.29. P.261-286.
68. Hynek V. et al. Combined Flow-Mixing Power-Compensation Calorimeter and Vibrating Tube Densimeter for Measurements at Superambient Condition. // *Chem. Therm.* 1999. V.28. P.631-666.
69. 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. V31. P.451-463.
70. 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.97-105.
71. Yokoyama H., Uematsu M. Thermodynamic properties of $\{x\text{CH}_3\text{OH} + (1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ at $x = (1.0000; 0.8005; 0.4002; \text{ and } 0.2034)$ in the temperature range from

320K to 420K at pressures up to 200 MPa // Chem.Therm. 2003. Vol. 35. P. 813-823.

72. Hyncica P. et al. Partial molar volumes of organic solutes in water. XII. Methanol(aq), ethanol(aq), 1-propanol(aq), and 2-propanol(aq) at $T = (298 \text{ to } 573)$ K and at pressures up to 30 MPa // Chem.Therm. 2004. Vol. 36. P. 1095-1103.

73. Taka-aki Hoshina et al. Volumetric Behavior of Water–Alcohol Mixture at 673.15 K under high pressures. I. Methanol and Ethanol Solutions // Proceedings of AIChE. Annual meeting. 2006.

74. Алиева М.К. Тезисы доклада. Институт физики. Азербайджан. Баку. 1968.

75. 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.

76. Мамедов И.А., Алиев А.А. Исследование уравнения состояния водных растворов спиртов // ТВТ. 1984. № 7. С. 54-58.

77. Shahverdiev 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 // PCCP. 2002. V.4. P.979-986.

78. Abdulagatov, I.M.; Akhmedova-Azizova, L. A. A.; Azizov, N. D. Experimental study of the density and derived (excess, apparent, and partial molar volumes) properties of binary water+ethanol and ternary water+ethanol+lithium nitrate mixtures at temperatures from 298 K to 448 K and pressures up to 40 MPa // Fluid Phase Equilib. 2014. V.376. P.1-21.

79. Cristino A. F., Rosa S., Morgado P., Galindo A., Filipe E. J. M., Palavra A. M. F., Nieto de Castro C. A. Experimental Data and New Binary Interaction Parameters for Ethanol-Water VLE at Low Pressures Using NRTL and UNIQUAC // Tecciecia. 2018. V.13. №24. P.17-26.

80. Gonzalez, Begona; Calvar, Noelia; Gomez, Elena. Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at $T = (293.15, 298.15, \text{ and } 303.15)$ K // Journal of

chemical thermodynamics. 2007. V.39. P.1578-1599

81. Pires, Rui M.; Costa, Henrique F.; Ferreira, Abel G. M. Viscosity and density of water plus ethyl acetate plus ethanol mixtures at 298.15 and 318.15 K and atmospheric pressure // *Journal of chemical and engineering data*. 2007. V.52. P.1240-1245.

82. Zarei Hossein A.; Jalili F., Assadi S. Temperature dependence of the volumetric properties of binary and ternary mixtures of water (1) plus methanol (2) plus ethanol (3) at ambient pressure (81.5 kPa) // *Journal of chemical and engineering data*. 2007. V.52. P.2517-2526.

83. Abdulagatov, I.M.; Azizov, N. D. Experimental study of the density and derived volumetric (excess, apparent, and partial molar volumes) properties of aqueous 1-propanol mixtures at temperatures from 298K to 582K and pressures up to 40MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 2014. V.71. P.155-170.

84. Базаев А.Р., Базаев Э.А., Абдурашидова А.А. Термические свойства системы вода–метанол состава 0.5 масс.доли при температурах 373.15 – 673.15 К и давлениях до 60 МПа // *Теплофизика высоких температур*. 2004. Т.42. №6. С.885–889.

85. Bazaev A.R., Abdulagatov I.M., Magee J.W., Bazaev E.A., Ramazanova A.E. and Abdurashidova A.A. PVT_x Measurements for H₂O + Methanol Mixture in the Subcritical and Supercritical Regions // *J. Thermophysics*. 2004. V.25. №3. P.805-838.

86. Абдурашидова А.А., Базаев А.Р., Базаев Э.А. Термические свойства системы вода–этанол в около- и сверхкритическом состояниях // *Теплофизика высоких температур*. 2007. Т.45. №2. С.208–216.

87. Abdurashidova A.A., Bazaev A.R., Bazaev E.A., Abdulagatov I. M. The Thermal Properties of Water-Ethanol System in the Near-Critical and Supercritical States // *J. High Temperature*. 2007. V.45. №2. P.178–186.

88. Bazaev A.R., Abdulagatov I.M., Bazaev E.A., Abdurashidova A.A. and Ramazanova A.E. PVT measurements for pure methanol in the near-critical and supercritical regions // *J. of Supercritical Fluids*. 2007. V.41. №2. P.217-226.

89. Bazaev A.R., Abdulagatov I.M., Bazaev E.A. and Abdurashidova A.A. p, V, T, x Measurements of $\{(1-x)_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}\}$ mixtures in the near-critical and supercritical regions // J. of Chemical Thermodynamics. 2007. V.39. №3. P.385–411.
90. Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А. Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов // Теплофизика высоких температур. 2009. Т.47. №2. С.215–220.
91. Абдурашидова А.А. p, ρ, T, x - измерения и термодинамические свойства водных растворов алифатических спиртов. Дис. ... канд. техн. наук. Махачкала: Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, 2010. 200с.
92. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. М.: Государственное энергетическое издательство. 1948. 340 с.
93. Новиков И.И. Уравнения состояния газов и жидкостей. М.: Наука. 1975. 264с.
94. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.1. М.: Мир. 1989. 304с.
95. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: В 2-х ч. Ч.2. М.: Мир. 1989. 664с.
96. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Пер. с англ. под. ред. Б.И.Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.
97. Казарновский Я.С., Павлова Е.Б. Уравнение состояния для газовых растворов.// ЖФХ. 1982. Т.56. №3. с.570-574
98. Казарновский Я.С., Павлова Е.Б. Уравнение состояния для газовых растворов при сверхвысоких давлениях //ЖФХ. 1982. Т.56. №3. с.575-577.
99. Казарновский Я.С., Павлова Е.Б. Уравнение состояния для газовых растворов//ЖФХ. 1984. Т.58. №2. с.374-379.
100. Казарновский Я.С., Павлова Е.Б., Алейнова Л.Н. Термодинамические свойства газовых растворов // ЖФХ. 1985. Т.59. №9. с.2163-2168.
101. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Объединенное уравнение состояния жидкостей и газов, включающее классическую и масштабные

части // ТВТ. 2010. Т.48. №4. С.504-511.

102. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Объединенное уравнение состояния флюидов, включающие регулярную и скейлинговскую части// СФ: теория и практика. 2008. Т.3. №3. С.13-29.

103. Аргунова К.К., Бондарев Э.А., Рожин И.И. Возможности аналитического представления уравнение состояния природных газов // Труды XIII российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, Новосибирск, 28 июня-1 июля 2011г. С.11-12.

104. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Единое малопараметрическое уравнение состояния для расчета термических свойств жидкости и газа // Труды XIII российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, Новосибирск, 28 июня-1 июля 2011г. С.33-34.

105. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. Расчет калорических свойств жидкости, газа и флюида по термическим данным// Труды XIII российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, Новосибирск, 28 июня-1 июля 2011г. С.34-35.

106. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б., Безверхий П.П. Единное регулярное уравнение состояния для описания экспериментальных термических и калорических данных SF_6 в жидком и газообразном состоянии// Труды XIII российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, Новосибирск, 28 июня-1 июля 2011г. С.36-38.

107. Craven R.J.B., K.M. de Reuck and Wakeham W.A. An equation of state for the gas phase of methanol // Pure & Appl. Chem. 1989. V.61. №.8. P.1379-1386.

108. Robert D. Goodwin. Methanol thermodynamic properties from 176 to 673 K at pressures to 700 bar // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V.16. №.4. p. 799-892.

109. A.P. Pires et al. An equation of state for property prediction of alcohol–hydrocarbon and water–hydrocarbon systems // Journal of Petroleum Science and Engineering 2001. №32. P.103–114.

110. LUO Mingjian, MA Peisheng, and XIA Shuqian. A Modification of α in SRK Equation of State and Vapor-Liquid Equilibria Prediction // Chin. J. Chem.

Eng. 2007. V.15. №1. P.102–109.

111. R. Stryjek and J. H. Vera. PRSV - an improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures // Canada J. Chem. Eng. 1986. V.64. P.336-340.

112. Lixin Sun, James F. Ely. Universal equation of state for engineering application: algorithm and application to non-polar and polar fluids // Fluid Phase Equilibria. 2004. P.107–118.

113. Georgios M. Kontogeorgis and al. Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. part 1. pure compounds and self-associating systems // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V.45. №.14. P.4855-4868.

114. N.M. Al-Saifi et al. Prediction of vapor–liquid equilibrium in water–alcohol–hydrocarbon systems with the dipolar perturbed-chain SAFT equation of state // Fluid Phase Equilibria 2008. V.271. P.82–93.

115. A.F.Cristino, S.Rosa and other. High-temperature vapour–liquid equilibrium for the (water + alcohol) systems and modelling with SAFT-VR: 2. Water-1-propanol // J. Chem. Thermodynamics. 2013. V.60. P.15-18.

116. Richard T. Jacobson, Richard B. Stewart. Thermodynamic properties of nitrogen including liquid and vapor phases from 63 K to 2000 K with pressures to 10.000 bar // J.Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V.2. №.4. P.755-922.

117. R. B. Stewart, R. T. Jacobsen. The determination of equations of state for nitrogen and oxygen. //Cryogenics, September. 1973. P.526-534.

118. Shin M.S., Yoo K.P., Lee C.S., Kim H. Vapor-liquid equilibria of carbon dioxide and nonionic surfactant system at elevated pressures // Korean J.Chem. Eng. 2006. Vol.23. P.469-475.

119. Вервейко В.Н., Вервейко М.В., Мелихов Ю.Ф. Уравнение состояния для различных классов жидкостей // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. 2005. №32 С.53-65.

120. Ch. Tegeler, R. Spane, W. Wagner. A new equation of state for argon covering the fluid region for temperatures from the melting line to 700 K at pressures up to 1000 MPa // J.Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V.28. №.3. P.779-850.

121. Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М. Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия. 1977. 248с.
122. Сычев В.В., Вассерман А.А., и др. Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов. 1977. 352 с.
123. М.П. Вукалович, В.В. Алтунин, Г.А. Спиридонов. Методы построения уравнения состояния веществ по экспериментальным термодинамическим данным с применением электронно-вычислительных цифровых машин // ТВТ. 1967. Т.5. №2. С.265-169.
124. М.П. Вукалович, В.В. Алтунин, Г.А. Спиридонов. Об одном методе построения уравнения состояния сжатых газов по экспериментальным термодинамическим данным с применением ЭВЦМ // ТВТ. 1967. Т.5. С.528-533.
125. Кессельман П.М., Ткаченко В.В., Угольников А.П. К расчету термодинамических свойств газовых и жидких растворов. Смеси простых веществ. // ТВТ. 1986. Т.24. С.674-681.
126. Д.С.Курумов, Б.А.Григорьев, Ю.Л.Расторгуев. К методике выделения вириальных коэффициентов n-гексана на ЭЦВМ // В кн. Автоматизация и электрификация объектов нефтяной промышленности. Грозный. 1978. С. 49-56.
127. К.И. Кузнецов, А.А. Сухих, В.Ф. Утенкона. Разработка уравнения состояния вириального типа для расчета термодинамических свойств октафторпропана в газовой области // Труды XIII российской конференции по теплофизическим свойствам веществ, Новосибирск, 28 июня-1 июля 2011г. С.120-125.
128. В.Н. Попов, Б.А. Малов. Экспериментальное исследование плотности растворов этанол–вода и обработка экспериментальных данных // ЖФХ. 1971. Т.45. №11. С.2944-2953.
129. E. W. Lemmon and R. T Jacobsen. A Generalized Model for the Thermodynamic Properties of Mixtures// International Journal of Thermophysics. 1999. V.20. №3. P.825-835.

130. А. А. Вассерман, В. П. Мальчевский. Уравнение состояния и фазовое поведение смеси пропан-тетрафторэтан // ЖФХ. 2012. Т.86. №9. С.1528–1530.
131. Макаров Д.М. p, V, T, x -свойства бинарных смесей вода–диметилсульфоксид (2-пропанол), этиленгликоль–диметилсульфоксид. Дис. ... канд. хим. наук. Иванова: Институт химии растворов РАН, 2008.
132. Базаев А.Р. Система автоматического регулирования температуры в воздушном пространстве // Промышленная теплотехника. 1986. Т.8. №6. С.97–100.
133. Порхун А.И., Цатурянц А.Б., Порхун А.А. Учет деформаций пьезометра для исследования PVT–свойств жидкостей и газов // ПТЭ. 1976. №5. С. 253–262.
134. Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М.: Химия. 1976. 430с.
135. Новицкий П.В., Зэграф М.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат. 1991. 303с.
136. Грановский В.А., Сирая Т.Н. Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. Л.: Энергоатомиздат. 1990. 288 с.
137. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика, 3-е изд. М.: Химия. 1975. 584 с.
138. Levelt Sengers J.M.H. Solubility Near the Solvent's Critical Point // J. Supercritical Fluids. 1991. V.4. P.215-222.
139. Chang R.F., Morrison G., Levelt Sengers J.M.H. The Critical Dilemma of Dilute Mixtures // J. Phys. Chem. 1986. V.88. P.3389–3391.
140. Chang R.F., Levelt Sengers J.M.H. Behavior of Dilute Mixtures near the Solvent's Critical Point // J. Phys. Chem. 1986. V.90. P.5921-5927.
141. Rowlinson J. and Swinton F.L. Liquids and Liquid Mixture (third ed.), Butterworths, London. 1982.
142. Кириллин В.А., Шейдлин А.Е. Термодинамика растворов. М. Л.: Госэнергоиздат. 1956. 272с.

143. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит.. 1962. 1148с.
144. Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н. Температурная зависимость внутреннего давления жидкостей. // ЖФХ. 2002. Т.76. №6. С.1016-1018.
145. Cooper J.R. Representation of the ideal-gas thermodynamic properties of water // International journal of Thermophysics. 1982. V.3. №1. P.35-43.
146. Chao J., Hall K.R. Ideal Gas Thermodynamic Properties of Simple Alkanols // International journal of Thermophysics. 1986. V.7. №2. P.431-442.
147. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы. М: Наука. 1975. 630с.
148. Александров А.А. Термодинамические основы циклов теплоэнергетических установок. М.: Издательский дом МЭИ. 2006. 158с.
149. Dzhapparov T.A., Bazaev A.R. Research of thermal stability of water mixtures of aliphatic alcohols. // Journal of Materials Science and Engineering A. 2012. V.12. P.786-790.

ПРИЛОЖЕНИЕ