

**АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

*На правах рукописи*

**ГАСАНОВ ВАГИФ ГАДЖАН оглы**

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (УГЛЕВОДОРОДОВ  
И СПИРТОВ) ПРИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРАХ  
СОСТОЯНИЯ**

Специальность 3343.01 – Теоретические основы теплотехники

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

**БАКУ – 2013**

Работа выполнена в Азербайджанском Техническом Университете

**Научные консультанты:**

Заслуженный деятель науки,  
Доктор технических наук, профессор

**НАЗИЕВ Я.М.**

Доктор технических наук, профессор

**ШАХВЕРДИЕВ А.Н.**

**Официальные оппоненты:**

Доктор технических наук, профессор  
Доктор физико-математических наук,  
профессор

**ГУСЕЙНОВ С.О.**

Доктор технических наук  
(Россия, Махачкала)

**ГОДЖАЕВ Н.М.**

**ДВОРЯНЧИКОВ В.И.**

**Ведущая организация:**            Институт Химических Проблем АНАН

Защита диссертации состоится «28\_»\_10\_\_\_ 2013 г. в \_\_\_ часов на заседании диссертационного Совета Д.02.031 по присуждению степени доктора технических наук при Азербайджанском Техническом Университете по адресу: Аз 1073, г.Баку, пр. Г.Джавида, 25.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Азербайджанского Технического Университета.

Автореферат разослан «\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2013 г.

Отзыв на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью просим направить по адресу специализированного совета.

**Ученый секретарь диссертационного  
совета, к.т.н., доцент**

**Гезалов Э.Б.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Для интенсификации промышленности и выполнения широкой программы социально-экономического развития Республики, требуются глубокие коренные сдвиги, и прежде всего, в экономике и в научно-техническом прогрессе. В этом плане для всего народного хозяйства страны особого внимания заслуживает наиболее экономичное и рациональное использование всех видов сырья и материальных ресурсов.

Высшие углеводороды принадлежат к числу важнейших компонентов любой нефти. Зависимость концентрации углеводородов в нефти от молекулярной массы имеет максимум, располагающийся в диапазоне  $C_7-C_{10}$ .

Н.гептан, н.октан, изооктан, октен-1, бензол и этилбензол являются наиболее распространенными высшими углеводородами. Их можно легко синтезировать, и поэтому они имеют широкое применение. Для указанных углеводородов (за исключением н.гептана) число атомов углерода  $n > 8$ . Они близки и по критическим параметрам. Несмотря на это физико-химические свойства их могут сильно отличаться, так как каждый из них принадлежит к разному классу углеводородов, и они различаются по структуре молекул. Н.гептан и н.октан относятся к насыщенным углеводородам и имеют цепную структуру; октен-1 принадлежит к ненасыщенным углеводородам, имеет одну двойную связь; изооктан является изомером октана и имеет несколько боковых разветвлений (три); бензол принадлежит к циклическим углеводородам, шесть атомов углерода которого попеременно соединены простыми и двойными связями; этилбензол принадлежит к ароматическим углеводородам. Таким образом, изучение теплофизических свойств указанных углеводородов и их смесей имеет как практический, так и теоретический интерес.

Ароматические углеводороды (толуол, орто-ксилол, мета-ксилол, пара-ксилол) играют важную роль в производстве моющих средств, синтетических волокон, различных каучуков, пластмасс, красителей, лекарственных препаратов, ядохимикатов, взрывчатых веществ, а также высших сортов автомобильного и реактивного топлива. Удельный вес продукции, вырабатываемой из ароматического сырья, в производстве синтетического каучука составляет свыше 30%, пластических масс – 60%, синтетических волокон 90% и т.д.

В частности, богаты ксилолами бензины некоторых Азербайджанских нефтей: некоторые конденсаты исключительно богаты ароматическими углеводородами, содержание которых в несколько раз превышает их содержание в одноименных фракциях нефтей.

Спирты с метилового по амиловый, применяются в промышленности в качестве растворителей и пластификаторов. Метиловый, этиловый спирты используются как экологически чистые тепло- и хладоносители в топливе двигателей внутреннего сгорания, а бутиловый и амиловый для получения ацетонов, простых и сложных эфиров. Одноатомные спирты с гексилового по эйкозиловый применяются как экстрагенты, флотирующие агенты в горной промышленности, растворители красок, лаков, синтетических смол, а также используются в производстве резины, пластических масс, смазок, поверхностно-активных и моющих веществ, средств защиты растений и присадок к топливам. Большинство товарных спиртов с количеством атомов углерода  $C_6-C_{10}$  представляют собой не индивидуальные соединения, а смеси, содержащие иногда не более 60-70% основного вещества, определяющего название товарного продукта. Кроме того, применение смесей одноатомных спиртов зачастую бывает оправдано и экономически, так как такое сырье дешевле, а методы очистки и разделения конечных продуктов менее сложны.

В некоторых случаях из смесей выделяют ограниченные количества индивидуальных спиртов, но при этом стоимость спирта резко возрастает. Отметим то, что использование смесей, а не индивидуальных спиртов, часто не ухудшает свойств конечных многотоннажных продуктов их переработки.

Определенное практическое значение представляют исследования теплофизических свойств углеводородных и спиртовых смесей, поскольку при решении технологических задач чаще всего требуется знание свойств не чистых веществ, а их смесей. Кроме того используемые в промышленности и транспорте топлива фактически являются многокомпонентными углеводородными и спиртными смесями.

Информация о надежных значениях свойств веществ необходима для разработки и проведения промышленных процессов. До настоящего времени получено и обработано большое количество данных, но интенсивный прогресс технологии в новых отраслях техники и промышленности постоянно поддерживает значительный разрыв между потребностью в данных и их наличием. Темп накопления новых опытных данных снижается, в то время как возрастает потребность в точных данных

для проектирования технологических процессов.

Плотность ( $\rho$ ) и скорость ультразвука ( $W$ ) является одним из важных и чувствительных свойств к структуре веществ. Поэтому исследованию плотности и скорости ультразвука углеводородных и спиртовых смесей и их компонентов в широком интервале температур и давлений посвящена настоящая диссертация.

Работа выполнена в соответствии с планом рабочей группы по тепло-физическим свойствам (таблицам) газов и жидкостей бывшей Советской Комиссии Международного Союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC), а также в соответствии с координационным планом научно-исследовательских работ НАН Азербайджанской Республики по комплексной проблеме-теплофизика (шифр 1.9.1.1.2.1).

### **Цель работы:**

- создание и теоретическое обоснование экспериментальной установки для измерения плотности жидкостей методом гидростатического взвешивания в широком диапазоне температур и давлений;
- разработка и изготовление новой электронно-следающей системы, обеспечивающей стабильное взвешивание подвесной системы при измерениях плотности жидкостей;
- экспериментальное исследование плотности метанола, этилбензола, о.ксилола, п.ксилола, м.ксилола, толуола, гептана при температурах от 290 до 560 К и давлениях от атмосферного до 60 МПа;
- экспериментальное исследование плотности жидких бинарных смесей н.гептан+бензол, н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан, н.гептан+октен-1, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол по трем массовым концентрациям 25, 50, 75% при температурах от 290 до 560 К и давлениях от атмосферного до 60 МПа;
- составление термических уравнений состояния на основе полученных опытных данных и аналитическое описание концентрационных зависимостей изученных бинарных смесей;
- определение показателей изоэнтропии и изотермы жидкостей;
- создание и теоретическое обоснование экспериментальной установки для измерения скорости ультразвука жидкостей методом эхоимпульса в широком диапазоне температур и давлений;
- экспериментальное исследование скорости ультразвука метанола, этилбензола, октене-1, н.октана, изооктана, н.гептана, о.ксилола, п.ксилола, м.ксилола при температурах от 290 до 560 К и давлениях от атмосферного до 60 МПа;

- экспериментальное исследование скорости ультразвука жидких бинарных смесей н.гептан+бензол, н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан, н.гептан+октен-1, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол по трем массовым концентрациям 25, 50, 75% при температурах от 290 до 560 К и давлениях от атмосферного до 60 МПа;

- установление закономерностей изменения плотности исследованных углеводородов и их смесей от температуры, давления, концентрации, скорости ультразвука и структуры молекулы;

- обработка и обобщение полученных экспериментальных данных по  $\rho$  и  $W$  исследованных смесей углеводородов и спиртов;

- на основе экспериментальных данных составлены таблицы рекомендуемых значений плотности и скорости ультразвука исследованных объектов для практического использования при проектировании производств, содержащих данные вещества, а также для проверки методов прогнозирования плотности и скорости ультразвука жидкости при повышенных давлениях.

#### **Научная новизна:**

1. Проведены некоторые конструктивные изменения экспериментального прибора установки для исследования плотности жидкостей. Разработана и создана новая электронно-следающая система, позволяющая с высокой точностью исследовать плотность жидкости при высоких давлениях и температурах.

2. Проведено экспериментальное исследование плотности бинарных систем н.гептан+бензол, н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан, н.гептан+октен-1, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол при значениях концентраций, составляющих смесь компонентов 25, 50, 75% по массе в интервале температур 290-560 К и давлений 0,1-60 МПа.

3. Получено термическое уравнение состояния на основе полученных опытных данных и аналитическое описание концентрационных зависимостей изученных бинарных смесей.

4. Определены показатели энтропии и изотермы жидкостей.

5. Сконструирована, создана и налажена экспериментальная установка для измерения скорости ультразвука жидкостей методом эхоимпульса в широком диапазоне температур и давлений (которая защищена патентом на изобретение).

6. Впервые получены экспериментальные данные по скорости ультразвука н.гептан+бензол, н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан,

н.гептан+октен-1, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол по трем массовым концентрациям 25, 50, 75% при температурах от 290 до 560 К и давлениях 0,1-60 МПа.

7. Получены эмпирические уравнения для величин  $\rho$  и  $W$  исследуемых объектов в зависимости от массовой концентрации, температуры и давления.

8. С помощью метода сравнительного расчета установлена взаимозависимость плотностей и скоростей ультразвука бинарных смесей углеводородов и спиртов.

9. Составлено уравнение состояния для жидких углеводородов, передающее экспериментальные значения скорости ультразвука с погрешностью, не превышающей опытные.

**Практическая ценность работы.** На базе полученных надежных экспериментальных данных составлены таблицы рекомендуемых (усредненных) значений плотности метанола, этилбензола, о.ксилола, п.ксилола, м.ксилола, толуола, гептана и их смесей с целью использования их в организациях отраслей химической, газовой, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, занимающихся разработкой и проектированием технологических процессов. Эти данные могут быть использованы для развития молекулярно-кинетической теории жидкостей и газов.

Экспериментальные и сглаженные данные по плотности и скорости ультразвука смесей метанола с углеводородами переданы в Институт Проблем Химии НАН Азербайджанской Республики и в Сумгаитский завод «Етилен-полиэтилен», где они включены в справочно-информационный фонд по физико-химическим свойствам органических соединений. Данные по смесям будут использованы для расчета теплообменных и массообменных процессов, а также моделирования технологических систем химических и нефтехимических производств.

Собранные установки для определения плотности и скорости ультразвука жидкостей при высоких давлениях могут быть использованы в дальнейшем в научно-исследовательских работах АзГУ. Эти установки успешно используются в учебных лабораториях АзГУ для магистров и бакалавров.

**Апробация работы:** основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на международном конгрессе по тепловым наукам и технике (Турция, г.Анкара, 1995), на Бакинском Международном конгрессе по энергии, экологии и экономии (г.Баку, 1997),

на 44-ой научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава и аспирантов (г.Баку, АзГУ, 1996), на 5-ом Бакинском Международном конгрессе по энергии, экологии и экономии (г.Баку, 1999), на 48-ой научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава и аспирантов (г.Баку, АзГУ, 2001), на 16-ой Европейской конференции по теплофизическим свойствам (Лондон, 2002), на Республиканской научно-технической конференции посвященной 70-летию юбилею проф. Р.А.Мустафаева (г.Баку, 2002), на 15-ом Международном симпозиуме по теплофизическим свойствам (США, г.Боулдер, 2003), на конференции по термодинамике и статической механике (Лондон, 2003), на 8-ом Бакинском Международном конгрессе по энергии, экологии и экономии (г.Баку, 2005), на 9-ом Бакинском Международном конгрессе по энергии, экологии и экономии (г.Баку, 2007), на научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава и аспирантов посвященной 75-летию юбилею Г.А.Алиева (г.Баку, АзГУ, 2008), на 17-ом Международном симпозиуме по теплофизическим свойствам (США, г.Боулдер, 2009), на международном конгрессе по инженерной и архитектурной наукам Балканских государств (Турция, 2009), на научно-технической конференции посвященной 87-летию юбилею Г.А.Алиева (г.Баку, АзГУ, 2010), на республиканской научно-практической конференции «Инновационные технологии в образовании и науке» посвященной 60-летию юбилею АзГУ (г.Баку, 2010), на научно-технической конференции посвященной 88-летию юбилею Г.А.Алиева (г.Баку, АзГУ, 2011), на 18-ом Международном симпозиуме по теплофизическим свойствам (США, г.Боулдер, 2012), на 2-м симпозиуме по теплофизическим свойствам технической термодинамики (Германия, г.Росток, 2013).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 60 печатных работ в отечественной и зарубежной литературах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения и выводов, списка литературы, который включает 273 наименований работ отечественных и зарубежных авторов, и приложений. Работа изложена на 383 страницах компьютернописного текста и включает в себя 60 рисунков и 60 таблиц.



## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель исследования и показана практическая ценность работы.

**Первая глава** посвящена анализу литературных данных о плотности углеводов, спиртов и их смесей. На основе проведенного анализа сделан вывод о необходимости проведения настоящего исследования.

Из обстоятельного анализа литературных данных можно заключить:

- подавляющее большинство их получено при атмосферном давлении;

- при повышенных давлениях и температурах отсутствуют надежные экспериментальные  $p$ - $\rho$ - $T$  данные для широкой области параметров состояния;

- многие из них устарели, например, данные Генинга, Форциата, Россини и Шрайбера;

- по плотности трех и многокомпонентных смесей спиртов и углеводов опубликованных данных нет.

В связи с изложенным, нами была поставлена работа по точному и подробному экспериментальному исследованию термических свойств чистых веществ и бинарных смесей в пределах 290-560К и давлений 0,1-60 МПа в жидкой фазе, преследовалась также цель аналитического описания опытных данных с использованием теоретически обоснованных уравнений состояния.

**Во второй главе** приводятся выбор метода исследования и подробное описание использованной экспериментальной установки, методика измерения основных опытных величин, результаты контрольных измерений, расчетное уравнение для вычисления плотности по данным опытов и оценка погрешности проведенных измерений.

При выборе методики экспериментального исследования  $p$ - $\rho$ - $T$  зависимостей углеводов и спиртов и их взаимных бинарных смесей в широком диапазоне изменения параметров состояния особое внимание уделялось обеспечению высокой точности получаемых результатов.

Методы гидростатического взвешивания, применяемые для определения плотности газов и жидкостей, основаны на том, что на твердое тело, погруженное в жидкость или газ, действует выталкивающая

сила, значение которой зависит от плотности исследуемой среды. Определив выталкивающую силу, действующую на поплавок, и зная объем поплавка, можно рассчитать плотность среды.

Для измерения плотности жидких углеводородов и спиртов и их взаимных смесей при различных температурах и давлениях, в настоящей работе выбран метод бесконтактного гидростатического взвешивания.

Собранная нами экспериментальная установка для определения  $p$ - $\rho$ - $T$  зависимости жидкостей и газов, состоит из следующих основных узлов: измерительного прибора для измерения плотности жидкостей и газов при различных давлениях и температурах; аналитических весов типа ВЛА-200г-М; электронно-следающей системы; ртутного пережимного сосуда; систем для создания, поддержания и измерения температуры и давления; системы для заполнения установки жидкостью. Принципиальная схема измерительной установки представлена на рис. 1.

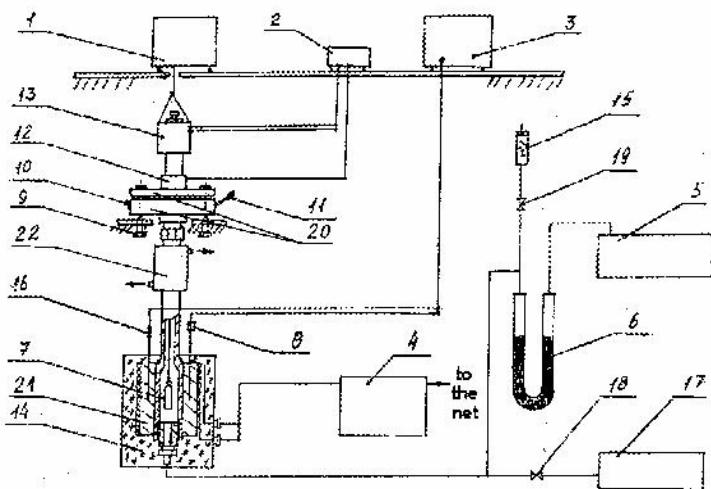


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения плотности жидкостей

Электронно-следающая система, являющаяся одним из основных узлов установки, служит для приведения подвесной системы измерительного прибора во взвешенное состояние с помощью электромагнит-

ной катушки.

В работе дается подробное описание принципа работы электронно-следающей системы.

С целью увеличения чувствительности, а также для применения более тяжелых поплавков нами полностью изменена микросхема электронно-следающей системы.

Блок питания системы построен на основе интегральных микросхем, которые обеспечивают аналоговые микросхемы напряжением в  $\pm 12$  В.

Точность полученных результатов по плотности на установках, работающих по методу гидростатического взвешивания, в основном, зависит от точности калибровки элементов подвесной системы. Объем и масса отдельных элементов подвесной системы определяются путем взвешивания их в воздухе и в жидкости с известной плотностью

$$V = \frac{(m_g - m_{жс})(1 - \rho_g / \rho_z)}{\rho_{жс}^t - \rho_B}, \quad (2.1)$$

$$m = m_g - (m_b / \rho_u - V)\rho_g, \quad (2.2)$$

где  $m_g$  - масса гирь, уравнивающих поплавков или сердечник при взвешивании в воздухе;  $m_{жс}$  - масса гирь, уравнивающих поплавков или сердечник при взвешивании в калибровочной жидкости;  $\rho_z$  - плотность материала гирь;  $\rho_{жс}^t$  - плотность калибровочной жидкости при температуре взвешивания.

Определение объема нити, соединяющей поплавков с сердечником, проводили измерением ее длины и диаметра. По этим данным был рассчитан объем нити по следующей формуле:

$$V_H = \pi r^2 \cdot \ell \quad (2.3)$$

Массу нити определяли на аналитических весах.

В качестве эталонных жидкостей использованы нормальные жидкости-н.гексан и бидистиллят воды. Чистота н.гексана составляла 99,92% по массе.

Учитывая, что плотность материала сердечника близка к плотности материала гирь, определение массы сердечника проводили повторным взвешиванием на аналитических весах в воздухе. При этом расхождения со значением, вычисленным по формуле (2.2), не было. Это подтверждает правильность калибровки, проведенной в калибровочной жидкости.

При длительном использовании подвесной системы перед каждым заполнением экспериментальной установки осуществлялась проверка стабильности ее параметров. Поэтому, тщательности калибровки было уделено особое внимание.

Используя эту подвесную систему, в настоящей работе измерена плотность индивидуальных веществ: метанола, этилбензола, о.ксилола, п.ксилола, м.ксилола, толуола, гептана и бинарных растворов: н.гептан+бензол, н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан, н.гептан+октен-1, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол и метанол+м.ксилол при различных температурах, давлениях и концентрациях составляющих смесь компонентов.

**В третьей главе** приведены методика приготовления бинарных смесей и результаты экспериментальных исследований плотности изученных как чистых веществ (метанола, этилбензола, толуола, гептана, о.ксилола, п.ксилола, м.ксилола), так и их бинарных смесей при различных концентрациях в широкой области изменения температуры и давления. Полученный экспериментальный материал подробно проанализирован и сопоставлен с имеющимися литературными данными.

Для эксперимента были использованы спирты и углеводороды Росийского производства квалификации “ХЧ”. Исследуемые вещества предварительно очищались путем перегонки под вакуумом. При этом руководствовались методическими указаниями об очистке кислородсодержащих соединений. Степень чистоты контролировали методом хроматографического анализа на хроматографе. На основе этих хроматограмм определено, что чистота исследованных веществ составляет 99,96 - 99,98 %.

Каждая система в отдельности готовилась по трем массовым концентрациям - 25, 50 и 75 %.

Определив массу каждого компонента на аналитических весах с точностью  $10^{-7}$  кг, необходимую для получения нужного объема смеси, проводили смешивание их в кварцевых сосудах.

Все операции проводили в вытяжном шкафу на специальном рабочем месте. При изготовлении этих смесей особое внимание уделяли чистоте каждого вещества в отдельности. После просушивания они двукратно перегонялись под вакуумом и затем использовались для изготовления соответствующих смесей.

Смеси приготавливались непосредственно перед измерениями плотности. При заполнении установки применяли все необходимые меры для исключения контакта исследуемых жидкостей с атмосфер-

ным воздухом.

При исследованиях P-V-T зависимости семи веществ на 76 изотермах получено 600 значений плотности.

Измерения проводили по изотермам. Шаг измерения температуры составлял 20-25 К, шаг по давлению - 5 и 10 МПа. На каждой изотерме определялось 8 экспериментальных значений плотности (по 5-6 раз каждое).

Погрешность измерения плотности не превышает 0,08%.

В диссертации дается подробный анализ полученных результатов. Анализ кривых плотности жидких бинарных смесей гептан+н.октан, н.гептан+изооктан, н.гептан+н.октен-1 показал, что концентрационные зависимости плотности фактически подчиняются линейному закону, т.е. они аддитивны. Опытные точки незначительно отклоняются от линии аддитивности (максимально на 0,09%).

Концентрационные зависимости плотности жидких бинарных смесей н.гептан+бензол, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол показали, что кривые плотности жидких бинарных смесей в зависимости от концентрации отклоняются от линии аддитивности (в отличие от смесей н.гептана, н.октана, изооктана, и октена-1).

Как пример на рис.2 показана зависимость плотности смесей метанол+бензол при давлении 39,3 МПа и различных температурах от массовой концентрации.

Характер отклонения значения  $\rho$  зависит от рода компонентов, входящих в состав смеси.

**Четвертая глава** посвящена обработке, аналитическому описанию и обобщению экспериментальных данных по плотности изученных объектов. В данной главе приводятся также обобщение полученных экспериментальных данных по плотности растворов методом сравнительного расчета и определение показателей изоэнтропии и изотермы жидкостей.

При составлении уравнения состояния основное внимание уделяется точности описания исходных данных, затем простоте и удобству использования уравнения.

Полученные опытные данные по плотности чистых жидкостей и бинарных смесей создают реальную возможность обобщить их и аналитически описать согласно имеющимся уравнениям, а также предложить новые зависимости, удовлетворительно передающие экспериментальные данные по плотности.

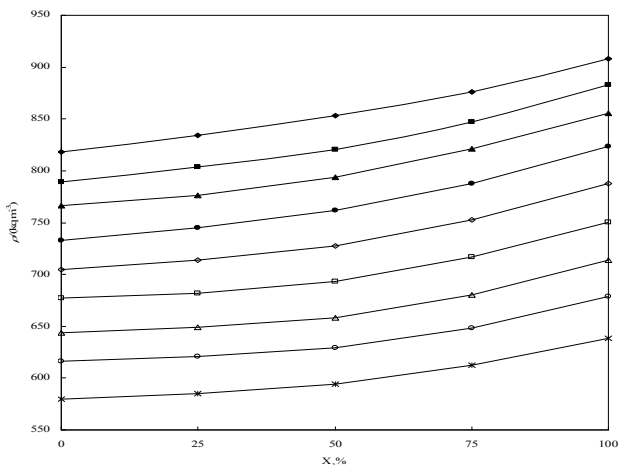


Рис.2. Плотность жидких бинарных смесей метанол+бензол при давлении 39,3 МПа и различных температурах в зависимости от массовой концентрации бензола: 1- 298,15К; 2-323,15; 3-348,15; 4-373,15; 5-398,15; 6-423,15; 7-448,15; 8-473,15; 9-498,15.

Нами проверены ряд уравнений состояния, которые ранее были использованы для математического описания  $p$ - $p$ - $T$  зависимостей.

Исходя из анализа применимости рассмотренных уравнений состояния к исследованным в настоящей работе объектам, можно прийти к следующему: - наиболее полно с удовлетворительной погрешностью описывают настоящие экспериментальные данные несколько видоизмененные уравнения, предложенные нами на базе уравнения Циммермана и Миниовича для сильно сжатых газов. Предлагаемые уравнения состояния имеют следующий вид:

$$\rho^4 = A + B \cdot p + C \cdot p^2, \quad (4.1)$$

$$\rho^4 = A + B \cdot p^{0.5} + C \cdot p, \quad (4.2)$$

где  $p$  - давление, МПа;  $\rho$  - плотность исследуемого вещества, г/см<sup>3</sup>;  $T$  - температура, К;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  - коэффициенты, зависящие от температуры.

Здесь следует отметить, что уравнение (4.1) описывает экспериментальные данные всех исследованных объектов до температуры 473,15 К с погрешностью, не превышающей 0,08%. Однако, выше этих температур погрешность описания экспериментальных данных резко возрастает. Поэтому, для охвата всего массива экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, уравнение (4.1) в прин-

ципе мало пригодно для высоких температур. Уравнение же (4.2) описывает весь массив экспериментальных данных со средней погрешностью 0,05-0,1%. При этом, лишь в некоторых точках, близко лежащих к линии насыщения, погрешность описания доходит до 0,15-0,18%. Таким образом, для аналитического описания экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, во всем исследованном интервале температур и давлений предпочтение отдается уравнению (4.2).

Для всех исследованных смесей и их чистых компонентов коэффициенты уравнения (4.2)  $A$ ,  $B$  и  $C$  вычислены для каждой изотермы методом наименьших квадратов и описаны аналитически в виде:

$$A(T) = \sum_{i=0}^5 a_i T^i; \quad B(T) = \sum_{i=0}^6 b_i T^i; \quad C(T) = \sum_{i=0}^6 c_i T^i. \quad (4.3)$$

Коэффициенты полиномов  $a_i$ ,  $b_i$  и  $c_i$ , полученные по специальной программе на компьютере.

Выполненные расчеты и сопоставления показывают, что уравнение состояния (4.3) с учетом коэффициентов  $a_i$ ,  $b_i$  и  $c_i$ , аппроксимируют опытные данные с отклонениями, близкими к оцененной погрешности измерений.

Следует отметить, что уравнение (4.2) имеет еще одно неоспоримое преимущество, которое заключается в том, что оно выражено в явном виде по отношению к  $\rho$ , что имеет немаловажное значение, так как в практических расчетах искомой величиной обычно является плотность и уравнение (4.2) позволяет проводить немашинное вычисление  $\rho$ .

Концентрационная зависимость систем н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан, н.гептан+н.октен-1 является линейной, то есть соответствует закону аддитивности. Это позволяет заключить, что данные смеси являются идеальными (кроме того и теплота смешения этих веществ незначительна). Естественно, что наличие линейной концентрационной зависимости плотности в широкой области давлений и температур существенно упрощает обобщение экспериментальных данных о плотности бинарных смесей.

Плотность систем н.гептан+бензол, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол в зависимости от концентрации изменяется по весьма сложному закону. На концентрационную зависимость влияет

также температура и давление. Это обстоятельство усложняет характер уравнения плотности указанных смесей.

После составления индивидуальных уравнений состояния нами проведены попытки установить взаимосвязь между плотностями чистых веществ исследованных в настоящей работе и их двойными смесями.

Анализ коэффициентов уравнений состояния Ахундова-Иманова в зависимости от концентрации позволил предложить следующие уравнения, передающие концентрационные зависимости для всех исследованных бинарных систем:

$$P = \rho^2 \sum_{i=0}^4 T^i \sum_{j=0}^4 a_{ij} x^j + \rho^8 \sum_{i=0}^4 T^i \sum_{j=0}^4 b_{ij} x^j. \quad (4.4)$$

Коэффициенты  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$  уравнения (4.4) приведены в диссертации.

Используя полученные таким образом значения коэффициентов  $a_{ij}$  и  $b_{ij}$ , можно с удовлетворительной точностью определить значения плотности смесей при различных давлениях, температурах и концентрациях.

Выполненные сравнения рассчитанных по уравнению (4.4) значений плотности изученных в настоящей работе бинарных смесей с опытными данными показывают, что уравнение (4.4) аппроксимирует результаты измерений с максимальной погрешностью 0,25%.

Для вычисления плотности взаимных смесей н.гептан, н.октан, изооктан и н.октен-1 в зависимости от плотности индивидуальных высших углеводородов справедливо следующее обобщенное уравнение

$$\rho = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2, \quad (4.5)$$

где  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  -соответственно плотность и концентрация компонентов смеси.

Уравнение (4.5) позволяет рассчитать значения плотности со средней погрешностью 0,05% при максимальной – 0,1%.

Уравнение (4.5) справедливо для смесей, подчиняющихся правилу аддитивности. Как было указано выше, для исследованных в настоящей работе бинарных смесей н.гептан+бензол, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол закон аддитивности не соблюдается. Для вычисления плотности бинарных смесей одноатомных спиртов, не подчиняющихся правилу аддитивности, при различных концентраци-



ях в зависимости от плотности индивидуальных веществ предлагается следующее выражение:

$$\rho_{\text{см}} = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2 + x_1 x_2 (A + B \cdot p), \quad (4.6)$$

где  $\rho_1, \rho_2, x_1, x_2$  - плотность и концентрация компонентов составляющих смесь;  $p$  - давление (МПа);  $A$  и  $B$  - коэффициенты, учитывающие отклонение от правила аддитивности и зависящие от температуры.

Нами проверена применимость уравнения вида (4.6) к исследованным в настоящей работе системам н.гептан+бензол, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол. Температурная зависимость коэффициентов  $A$  и  $B$  выражена с помощью полиномов

$$A(T) = \sum_{i=0}^6 a_i T^i; \quad B(T) = \sum_{i=0}^6 b_i T^i; \quad (4.7)$$

Коэффициенты полиномов,  $a_i$ , и  $b_i$ , полученные по специальной программе на компьютере приведены в диссертации.

Уравнение (4.6) позволяет рассчитать значения плотности указанных смесей со средней погрешностью 0,1% при максимальной 0,2%.

Как видно, уравнение (4.6) в общем удовлетворительно описывает полученные экспериментальные данные по плотности исследованных смесей. Однако, в уравнение (4.6) входит по 14 эмпирических коэффициентов для отдельных значений концентраций компонентов составляющих смесь. Для всех смесей одной системы коэффициенты не постоянны.

В настоящей работе для описания концентрационной зависимости плотности системы н.гептан+бензол и смесей метанола с бензолом, этилбензолом, толуолом, о.ксилолом, п.ксилолом и м.ксилолом предлагается более простое уравнение

$$\rho_{\text{см}} = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2 - (E + A \cdot T + B \cdot p + C \cdot p \cdot T) \cdot 4x_1 x_2, \quad (4.8)$$

в которое входит всего 4 эмпирических коэффициента  $E, A, B$  и  $C$  для описания всех концентраций данной системы.

В уравнении (4.8)  $\rho_1, \rho_2$  - плотности составляющих смесь компонентов при соответствующих значениях  $p$  и  $T$ , г/см<sup>3</sup>;  $x_1$  и  $x_2$  - соответствующие значения концентраций, масс. доли.

Найденные значения коэффициентов  $E, A, B$  и  $C$ , входящие в (4.8) передают экспериментальные значения плотности в зависимости от температуры, давления и концентрации с погрешностью до 0,3%

для систем н.гептан+бензол и с погрешностью до 0,45% для систем метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+ о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол.

Численные значения коэффициентов E, A, B и C не сильно отличаются друг от друга. Если взять усредненные значения этих коэффициентов, то получим обобщающую формулу в виде (4.8), которая позволяет с погрешностью 0,45% рассчитать плотности всех изученных бинарных смесей н.гептан+бензол, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилолом в зависимости от температуры, давления и концентрации.

Таким образом, различные варианты формулы (4.8) можно рекомендовать для инженерных расчетов плотности вышеназванных бинарных смесей.

Более точные расчеты плотности изученных смесей можно получить несколько изменив уравнение (4.8) с учетом того, что максимальное отклонение от линии аддитивности для них наблюдается не на концентрации (50%+50%), а несколько смещены в сторону более высоких значений концентрации бензола и метанола. Причем это смещение больше для системы метанол+этилбензол. С учетом этого уравнение (4.8) принимает следующий вид:

для системы н.гептан+бензол

$$\rho_{см} = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2 - (E + A \cdot T + B \cdot p + C \cdot p \cdot T) \cdot 4x_1^{1,08} x_2, \quad (4.9)$$

для системы метанол+этилбензол

$$\rho_{см} = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2 - (E + A \cdot T + B \cdot p + C \cdot p \cdot T) \cdot 4x_1^{0,75} x_2^{0,15}, \quad (4.10)$$

для системы метанол+бензол, метанол+толуол, метанол+ о.ксилол, метанол+п.ксилол и метанол+м.ксилол

$$\rho_{см} = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2 - (E + A \cdot T + B \cdot p + C \cdot p \cdot T) \cdot 4x_1^{0,53} x_2^{0,11}, \quad (4.11)$$

Численные значения коэффициентов E, A, B, C те же, что и в индивидуальных уравнениях (4.8) применительно к каждой системе.

Предлагаемые формулы (4.9), (4.10) и (4.11) описывают экспериментальные данные всех систем со среднеарифметической погрешностью  $\pm 0,07\%$  при максимальной погрешности в отдельных точках 0,25%.

Определение и прогнозирование теплофизических свойств веществ, не прибегая к эксперименту имеет чрезвычайно важное значение для теории и практики, особенно при высоких параметрах состояния. Как известно, ставить эксперименты весьма трудно, а иногда, даже не всегда возможно из-за технических сложностей при создании

установок, отвечающих требованиям задач теплофизики при очень высоких и низких температурах и при сверхвысоких давлениях. Следует отметить, что проведение подобных экспериментов возможно, при определенных условиях, ограничивается химической нестабильностью некоторых веществ - явлениями разложения, полимеризации, диссоциации-ассоциации и т.д. Поэтому, определение свойств одного вещества при помощи другого, представляет научный интерес. Особенно это относится к растворам и смесям.

В настоящей работе для обобщения опытных данных тройных систем предлагается новый модифицированный способ метода сравнительного расчета и для графической обработки данных рекомендуется использование замкнутой трехкоординатной системы на плоскости. Этот способ позволит прогнозировать свойства третьей смеси с помощью двух других, проводить экстраполяцию и интерполяцию указанной смеси.

Суть данного способа заключается в следующем.

Пусть стороны равностороннего треугольника являются осями координат. На каждой из сторон отложены значения плотности каждого из трех составляющих системы. Координаты расположены при этом последовательно и замыкаются. Внутри треугольника разбиты координатные сетки, параллельные сторонам треугольника – главным координатным осям, которые пересекаются друг с другом под углом  $60^{\circ}$ . Найдем графически взаимозависимость плотностей для пары веществ. Поскольку здесь три вещества, значит имеем три пары веществ и следовательно получим в трехкоординатной системе три линии взаимозависимостей. Стороны равностороннего треугольника ABC являются осями координат. На каждой из трех осей координат отложены значения данного свойства одного раствора. Поскольку здесь три оси, то рассматривается сразу взаимосвязь между тремя веществами. Для трех растворов будем иметь три пары веществ: А-В, В-С, С-А.

На рис.3 проиллюстрировано обобщение данных по  $\rho$  системы бензол+н.гептан при различных параметрах состояния для концентраций 25, 50 и 75% по массе н.гептана.

Как видно из рис.3 опытные точки, соответствующие высоким плотностям, располагаются на единые линии внутри основного треугольника ABC, а точки, обозначающие более низкие плотности – вне треугольника. Поэтому, система координат дополнена внешним описанным треугольником abc. Преимущество способа обобщения очевидно: легко сопоставить друг с другом полученные кривые данных,

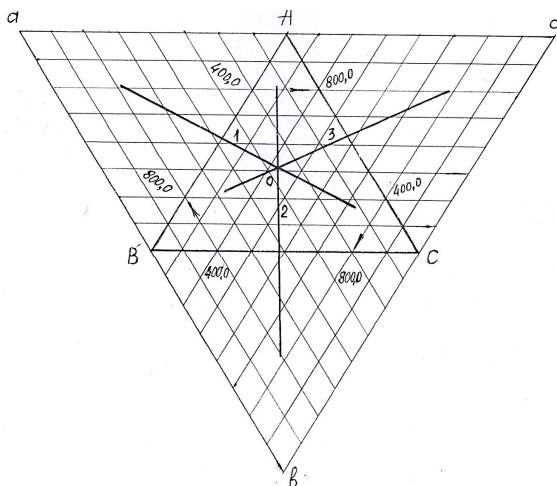


Рис.3. Взаимозависимости плотностей системы бензол+н.гептан при различных концентрациях: 1-для смесей (A – B), 2-для (B – C), 3-для (C – A), где A=25% бензол+75% н.гептан, B=50 + 50%, C=75 + 25% соответственно.

заметить их закономерности и наглядно демонстрировать возможность при необходимости дополнения кривых. Особенно удачно применение настоящего способа к тройным смесям при высоких параметрах состояния.

Анализ графических зависимостей плотностей на рис.3 показывает что все три линии прямые, они не перпендикулярны осям координат и пересекаются внутри треугольника в одной точке около центра треугольника. Обобщающие линии 1-3 выражаются уравнениями вида

$$\rho^{\text{II}} = m_1 \rho^{\text{I}} + n_1, \quad (4.12)$$

$$\rho^{\text{III}} = m_2 \rho^{\text{II}} + n_2, \quad (4.13)$$

$$\rho^{\text{I}} = m_3 \rho^{\text{III}} + n_3. \quad (4.14)$$

при  $\rho^{\text{I}} = \rho^{\text{II}} = \rho^{\text{III}}$ ,  $T^{\text{I}} = T^{\text{II}} = T^{\text{III}}$ , где  $\rho^{\text{I}}$ ,  $\rho^{\text{II}}$ ,  $\rho^{\text{III}}$  - плотности первой, второй и третьей смесей соответственно. Здесь буквой А обозначена 25 мас.% н.гептана, В-50 мас.%, С-75 мас.% для системы , бензол+н.гептан.

Такое же обобщение  $\rho$  проведено и для одной концентрации (25% метанола по массе) трех разных систем: метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол и метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол. При этом получена подобная картина.

При обработке опытных данных по  $\rho$  для трех-компонентной системы, также получен положительный результат.

Во всех обобщениях по плотности разброс опытных точек около усредняющих кривых не превышает погрешности эксперимента.

Результаты обобщения теплофизических свойств растворов позволяют нам прийти к следующему заключению:

1. Во всех случаях все три кривые взаимозависимости пересекаются внутри треугольника в одной точке, вблизи центра треугольника, координаты которой зависят от состава смесей.

2. Если для всех трех смесей  $\rho$  изменяется в зависимости от температуры и давления одинаковым образом, то линии взаимозависимостей являются прямыми, проходящими через вершины внешнего треугольника, т.е. являются медианами внутреннего треугольника и они пересекаются в центре его.

3. Если концентрационная зависимость плотности растворов аддитивна, то линии взаимозависимостей прямые и перпендикулярны сторонам основного треугольника.

4. Если зависимости плотности неаддитивны и подчиняются термодинамическому подобию, то графики зависимости будут представлять прямые линии, незначительно отклоняющиеся от перпендикулярности и проходящие через вершины внешнего треугольника.

Из уравнений (4.12)-(4.14) следует, что во всех трех случаях при обобщении теплофизических свойств растворов для точки пересечения линий должно быть справедливо тождество

$$\rho^{\text{II}} = m_1 m_2 m_3 \rho^{\text{II}} + m_1 m_3 n_2 + m_1 n_3 + n_1 \text{ и т.д.}, \quad (4.15)$$

в котором  $\rho^{\text{II}}$  – рассматриваемое свойство второго компонента;  $m_1, m_2, m_3, n_1, n_2, n_3$ - постоянные для данной системы растворов.

Подобные соотношения можно получить и для первого и третьего компонентов.

В этой главе рассмотрено также определение показателей энтропии и политропы жидкостей на базе экспериментальных данных.

Предложенный новый метод подхода к определению надежного и точного показателя энтропии и политропы с успехом может применяться в термодинамических расчетах процессов, протекающих в компрессорах, насосах, эжекторах, турбодетандерах, нефтепроводах, газопроводах, дросселях и других устройствах. Кроме того, изложенная ниже методика определения показателей может иметь определенный интерес в учебном процессе при чтении лекций по курсу «молекулярная физика и термодинамика».

**В пятой главе** дается анализ экспериментальных данных по скорости звука в метаноле и растворах метанол-углеводородов.

В литературе имеется ряд работ, посвященных экспериментальному исследованию скорости звука в метаноле, бензоле, этилбензоле, толуоле, н.гептане, н.октане, изооктане, октене-1, о.ксилоле, п.ксилоле и м.ксилоле при различных температурах и давлениях.

Из литературы известно достаточное количество работ, посвященных исследованию скорости звука в двух- и многокомпонентных смесях различных органических соединений.

Однако, по скорости звука в бинарных смесях н.гептан+бензол, н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан, н.гептан+октен-1, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол какие-либо сведения отсутствуют.

Из обстоятельного анализа литературных данных можно заключить:

- подавляющее большинство их получено при атмосферном давлении;
- при повышенных давлениях и температурах отсутствуют надежные экспериментальные  $W$  данные для широкой области параметров состояния;
- по скорости звука в трех- и многокомпонентных смесях указанных веществ опубликованных данных нет.

**В шестой главе** приводятся выбор метода исследования и подробное описание экспериментальной установки для измерения скорости ультразвука, методика измерения основных опытных величин, аналитическое описание и обобщение экспериментальных данных по изученным объектам.

Работа суммирует теоретическое обоснование метода эхоимпульса для измерений скорости звука в жидкостях и описывает развитие приборов для измерений с высокой точностью в широком интервале температур и при высоких давлениях. Знание скорости звука в жидкостях позволяет описывать акустические явления и, кроме того, точная скорость звука очень полезна в исследовании теплофизических свойств, например в моделировании уравнения состояния.

Акустический датчик состоит из четырех главных частей как показано на рис. 5. Измерительное устройство изображенное на рис. 5 содержит крышку-1, выполненную с центрирующей осью-2, проходящей через ее центр и центр пьезоэлемента-3, электровводы-4, крепежные болты и корпус-5. Устройство снабжено отражательными го-

ловками-6,7. С обоих концов корпуса измерительного устройства, а ось крышки проходит через центры отражательных головок, при этом с возможностью излучения звуковых сигналов в обоих направлениях и изменения расстояния относительно отражательных головок, пьезоэлемент выполнен в виде прямоугольной пластины установленной между отражательными головками. Изменение расстояния относительно отражательных головок осуществляется с помощью регулировочных болтов- 8,9. Для подачи напряжения звуковой частоты электроды пьезоэлемента соединены с электровводами. Отражательные головки соединены друг с другом с помощью крепежных болтов-10,11. Крепежные болты-11,12 установлены во втулках 13,14. Устройство выполнено разгруженным от давления. Оно помещается в автоклав с уплотнением с помощью центрирующей крышки.

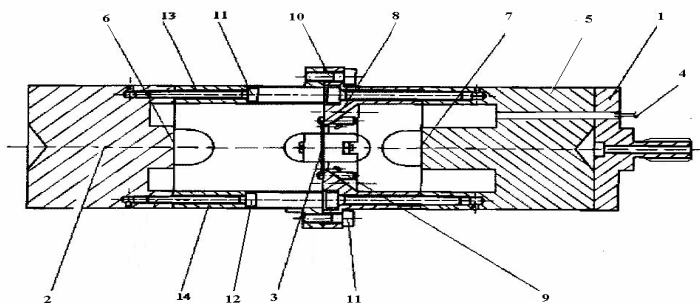


Рис.5. Устройство для измерения скорости распространения звука в жидкостях.

Измерительное устройство работает следующим образом:

При измерениях скорости распространения звуковых сигналов в жидкой среде использовался пьезоэлемент 3 марки ЦТБС-3 в виде прямоугольной пластины с резонансной частотой  $f_p=8$  МГц установленной между двумя отражателями 1,2 на расстоянии с одной стороны 20 мм и с другой 30 мм.

При этом пьезоэлемент 3 возбуждается синусоидальным сигналом состоящим из 60-100 циклов на резонансной частоте  $f_p$  и излучает звуковые сигналы, распространяемые в среде измеряемой жидкости в обоих направлениях.

Звуковые сигналы воспринимаются головками отражателей 6,7, затем отражаясь возвращаются обратно к пьезоэлементу 3, который при этом выполняет функцию приемника звуковых сигналов.

Так как расстояния от пьезоэлемента 3 излучателя до головок отражателей 6,7 различны, то эхо от обеих отражателей прибывающих на пьезоэлемент 3, в этот момент выполняющий функцию приемника звуковых сигналов, отличаются друг от друга во времени фиксируемые осциллографом.

Таким образом, с помощью осциллографа определяется скорость распространения звуковых сигналов в измеряемой жидкости.

Если бы акустический датчик был бы совершенно тверд и звуковые сигналы размножались волнообразно, то рабочим уравнением для определения скорости звука было бы

$$W = \frac{2(L_2 - L_1)}{\Delta t} = \frac{\Delta L}{\Delta t}.$$

Практически, осуществимы малые отклонения от этой простой модели, которые будут объяснены при анализе измерений. Материал нержавеющей стали акустического датчика и пьезоэлектрического кристалла расширяется с температурой и сжимается под давлением, изменяя расстояния между кристаллом и отражателями. Кроме того, распространение звуковых сигналов отклоняется от распространения звуковой волны из-за дифракции испускаемых сигналов на краях акустически активной области кристалла. Этот эффект приводит к разнице во времени, которые являются меньшими, чем в случае распространения звуковой волны. Дополнительно, если жидкость является дисперсионной, измерение скорости звука должны быть скорректированы термодинамическим методом. Эта коррекция вообще зависит от жидкости и поэтому будет обсуждена индивидуально для каждой изучаемой жидкости.

Для интеграции исправления дифракции в анализе измерения, вклад во взвешенную разницу во времени представлен многочленной функцией третьего порядка, коэффициенты которой были приспособлены к результатам для Гауссовского распределения с  $b = 2$ . Многочленное представление имеет форму

$$\frac{\Delta^{dc}}{\mu s} = 3,8865031 \cdot 10^{-7} \left( \frac{W}{m s^{-1}} \right) + 3,1656691 \cdot 10^{-12} \left( \frac{W}{m s^{-1}} \right)^2 + 7,1587321 \cdot 10^{-15} \left( \frac{W}{m s^{-1}} \right)^3, \quad (6.2)$$

которая гарантирует, что исправление дифракции исчезает в пределе  $W \rightarrow 0$ . Это представляет исправление к разнице во времени в пределах 1 % за значение скорости звука между 50 м/с и 2000 м/с. Неуверенность в исправлении дифракции, как оценивают, является меньшей



чем 0,001 %, который составляет неполное знание распределения амплитуды исходной вибрации.

Для проверки правильности постановки экспериментов и точности измерений в опытах были проведены контрольные измерения  $W$  эталонного вещества, в качестве которого использовали бензол и толуол нормальный-эталонный.

Полученный экспериментальный материал был сопоставлен с надежными литературными данными для бензола и для толуола. Расхождения полученных экспериментальных данных с литературными незначительны.

Таким образом, контрольные опыты подтвердили надежность созданной экспериментальной установки, а процедуры подготовки и выполнения измерений оказались достаточно удовлетворительными.

На описанной выше экспериментальной установке измерена скорость звука в чистых метаноле, этилбензоле, н.гептане, н.октане, изооктане, октене-1, о.ксилоле, п.ксилоле и м.ксилоле и в их бинарных смесях н.гептан+бензол, н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан, н.гептан+н.октен-1, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол и представлена в виде таблиц и графиков усредненных значений экспериментальных данных.

Характер отклонения значения  $W$  от аддитивности зависит от рода компонентов, входящих в состав смеси.

Молекулярная структура компонентов не могла не повлиять на характер концентрационной зависимости скорости звука.

Парафиновые углеводороды являются неполярными, а олефиновые полярными веществами, и поэтому скорость звука в жидких бинарных смесях парафинов (н.гептан+бензол, н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан) и смесях парафинов с олефинами отличаются качественно и количественно. Кривые концентрационной зависимости первых симметричны по отношению к линии аддитивности и следовательно максимальное отклонение имеет место примерно при 50%-ной концентрации смеси, тогда как кривые вторых несимметричны и максимальное отклонение от правил аддитивности соответствует приблизительно 60% концентрации по массе метанола.

Если молекулы одного из компонентов сильно отличаются по полярности, скорость звука в жидкой смеси меньше значения, получаемого по принципу аддитивности при выражении концентрации в массовых долях; для обоих компонентов фактически наблюдается об-

ратная тенденция, и она тем более явно выражена, чем больше разность размеров молекул компонентов.

Современная теория скорости звука (кинетические методы, модельные теории, аддитивные методы расчета с учетом молекулярного строения и т.д.) пока не позволяет установить теоретическую зависимость для расчета  $W$  в практически важной области параметров состояния с требуемой точностью. Некоторые из методов могут использоваться лишь для оценочных расчетов, и то в ограниченной области. Большинство существующих методов расчета в своей основе являются эмпирическими или полуэмпирическими.

В большинстве расчетных методов используют теоретические по форме уравнения с эмпирическими корреляциями постоянных. Добавка эмпиризма во второстепенные части теоретического уравнения является важным средством разработки превосходных корреляций.

Большинство уравнений, предложенных различными учеными, определяют скорость звука через плотность и теплоемкость жидкости.

В диссертационной работе М.Р.Мустафаева для практического применения использована формула в виде

$$W = 100 \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^m a_{ij} (T/100)^{j-1} p^{i-1}, \quad (6.3)$$

где  $W$ - скорость звука, м/с,  $T$  -температура, К,  $p$  -давление, МПа,  $a$  -коэффициенты регрессии.

С появлением большого количества надежных экспериментальных данных в дальнейшем формула (6.3) совершенствовалась и принята нами в виде

$$W = \sum_{i=0}^2 a_i \mu^i + \sum_{i=0}^2 b_i \mu^i T + \sum_{i=0}^2 c_i \mu^i T^2, \quad (6.4)$$

где  $\mu$  -коэффициент Пуассона для кварца.

У многих авторов приведено уравнение в следующем виде:

$$W = \sum_{i=0}^4 a_i p^i \quad (6.5)$$

Это уравнение описывает экспериментальные данные в пределах погрешности эксперимента.

Таким образом, перед нами ставилась задача составления новых уравнений состояния жидкостей для описания полученных экспериментальных данных.

Исходя из анализа применимости рассмотренных выше уравне-

ний состояния к исследованным в настоящей работе объектам, можно прийти к следующему. Наиболее полно с удовлетворительной погрешностью описывают настоящие экспериментальные данные несколько видоизмененное уравнение. Предлагаемое уравнение состояния имеет следующий вид:

$$W = A + B \cdot T + C \cdot T^2, \quad (6.6)$$

где  $W$  - скорость звука в исследуемом веществе, м/с;  $T$  - температура, К;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  - коэффициенты, зависящие от давления.

Здесь следует отметить, что уравнение (6.6) описывает весь массив экспериментальных данных со средней погрешностью 0,05-0,1%. При этом, лишь в некоторых точках, близко лежащих к линии насыщения, погрешность описания доходит до 0,15-0,18%. Таким образом, для аналитического описания экспериментальных данных, полученных в настоящей работе во всем исследованном интервале температур и давлений предпочтение отдается уравнению (6.6).

Для всех исследованных смесей и их чистых компонентов коэффициенты уравнения (6.6)  $A$ ,  $B$  и  $C$  вычислены для каждой изотермы методом наименьших квадратов и описаны аналитически в виде:

$$A(P) = \sum_{i=0}^3 a_i p^i; \quad B(P) = \sum_{i=0}^3 b_i p^i; \quad C(P) = \sum_{i=0}^3 c_i p^i. \quad (6.7)$$

Коэффициенты полиномов  $a_i$ ,  $b_i$  и  $c_i$ , полученные по специальной программе на компьютере, приведены в диссертации.

Следует отметить, что уравнение (6.6) имеет еще одно неоспоримое преимущество по сравнению с уравнением (6.4), которое заключается в том, что оно выражено в явном виде по отношению к  $W$ , что имеет немаловажное значение, так как в практических расчетах искомой величиной обычно является скорость звука и уравнение (6.6) позволяет проводить немашинное вычисление  $W$ .

Как показал анализ полученных экспериментальных данных, скорость звука в бинарных смесях изменяется по весьма сложному закону. На концентрационную зависимость влияет также температура и давление. На рис.6 иллюстрирована концентрационная зависимость скорости звука в смесях метанол+этилбензол при давлении 39,3 МПа и различных температурах от массовой концентрации.

Это обстоятельство усложняет характер уравнения скорости звука в смесях. Анализ уравнений, имеющихся в литературе, показал, что по этой причине большинство из них оказались качественно не при-

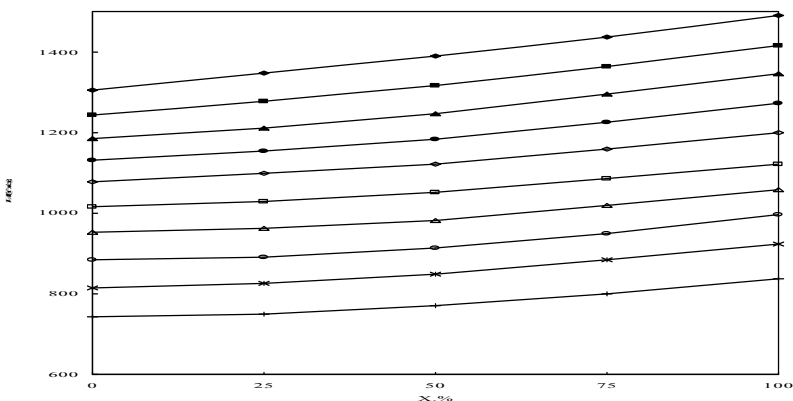


Рис.6. Скорость звука жидких бинарных смесей метанол+этилбензол при давлении 39,3 МПа и различных температурах в зависимости от массовой концентрации метанола: 1- 298,15К; 2-323,15; 3-348,15; 4-373,15; 5-398,15; 6-423,15; 7-448,15; 8-473,15; 9-498,15; 10-523,15.

годными для исследованных в настоящей работе систем.

Таким образом перед нами ставилась задача составления новых уравнений для описания зависимости  $W = f(x, T, p)$  бинарных смесей конкретной системы.

Анализ коэффициентов уравнений состояния (6.6) в зависимости от концентрации позволил предложить следующие уравнения, передающие концентрационные зависимости для всех исследованных бинарных систем:

$$W = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^4 a_{ij} p^i (100-x)^j + \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^4 b_{ij} p^i (100-x)^j \cdot T + \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^4 c_{ij} p^i (100-x)^j \cdot T^2 \quad (6.8)$$

Коэффициенты  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  и  $c_{ij}$  уравнения (6.8) приведены в таблицах, где  $x = 25; 50$  и  $75$  %.

Используя полученные таким образом значения коэффициентов  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  и  $c_{ij}$  можно с удовлетворительной точностью определить значения скорости звука смесей при различных давлениях, температурах и концентрациях.

Выполненные сравнения рассчитанных по уравнению (6.8) значений скорости звука в изученных в настоящей работе бинарных смесях с опытными данными показывают, что уравнение (6.8) аппрокси-

мирует результаты измерений с максимальной погрешностью 0,9%.

Для вычисления скорости звука во взаимных смесях н.гептан, н.октан, изооктан и н.октен-1 в зависимости от плотности индивидуальных высших углеводородов справедливо следующее обобщенное уравнение

$$W = W_1x_1 + W_2x_2, \quad (6.9)$$

где  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  - соответственно скорость звука и концентрация компонентов смеси.

Уравнение (6.9) позволяет рассчитать значения скорости звука со средней погрешностью 0,06% при максимальной – 0,1%.

Уравнение (6.9) справедливо для смесей, подчиняющихся правилу аддитивности. Как было указано выше, для исследованных в настоящей работе бинарных смесей н.гептан+бензол, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол закон аддитивности не соблюдается. В литературе для вычисления скорости звука в бинарных смесях, не подчиняющихся правилу аддитивности, при различных концентрациях в зависимости от скорости звука в индивидуальных веществах предлагается следующее выражение:

$$W_{см} = W_1x_1 + W_2x_2 + x_1x_2(A + B \cdot p), \quad (6.10)$$

где  $W_1$ ,  $W_2$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  - скорость звука и концентрация компонентов составляющих смесь;  $p$ - давление (МПа);  $A$  и  $B$  – коэффициенты, учитывающие отклонение от правила аддитивности и зависящие от температуры.

Нами проверена применимость уравнения вида (6.10) к исследованным в настоящей работе системам н.гептан+бензол, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол. Температурная зависимость коэффициентов  $A$  и  $B$  выражена с помощью полиномов

$$A(T) = \sum_{i=0}^6 a_i T^i; \quad B(T) = \sum_{i=0}^6 b_i T^i; \quad (6.11)$$

коэффициенты полиномов,  $a_i$ , и  $b_i$ , полученные по специальной программе на компьютере.

Уравнения (6.11) позволяют рассчитать значения скорости звука в указанных смесях со средней погрешностью 0,12% при максимальной 0,2%.

**В седьмой главе** приводятся взаимозависимости плотности и

скорости ультразвука в жидкостях. В этой главе приводится также расчет полученных экспериментальных данных по скорости ультразвука растворов методом сравнительного расчета.

Результаты опытного определения плотности и скорости звука в чистых веществах и их смесях создают благоприятную возможность обобщить их и аналитически описать, согласно имеющимся для жидкого состояний уравнениям, а также предложить новые зависимости, удовлетворительно передающие экспериментальные данные по  $\rho$  и  $W$ .

В диссертации, показано, что, согласно предположению, что циклы сжатия и расширения в пределах звуковой волны являются почти изоэнтропийными процессами, скорость звука-термодинамическая переменная состояния и связана с термическим уравнением состояния

$$W^2 = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s. \quad (7.1)$$

Для вычисления скорости звука, должно быть известно энтропийное уравнение состояния в форме  $p = p(\rho, s)$ . Однако, обычно термическое уравнение состояния дается как  $p = p(\rho, T)$  или  $\rho = \rho(p, T)$ . Чтобы связывать скорость звука с термическим уравнением состояния, частная производная  $(\partial p / \partial \rho)_s$  должна быть заменена производными термического уравнения состояния. Рассмотрим случай с уравнением состояния в форме  $p = p(\rho, T)$ .

Предположив, что произвольная функция  $\Phi$  зависит от двух независимых переменных  $x$  и  $y$ , которые непосредственно являются функцией двух переменных  $u$  и  $v$ , можно написать  $\Phi = \Phi(x(u, v), y(u, v))$ . Тогда производная  $\Phi$  относительно  $u$  представится по правилу цепи как

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial u} \right)_v = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_y \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)_v + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)_v. \quad (7.2)$$

Если  $u = x$ , фор. (7.2) будет иметь вид

$$\left( \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_v = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_v. \quad (7.3)$$

Где  $\Phi = p, v = s, x = \rho$  и  $y = T$ , и

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho \left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_s. \quad (7.4)$$

Производная  $(\partial T / \partial \rho)_s$  может быть выражена производной  $(\partial p / \partial T)_\rho$ . Бесконечно малое изменение энтропии представлено полным дифференциалом уравнения энтропии состояния  $s = s(\rho, T)$

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\rho dT + \left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_T d\rho = 0, \quad (7.5)$$

которое должно быть равно нулю, так как звуковое распространение, как предполагают, является изоэнтропийным. Разделив на  $dT$ , получим

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\rho = -\left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_s, \quad (7.6)$$

который может быть переписан как

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_s = -\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_\rho \left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_T. \quad (7.7)$$

При использовании соотношений

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_\rho = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_\rho \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_\rho = \frac{c_v}{T} \quad (7.8)$$

и

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \rho}\right)_T = -\frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho, \quad (7.9)$$

находим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \rho}\right)_s = \frac{T}{\rho^2 c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho. \quad (7.10)$$

Используя фор. (7.10), (7.4) и фор. (7.1), искомое выражение для скорости звука в виде производных термического уравнения состояния, получим

$$[W(\rho, T)]^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T + \frac{T}{\rho^2 c_v} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\rho\right]^2. \quad (7.11)$$

В фор. (7.8), для определения термодинамической температуры,  $T = (\partial u / \partial s)_\rho$ , и изохорной теплоемкости,  $c_v = (\partial u / \partial T)_\rho$ , использовались фор. (7.9), отношения Максвелла, которое может быть получено, приравнивая смешанные вторые частные производные свободной энергии Helmholtz

$$\left[ \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_v \right]_T = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial a}{\partial v} \right)_T \right]_v. \quad (7.12)$$

С идентификациями  $s = -(\partial a / \partial T)_v$  и  $p = -(\partial a / \partial v)_T$ , и  $(\partial \rho / \partial v) = -\rho^2$ , фор. (7.9) установлено, что если термическое уравнение состояния дается в форме  $\rho = \rho(p, T)$ , то для скорости звука

$$[W(p, T)]^{-2} = \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T - \frac{T}{\rho^2 c_p} \left[ \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \right]^2. \quad (7.13)$$

Выражение для скорости звука в параметрах производных фундаментального уравнения состояния  $a = a(\rho, T)$  может быть получено из фор. (7.11), заменив давление  $p = \rho^2 (\partial a / \partial \rho)_T$  и изохорную теплоемкость  $c_v = -T(\partial^2 a / \partial T^2)_\rho$  и находим

$$[W(\rho, T)]^2 = 2\rho \left( \frac{\partial a}{\partial \rho} \right)_T + \rho^2 \left( \frac{\partial^2 a}{\partial \rho^2} \right)_T - \rho^2 \frac{\left( \frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{\partial a}{\partial \rho} \right]_T \right)_\rho^2}{\left( \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_\rho}. \quad (7.14)$$

Точно так же, при использовании свободной энергии Gibbs как фундаментальное уравнение состояния фор. (7.13) примет вид

$$[W(p, T)]^2 = \frac{\left[ \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T \right]^2 \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p}{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial p^2} \right)_T \left( \frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p - \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p^2}. \quad (7.15)$$

Для схемы интеграции определения термического уравнения состояния от скорости звука, отношение

$$\left( \frac{\partial c_v}{\partial \rho} \right)_T = -\frac{T}{\rho^2} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_\rho \quad (7.16)$$



требуется как часть системы отличительного уравнения, которое должно быть решено. Это отношение может быть получено, приравняв смешанные третьи частные производные свободной энергии Helmholtz

$$\left( \frac{\partial}{\partial \rho} \left[ \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right]_{\rho} \right)_T = \left( \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[ \frac{\partial a}{\partial \rho} \right]_T \right)_\rho, \quad (7.17)$$

где изохорная теплоемкость  $c_v = -T \left( \frac{\partial^2 a}{\partial T^2} \right)_\rho$  представлена слева, а давление  $p = \rho^2 \left( \frac{\partial a}{\partial \rho} \right)_T$  справа.

В диссертации, использовано отношение

$$\left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = \frac{c_p}{c_v} \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T. \quad (7.18)$$

Чтобы получить (7.18) в фор. (7.3) вместо  $\Phi = s, x = T, y = p$  и  $v = \rho$  используется энтропия

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_\rho = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho. \quad (7.19)$$

Умножив на  $T$  и используя фор. (7.8) и отношение

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_\rho = \left( \frac{\partial s}{\partial h} \right)_p \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_\rho = \frac{c_p}{T} \quad (7.20)$$

для изобарной теплоемкости, получим выражение

$$c_v = c_p + T \left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho. \quad (7.21)$$

Производная  $\left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T$  должна быть заменена производными термического уравнения состояния. Сначала, для равенства вторых смешанных производных используется свободная энергия Gibbs  $g = g(T, p)$ , чтобы установить отношение Максвелла

$$\left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p. \quad (7.22)$$

Во вторых, производная плотности относительно температуры должна быть заменена производными давления.

Если произвольная функция  $\Phi(x, y)$  двух независимых переменных  $x$  и  $y$  считается постоянной, полный дифференциал  $\Phi$  будет

$$d\Phi = \left( \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)_x dy = 0. \quad (7.23)$$

Разделив на дуплекс и перестраивая результат, получим

$$\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_\Phi = - \left( \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right)_y \left[ \left( \frac{\partial\Phi}{\partial y} \right)_x \right]^{-1}. \quad (7.24)$$

С идентификациями  $\Phi = p, x = T$  и  $y = \rho$ , находим

$$\left( \frac{\partial\rho}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial\rho} \right)_T \right]^{-1}. \quad (7.25)$$

Замена фор. (7.25) в фор. (7.22) и результат в фор. (7.21), приводит к

$$c_p = c_v + \frac{T}{\rho^2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_\rho^2 \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial\rho} \right)_T \right]^{-1} \quad (7.26)$$

Объединив фор. (7.26) и (7.11), наконец находим фор. (7.18).

Известные в литературе способы установления взаимозависимости свойств различных веществ методом сравнительного расчета пригодны для двойных систем, и для графического изображения зависимости пользуются прямоугольной системой координат на плоскости. Последнее, в свою очередь увеличивает объем графических работ в 3 раза. Кроме того, этот способ не пригоден для тройных систем.

В настоящей работе для обобщения опытных данных тройных систем предлагается новый модифицированный способ метода сравнительного расчета и для графической обработки данных рекомендуется использование замкнутой трехкоординатной системы на плоскости. Этот способ позволит прогнозировать свойства третьей смеси с помощью двух других, проводить экстраполяцию и интерполяцию указанной смеси.

Результаты обобщения теплофизических свойств растворов позволяют нам прийти к следующему заключению:

1. Во всех случаях все три кривые взаимозависимости пересекаются внутри треугольника в одной точке, вблизи центра треугольника, координаты которой зависят от состава смесей.

2. Если для всех трех смесей  $W$  одинаково и изменяется в зависимости от температуры и давления одинаковым образом, то линии взаимозависимостей являются прямыми, проходящими через вершины внешнего треугольника, т.е. являются медианами внутреннего треугольника и они пересекаются в его центре.

3. Если концентрационная зависимость скорости звука в растворах аддитивна, то линии взаимозависимостей прямые и перпендикулярны сторонам основного треугольника.

4. Если зависимости скорости звука неаддитивны и подчиняются термодинамическому подобию, то график зависимости будет представлять собой прямые линии, незначительно отклоняющиеся от перпендикулярности и проходящие через вершины внешнего треугольника.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ**

1. Приведен анализ литературных данных по плотности веществ и их смесей. Для измерения плотности указанных веществ выбрана и обоснована методика для измерения плотности вещества в жидком состоянии при высоких температурах и давлениях.

2. По методу гидростатического взвешивания спроектирована, изготовлена и смонтирована в некоторых конструктивных изменениях экспериментальная установка, на которой проведено обширное исследование плотности веществ и их бинарных смесей в жидкой фазе при различных концентрациях в широкой области температур и давлений.

Разработана и изготовлена новая электронно-следающая система, обеспечивающая стабильное взвешивание подвесной системы при измерениях плотности жидкостей.

3. Экспериментально установлено, что для плотности бинарных смесей веществ линейной молекулярной структуры закон аддитивности выполняется, а для плотности бинарных смесей веществ строения «циклическое+линейное» этот закон нарушается. Доказано, что опытные значения плотности бинарных смесей метанола отклоняются от правила аддитивности в отрицательную сторону и кривые концентрационной зависимости меняются качественно в зависимости от рода смеси, давления и температуры.

4. Впервые исследована плотность жидких бинарных смесей н.гептан+бензол, н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан, н.гептан+октен-1, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол по трем массовым концентрациям 25, 50, 75% при температурах от 290 до 560 К и давлениях от атмосферного до 60 МПа;

5. На основе экспериментальных данных составлены различные варианты уравнений состояния и методом наименьших квадратов определены коэффициенты этих уравнений для всех исследованных индивидуальных соединений и их бинарных смесей.

6. Составлены эмпирические уравнения, передающие концентрационные зависимости плотности изученных бинарных смесей с погрешностью, не превышающей погрешности опытных данных, а также обобщающие концентрационные зависимости для отдельных изученных систем.

7. На основе экспериментальных данных по плотности определены показатели энтропии и изотермы жидкостей.

8. По методу эхоимпульса спроектирована, изготовлена в некоторых конструктивных изменениях экспериментальная установка, на которой проведено обширное исследование скорости звука в жидкостях при широком диапазоне температур и давлений.

Разработана и изготовлена новая акустическая ячейка системы, обеспечивающей стабильное измерение скорости звука в жидкостях.

9. Впервые исследована скорость звука в жидких бинарных смесях н.гептан+бензол, н.гептан+н.октан, н.гептан+изооктан, н.гептан+октен-1, метанол+бензол, метанол+этилбензол, метанол+толуол, метанол+о.ксилол, метанол+п.ксилол, метанол+м.ксилол по трем массовым концентрациям 25, 50, 75% при температурах от 290 до 560 К и давлениях от атмосферного до 60 МПа.

10. Составлено уравнение состояния для жидких веществ, передающее экспериментальные значения скорости ультразвука с погрешностью, не превышающей опытные.

11. Установлены закономерности изменения плотности исследованных веществ и их смесей от температуры, давления, концентрации, скорости ультразвука и структуры молекулы.

12. Составлены эмпирические уравнения скорости звука передающие концентрационные зависимости изученных бинарных смесей с погрешностью, не превышающей погрешности опытных данных, а также обобщающие концентрационные зависимости для отдельных изученных систем.

13. На основе экспериментальных данных составлены таблицы рекомендуемых значений плотности и скорости ультразвука в исследованных объектах для практического использования при проектировании производств, содержащих данные вещества, а также для проверки методов прогнозирования плотности и скорости звука жидкости при повышенных давлениях.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г. Уравнение состояния углеводородов для жидкой фазы // Журнал прикладной химии, 1995, № 2, т. 68, с. 210-215
2. Naziyev C.Y., Ferzeliyev B.I., Hasanov V.H. N-oktan-izooktan karışımının PVT ilişkisinin deneysel olarak inselenmesi / Uluslararası katılımı 10. Ulusal isi bilimi ve teknigi kongresi, 6-8 Eylül, Ankara: Gazi Universitesi, 1995, cild 1, s. 79-83
3. Назиев Я.М., Гасанов В.Г., Назиев Дж.Я. Обобщенные уравнения состояния для растворов углеводородов в жидкой фазе // Изв. вузов, Нефть и газ, 1995, № 1, с. 32, 105-106
4. Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г. pVT зависимость системы н.октан-октен-1 в широком интервале параметров состояния // Изв. вузов, Нефть и газ, 1997, № 1-2, с. 33-35
5. Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г., Гасанов А.С. Экспериментальное исследование плотности смесей н.гептан-н.октан различных температурах и давлениях // Изв. вузов, Нефть и газ, 1997, № 5-6, с. 61-64
6. Naziyev J.Y., Hasanov V.H. The investigation of the density of binary hydrocarbon mixtures at high pressures / Baku Int. Symp. on Energy, Ecology, Economy, print. in Tabriz University, Baku, 1997, p. 84-86
7. Назиев Я.М., Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г. Модификация метода сравнительного расчета // Ученые записки АзТУ, 1998, № 2, т. VII, с. 14-17
8. Назиев Я.М., Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г. Обобщение экспериментальных данных по плотности растворов углеводородов и спиртов // Ученые записки АзТУ, 1998, № 3, т. VII, с. 102-111
9. Гасанов В.Г. Вычисление плотности углеводородов для жидкой фазы // АзТУ, ученые записки, 1998, № 1, т. VII, с. 68-70
10. Назиев Я.М., Гасанов В.Г., Назиев Дж.Я. Прогнозирование теплопроводности веществ методом сравнительного расчета // Ученые записки АзТУ, 1998, №4, т. VII, стр.72-74
11. Гасанов В.Г., Назиев Дж.Я., Алиев П.А. Плотность бензола при различных параметрах состояния // АзТУ, ученые записки, 1999, № 1, т. VIII, с. 137-141
12. Гасанов В.Г., Гасанов Г.Т., Назиев Дж.Я. pVT зависимость смесей н.гептан-изооктан в широком интервале параметров состояния // АНАР, Проблемы Энергетики, 2000, № 2, с. 50-53

13. Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г. Определение показателей изоэнтропии жидкостей на базе экспериментальных данных // АНАР, Физика, 2000, № 2, т. 6, с. 49-53
14. Həsənov V.H., Naziyev C.Y. Hidrostatik çəkmə metodu ilə sıxlığı təyin edən qurğunun avtomatlaşdırılması // AMEA, Energetikanın problemləri, 2000, № 3-4, s.185-187
15. Naziyev C.Y., Həsənov V.H. Alifatik spirtlərin politropa göstəricisinin təyini // AMEA, Energetikanın problemləri, 2001, № 2, s. 47-52
16. Назиев Я.М., Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г. Обобщение экспериментальных данных по теплофизическим свойствам растворов углеводородов и спиртов // Теплофизика высоких температур, 2001, № 2, т. 39, с. 235-240
17. Назиев Я.М., Гасанов В.Г., Алиев Н.С. pVT зависимость смесей метанол-бензол в широком интервале параметров состояния / 48-й юбилейной учебно-методической и научно-технической конференции профессор-учительского состава и аспирантов университета. Баку: Чашыоглы, 2001, часть II, с. 66-67
18. Назиев Я.М., Гасанов В.Г. Экспериментальное исследование плотности ме-танола и растворов метанол-бензол при высоких давлениях // АНАР, Проблем Энергетики, 2001, № 2, с. 57-60
19. Назиев Я.М., Гасанов В.Г., Шахвердиев А.Н., Назиев Д.Я. pVT зависимость растворов метанола с ароматическими углеводородами // Журнал прикладной химии, 2002, т. 75, вып. 2, с. 1963-1967
20. Naziyev Y.M., Həsənov V.H., Naziyev C.Y. və b. Metanol-etilbenzol qarışığının yüksək təzyiqlərdə sıxlığının təcrübi tədqiqi // AzTU, Elmi əsərlər-fundamental elmlər”, 2002, № 2, s. 60-62
21. Гасанов В.Г. Исследование плотности бинарных смесей метанол-толуол при высоких давлениях // НАН АР, Проблемы Энергетики, 2002, № 3, с. 96-100
22. Гасанов В.Г. Экспериментальное исследование плотности растворов // АзТУ, ученые записки – фундаментальные науки, 2002, № 1, с. 71-77
23. Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г. Определение показателей политропы алифатических спиртов // АзТУ, Ученые записки – фундаментальные науки, 2002, № 2, с. 53-59
24. Назиев Я.М., Гасанов В.Г., Назиев Дж.Я. и др. pVT зависимость смесей метанол-этилбензол в широком интервале параметров состояния // AzTU, R.Ə.Mustafayevin 70 illiyinə həsr olunmuş “İstilik fizikasının müasir problemləri” üzrə xatirə-yubiley konf., 2002, s. 143

25. Naziev Ya.M., Shakhverdiev A.N., Hasanov V.H. et al. p-V-T Dependences of Methanol Solutions with Aromatic Hydrocarbons and their generalization / The sixteenth European conf. for Thermophysical properties 1-4 September, Imperial College. UK, 2002, p. 23
26. Naziev Ya.M., Shakhverdiev A.N., Hasanov V.H. p-V-T Dependence for methanol Solutions with Aromatic Hydrocarbons // Journal of Applied Chemistry, 2002, v. 75, No12, p. 1925-1930
27. Naziev Ya.M., Hasanov V.H., Naziev J.Y. The research for methanol-toluol binaries mixtures density at high pressures / Fifteenth Sympos. on thermophysical prope. June 22-27, Boulder, Colorado. USA, 2003, p. 271
28. Naziev Ya.M., Shakhverdiev A.N., Hasanov V.H. The p -  $\rho$  - T dependence for methanol-benzol and methanol-ethylbenzol solutions / Thermodynamics and statisticcil Mechanics with Industrial applications 9 april, Univer. of Cambridge. UK, 2003, p. 64
29. Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г., Алиев А.Д. Исследование p- $\rho$ -T зависимости виноградного спирта при различных параметрах состояния // АзТУ, ученые записки-фундаментальные науки, 2003, №2, т. II.(6), с. 20-22
30. Hasanov V.H. Speed of sound in liquid tetrachloromethane and benzene at temperatures from 283.15 K to 333.15 K and pressures up to p=30 MPa // J. Chem. Thermodynamics, 2004, vol. 37, Issue 12, p. 689-693
31. Гасанов В.Г., Назиев Дж.Я. p- $\rho$ -T-x зависимостей системы метанол-этилбензол // АзТУ, ученые записки – фундаментальные науки, 2004, № 1, т. 3 (9), с. 76-79
32. Гасанов В.Г., Назиев Дж.Я., Гасанов А.С. Экспериментальная установка для измерения скорости ультразвука в жидкостях при различных параметрах состояния // АзТУ, ученые записки – фундаментальные науки, 2004, № 4, т. 3 (12), с. 15-19
33. Назиев Я.М., Назиев Дж.Я., Гасанов В.Г. Определение влияния переменности тепловых свойств веществ при измерении теплопроводности методами стационарного режима // Измерительная техника, 2004, №1, стр.48-50
34. Naziyev Y.M., Şahverdiyev A.N., Naziyev C.Y., Həsənov V.H. Maddələrin istilik-fiziki xassələri.Dərs vəsaiti.Bakı:“Tİ-Media”, 2004, 487s.
35. Гасанов В.Г. Исследование скорости ультразвука в метаноле и этилбензоле при различных температурах и давлениях // АзТУ, ученые записки –фундаментальные науки, 2005, № 4, т. 4 (16), с. 18-20

36. Naziyev J.Y., Naziyev Ya.M., Hasanov V.H. et al. Speed of sound in refrigerants which are in the row of methane (outline) / Eighth Baku Int. Congress Energy, Ecology, Economy, Baku, 2005, p. 512-519
37. Naziev Ya.M., Shakhverdiev A.N., Hasanov V.H. The  $(p, \rho, T)$  of (methanol-benzene) and (methanol-ethylbenzol) solutions // J. Chemical Thermodynamics, 2005, v. 37, Issue 12, p. 1268-1275
38. Hasanov V.H., Kabelac S. Speed of sound in (methanol+benzene) at temperatures between  $T=290$  K and  $T=530$  K and pressures up to  $p=60$  MPa // AzTU, Scientists of a note - Fundamental sciences, 2007, №1, vol. VI (21), p. 3-6
39. Hasanov V.H., Naziyev Ya.M., Naziyev J.Y. The research methanol+o.xylene binaries mixtures speed of sound at high pressures / 9<sup>th</sup> Baku Int. Congress "Energy, Ecology, Economy". Baku, 2007, p. 591-595
40. Naziev Ya.M., Hasanov V.H., Naziyev J.Y. et al. Correlation for the calculation of the speed of sound of binary mixtures // ANSA, J. Physica, 2007, v. XIII, p. 172-174
41. Naziyev C.Y., Naziyev Ya.M., Həsənov V.H. Bəzi freonların p-V-T asılılığı // AzTU, Elmi əsərlər fundamental elmlər, 2007, №2, cild VI (22), səh. 8-12
42. Həsənov V.H. Metanol-etilbenzol qarışıqlarının ultrasəs sürətinin hesablanması korrelyasiyası / Azərbaycan xalqının ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 85 illiyinə həsr olunmuş texniki ali məktəblərdə təhsilin müasir problemləri mövzusunda Respublika elmi-praktiki konfransının materialları. Bakı: Azərbaycan Texniki Universitetinin mətbəəsi, 2008, s. 170-171
43. Həsənov V.H., Naziyev Y.M., Naziyev C.Y. Metanol-p.ksilol qarışıqlarının ultrasəs sürətinin hesablanması korrelyasiyası / Azərbaycan xalqının ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 85 illiyinə həsr olunmuş texniki ali məktəblərdə təhsilin müasir problemləri mövzusunda Respublika elmi-praktiki konfransının materialları. Bakı: Azərbaycan Texniki Universitetinin mətbəəsi, 2008, s. 161-162
44. Həsənov V.H., Bayramov F.Ə. Yüksək hal parametrlərində metanol-p.ksilol binar qarışığında ultrasəs sürətinin təyini / Görkəmli alim, Nobel mükafatı Laureatı Lev Davidoviç Landaunun 100 illik yubileyinə həsr olunmuş 51-ci tələbə elmi-texniki konfransının materialları. Bakı: AzTU, 2008, s. 91-92
45. Hasanov V.H. Densities and Speeds of Sound of the Binary Mixtures of Methanol+o.Xylene and Methanol+p.Xylene / Seventeenth Sympos-



- sium on Thermophysical Properties. Boulder, Colorado USA June 21-26, 2009, p. 204-205
46. Hasanov V.H. Densities and Speeds of sound of the binary mixtures of methanol+m.xylene / Internazional Symposium on Engineering and Architectural Sciences of Balkan, Oktober 22-24, Isparta, Turkey, 2009, p.130-135
  47. Hasanov V.H., Naziyev J.Y., Naziyev Ya.M., The speed of sound of binary mixtures of n-alkanes // ANSA, J. Physica, 2009, v. XV, p. 71-77
  48. Hasanov V.H., Huseynov A.G., Abdyllyayeva G.K. Experimental investigations of the density and flexibility of the steam of the reservoir waters // AzTU, Elmi əsərlər fundamental elmlər, 2009, №2, cild VIII (30), səh. 29-35
  49. Həsənov V.H., Naziyev Y.M., Şahverdiyev A.N., Hətəmov S.H. Mayelərdə səsin yayılma sürətinin ölçülməsi üçün qurğu: Azərbaycan Respublikası Standartlaşma, Metrologiya və Patent üzrə Dövlət Komitəsi, ixtira İ20100043, 2010, Bakı.
  50. Həsənov V.H., İsmayılov V.R. Mayelərdə səsin yayılma sürətini təyin edən qurğu / Azərbaycan xalqının ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 87 ildönümünə həsr olunmuş 53-cü tələbə elmi-texniki konfransının materialları, 2010, s.150
  51. Гасанов В.Г., Баширов М.М., Назиев Я.М., Шахвердиев А.Н. Исследование скорости ультразвука в бинарных смесях (метанол+толуол) при различных параметрах состояния / Материалы республиканской научной-практической конференции «Инновационные технологии в образовании и науке» посвященной 60-летию АзТУ, 2010, с.226-228
  52. Həsənov V.H., İsmayılov V.R. Mayelərdə səsin yayılma sürətini təyin edən qurğu / Azərbaycan xalqının ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 87 ildönümünə həsr olunmuş 53-cü tələbə elmi-texniki konfransının material., 2010, səh. 150
  53. Hasanov V.H. Acoustic and thermodynamic properties of binary liquid mixture methanol+n.heptane / The 12<sup>th</sup> international conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Processm Design, may 16-21, Suzhou, Jiangsu, China, 2010
  54. Həsənov V.H., Naziyev C.Y., Əliyev N.S. Metil spirtinin karbohidrogenlərlə qarışığında səs sürəti // AzTU, Elmi əsərlər fundamental elmlər, 2011, №1, cild X(37), səh.14-17

55. Гасанов В.Г. Скорость звука в углеводородах и спиртах и их растворах, методы измерения (монография): Баку, из-во «Элм», 2011, 240 с.
56. Həsənov V.H., Mahmudova L.A. Təsribə yolu ilə metanol + p.ksilol qarışığında ultrasəs sürətinin təyini / Azərbaycan xalqının ümum-milli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 88-ci ildönümünə həsr olunmuş 54-cü tələbə elmi-texniki konfransının materialları, 2011, səh. 156-157
57. Гасанов В.Г. Скорость звука в н-гептане, н-октане и их бинарных смесях при температуре 293.15-523.15 К и давлении до 60 МПа // Теплофизика Высоких Температур, Москва. 2012, №1, т.50, стр.48-55
58. Hasanov V.H. The Speed of Sound of n-Heptane, n-Octane and their Binary Mixtures at Temperatures  $T=293.15$  to  $523.15$  K and Pressures up to 60 MPa // High Temperature, USA. 2012, v. 50, No. 1, pp.44-51
59. Hasanov V.H. Acoustic and thermodynamic properties of binary liquid mixture benzene+ n.heptane/ 18th sympos.on thermophysical prope. Boulder, Colorado USA June 24-29, 2012, p.198
60. Hasanov V.H. Acoustic and thermodynamic properties of binary liquid mixture methanol+ n.heptane / Book of abstracts 2<sup>nd</sup> Symposium Thermophysical properties for Technical Thermodynamics. Germany, Rostock, March 27-28, 2013, p.39

**В опубликованных работах Гасановым В.Г. вносится следующий вклад:**

в работах [11, 12, 21, 29, 30, 32, 33, 45, 46, 51, 52, 56-58] – разработаны и собраны экспериментальные приборы для измерения плотности и скорости звука веществ и оценены результаты измерения;

в [2-7, 13-16, 18-20, 22-28, 34, 35, 40, 42, 44, 47-50, 53-55, 59, 60] – получены экспериментальные данные по чистым углеводородом и одноатомным спиртам и предложены уравнения для вычисления плотности и скорости звука;

в [1, 8-10, 17, 31, 36-39, 41, 43] – предложены обобщенные уравнения, описывающие экспериментальные данные по плотности и скорости звука веществ;

в [8, 10, 13, 15, 21, 29, 44, 47, 48, 58-60] – получены экспериментальные данные по смесям, дана интерпретация полученных данных и предложены уравнения, передающие зависимости плотности и скорости звука от концентрации углеводородов и спиртов.

## XÜLASƏ

**Girişdə** dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir.

**Birinci fəsil** karbohidrogenlərin, spirtlərin və onların binar qarışıqlarının sıxlığı haqqında ədəbiyyat məlumatlarının analizinə həsr edilmişdir. Aparılmış analiz əsasında işin vacibliyi əsaslandırılmışdır.

**İkinci fəsildə** tədqiqat və istifadə edilmiş təcrübi qurğunun ətraflı təsviri metodunun seçimi, əsas təcrübi kəmiyyətlərin ölçmə metodikası, nəzarət ölçmələrinin nəticələri, təcrübələrin məlumatına görə sıxlığın hesablanması verilmişdir və ölçmə xətası hesablanmışdır.

**Üçüncü fəsildə** binar qarışıqların hazırlanmasının metodikası və təmiz maddələrin sıxlığının eksperimental tədqiqatlarının nəticələri verilmiş (metanol, etilbenzol, toluol, heptan, o.ksilol, p.ksilol, m.ksilol), həm də temperaturun və təzyiqin geniş intervalında müxtəlif konsentrasiyalarda onların ikili qarışıqları öyrənilmişdir. Alınmış təcrübi materiallar təhlil edilmiş və ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəsi verilmişdir.

**Dördüncü fəsil** analitik təhlilə və öyrənilmiş maddələrin sıxlığına görə təcrübi məlumatların ümumiləşdirilməsinə həsr edilmişdir. Bu fəsildə həmçinin müqayisəli hesablama üsulu ilə məhlulların sıxlığına görə alınmış təcrübi məlumatların ümumiləşdirilməsi və izoentropa göstəricilərinin təyini verilmişdir.

**Beşinci fəsildə** metanolda və metanol-karbohidrogenlərin məhlullarında səsin yayılma sürətinə görə təcrübi məlumatların analizi verilmişdir.

**Altıncı fəsildə** tədqiqatın və ultrasəs sürətinin ölçülməsi üçün eksperimental qurğunun ətraflı təsviri metodu, əsas təcrübi kəmiyyətlərin ölçmə metodikası, analitik təhlili və öyrənilən maddələr üzrə eksperimental nəticələrinin ümumiləşdirilməsi verilmişdir.

**Yeddinci fəsildə** sıxlığın və ultrasəs sürətinin mayelərdə qarşılıqlı asılılıqları verilir. Bu fəsildə, həmçinin müqayisəli hesablama üsulu ilə məhlulların ultrasəs sürəti üzrə alınmış eksperimental nəticələrin hesablanması verilmişdir.

## SUMMARY

**In the introduction** of the thesis the relevance of the topic is justified, stated purpose of the study and shows the practical value of the work.

**The first chapter** is devoted to the analysis of published data on the density of hydrocarbons, alcohols, and mixtures thereof. Based on the analysis was made conclusion on the need for this study.

**The second chapter** provides a choice of research methods and a detailed description of the experimental setup used, method of measuring basic experimental values, the results of the control measurements, the estimated equation for calculating the density on these experiments and error estimate of the measurements.

**The third chapter** presents the method of preparation of binary mixtures and the results of experimental studies examined as well as the density of pure substances (methanole, ethlbenzene, toluole, n.heptane, o.xylene, p.xylene, m.xylene), and their binary mixtures at various concentrations in a wide range of temperature and pressure. The experimental material is analyzed in detail and compared with the available published data.

**The fourth chapter** is devoted to processing, analytical description and compilation of experimental data on the density of the facility. This chapter provides a synthesis of the experimental data on the density of the solutions of comparative calculation and the measurement of the isentrope and isotherm liquids.

**The fifth chapter** provides an analysis of experimental data on the speed of sound in methanol and methanol-hydrocarbons.

**The sixth chapter** presents the choice of research methods and a detailed description of the experimental setup for measuring the speed of ultrasound technique for measuring the basic experimental values, analytical description and compilation of experimental data on objects.

**In the seventh chapter** presents the mutual dependencies of density and speed of sound in liquids. This chapter also provides an account of the experimental data on the speed of sound velocity in solutions of comparative calculation.

# **AZƏRBAYCAN TEXNİKİ UNIVERSİTETİ**

*Əlyazma hüququnda*

**HƏSƏNOV VAQİF HACAN OĞLU**

## **YÜKSƏK HAL PARAMETRLƏRİNDƏ ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN (KARBOHİDROGEN VƏ SPİRTLƏRİN) MƏHLULLARININ TERMODİNAMİK XASSƏLƏRİ**

İxtisas: 3343.01-“İstilik texnikasının nəzəri əsasları”

texnika üzrə elmlər doktoru alimlik dərəcəsi almaq  
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

## **A V T O R E F E R A T I**

**BAKİ - 2013**