

УДК 536.17:622.276

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСТВОРАХ ВОДА – СПИРТ

Э. А. Базаев

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

По экспериментальным данным о p, ρ, T, x -зависимостях воды, спиртов (метанол, этанол, н-пропанол) и их двойных растворов состава 0.2, 0.5, 0.8 мольных долей спирта (x) в двухфазном, однофазном, околокритическом и сверхкритическом состояниях определены параметры точек фазовых превращений и критического состояния. Полученные данные термодинамической поверхности $(p, \rho, T)_x$ вдоль пространственной кривой сосуществования жидкой и паровой фаз опи-

саны полиномиальным уравнением вида
$$p(\omega, \tau)_x = RT\rho_m \left(1 + \sum_{i=0}^n \sum_{j=1}^{m_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \right)$$
, где $\omega = \rho/\rho_c$, $\tau = T/T_c$, с погрешностью не более 1.5%. Для описания зависимости плотности от температуры на кривой сосуществования и в критической области использованы скейлинговые уравнения вида

$$\frac{(\rho_{ж} - \rho_{г})}{2\rho_c} = B_0 \tau^{\beta_0} + B_2 \tau^{\beta_2} + B_4 \tau^{\beta_4} + \dots$$
. При значении критического показателя $\beta_0 = 0.365 \pm 0.002$ и значения амплитуды $B_0 = (1.2-2.4) \pm 0.01$ величина относительной погрешности составляет 2–3% (в зависимости от состава раствора и числа атомов углерода молекулы спирта).

The experimental data for p, ρ, T, x -dependences of water, alcohols (methanol, ethanol, n-propanol) and their binary solutions of 0.2, 0.5, 0.8 molar fraction of alcohol (x) in two-phase, single phase, near-critical and supercritical conditions the parameters of phase transitions and critical state. The data obtained thermodynamic surface $(p, \rho, T)_x$ along the space curve of coexistence of

liquid and vapor phases are described by a polynomial equation of the form
$$p(\omega, \tau)_x = RT\rho_m \left(1 + \sum_{i=0}^n \sum_{j=1}^{m_i} a_{ij} \omega^i / \tau^j \right)$$
, where $\omega = \rho/\rho_c$, $\tau = T/T_c$, with an error not exceeding 1.5%. To describe the density dependence of the temperature on the coexistence

curve and critical region of the scaling equations of the form used $\rho_{ж,г} = \rho_c (1 \pm B_0 \tau^{\beta_0} + B_1 \tau^{\beta_1} \pm B_2 \tau^{\beta_2} + \dots)$ and
$$\frac{(\rho_{ж} - \rho_{г})}{2\rho_c} = B_0 \tau^{\beta_0} + B_2 \tau^{\beta_2} + B_4 \tau^{\beta_4} + \dots$$
.

If the value of the critical exponent $\beta_0 = 0.365 \pm 0.002$ and the values of the amplitudes of $B_0 = (1.2-2.4) \pm 0.01$ magnitude of relative error is 2–3% (depending on the composition of solution x and the number of carbon atoms of the molecule of alcohol).

Ключевые слова: температура; давление; плотность; концентрация; мольные доли; компонент; фаза; фазовое равновесие; амплитуда; параметр порядка; критические показатели; приведенные параметры; кривая сосуществования; рабочее вещество; теплоноситель; растворитель; экстракция; фактор сжимаемости; скейлинговое уравнение.

Keywords: temperature; pressure; density; concentration; molar fractions of the component; phase; phase equilibrium; amplitude of order parameter; critical exponents; given parameters; coexistence curve; working medium coolant; solvent extraction; compressibility factor; scaling equation.

Начало исследований физико-химических свойств водно-спиртовых растворов восходит к Д.И. Менделееву, посвятившему свою докторскую диссертацию «О соединении спирта с водой» (1864) изучению зависимости плотности воды от содержания в ней этилового спирта C_2H_5OH (этанола). Им было установлено, что при нормальных условиях ($p_H = 101.325$ кПа, $T_H = 273.15$ К) наибольшую плотность имеет раствор с концентрацией этанола 0.25 мольной доли (46% масс.). Тогда же был признан оптимальный состав водно-спиртового раствора для употребления (40-градусная водка) с концентрацией этанола 0.164 мольной доли (33.4% масс.).

Фундаментальные исследования взаимопревращений агрегатных состояний жидкость ↔ пар и связанных с ними критических свойств технически важных веществ, в частности двойных систем вода – спирт, в широком диапазоне температур и давлений неразрывно связаны с развитием науки, техники и технологий [1–9]. Анализ известных автору работ, посвященных экспериментальным исследованиям

термодинамических свойств растворов $H_2O - C_{2n+1}OH$ [10–34], показывает, что в основном они выполнены в ограниченных интервалах температуры и состава. Результаты исследований авторов, полученные на разных установках различными методами, плохо согласуются между собой. Недостаточно исследовано критическое состояние растворов. Отсутствовали экспериментальные данные о p, ρ, T -зависимостях растворов в сверхкритической области, столь необходимые для расчета высокоэффективных технологических процессов типа сверхкритического водного окисления (СКВО) и сверхкритической флюидной экстракции (СКФЭ). Подобные данные появились в последние годы [35–38].

Цель настоящей работы – получение достоверных значений параметров точек фазовых превращений (переходов) и критического состояния для двойных растворов вода – спирт (метанол, C_1H_3OH , этанол, C_2H_5OH , н-пропанол C_3H_7OH), и описание полученных экспериментальных данных уравнениями, пригодными для расчета по термодинамическим соотношениям калорических свойств данного класса растворов.

Экспериментальная часть

Реализация фазовых превращений (ФП) и связанного с ними критического состояния (КС) вещества в эксперименте затруднена из-за того, что вблизи точек ФП и особенно критической точки (КТ) система чрезвычайно чувствительна к внешним воздействиям (гравитация, электромагнитные поля, температурная и концентрационная неоднородность). Некоторые из этих негативных факторов удается свести к минимуму при конструировании рабочей камеры экспериментальной установки и использовании оптимальных для конкретного класса веществ методов исследования.

Рис. 1. Безбалластный пьезометр постоянного объема: 1 – корпус пьезометра; 2 – корпус дифференциального мембранного разделителя; 3 – запорный вентиль; 4 – шарик; 5 – электронагреватель; 6 – мембрана; 7 – болт; 8 – микроамперметр; 9 – токоввод-контакт; 10 – керамическая трубка; 11 – слюда; 12 – диск с отверстиями; 13 – отверстия (карманы) для термопар и термометров сопротивления; 14 – ниппель; 15 – кожух

В реализованном нами методе пьезометра постоянного объема для уменьшения гидростатического градиента давления, вызывающего неоднородность плотности по высоте, пьезометр (рабочая камера) цилиндрической формы с внутренним диаметром 2 см и объемом 32.4 см^3 установлен горизонтально в воздушном термостате и предусмотрено перемешивание исследуемого вещества шариком (рис. 1). В отличие от аналогов в данной конструкции пьезометра отсутствуют «балластные объемы», благодаря чему все количество исследуемого вещества находится при температуре опыта.

Температурная неоднородность минимизирована измерением температуры опыта с помощью трех эталонных платиновых термометров сопротивления ЭТС с точностью $\pm 0.001 \text{ K}$, установленных в воздушном пространстве термостата и в корпусе пьезометра, и автоматическим поддержанием ее с помощью цифрового прецизионного регулятора температуры «Протерм-100С» с точностью не хуже $\pm 0.01 \text{ K}$.

Работа установки предварительно проверялась на опытах с водой (рис. 2). Характеристики установки приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные о погрешности измеряемых и определяемых параметров

Параметры	Интервал параметров	Относительная погрешность, %
Температура (T), К: измеряемая термостатирования	423.15–673.15	0.002
	423.15–673.15	0.003
Давление (p), МПа	0.1–6.0	0.020
	6.0–50	0.050
Плотность (ρ), кг/м^3	40–600	0.150
Состав (x), мол. доля	0–1	0.001
Масса (m), г	1–25	0.003

Объем пьезометра при p и T опыта, см ³	32.38–32.80	0.060
--	-------------	-------

Исследование фазовых равновесий жидкость – пар (превращений фаз жидкость → пар) и критических свойств растворов проведено по изохорам и изотермам методом измерения сжимаемости (фактора сжимаемости) [2, 39] $Z = (pV_m/RT)_x$, где V_m – молярный объем, $R = 8314$ Дж/кмоль · К – универсальная газовая постоянная, x – концентрация спирта в мольных долях, с шагом по температуре вблизи точек фазовых превращений и критической точки 0.1–0.5 К.

Описание экспериментальной установки и методики дано в работах [35, 39].

Анализ результатов эксперимента

1. Фазовые превращения I рода. Фазовые превращения (переходы) I рода есть изменение равновесного ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$ – химический потенциал, $G = \text{const}$) состояния закрытой системы, характеризующееся непрерывным изменением энергии Гиббса G в зависимости от p и T , но скачкообразным изменением первых производных от нее по давлению p , температуре T и другим параметрам при непрерывном изменении последних, и сопровождающееся поглощением или выделением тепла, а также гистерезисными явлениями (перегрев или переохлаждение одной из фаз) [3].

Диаграммы состояния (рис. 3, 4) в двух сечениях термодинамической поверхности (p, ρ, T)_x демонстрируют области состояния (однофазная, двухфазная, околокритическая и сверхкритическая), охваченные p, ρ, T, x -измерениями растворов вода – этанол и вода – метанол состава 0.5 мол. доли спирта. Как видно из рис. 3, при фазовом превращении пар → жидкость, когда количество раствора в пьезометре превышает количество, необходимое для реализации в эксперименте критического состояния, т.е. при $\rho_s > \rho_k$, изохоры 8–17 при определенных значениях температуры T_s^* и давления p_s^* расходятся от кривой давления насыщенного пара в область жидкого состояния. По мере $\rho_s \rightarrow \rho_k$ величина производной $(dp/dT)_p$ уменьшается. Когда $\rho_s < \rho_k$ при значениях температуры $T_s^{\#}$ и давления $p_s^{\#}$, изохоры 1–6 расходятся от кривой давления насыщенного пара в область газообразного состояния. Причем, по мере $\rho_s \rightarrow \rho_k$ величина производной $(dp/dT)_p$ в этом случае растет. Только при $\rho_s = \rho_k$ и $T_s \rightarrow T_k$ изохора (7) непрерывно переходит из двухфазной области в область сверхкритического состояния и в точке перехода (критической точке) имеет общую касательную с кривой давления насыщенного пара (правило Гипса – Планка):

$$(1)$$

На проекции пространственной кривой сосуществования на p, ρ -плоскость (рис. 4) условие (1) означает:

$$(2)$$

Как известно, выражения (1) и (2) являются необходимыми и достаточными условиями критического состояния чистой жидкости.

Условия (1) и (2) в сочетании с дополнительным условием

$$(3)$$

где μ – химический потенциал спирта при p_k и T_k , являются критериями критического состояния однородных жидких растворов, рассмотренного ниже.

В отличие от индивидуальных жидкостей величина давления насыщенного пара p_s вдоль кривой сосуществования фаз зависит от плотности. При $T_s = \text{const}$ величина давления насыщения со стороны паровой фазы $p_s^{\#}$ меньше величины давления насыщения со стороны жидкой фазы p_s^* . С этим связан наклон изотерм зависимости p_s от ρ_s . По мере $T_s \rightarrow T_k$ и $\rho_s \rightarrow \rho_k$ этот наклон уменьшается и при $T_s = T_k$ и $\rho_s = \rho_k$ в критической точке касательная к изотерме горизонтальна. Сказанное иллюстриру-

ют проекции кривой сосуществования фаз на координатные плоскости p_s, ρ_s (рис. 4) и p_s, T_s (рис. 5).

Для критической изохоры $\rho_s = \rho_k$ характер зависимости p_s от T_s растворов такой же, как для индивидуальных жидкостей.

Значения параметров фазовых превращений (переходов) жидкость \rightleftharpoons пар I рода в растворах вода – алифатический спирт, определенные по экспериментальным точкам (рис. 3), приведены в табл. 2.

На рис. 6 представлена зависимость давления насыщенного пара растворов вода – метанол состава 0.2, 0.5, 0.8 мол. долей метанола от плотности вдоль кривых сосуществования фаз. Как видно, кривые сосуществования растворов всех составов асимметричны относительно своих критических точек. Это затрудняет описание одним уравнением паровой и жидкой ветвей кривой сосуществования даже для раствора постоянного состава.

Таблица 2. Экспериментальные значения параметров фазовых превращений

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

T_s, K	p_s, MPa	$\rho_s, \text{кг/м}^3$	$V_s, \text{см}^3/\text{моль}$	Z_s	T_c, K	p_c, MPa	$\rho_c, \text{кг/м}^3$	$V_s, \text{см}^3/\text{моль}$	Z_s
Вода – этанол 0.8 мол. доли					Вода – н-пропанол 0.5 мол. доли				
493.15	3.93	53.34	758.49	0.73	436.95	1.18	694.12	56.26	0.02

511.15	5.55	115.27	350.98	0.46	440.65	1.26	689.84	56.61	0.02
523.05	6.95	188.87	214.21	0.34	458.65	1.85	660.76	59.10	0.03
528.15	7.59	244.18	165.69	0.29	470.85	2.33	642.01	60.83	0.04
529.15	7.74	261.02	155.00	0.27	483.95	2.95	617.32	63.26	0.05
530.15	7.90	283.40	142.76	0.26	494.15	3.56	597.98	65.31	0.06
529.65	7.87	307.49	131.57	0.24	524.65	5.93	523.08	74.66	0.10
529.45	7.86	312.83	129.33	0.23	539.15	7.44	465.30	83.93	0.14
525.65	7.52	367.96	109.95	0.19	551.15	8.80	390.80	99.93	0.19
524.15	7.35	383.33	105.54	0.18	555.15	9.31	342.27	114.10	0.23
521.15	7.05	406.48	99.53	0.16	556.45	9.42	319.87	122.09	0.25
516.35	6.51	440.62	91.82	0.14	556.85	9.45	303.77	128.56	0.26
515.15	6.41	447.03	90.50	0.14	557.15	9.46	291.00	134.20	0.27
514.25	6.31	452.90	89.33	0.13	556.85	9.40	270.46	144.39	0.29
499.45	4.96	517.21	78.22	0.09	555.15	9.10	224.78	173.74	0.34
486.15	4.09	555.32	72.85	0.07	550.15	8.45	164.48	237.43	0.44
Вода - н-пропанол 0.2 мол. доли					540.15	7.26	111.23	351.10	0.57
507.45	4.25	671.47	39.36	0.04	514.15	4.76	63.42	615.78	0.69
529.65	5.97	626.99	42.16	0.06	Вода - н-пропанол 0.8 мол. доли				
Продолжение табл. 2									
548.15	7.84	580.63	45.52	0.08	453.35	1.52	638.49	80.93	0.03
562.15	9.51	541.50	48.81	0.10	473.65	2.16	603.48	85.63	0.05
581.45	12.39	465.18	56.82	0.15	481.15	2.52	585.57	88.25	0.06
592.15	14.06	407.39	64.88	0.19	496.15	3.31	553.72	93.32	0.07
597.15	14.99	337.48	78.32	0.24	518.65	4.69	493.28	104.76	0.11
597.65	15.03	327.17	80.79	0.24	533.45	5.90	413.06	125.10	0.17
598.05	15.05	312.33	84.62	0.26	537.15	6.23	371.60	139.06	0.19
598.15	15.05	307.10	86.07	0.26	540.25	6.44	322.33	160.32	0.23
598.15	15.04	302.81	87.29	0.26	540.95	6.45	294.94	175.21	0.25
597.85	14.84	278.00	95.07	0.28	541.15	6.45	281.00	183.90	0.26
596.45	14.45	241.66	109.37	0.32	541.05	6.43	276.40	186.96	0.27
593.15	13.76	202.34	130.63	0.36	540.65	6.36	249.56	207.07	0.29
580.15	11.60	136.33	193.87	0.47	538.15	6.05	196.78	262.60	0.36
565.15	9.31	87.20	303.11	0.60	531.15	5.30	133.93	385.84	0.46
549.15	7.16	60.35	437.96	0.69	505.15	3.49	64.92	795.98	0.66
520.15	4.45	35.32	748.32	0.77	483.15	2.34	40.87	1264.38	0.74

Как известно, связь между давлением насыщенного пара чистой жидкости p_s , температурой T_s и теплотой превращения жидкость \rightleftharpoons пар L устанавливает уравнение Клаузиуса – Клапейрона [40]

$$(4)$$

откуда находим

$$(5)$$

здесь $L = H_m^n - H_m^{жс}$ - теплота превращения жидкость \rightleftharpoons пар 1 моля вещества, H_m^n , $H_m^{жс}$ - молярные энтальпии пара и жидкости, $\Delta V_m = V_m^n - V_m^{жс}$ - разность молярных объемов пара V_m^n и жидкости $V_m^{жс}$.

Зная характер зависимости p_s от T_s , т.е. величину dp_s/dT_s , и значения V_m^n и $V_m^{жс}$, можно определить из (5) значения теплоты превращения жидкость \rightleftharpoons пар для исследованных растворов. На рис. 7 представлена зависимость разности энтальпии $\Delta H = H_m^n - H_m^{жс} = L$ и энтропии $\Delta S = S_m^n - S_m^{жс}$ от температуры T_s раствора вода - н-пропанол состава 0.5 мол. доли.

2. Фазовые превращения II рода характеризуются непрерывным изменением величины энергии Гиббса G и первых производных от нее по давлению p , температуре T и другим параметрам, но скачкообразным изменением вторых производных (теплоемкость, коэффициенты сжимаемости и термического расширения). При этом теп-

лота не выделяется и не поглощается, явления гистерезиса отсутствуют. С фазовыми превращениями II рода непосредственно связаны критические явления в жидкостях [3].

Таблица 3. Значения критических параметров исследованных растворов

x , мол. доли спирта	T_c , К	p_c , МПа	ρ_c , кг/м ³	Z_c
Вода – метанол				
0.0	647.096	22.064	321.96	0.2295
0.2	612.15 ±0.3	18.0 ±0.2	310.0 ±0.5	0.2375
0.5	569.75 ±0.3	13.5 ±0.2	296.0 ±0.5	0.2408
0.8	533.15 ±0.3	9.9 ±0.2	285.3 ±0.5	0.2277
0.1	512.60	8.1035	280.0	0.2040
Вода – этанол				
0.0	647.096	22.064	321.96	0.2295
0.2	607.15 ±0.3	307.3 ±0.2	15.8 ±0.5	0.2407
0.5	566.15 ±0.3	293.5 ±0.2	10.9 ±0.5	0.2529
0.8	534.15 ±0.3	283.4 ±0.2	7.8 ±0.5	0.2504
1.0	513.92	6.13	276.0	0.2396
Вода – н-пропанол				
0.0	647.096	22.064	321.96	0.2295
0.2	598.15 ±0.3	15.1 ±0.2	307.1 ±0.5	0.2613
0.5	557.15 ±0.3	9.5 ±0.2	291.0 ±0.5	0.2752
0.8	541.15 ±0.3	6.5 ±0.2	280.0 ±0.5	0.2654
1.0	536.85	4.99	275.0	0.2443

В данной работе по экспериментальным данным о p, ρ, T, x -зависимостях вдоль кривой сосуществования фаз и в околкритической области определены параметры критического состояния растворов вода – спирт (табл. 3), показана их концентрационная зависимость (рис. 8–10) и построены критические кривые (рис. 11–13). Общим для водных растворов метанола и этанола (рис. 11, 12) является то, что их критические точки как функции состава находятся между критическими точками чистых компонентов и их критические линии представляют собой гладкие слегка вогнутые вверх кривые. У раствора вода – н-пропанол обнаружено быстрое и не монотонное изменение критических параметров. Как видно из рис. 13, кривая давления насыщенного пара чистого н-пропанола практически совпадает с кривой давления насыщенного пара чистой воды, а кривые давления насыщенных паров их растворов располагаются выше. Критические точки растворов состава 0.0–0.5 мол. долей ложатся почти на прямую линию, а для значений состава больше 0.5 – на выпуклую вверх кривую. Сложный характер зависимости давления насыщенного пара от температуры в растворе вода – н-пропанол связан, видимо, со структурными изменениями, зависящими от характера межмолекулярного взаимодействия в системе.

Как известно [3], температурную зависимость плотности жидкостей (гомогенных жидких растворов) вдоль кривой сосуществования фаз и в окрестности их критических точек описывают степенные функции с нецелочисленными показателями степени – критическими показателями:

$$(6)$$

Здесь: ω – приведенное отклонение температуры от критического значения T_c ; $\omega = (\rho_{ж} - \rho_c) / \rho_c$ и $\omega = (\rho_c - \rho_n) / \rho_c$ – приведенное отклонение плотности (жидкой $\rho_{ж}$ и паровой ρ_n фаз соответственно) от критического значения ρ_c (параметр порядка); $\beta_i = \beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$ – критические показатели; $B_i = B_0, B_1, B_2, \dots$ – коэффициенты (амплитуды).

Существует множество вариантов уравнения (5), отличающихся выражениями для ω и числом членов разложения в его правой части, но с близкими значениями β_0 (0.3–0.5) для всех жидких систем [6, 7, 41–43].

В данной работе показана возможность описания экспериментальной зависимости (рис. 14) плотности жидкой и паровой фаз растворов спиртов вдоль кривой сосуществования в широкой температурной области и вблизи их критических точек степенными законами (скейлинговыми уравнениями) вида (6). Для описания экспериментальных данных вдоль кривой сосуществования в интервале температур 424.15–601.15 К и симметричной ее части ($\omega = 0-0.01$) нами использованы уравнения, предложенные авторами работы [42]:

$$(7)$$

$$(8)$$

При обработке экспериментальных данных по уравнениям (7, 8) величину β_i меняли в интервале 0.3–0.5, а параметр B_i использовался как подгоночный. Предварительно уравнения (7, 8) были проверены по воде. Они описывают адекватно экспериментальные данные воды при $\beta_0 = 0.365$ и $B_0 = 2.653$ с погрешностью менее 0.5%. Погрешность расчета для растворов доходит до 2–3%, а для некоторых точек – до 5%. Видимо, это связано с большой погрешностью определения критических параметров растворов, которая в свою очередь зависит от чистоты спиртов. Результаты расчета для растворов приведены в табл. 4 и представлены на рис. 15, 16.

Зависимость приведенной плотности (параметра порядка) от приведенного отклонения давления при подходе к критической точке сверху вдоль критической изотермы описывает уравнение

$$\omega = A\pi^{1/\delta_c} \quad (9)$$

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

Таблица 4. Значения критических показателей и амплитуд уравнений (6) и (7) для растворов
вода – алифатический спирт

x, м.д. спирта	$\beta_0 \pm 0.001$	$B_0 \pm 0.005$	β_1	B_1	β_2	B_2
Вода – метанол 0.5	0.365	2.51	0.876	0.717	0.166	-0.251
Вода – метанол 0.8	0.365	2.47	0.876	0.706	0.166	-0.247
Вода – этанол 0.2	0.365	2.55	0.876	0.729	0.166	-0.255
Вода – этанол 0.5	0.365	2.50	0.876	0.714	0.166	-0.250
Вода – этанол 0.8	0.365	2.60	0.876	0.743	0.166	-0.260
Вода – пропанол 0.2	0.365	2.65	0.876	0.757	0.166	-0.265
Вода – пропанол 0.5	0.365	2.73	0.876	0.780	0.166	-0.273
Вода – пропанол 0.8	0.365	2.75	0.876	0.786	0.166	-0.275

По найденным значениям β_0 и δ_0 можно рассчитать величины и остальных критических показателей для водных растворов алифатических спиртов из известных соотношений между ними [5]:

$$(10)$$

Используя эти выражения и зная β и δ , мы получили следующие значения остальных критических показателей:

$$(11)$$

Таблица 5. Величины критических показателей, рассчитанных разными авторами

Источники	β	δ	ξ	ν	γ	η	α_u	α_t
Данная работа	0.365	4.00	0.42	0.61	1.095	0.2	0.12	0.175
[41–43]	0.351							
[6]	0.32–0.33	4.8						

[44]	0.338	4.64	0.405	0.636	1.23	0.06	0.06	0.09
[7]	0.34-0.35	4.5						
[5]	0.325							

В табл. 5 приведено сравнение величин критических показателей, рассчитанных в данной работе, с литературными данными [44].

ЛИТЕРАТУРА

- Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. 3-е изд. М., 1976.
- Кириллин В.А., Шейндлин А.Е. Исследование термодинамических свойств веществ. М.: Госэнергоиздат, 1963.
- Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973. 419 с.
- Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. 3-е изд. / пер. с англ.; под ред. Б.И. Соколова. Л.: Химия, 1982. 592 с.
- Поташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. 2-е изд., перераб. М.: Наука, 1982. 382 с.
- Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 271 с.
- Новиков И.И. О возможности построения единого уравнения состояния системы жидкость - газ на основе закономерностей теории критических явлений // Докл. АН СССР. 1994. Т. 335. № 3. С. 308.
- Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 ч. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с.
- Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2 ч. Ч. 2. М.: Мир, 1989. 360 с.
- Калафати Д.Д., Рассказов Д.С., Петров Е.К. Экспериментальное исследование p, v, T -зависимости этилового спирта // Теплоэнергетика. 1967. Т. 14. С. 77-81.
- Мамедов И.А., Алиев А.А. Исследование уравнения состояния водных растворов спиртов // ТВТ. 1984. № 7. С. 54-58.
- 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.
- Козлов А.Д. Метанол: Уравнения для расчета теплофизических свойств / Рос. центр стандартизации, информатизации и сертификации материалов. М., 2002.
- Зубарев В.Н., Прусаков П.Г., Сергеев Л.В. Теплофизические свойства метилового спирта / ГСССД. М., 1973.
- Bich E., Ramsdorf M., Opel G. Zweite Virialkoeffizienten von Ethanol // Z. Chemie Phys. Leipzig. 1984. Vol. 265. № 2. S. 401-404.
- Lydersen A.L., Tsochev V. Critical Temperatures and Pressures and High Temperature Vapor Pressures of Seven Alcohols // Chem. Eng. Technol. 1990. Vol. 13. P. 125-130.
- K.M. de Reuck, Craven R.J.B. Methanol. International Thermodynamic Tables of the Fluid State-12. Blackwell Scientific. Oxford, 1993.
- Aliev M.M., Magee J.W., Abdulagatov I.M. PVT α and Isochoric Heat Capacity Measurements for Aqueous Methanol Solutions // Int. J. Thermophys. 2003. Vol. 24. P. 1527-1551.
- Straty G.C., Palavra A.M.F., Bruno T.J. PVT properties of methanol at temperatures to 300 degrees // Int. J. Thermophys. 1986. Vol. 7. P. 1077-1089.
- Никитин Е.Д. Критические свойства термонестабильных веществ: методы измерений, некоторые результаты, корреляции // ТВТ. 1998. Т. 36. № 2. С. 332.
- Попов В.Н., Малов Б.А. // Тр. МЭИ. М., 1972. С. 129-133.
- 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. Thermodyn. 1999. Vol. 31. P. 451-464.
- Агаев Н.А., Пашаев А.А., Керимов А.М. Экспериментальное определение плотности водных растворов этилового спирта при высоких давлениях и различных температурах // ЖФХ. 1974. № 48. С. 1616.
- Xiao C., Bianchi H., Tremaine P.R. Excess molar volumes and densities of (methanol + water) at temperatures between 323 K and 573 K and pressures of 7.0 MPa and 13.5 MPa // J. Chem. Thermodyn. 1997. Vol. 29. P. 261-286.
- Сафаров Дж.Т., Шахвердиев А.Н. Исследование теплофизических свойств растворов этилового спирта - вода // ТВТ. 2001. Т. 39. № 3. С. 424-429.

26. *Shahverdiyev A.N., Safarov J.T.* P - ρ - T and P_s - ρ_s - T_s properties of methanol - water and n-propanol - water solutions in wide range of state parameters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. Vol. 4. P. 979.
27. *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. Vol. 4. P. 107-121.
28. An apparatus for vapor-liquid equilibrium at elevated temperatures and pressures and selected results for the water-ethanol and methanol - ethanol systems / *V. Niesen, A.M.F. Palavra, A.J. Kidney, V.F. Yesavage* // *Fluid Phase Equilibria.* 1986. Vol. 31. P. 283-298.
29. *Griswold J., Haney J.D., Klein V.A.* Ethanol-Water System. Vapor-Liquid Properties at High Pressures // *Ind. Eng. Chem.* 1943. Vol. 35. P. 666-672.
30. *Marshal W.L., Jones E.V.* Liquid-Vapor Critical Temperatures of Several Aqueous-Organic and Organic-Organic Solution Systems // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. Vol. 36. P. 2319-2323.
31. *Wormald C.J., Yerlett T.K.* Molar enthalpy increments for (0.5 H₂O+0.5 CH₃OH) at temperatures up to 573.2 K and pressures up to 13.0 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 2000. Vol. 32. P. 97-105.
32. *Huncica P., Hnedkovsky L., Cibulka I.* Partial molar volumes of organic solutes in water. Methanol (aq), ethanol (aq), 1-propanol (aq), and 2-propanol (aq) at 298.15 K to 573.15 K and at pressures up to 30 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 2004. Vol. 36. N 12. P. 1095-1103.
33. *Абдулагатов А.М., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М.* Критические свойства водных растворов.
Ч. 1. Экспериментальные данные // *Теплоэнергетика.* 2008. № 8. С. 72.
34. *Абдулагатов А.М., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М.* Критические свойства водных растворов.
Ч. 2 // *Теплоэнергетика.* 2008. № 9. С. 70.
35. Термические свойства системы вода - этанол в около- и сверхкритическом состояниях / *А.А. Абдурашидова, А.Р. Базаев, Э.А. Базаев, А.М. Абдулагатов* // *ТВТ.* 2007. Т. 45. № 2. С. 208-216.
36. *Абдурашидова А.А., Базаев А.Р.* Термические свойства водного раствора метанола состава 0.5 мол. доли в широком интервале параметров состояния // *Физика. НАН Азербайджана.* 2007. Т. 13. № 1-2. С. 68-70.
37. *Базаев Э.А., Базаев А.Р., Абдурашидова А.А.* Экспериментальное исследование критического состояния водных растворов алифатических спиртов // *ТВТ.* 2009. Т. 47. № 2. С. 215.
38. *Базаев Э.А., Базаев А.Р.* Термодинамические свойства бинарных смесей технологически важных веществ в околокритическом и сверхкритическом состоянии // *Журнал СКФ-ТП.* 2010. Т. 5. № 3. С. 15-31.
39. *Базаев А.Р.* P, v, T, x -измерения и термодинамические свойства водных растворов углекислоты в сверхкритических условиях: дис. ... д-ра тех. наук. Махачкала: Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, 1997. 264 с.
40. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. Изд. 2-е, стер. М.: Едиториал УРСС, 2002. 296 с.
41. *Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т.* Расширенное масштабное уравнение для параметра порядка бензола в области фазового равновесия жидкость - пар // *ЖФХ.* 1996. Т. 70. № 3. С. 443.
42. *Шиманская Е.Т., Олейникова А.В., Шиманский Ю.И.* Форма кривой сосуществования вблизи критической точки неона и дейтерводорода // *Физика низких температур.* 1990. Т. 16. № 11. С. 1377-1382.
43. *Шиманская Е.Т., Шиманский Ю.И., Олейникова А.В.* О критическом индексе β кривой сосуществования азота // *ЖФХ.* 1992. Т. 66. № 4. С. 1054-1061.
44. *Alekhnin A.D.* Critical indices for systems of different space dimensionality // *Journal of Molecular Liquids.* 2005. Vol. 120. P. 43-45.

Поступила в редакцию 15.03.2012 г.
Принята к печати 21.12.2012 г.