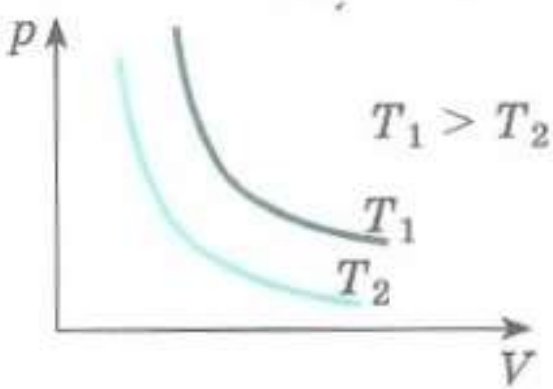
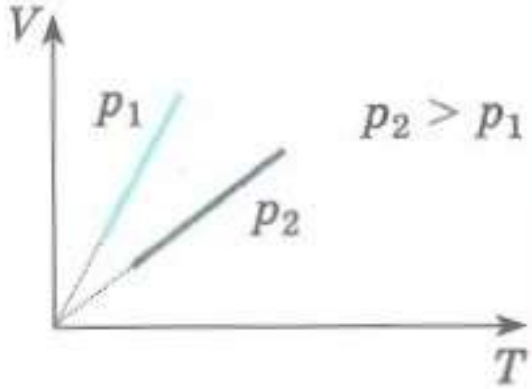
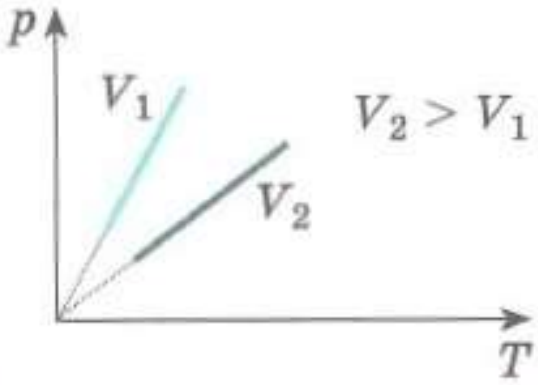
Уравнение состояния для смесей вода-алифатический спирт

Османова Б.К.
ФГБУН «Институт проблем геотермии ДНЦ РАН», Россия,
г.Махачкала, ул.И.Шамиля 39а. badji@mail.ru

Закон Бойля—Мариотта (изотермический процесс)	Закон Гей-Люссака (изобарный процесс)	Закон Шарля (изохорный процесс)
$m = \text{const}$, $T = \text{const}$	$m = \text{const}$, $p = \text{const}$	$m = \text{const}$, $V = \text{const}$
		
$pV = \text{const}$	$\frac{V}{T} = \text{const}$	$\frac{p}{T} = \text{const}$

Уравнение Состояния Идеального Газа

*Уравнение состояния идеального газа устанавливает взаимосвязь между макроскопическими параметрами **p, V, T**, характеризующими состояние данной массы газа.*

В 1834г. французский ученый Клапейрон (1799 - 1864) получил уравнение для постоянной массы газа:

$$\frac{pV}{T} = const$$

В 1874г. русский ученый Д.И.Менделеев (1834 - 1907) получил уравнение состояния идеального газа для произвольной его массы, оно носит название уравнения Менделеева-Клапейрона:

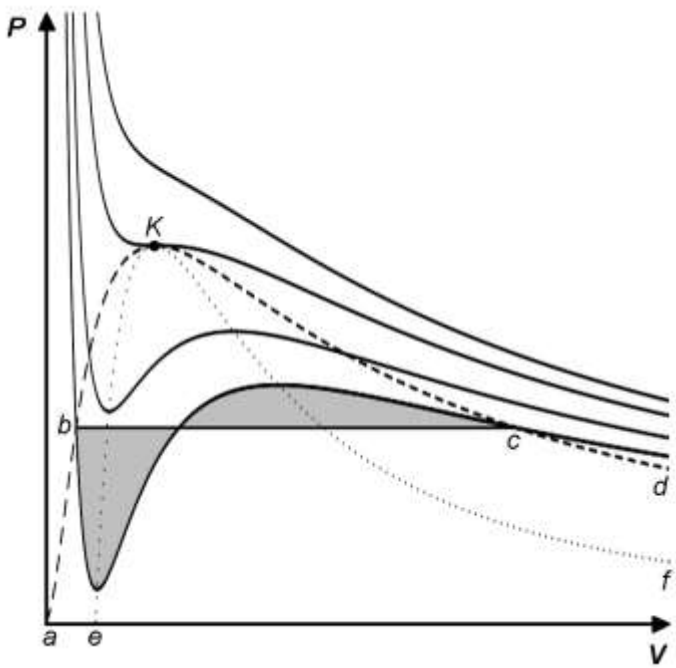
$$pV = \frac{m}{M}RT$$

где **m** - масса газа,
R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(мольК).

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

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

R — газовая постоянная,
a и b — экспериментальные константы, учитывающие отклонение свойств реального газа от свойств идеального газа.



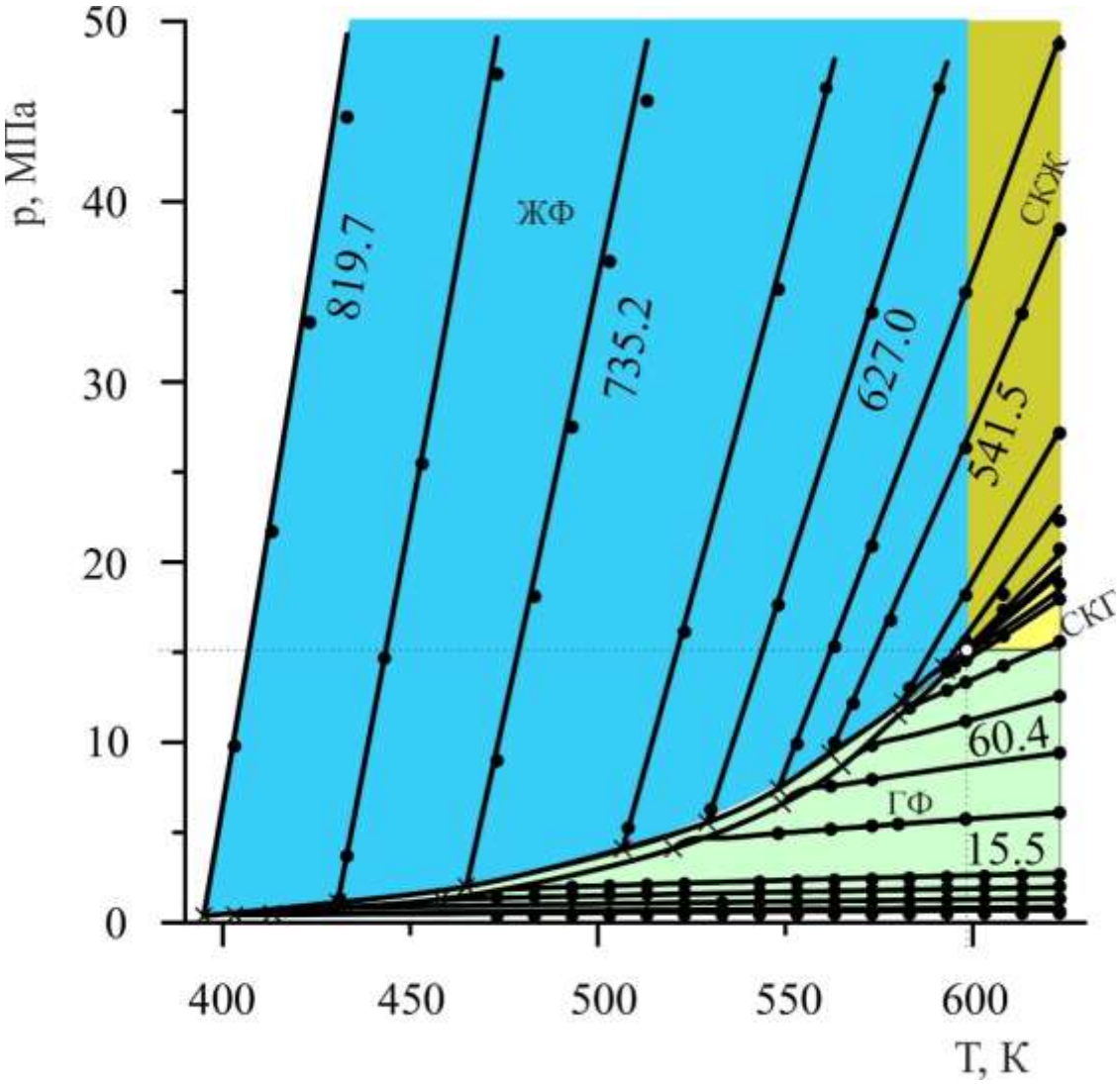
Изотермы газа ван дер Ваальса:
P — давление;
V — объём;
K — критическая точка;
abKcd — *бинодаль* (граница области двухфазного равновесия; область под колоколом бинодали — область двухфазного равновесия жидкость — пар);
eKf — *спинодаль* (граница между областями метастабильных и термодинамически неустойчивых состояний; область под колоколом спинодали — нереализуемые состояния);
bc — *линия конденсации*;
abKe — область перегретой жидкости;
dcKf — область переохлаждённого пара;
площади закрашенных фигур под изобарой *bc* и над ней равны (*правило Максвелла*, 1875)

Вириальное уравнение состояния

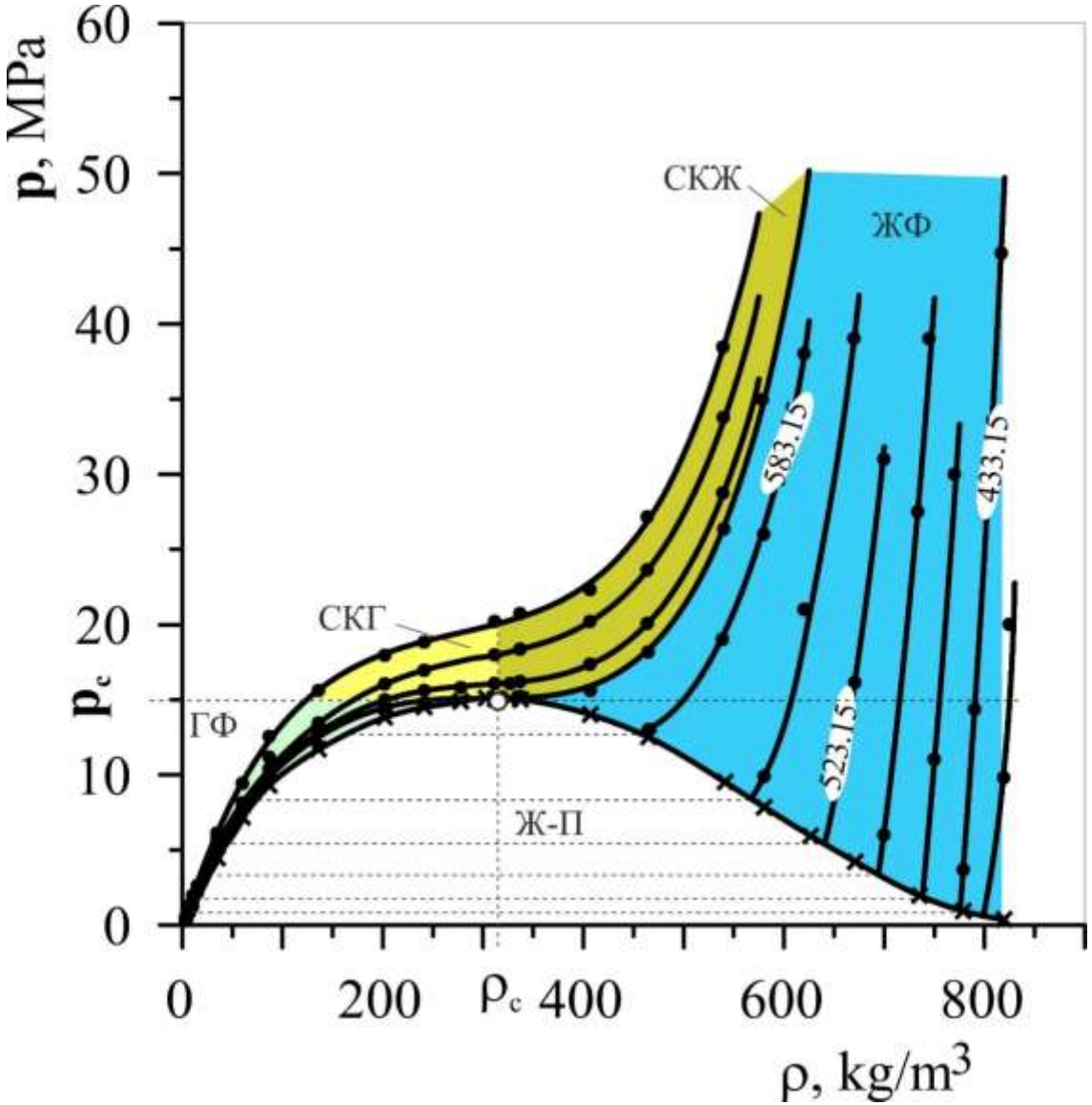
$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + B(T)/V + C(T)/V^2 + D(T)/V^3 + \ldots,$$

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

где $V=V_m$–молярный объем ($м^3$/моль), ρ–молярная плотность (моль/$м^3$), $R=8.314$ Дж/моль·К–универсальная (молярная) газовая постоянная. Вириальные (силовые) коэффициенты B(T), C(T), D(T) и т.д. зависят от температуры и характеризуют взаимодействие между двумя, тремя и т.д. молекулами.



Изохоры (3.7-819.7 кг/м^3) зависимости давления от плотности смеси вода–1-пропанол состава *x=0.2* (линия – расчет, точки - эксперимент).



Изотермы (*413.15-623.15 К*) зависимости давления от плотности смеси вода–1-пропанол состава *x=0.2* (линия – расчет, точки - эксперимент).

Погрешности расчета значений давления растворов вода–спирт (метанол, этанол, н-пропанол) различными уравнениями состояния.

Уравнения состояния [21,23-25]	Среднее относительное отклонение (δ, %)
Вириальное $Z = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \ldots + G(T)\rho^6$	0.47
Полиномиальное $p(\omega,\tau) = RT\rho\left(1 + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=0}^{s_i} b_{ij}\frac{\omega^i}{\tau^j}\right)$	0.83
Бенедикта Вебба Рубина $p(\rho,T) = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right) + (bRT - a)\rho^3 + a\alpha\rho^6 + \frac{c}{T^2}\rho^3(1+\gamma\rho^2)exp(-\gamma\rho^2)$	1.87
Пенга-Рубенсона $p(V,T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+2bV-b^2}$	4.61
Соава-Редлиха-Квонга $p(V,T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2+bV}$	4.67
Редлиха-Квонга $p(V,T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T}(V^2+bV)}$	4.78
Дитеричи $p(V,T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^{5/3}}$	6.60
Егера $p(V,T) = \frac{RTV^3}{\left(V-\frac{b}{4}\right)^4} - \frac{a}{V^2}$	7.25
Бертло $p(V,T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2}$	14.51
Лоренца $p(V,T) = \frac{RT(1+b/V)}{V} - \frac{a}{V^2}$	14.77
Больцмана – Маха $p(V,T) = \frac{RT}{V-b+\frac{c}{V^2+d}} - \frac{a}{V^2}$	17.55
Воля $p(V,T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T(V^2+bV)} - \frac{b}{T^2V^3}$	18.58
Больцмана $p(V,T) = \frac{RT}{V-b+\frac{17b^2}{32V}} - \frac{a}{V^2}$	21.57
Явери-Юнгрена $p(V,T) = \frac{RT}{V-c-b} - \frac{a}{(V-c)(V-c+b)+b(V-c-b)}$	27.82

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

где ρ_m – молярная плотность (моль/м^3); $\omega = \rho / \rho_к$, $\tau = T / T_к$ – приведенная плотность и приведенная температура соответственно; $\rho_{кр}$, $T_{кр}$ – критическая плотность и критическая температура; R=8.314 Дж/(моль·К) – универсальная (молярная) газовая постоянная.

Коэффициенты уравнения (1) определенны обобщенным методом наименьших квадратов. Вначале описывалась сверхкритическая область.

Как известно, квадратичный функционал

$$S(\overline{A}) = \sum_{l=1}^{k}\left[Z_l - z(\omega_l, \tau_l, \vec{a}\right]^2 + \lambda_1 \cdot \left(z_{кр} - z(1,1,\vec{a})\right) + \\ + \lambda_2 \cdot \left(-z_{кр} - \frac{\partial z(1,1,\vec{a})}{\partial \omega}\right) + \lambda_3 \cdot \left(2z_{кр} - \frac{\partial^2 z(1,1,\vec{a})}{\partial \omega^2}\right), \quad (2)$$

должен иметь минимальное значение.

Первое слагаемое этого функционала учитывает данные о сжимаемости; следующие три слагаемых приводят в соответствие критические условия ($p_{кр} = p(\rho_{кр}, T_{кр}, \vec{a})$, $(\partial p / \partial \rho)_T^к = 0$, $(\partial^2 p / \partial \rho^2)_T^к = 0$); λ_1, λ_2, λ_3 – множители Лагранжа.

Для уравнения (1) квадратичный функционал (2) выглядит следующим образом:

$$S(\overline{A}) = \sum_{l=1}^{k}\left[Z_l - 1 - \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\omega_l^i / \tau_l^j\right]^2 + \lambda_1 \cdot \left(z_{кр} - 1 - \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\right) + \\ + \lambda_2 \cdot \left(-z_{кр} - \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} i \cdot a_{ij}\right) + \lambda_3 \cdot \left(2z_{кр} - \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} i \cdot (i-1) \cdot a_{ij}\right), \quad (3)$$

Из условия минимума функционала следует:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial S(\overline{A})}{\partial a_{fh}} = -2\sum_{l=1}^{k}\left[Z_l - 1 - \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\omega_l^i / \tau_l^j\right]\omega_l^f / \tau_l^h - \lambda_1 - \lambda_2 \cdot f - \lambda_3 \cdot f \cdot (f-1) = 0,\\
&\frac{\partial S(\overline{A})}{\partial \lambda_1} = z_{кр} - 1 - \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} = 0,\\
&\frac{\partial S(\overline{A})}{\partial \lambda_2} = -z_{кр} - \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} i \cdot a_{ij} = 0,\\
&\frac{\partial S(\overline{A})}{\partial \lambda_3} = 2z_{кр} - \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} i \cdot (i-1) \cdot a_{ij} = 0.
\end{aligned} \quad , \qquad (4)$$

где $f = 1..m,\ h = 1..n_f$.

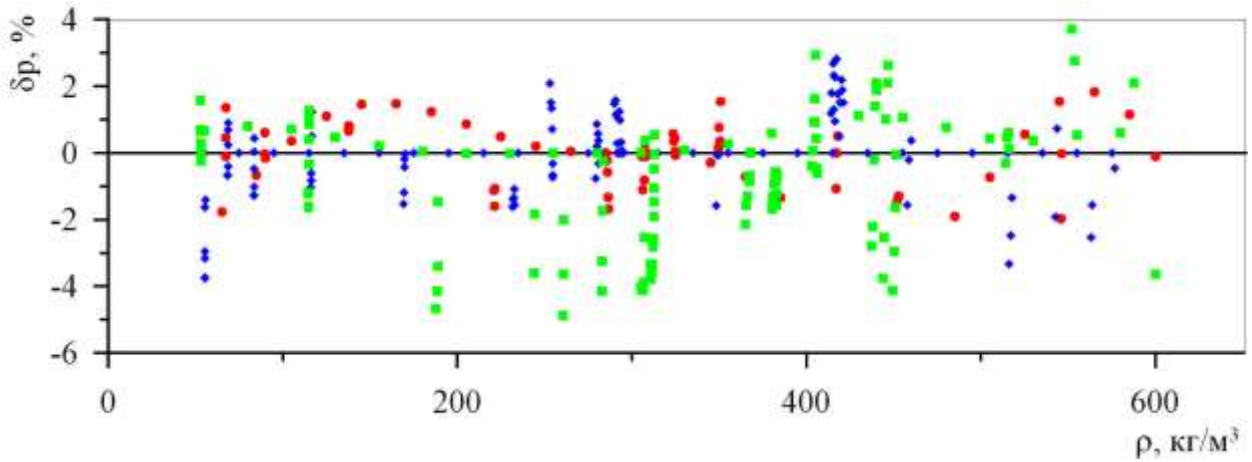
Таким образом, решив систему $\sum_{i=1}^{m}(1+n_i)+3$ уравнений с $\sum_{i=1}^{m}(1+n_i)+3$ неизвестными (4) были найдены коэффициенты уравнения (1) для сверхкритической фазы и множители Лагранжа (таблица 1).

В таблице 2 приведены коэффициенты уравнения 1.

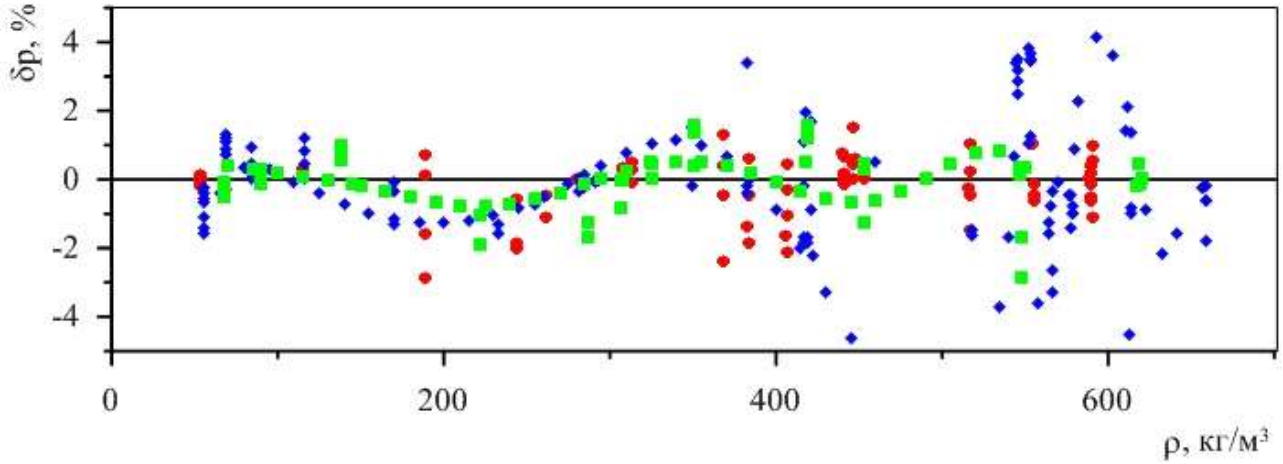
вода–метанол, *x=0.5*	
a_{10}= -8.316964450045116	a_{32}= -8.215297113337728
a_{11}= 20.269274341598642	a_{40}= -3.103208333093195
a_{12}= -13.310118391328311	a_{41}= 1.1807469946773468
a_{20}= 14.894459326175737	a_{50}= 2.0475537982926597
a_{21}= -36.59074607398389	a_{51}= -1.1902445744335028
a_{22}= 21.78104713847874	a_{60}= -0.49920776583703486
a_{30}= -3.75012650604229	a_{61}= 0.3633812505361815 3
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, $x=0.5$	
паровая и жидкая фазы	сверхкритический флюид
a_{10}= -1.895432761783083	a_{10}= -1.7144678962941937
a_{11}= 9.289057660916331	a_{11}= 9.089265092088741
a_{12}= -8.12747303799188	a_{12}= -8.108643299635018
a_{20}= -5.675080101926052	a_{20}= -5.9482158179382845
a_{21}= -10.099006984822179	a_{21}= -9.683270430574225
a_{22}= 12.083106727187369	a_{22}= 11.940464629782468
a_{30}= 36.45248980424302	a_{30}= 30.568696311490765
a_{31}= -20.640133063051078	a_{31}= -15.011804623267722
a_{32}= -3.6699665719841374	a_{32}= -3.4142575148288343
a_{40}= -57.57539626224303	a_{40}= -31.341891467827395
a_{41}= 40.135428291839744	a_{41}= 14.06283716731776
a_{50}= 46.235602203628574	a_{42}= -0.16159781616115376
a_{51}= -32.183288879184154	a_{50}= -2.4063559076151404
a_{60}= -20.233528225531522	a_{51}= 16.426646930277528
a_{61}= 13.710686032721252	a_{52}= 0.03309194778376266
a_{70}= 4.575409594798052	a_{60}= 27.60285597474392
a_{71}= -2.9452561823762697	a_{61}= -34.12668529048757
a_{80}= -0.4245210187227502	a_{70}= -21.435945129928427
a_{81}= 0.2551548670801756	a_{71}= 23.06663289704867
	a_{80}= 6.952985246443128
	a_{81}= -7.122508082435366
	a_{90}= -0.8518072039536455
	a_{91}= 0.851826376768127
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_{50}= 8.59965237888326
a_{21}= -9.000754716590052	a_{51}= -7.6482975284461885
a_{22}= 12.92401218077954	a_{60}= -1.42794781545549
a_{30}= 20.39731639865415	a_{61}= 1.289171632770876
a_{31}= -13.445175870231754	

вода–н-пропанол, $x=0.2$	
Паровая фаза и газообразная сверхкритическая область	Жидкая фаза и жидкообразная сверхкритическая область
$a_{10}=$ -20.783753598672213	$a_{10}=$ -1.5054847988454458
$a_{11}=$ 40.20401684209698	$a_{11}=$ 1.2994152804808854
$a_{12}=$ -21.588124765932413	$a_{12}=$ -1.96305355797054
$a_{20}=$ 76.00066040228869	$a_{20}=$ 4.222576208423861
$a_{21}=$ -147.16176711573294	$a_{21}=$ -1.9786557076852156
$a_{22}=$ 75.01209128380633	$a_{22}=$ 1.6456637181911842
$a_{30}=$ -54.90489676711036	$a_{30}=$ -4.878474705782988
$a_{31}=$ 101.80580542799272	$a_{31}=$ 0.1707174409223835
$a_{32}=$ -51.68462706486129	$a_{32}=$ -0.2649813795265428
$a_{40}=$ 3.4821898604548065	$a_{40}=$ 3.8657045008440716
$a_{50}=$ -1.3250795626782852	$a_{50}=$ -1.7085752196619766
$a_{60}=$ 0.20816728909148446	$a_{60}=$ 0.39526672365012167
	$a_{70}=$ -0.0354362722962552
вода–н-пропанол, $x=0.5$	
$a_{10}=$ -18.291255103676832	$a_{40}=$ 21.36254330225944
$a_{11}=$ 39.86631395014257	$a_{41}=$ -9.874674128440901
$a_{12}=$ -22.747718853592875	$a_{42}=$ 5.226118766537034
$a_{20}=$ 41.237629957789984	$a_{50}=$ -21.60726697689307
$a_{21}=$ -86.05951418505357	$a_{60}=$ 15.92319730180014
$a_{22}=$ 46.31510469240102	$a_{70}=$ -6.78505497734115
$a_{30}=$ -31.05478934255282	$a_{80}=$ 1.560887789155674
$a_{31}=$ 52.189231310251834	$a_{90}=$ -0.14998415311747454
$a_{32}=$ -27.832134239367964	
вода–н-пропанол, $x=0.8$	
$a_{10}=$ -7.235972031357629	$a_{41}=$ -7.4443540259532845
$a_{11}=$ 22.03884161416201	$a_{42}=$ 6.351695766338684
$a_{12}=$ -15.231221064131528	$a_{50}=$ 160.34830869436007
$a_{20}=$ 12.546480445588784	$a_{51}=$ -0.8014881051294616
$a_{21}=$ -61.58935931982956	$a_{60}=$ -148.26499405067773
$a_{22}=$ 38.558690286036146	$a_{70}=$ 88.96568840199146
$a_{30}=$ 33.21930321081851	$a_{80}=$ -33.19621296924089
$a_{31}=$ 42.62571282191907	$a_{90}=$ 6.9929323303866315
$a_{32}=$ -28.110746278412712	$a_{10,0}=$ -0.6343733257611687
$a_{40}=$ -109.90025827717136	



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.

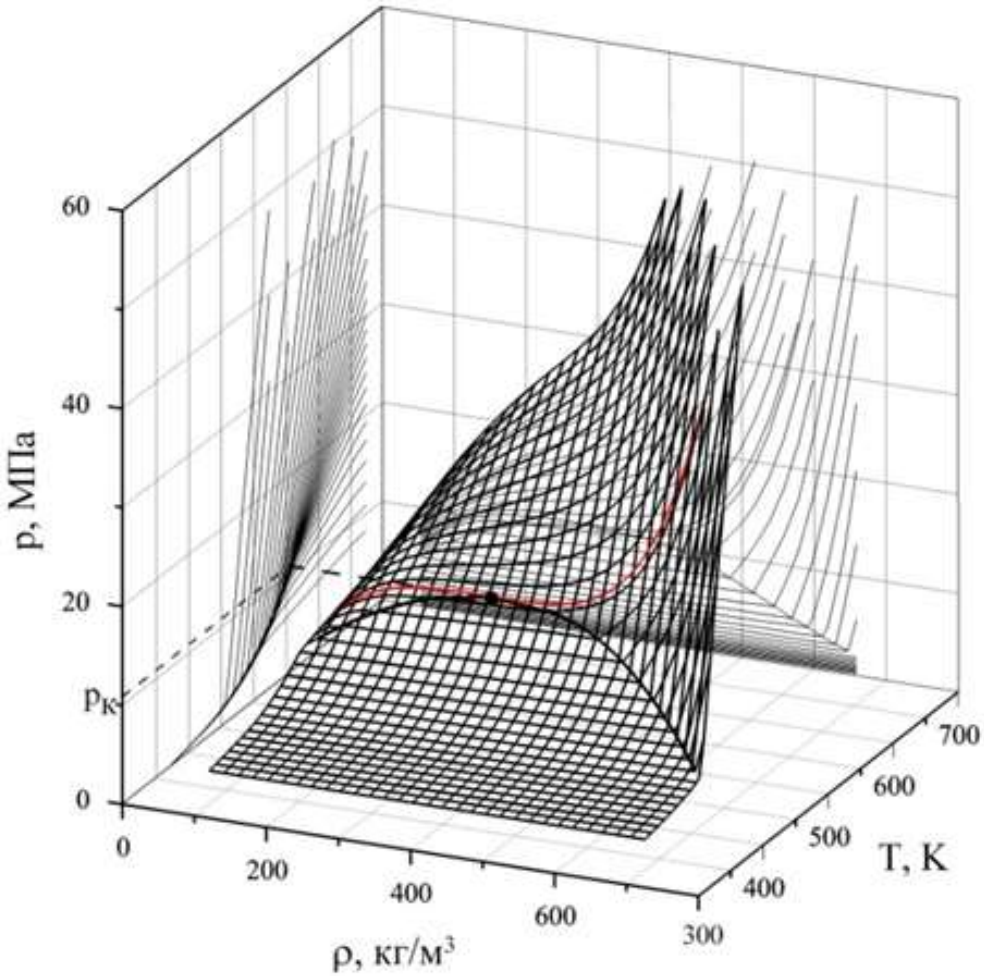


Относительное отклонение расчетных величин давления от экспериментальных для смесей вода-этанол состава, x (мол.доли спирта): ● – 0.2; ♦ - 0.5, ■ – 0.8 в жидкой и паровой фазах и на линии сосуществования фаз.

Таблица 2

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

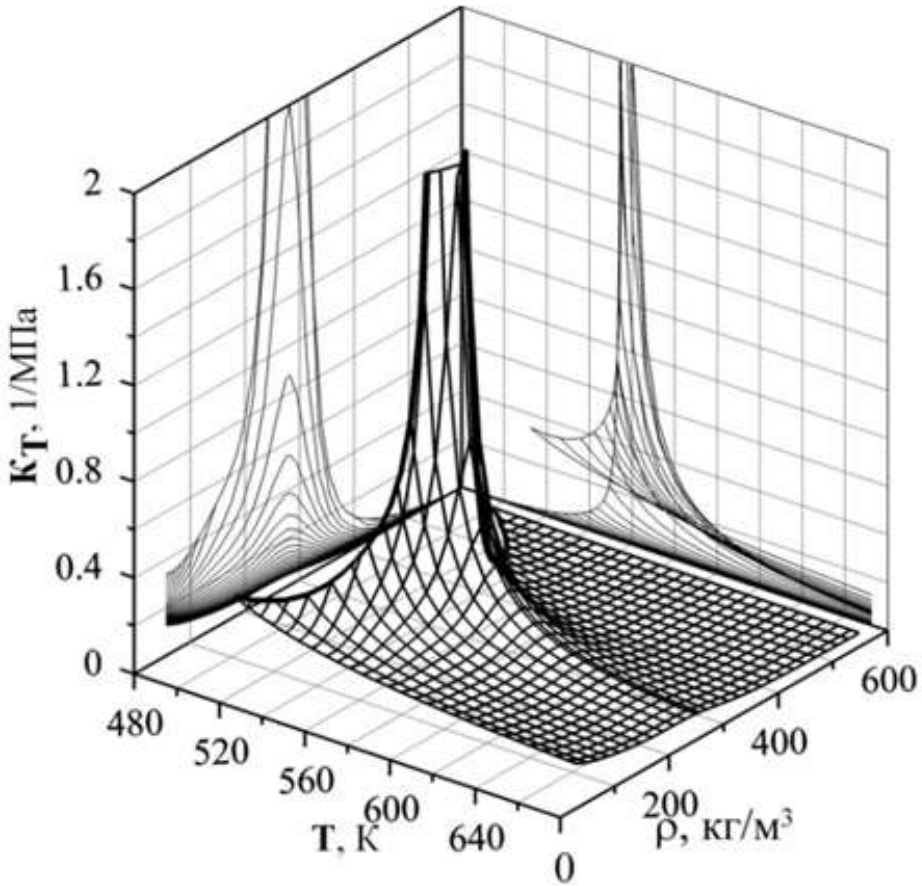
смесь	СКФ		ПФ и ЖФ	
	δ, %	S	δ, %	S
Вода – метанол, *x=0.5*	0.6	0.000332	3.3	0.008635
Вода – метанол, *x=0.8*	0.6	0.001891	2.2	0.016144
Вода – этанол, *x=0.2*	0.9	0.001696	0.5	0.000417
Вода – этанол, *x=0.5*	1.0	0.014083	2.0	0.009846
Вода – этанол, *x=0.8*	2.1	0.056287	0.6	0.000346
Вода – н-пропанол,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



p,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол.доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Коэффициент изотермической сжимаемости

$$K_T = -1/V\left(\partial V/\partial p\right)_T = 1/\rho\left(\partial p/\partial \rho\right)_T^{-1}. \qquad K_T(\rho,T) = -\frac{1}{\rho}\left(RT\left(1+\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\frac{T_{кр}^{j}\cdot\rho^{i}(i+1)}{\rho_{кр}^{i}\cdot T^{j}}\right)\right)^{-1}. \qquad (8)$$

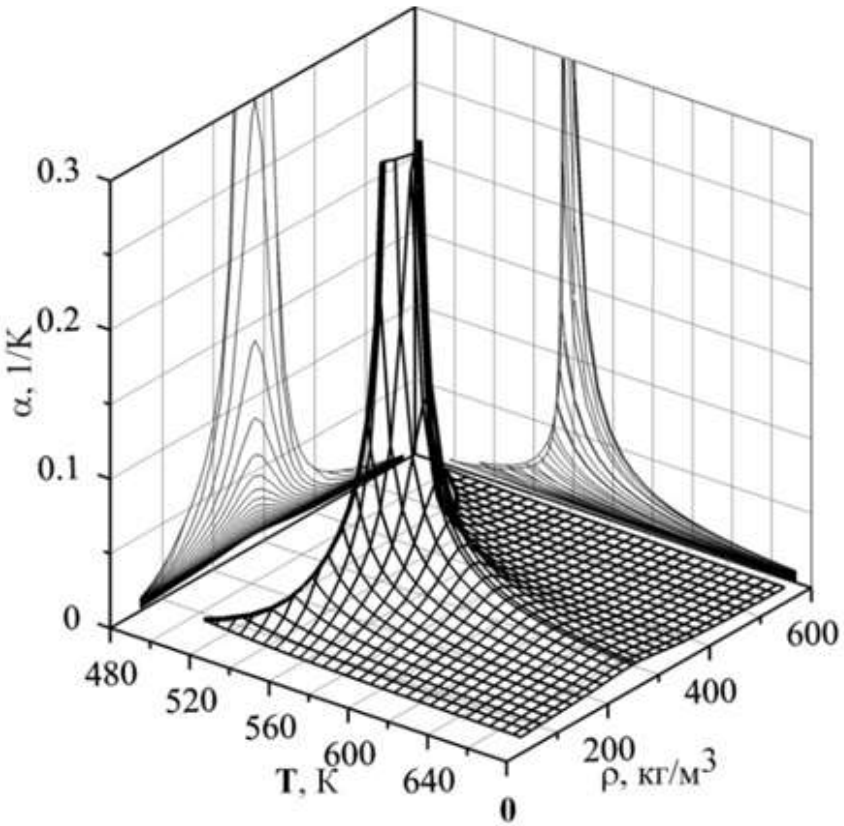


K_T,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Коэффициент объемного термического расширения

$$\alpha = 1/V\left(\partial V/\partial T\right)_p = 1/\rho\left(\partial p/\partial T\right)_\rho\left(\partial p/\partial \rho\right)_T^{-1}$$

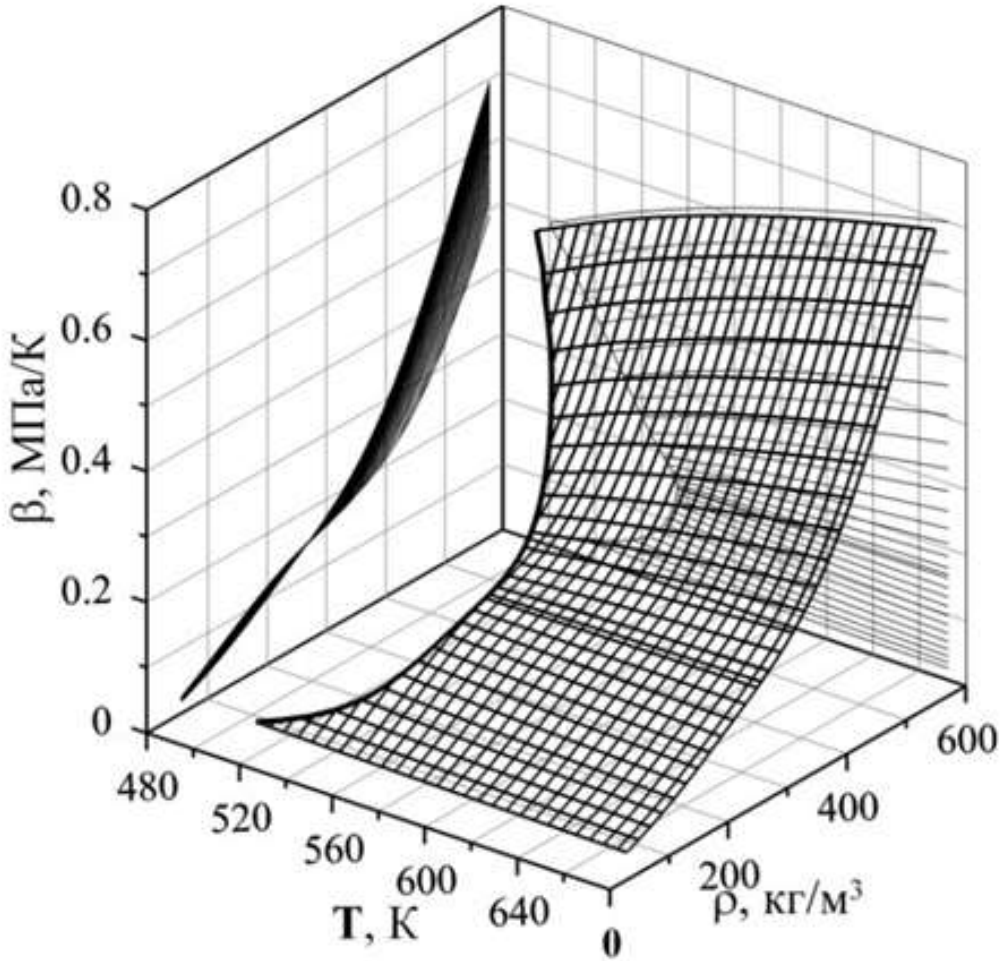
$$\alpha(\rho,T) = \frac{1}{\rho}\left(R\rho\left(1+\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=0}^{S_i} a_{ij}\frac{T_k^{\,j}\cdot\rho^i(1-j)}{\rho_k^i\cdot T^j}\right)\right)\left(RT\left(1+\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\frac{T_{кр}^{\,j}\cdot\rho^i(i+1)}{\rho_{кр}^i\cdot T^j}\right)\right)^{-1} \qquad (9)$$



α,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Коэффициент давления:

$$\beta = (\partial p / \partial T)_\rho \qquad \beta(\rho, T) = R\rho\left(1 + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=0}^{S_i} a_{ij}\,\frac{T_k^{\,j}\cdot\rho^{i}(1-j)}{\rho_k^{i}\cdot T^{j}}\right) \qquad (10)$$

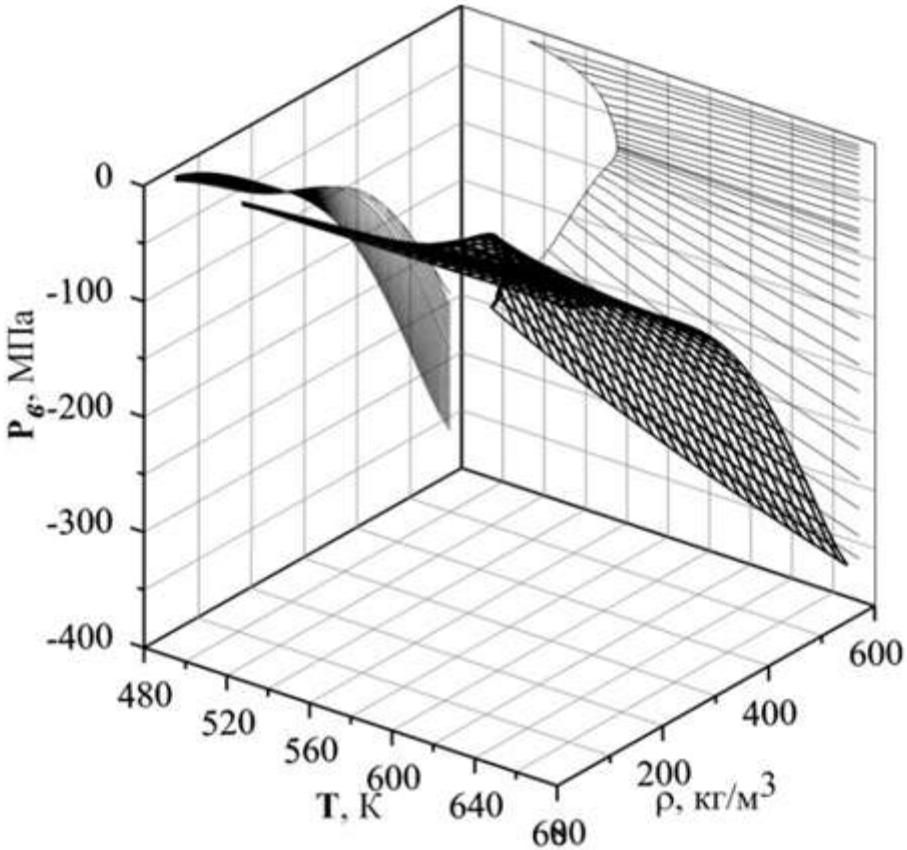


β,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Внутреннее давление:

$$p_в = p - p_к \quad \text{или} \quad p_в = p - T(\partial p / \partial T)_\rho$$

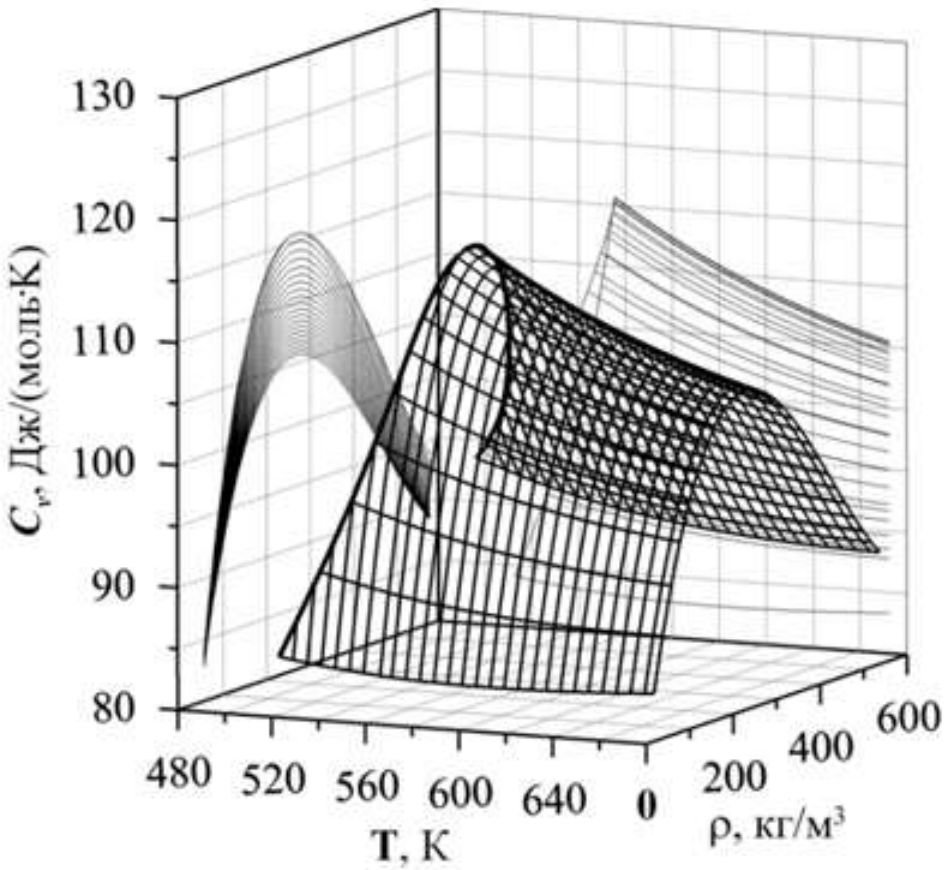
$$p_в(\rho, T) = R\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij} \frac{T_{кр}^{j} \cdot \rho^{i+1} \cdot j}{\rho_{кр}^{i} \cdot T^{j-1}} \qquad (11)$$



. $p_в, \rho, T$-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p, T-плоскость и p, ρ-плоскость.

$$C_v - C_{vo} = -\int_{\rho_0}^{\rho} T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_\rho \frac{d\rho}{\rho^2}$$

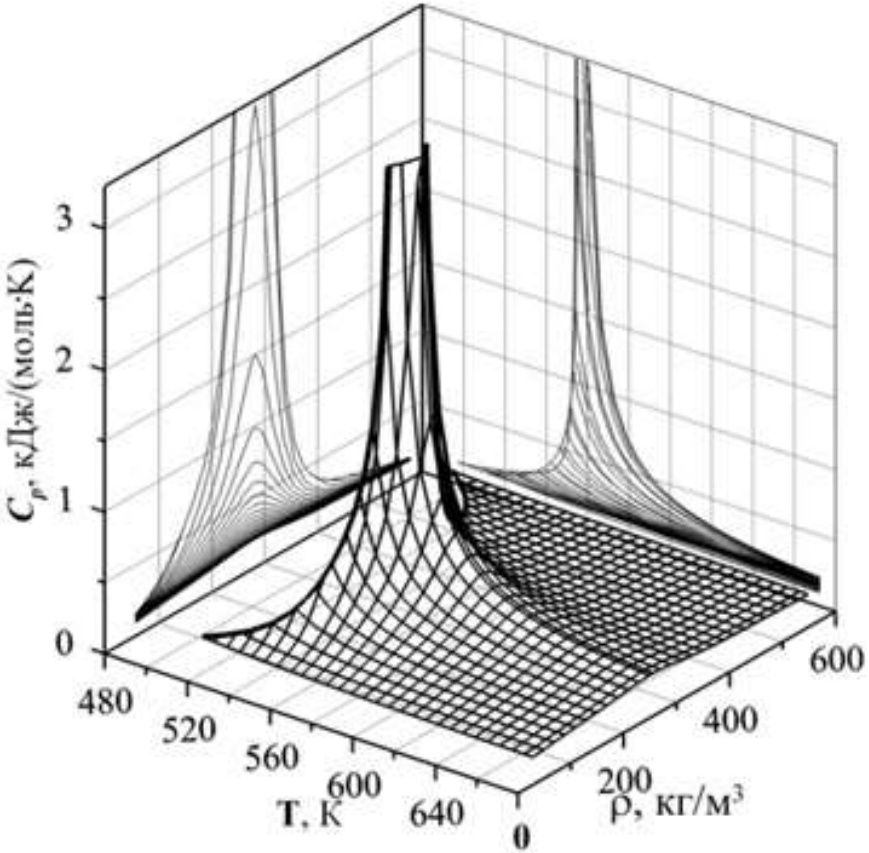
$$C_v(\rho,T) = R\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\,\frac{T_{кр}^{j}(1-j)\,j}{\rho_{кр}^{i}\cdot T^{j}\cdot i}(\rho^{i}-\rho_0^{i}) + C_{v0}(T)_x$$



C_v,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Изобарная теплоемкость.

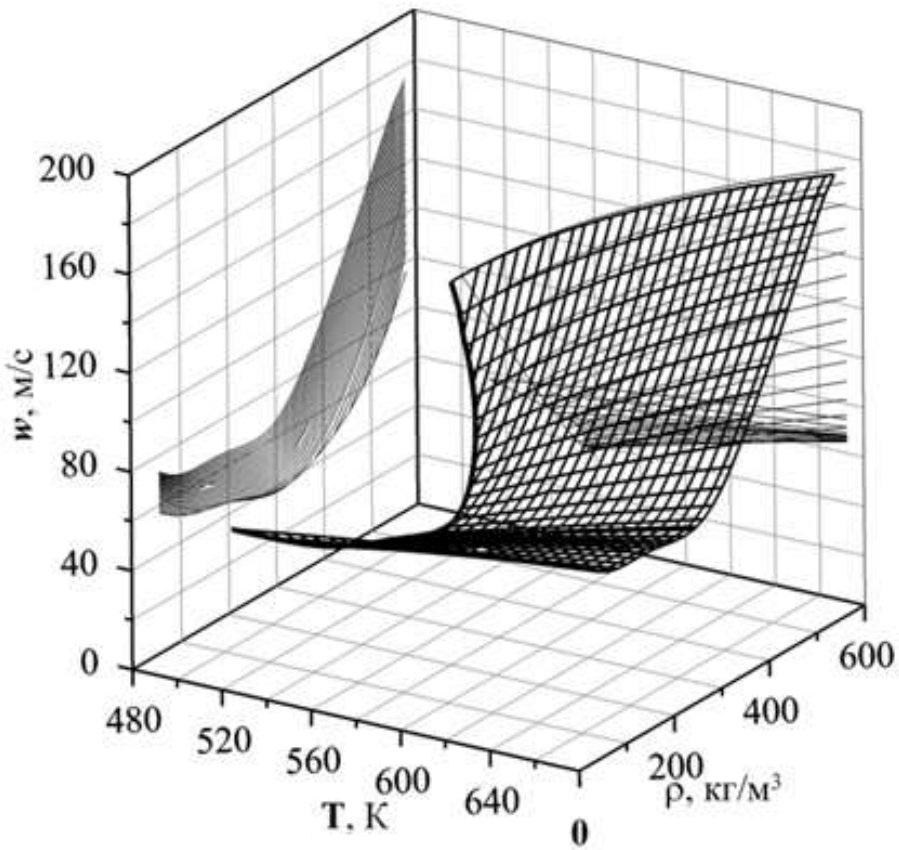
$$C_p = C_v + T\frac{(\partial p/\partial T)_\rho^2}{\rho^2(\partial p/\partial \rho)_T} \qquad (17)$$



C_p,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Скорость звука.

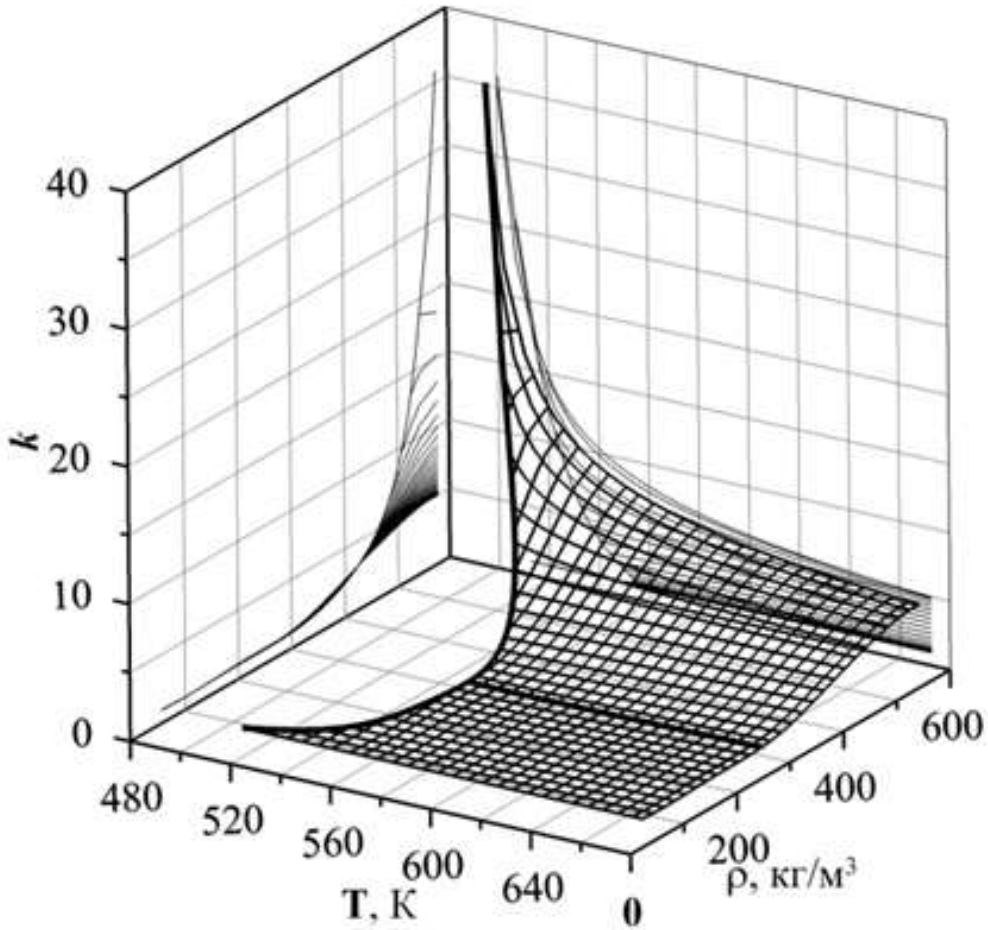
$$w^2(\rho,T) = \frac{C_p(\rho,T)}{C_v(\rho,T)}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \qquad (18)$$



w,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Показатель адиабаты.

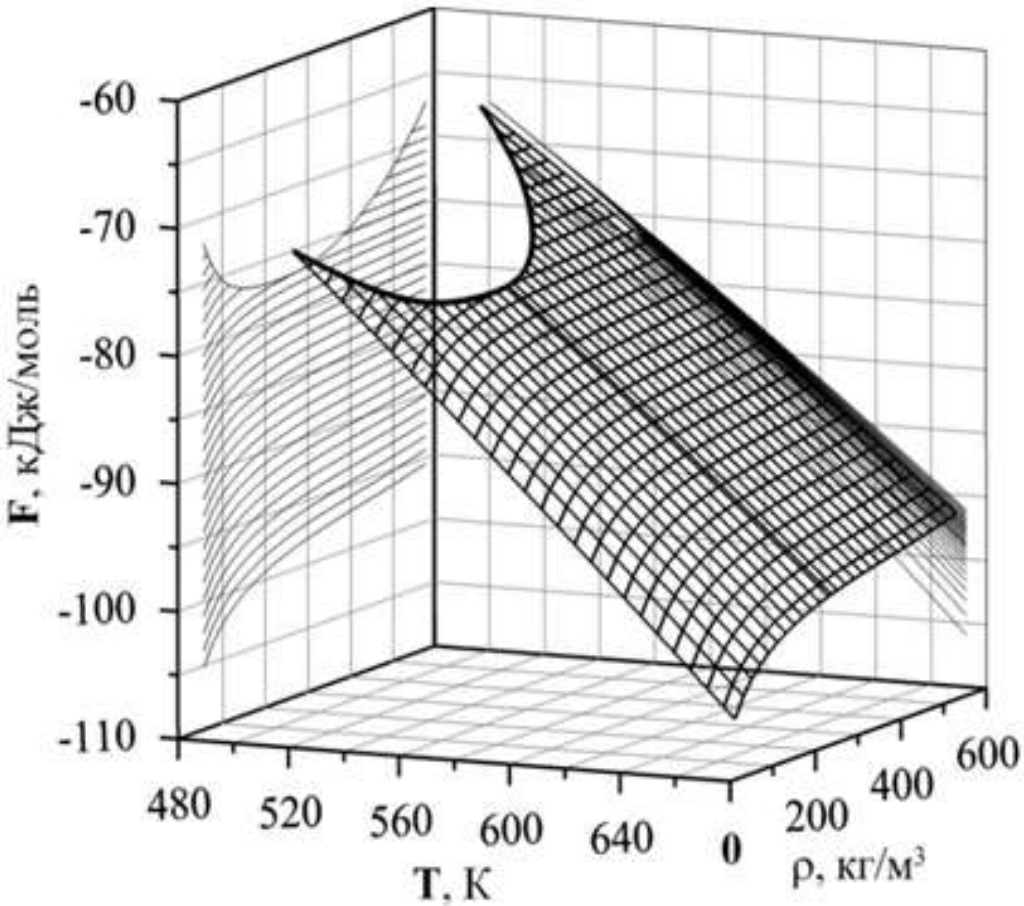
$$k(\rho,T)=\frac{\rho}{p(\rho,T)}\frac{C_p(\rho,T)}{C_v(\rho,T)}\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T \qquad (19)$$



k,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

$$F - F_0 = -\int_{\infty}^{V}\left(p - \frac{RT}{V}\right)dV - RT\ln\frac{V}{V^0} = \int_0^{\rho}\frac{(p - RT\rho)}{\rho^2}d\rho + RT\ln\frac{\rho}{\rho_0}$$

$$F(\rho,T) = RT\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=0}^{S_i} a_{ij}\frac{T_{кр}^{j}\cdot\rho^{i}}{\rho_{кр}^{i}\cdot T^{j}\cdot i} + RT\ln\frac{\rho}{\rho_0} + F_0(T)$$

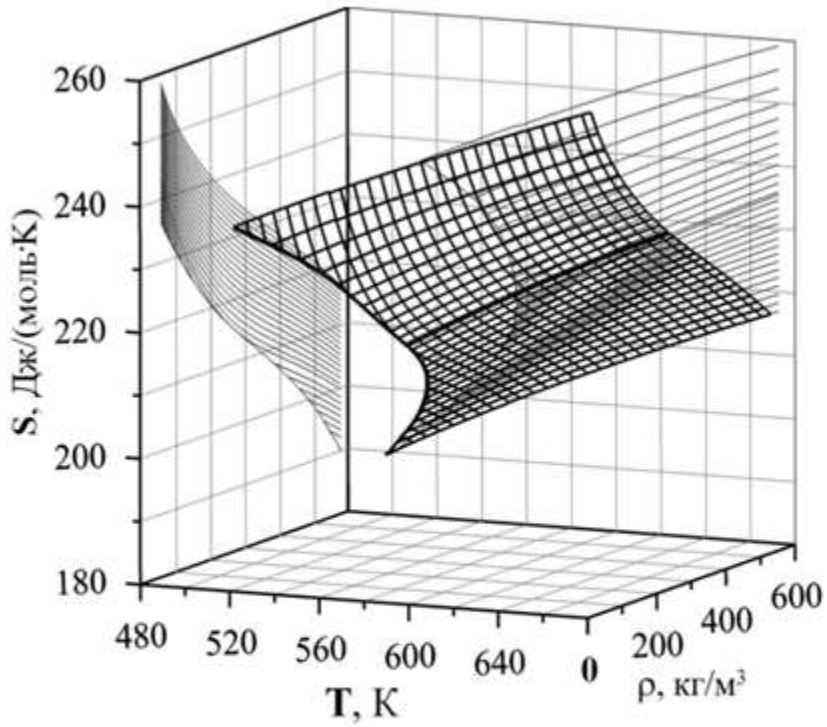


F,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Энтропия.

$$S - S_0 = \int_{\infty}^{V}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \frac{R}{V}\right]dV + R\ln\frac{V}{V^0} = -\int_{0}^{\rho}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho - R\rho\right]\frac{d\rho}{\rho^2} - R\ln\frac{\rho}{\rho_0}$$

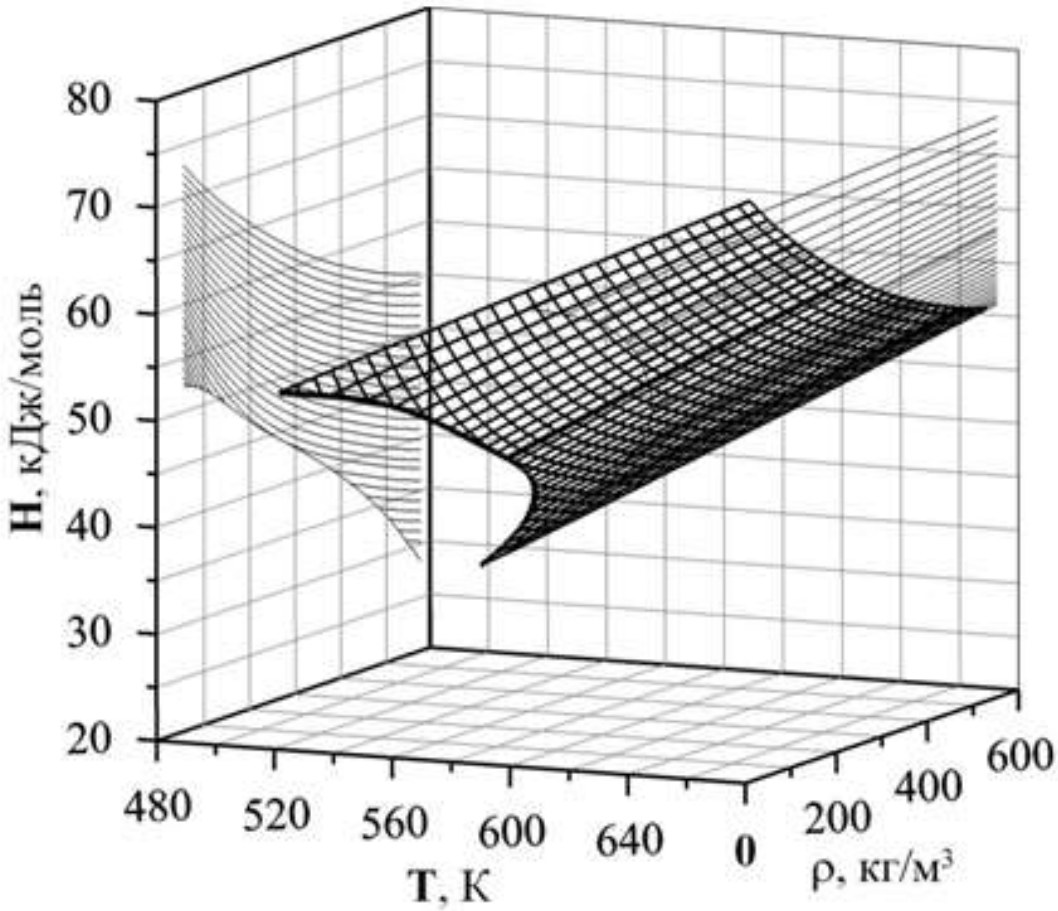
$$S(\rho,T) = -R\left[\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=0}^{S_i} a_{ij}\,\frac{T_k^{\,j}\cdot\rho^{i}(1-j)}{\rho_k^{i}\cdot T^{j}\cdot i} + \ln\frac{\rho}{\rho_0}\right] + S_0(T) \qquad (25)$$



S,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Энтальпия.

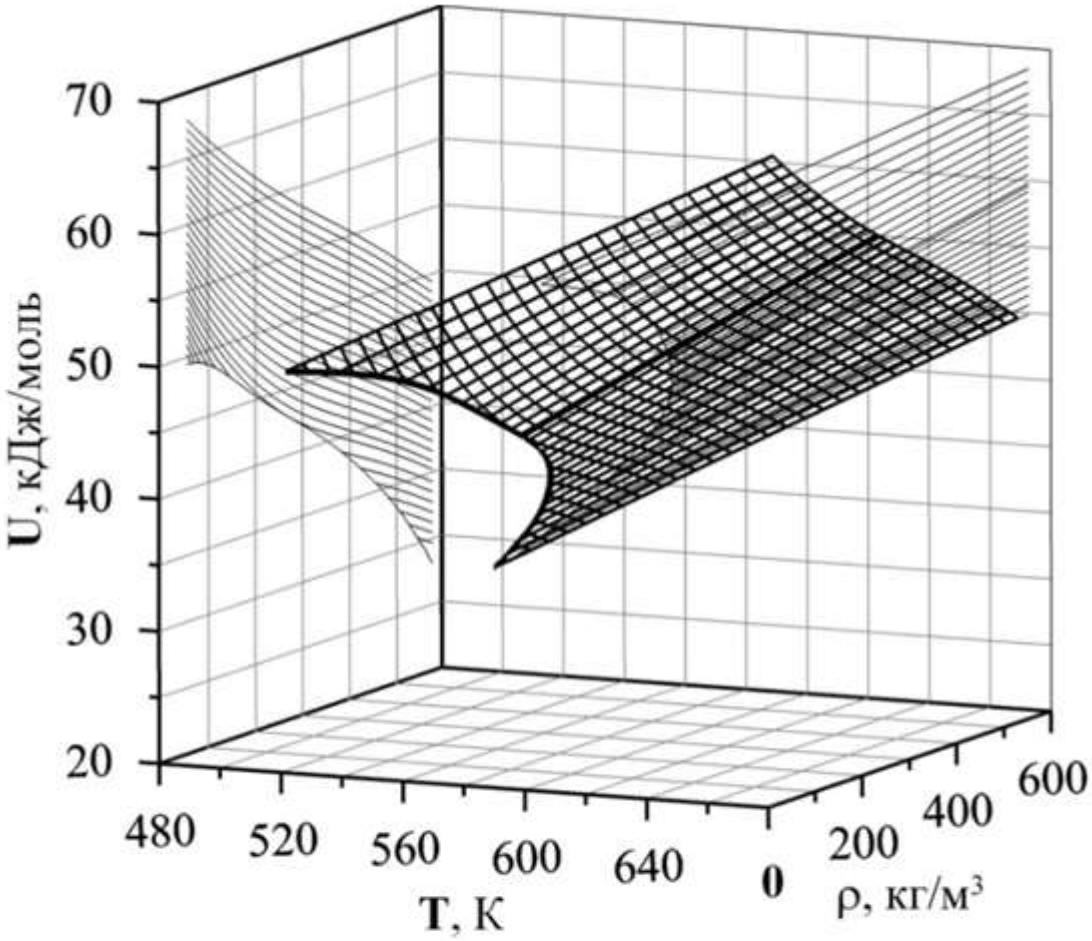
$$H(\rho,T) = F(\rho,T) + T \cdot S(\rho,T) + RT \cdot Z(\rho,T) \quad (26)$$



H,*ρ*,*T*-поверхность смеси вода–этанол состава *x*=0.5 мол. доли и её проекции на *p*,*T*-плоскость и *p*,*ρ*-плоскость.

Внутренняя энергия.

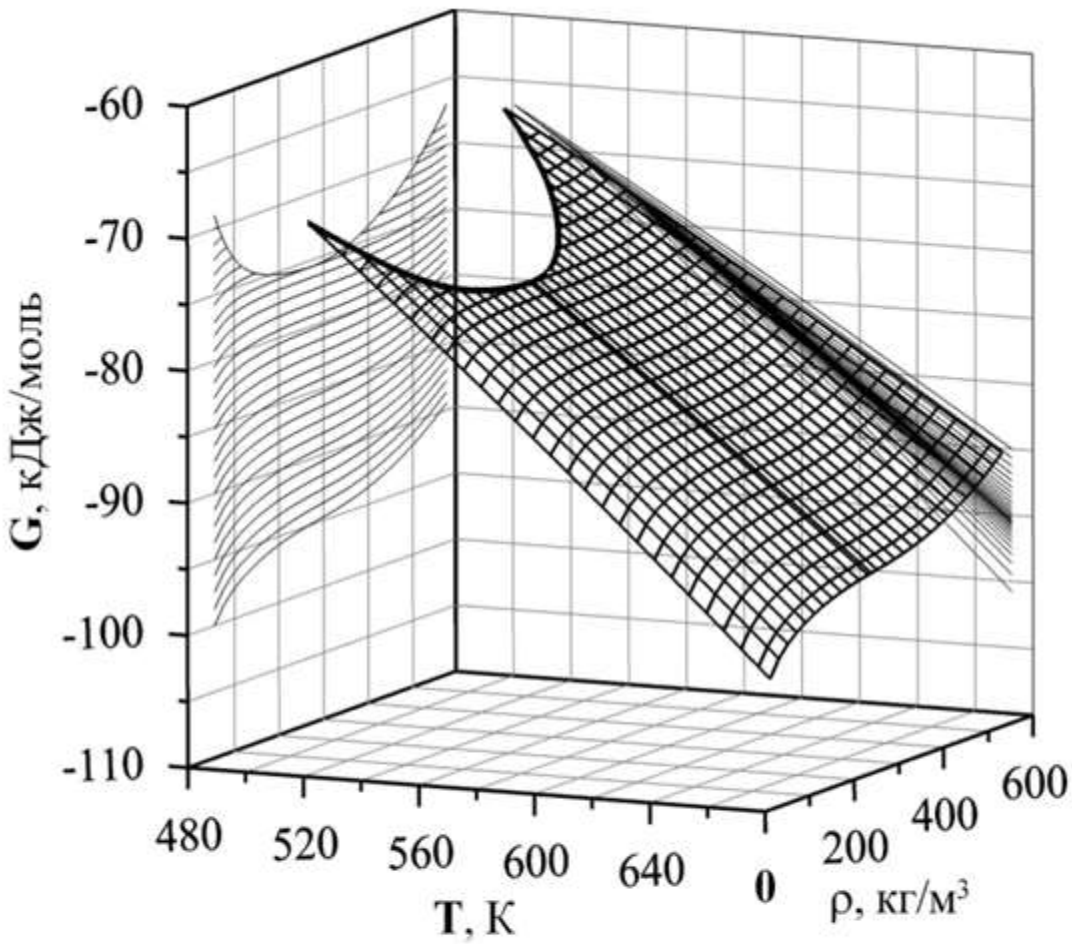
$$U(\rho,T) = F(\rho,T) + T \cdot S(\rho,T) \tag{27}$$



U,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Энергия Гиббса.

$$G(\rho,T) = H(\rho,T) - T \cdot S(\rho,T) \tag{28}$$

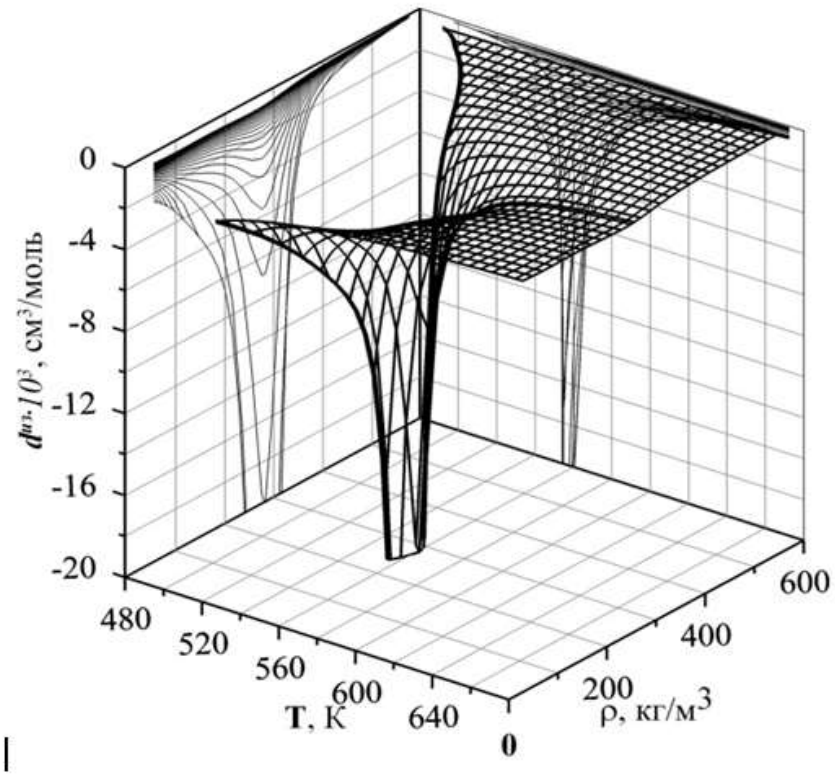


G,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Дифференциальный изотермический дроссельный эффект

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

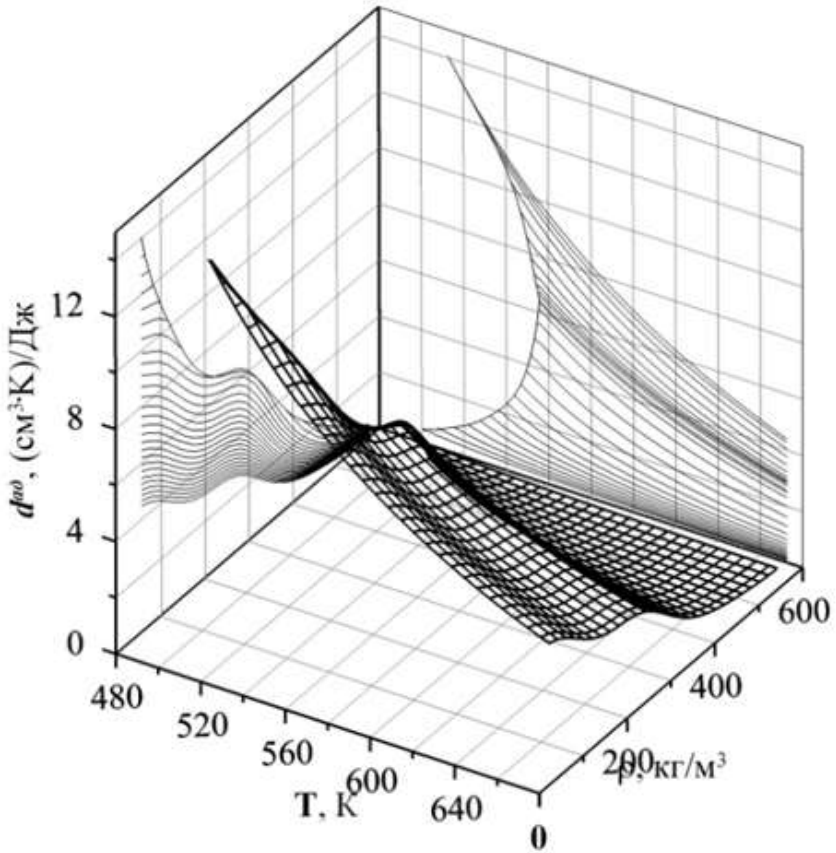
$$d^{из}(\rho,T) = \frac{1}{\rho} - \frac{T}{\rho^2}\left(R\rho\left(1+\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=0}^{S_i} a_{ij}\frac{T_k^j\cdot\rho^i(1-j)}{\rho_k^i\cdot T^j}\right)\right)\times$$
$$\times\left(RT\left(1+\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n_i} a_{ij}\frac{T_{кр}^j\cdot\rho^i(i+1)}{\rho_{кр}^i\cdot T^j}\right)\right)^{-1} \qquad (29)$$



$d^{из}$,ρ,T-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

Дифференциальный адиабатный дроссельный эффект

$$d^{ад}(\rho,T)=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=-\frac{d^{из}(\rho,T)}{C_p(\rho,T)} \qquad (30)$$



$d^{ад},\rho,T$-поверхность смеси вода–этанол состава x=0.5 мол. доли и её проекции на p,T-плоскость и p,ρ-плоскость.

.

$$Z = p / RT\rho_m = 1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n}\sum_{k=0}^{s} a_{ijk}\omega^i \cdot x^k / \tau^j$$

, откуда

$$p = RT\rho_m\left[1 + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=0}^{n}\sum_{k=0}^{s} a_{ijk}\omega^i \cdot x^k / \tau^j\right]$$

Коэффициенты уравнения 2 для исследуемых смесей так-же найдены методом наименьших квадратов и приведены в таблице 3.

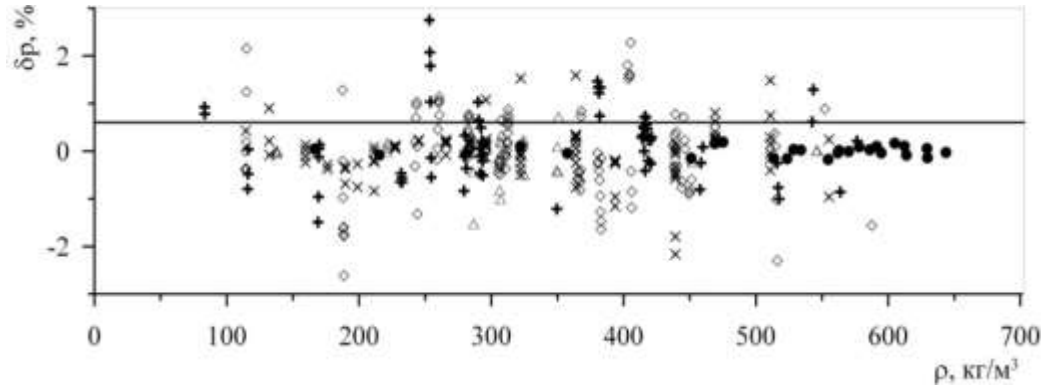
вода-метанол	вода-этанол	вода–н-пропанол
a_{100}= 59.020811411433904	a_{100}= 2134.0566327383503	a_{100}= -69.37641122915701
a_{101}= -975.4015882039622	a_{101}= -5247.505916081407	a_{101}= 447.06594276723547
a_{102}= 2355.605152876469	a_{102}= -2592.450606131711	a_{102}= -1268.427011867556
a_{103}= -4256.438207995219	a_{103}= 6266.633357885022	a_{103}= 1551.6980464218705
a_{104}= 2789.3150948117877	a_{110}= -4143.1403238868625	a_{104}= -702.1475947870582
a_{110}= -206.81743096785715	a_{111}= 17971.62077633541	a_{110}= 148.57896177665538
a_{111}= 2938.909029308179	a_{112}= 113.20681885929535	a_{111}= -937.0203408855914
a_{112}= -7269.586992763949	a_{113}= -16978.29526596026	a_{112}= 2624.745776765143
a_{113}= 12689.532617672721	a_{120}= 1840.594141384547	a_{113}= -3143.0296453572964
a_{114}= -8096.001983980203	a_{121}= -20308.304692250393	a_{114}= 1397.6342953579347
a_{120}= 235.4538870407937	a_{122}= 7718.443806161586	a_{120}= -81.19062654899273
a_{121}= -2892.377723226346	a_{123}= 15179.97013678932	a_{121}= 494.6317086739949
a_{122}= 7447.683822988184	a_{130}= 166.73554168587762	a_{122}= -1366.9790206223452
a_{123}= -13025.657077871161	a_{131}= 7583.167907899801	a_{123}= 1597.2938169426877
a_{124}= 8200.206321058604	a_{132}= -5235.607900805361	a_{124}= -694.7360714347908
a_{130}= -89.09906633947902	a_{133}= -4471.038644481378	a_{200}= 155.70224481448685
a_{131}= 931.7294784705641	a_{200}= -1206.2976411097031	a_{201}= -673.5320642420485
a_{132}= -2539.3734765546938	a_{201}= 2964.738432902319	a_{202}= 1656.806944973367
a_{133}= 4592.01036788444	a_{202}= 1231.4637432172935	a_{203}= -1940.548931692258
a_{134}= -2887.4130737362666	a_{203}= -2985.4696213378857	a_{204}= 911.1452777485913
a_{200}= -752.6897097601952	a_{210}= 534.3233220689099	a_{210}= -332.202966816168
a_{201}= 9745.731144845033	a_{211}= -10791.651912412952	a_{211}= 1402.8531082113018
a_{202}= -8591.60849033878	a_{212}= 4395.825020506714	a_{212}= -3267.7242610062103
a_{203}= 3558.1484306156267	a_{213}= 7882.9084449131615	a_{213}= 3509.8596111421334
a_{204}= 1304.211720255942	a_{220}= 2628.1452405787177	a_{214}= -1550.4541786483326
a_{210}= 2945.1415172649054	a_{221}= 12897.792885557155	a_{220}= 178.71018209325499
a_{211}= -29431.361262653798	a_{222}= -12797.40275753152	a_{221}= -741.1729067897194
a_{212}= 21154.2361306387	a_{223}= -6873.111845015992	a_{222}= 1637.6694255166035
a_{213}= -901.8641008517758	a_{230}= -1954.5650543770957	a_{223}= -1580.4428540437036
a_{214}= -8542.264245713912	a_{231}= -5068.117155778532	a_{224}= 633.544809473287
a_{220}= -3615.277364564556	a_{232}= 7161.618788712251	a_{300}= -143.66451168440375
a_{221}= 28807.559349579813	a_{233}= 1981.882505119163	a_{301}= 318.0181458083222
a_{222}= -14664.702708184604	a_{300}= -23.27338822308771	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

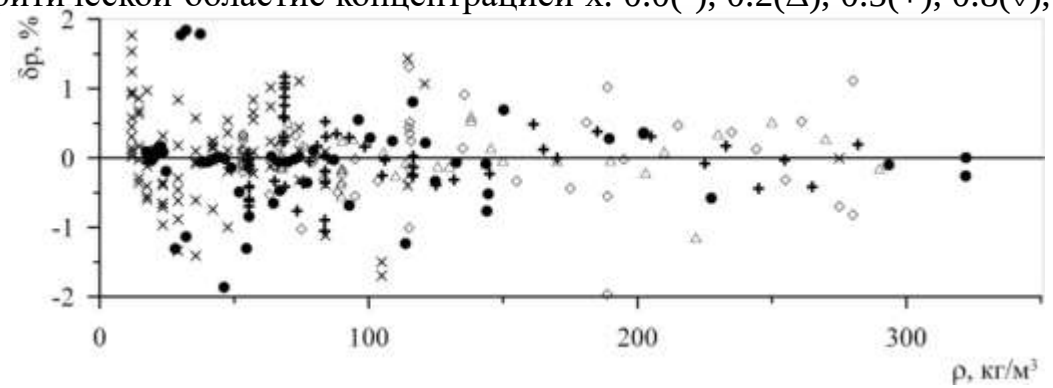
a_{301}= 5.320337915857344
a_{302}= -12.445411207094615
a_{303}= -383.1265433716126
a_{310}= 1468.8856994798703
a_{311}= 470.5490136207757
a_{312}= -3188.5209772477056
a_{313}= 1530.5486531993076
a_{320}= -2913.9072735893374
a_{321}= -1073.112356327319
a_{322}= 6570.81981518943
a_{323}= -1845.1629312820874
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

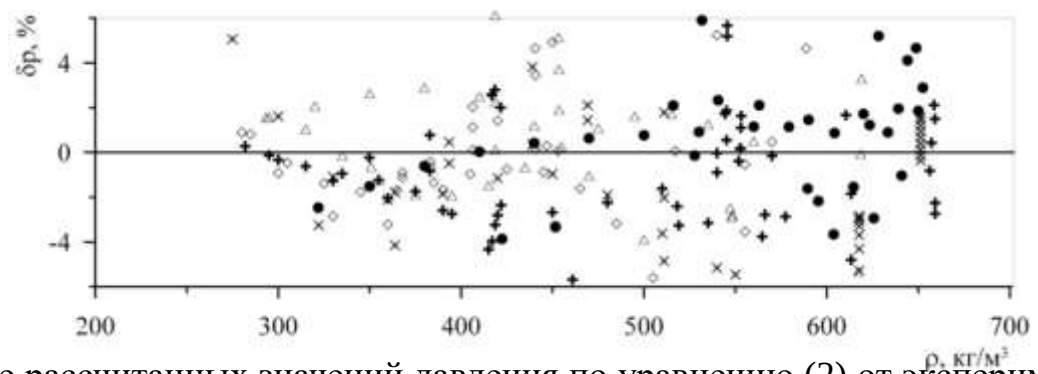
a_{421}= 7272.984835583807		a_{521}= -22.341797974835128
a_{422}= -17964.97215357116		a_{522}= 188.77136067437402
a_{423}= -139058.93894304015		a_{523}= -320.30873299910087
a_{424}= 210520.84900991764		a_{524}= 161.0017589291193
a_{430}= 5976.275616882697		
a_{431}= -16916.848521716605		
a_{432}= -27206.186810151114		
a_{433}= 139335.94935147962		
a_{434}= -125609.85437456393		
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		



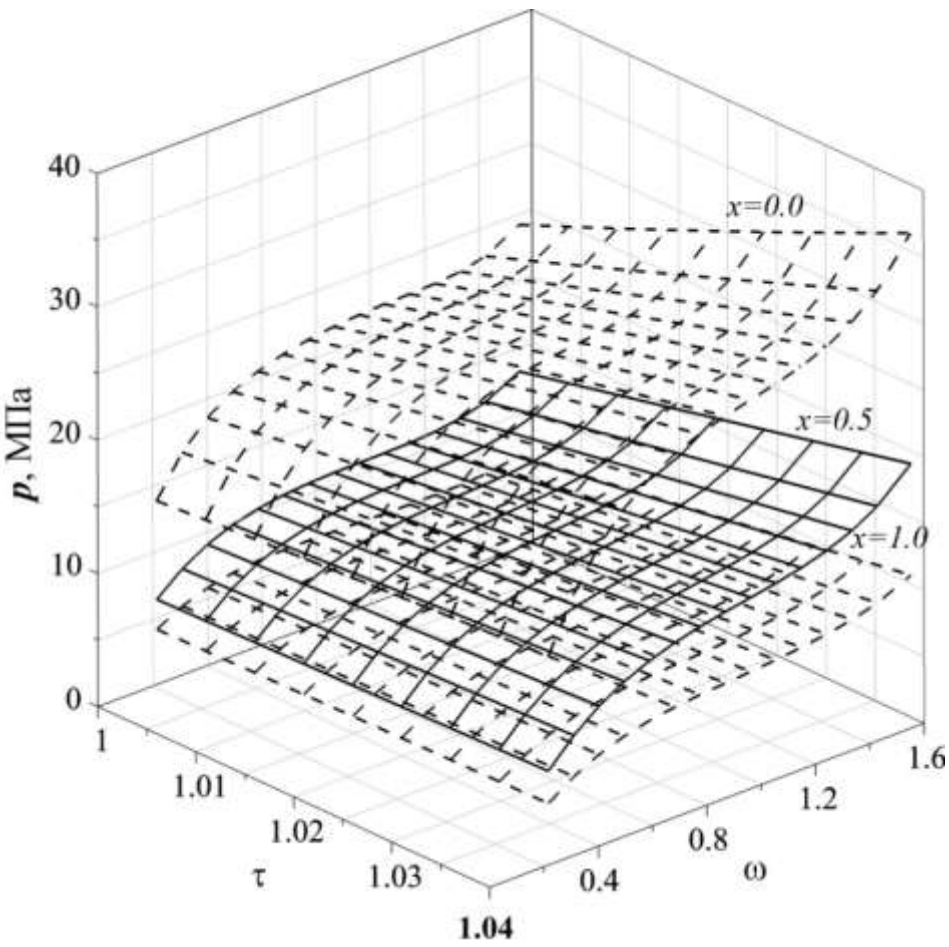
Относительное отклонение рассчитанных значений давления по уравнению (2) от экспериментальных для системы вода–этанол в сверхкритической областис концентрацией x: 0.0(•), 0.2(Δ), 0.5(+), 0.8(◊), 1.0(x).



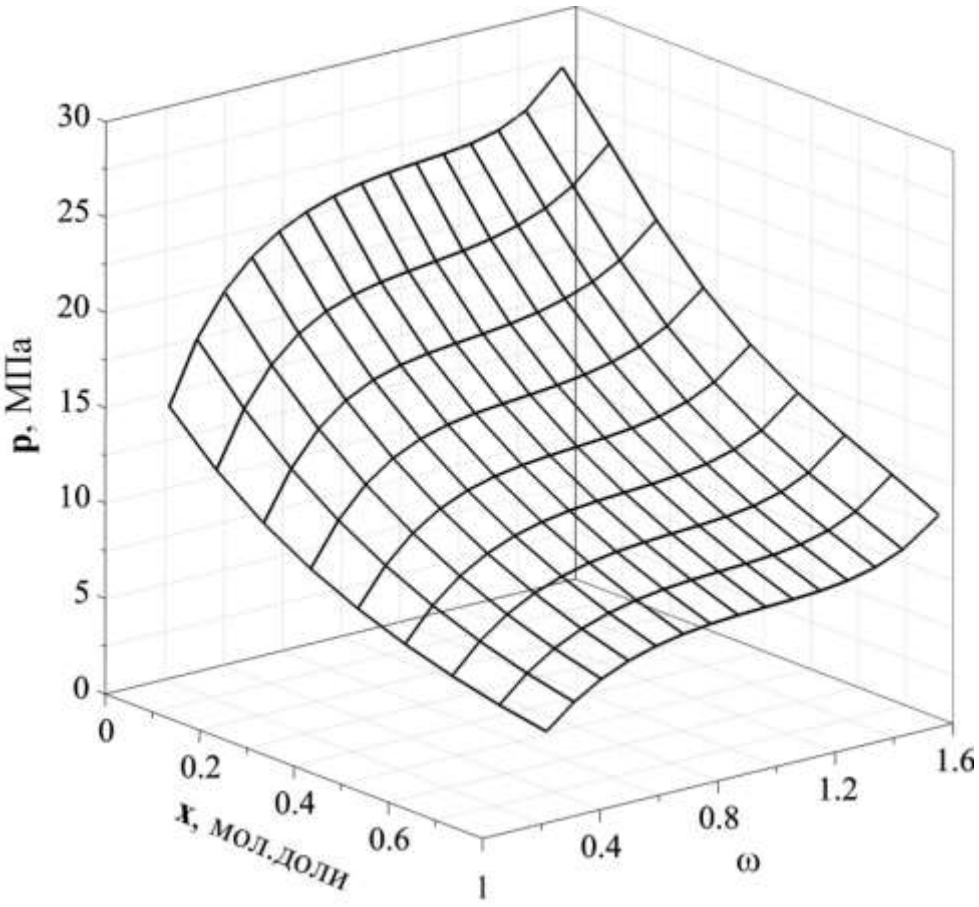
Относительное отклонение рассчитанных значений давления по уравнению (2) от экспериментальных для системы вода–этанол в паровой фазес концентрацией x: 0.0(•), 0.2(Δ), 0.5(+), 0.8(◊), 1.0(x).



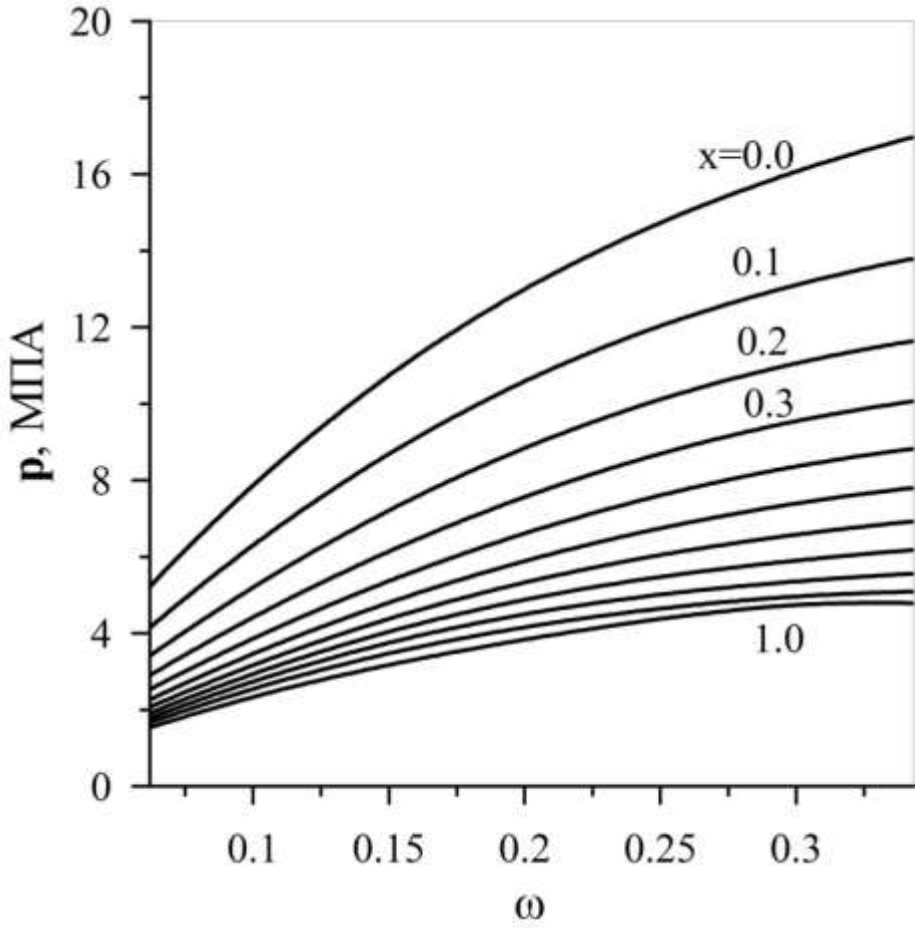
Относительное отклонение рассчитанных значений давления по уравнению (2) от экспериментальных для системы вода–этанол в жидкой фазе с концентрацией x: 0.0(•), 0.2(Δ), 0.5(+), 0.8(◊), 1.0(x).



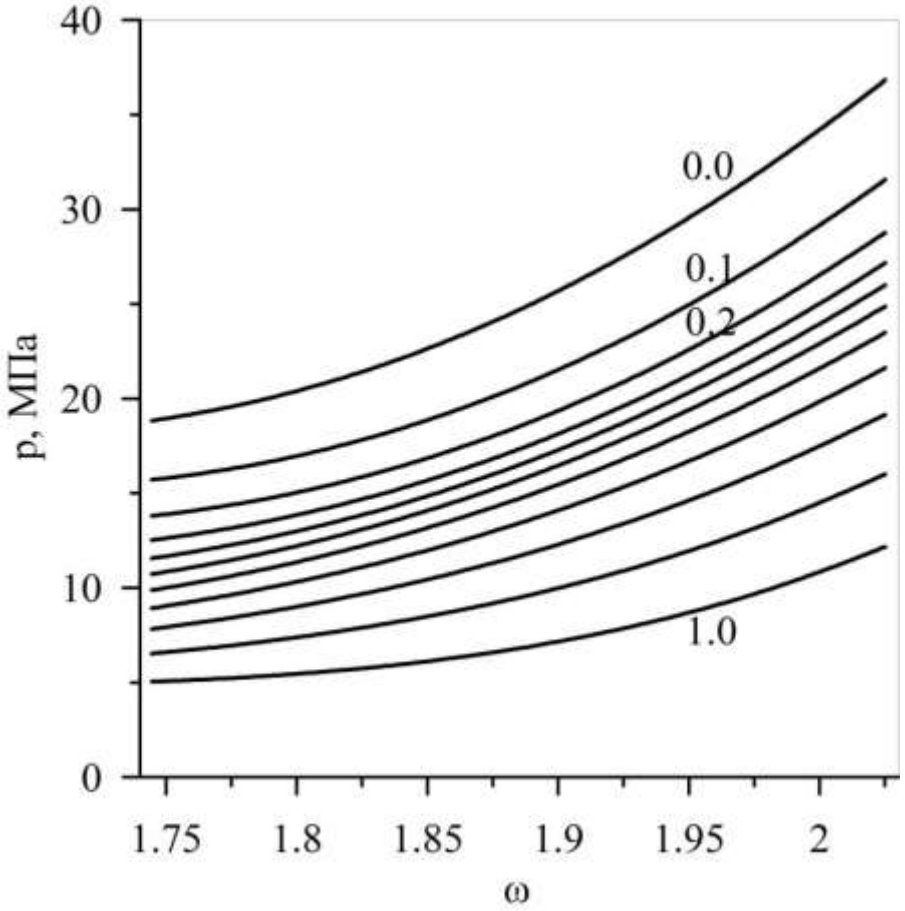
Зависимость давления от приведенной плотности и приведенной температуры для смесей вода–этанол состава *x=0.0, 0.5, 1.0* мол.доли этанола.



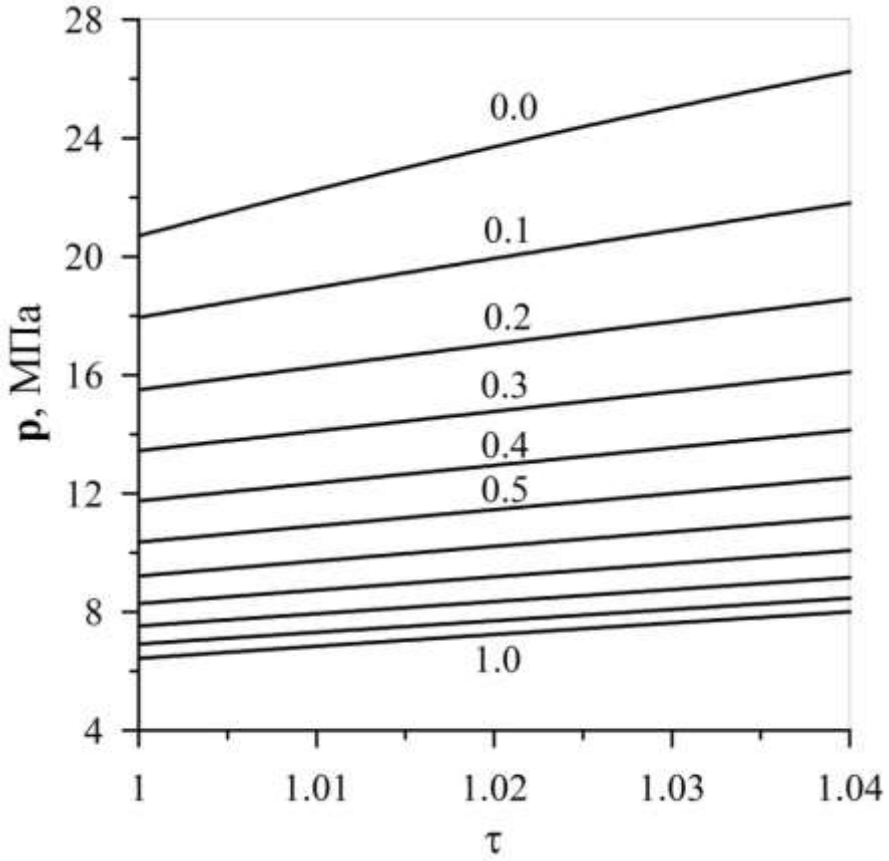
Зависимость давления от приведенной плотности и состава для смеси вода–этанол при τ=1.009.



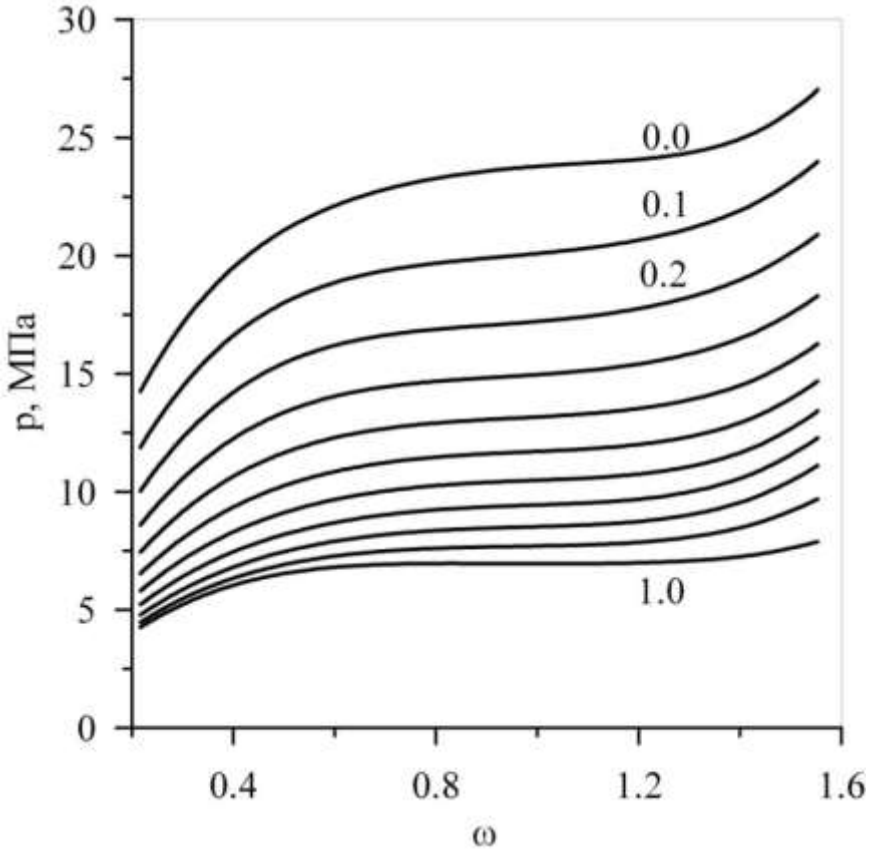
Зависимость давления смесей вода–этанол от приведенной плотности при τ=0.97 (паровая фаза) для различных значений концентраций.



Зависимость давления смесей вода–этанол от приведенной плотности при τ=0.97 (жидкая фаза) для различных значений концентраций.



Зависимость давления смесей вода–этанол от приведенной температуры при ω=0.6 для различных значений концентраций.



Зависимость давления смесей вода-этанол от приведенной плотности при τ=1.009 для различных значений концентраций.

Экспериментальные p, ρ, T, x-данные из работ *Xiao C., Bianchi H., Shahverdiev A.N., Safarov J.T.* и их расчет уравнением (2).

Автор	x, мол. доля	ρ, кг/м³	T, K	p, МПа	p по ур-ю ( )	δ, %
вода–метанол СКФ						
[52]	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						
[52]	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

[62]	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–н-пропанол ПФ						
[62]	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

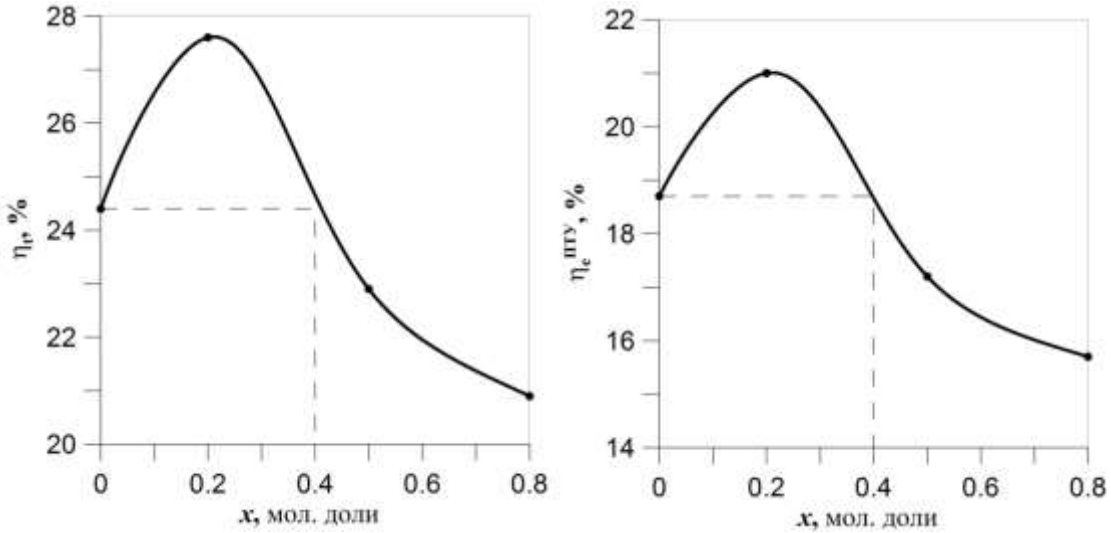
Литература:

•Карабекова Б. К., Базаев Э.А. Уравнение состояния для смесей вода-спирт в широком диапазоне параметров состояния // Журнал физической химии. Т. 89. № 9. 2015. С. 1386-1396.
•Карабекова Б.К., Базаев Э.А., Базаев А.Р. Термодинамические свойства систем вода–алифатический спирт в широком диапазоне параметров // СКФ. Т.10. №1. 2015. С.35-60.
•Карабекова Б. К., Базаев Э.А. Уравнение состояния для смесей вода-спирт в широком диапазоне параметров состояния // Журнал физической химии. Т. 89. № 9. 2015. С. 1386-1396.
•Алхасов А.Б., Базаев Э.А., Базаев А.Р., Османова Б.К. Термодинамические свойства и энергетические характеристики системы вода-1-пропанол// СПТЭ-2017
•*Новиков И.И.* Уравнения состояния газов и жидкостей. М.: Наука. 1975. 263.с.
•*Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии / Пер. с англ. под ред. В.С.Бескова. В 2-х ч. Ч.1. М.: Мир. 1989. 304с.
•*Вукалович М.П., Алтунин В.В., Спиридонов Г.А. //* ТВТ. 1967. Т.5. №2. С.265.
•*Сычев В.В., Вассерман А.А. и др.* Термодинамические свойства азота. М.: Изд-во стандартов. 1977. 352 с.
•*Шпильрайн Э.Э., Кессельман П.М.* Основы теории теплофизических свойств веществ. М.: Энергия, 1977. 248с.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

Значения критических параметров смесей вода–спирт.

x, мол.доли спирта	$T_к$, K	$p_к$, МПа	$\rho_к$, кг/м^3	$Z_к$
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–н-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



Зависимость термического КПД и эффективного КПД ПТУот состава *x* смеси вода–1-пропанол.

Таким образом, замещение воды смесью вода–1-пропанол состава до 0.2 мол. доли 1-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.