

УДК 536.7:547.313

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ И ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ 1-АЛКЕНОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Т.С. Хасанишин, О.Г. Поддубский, А.П. Щемелев

В результате обработки литературных данных получены обладающие предсказательной способностью аналитические зависимости молярного объема и молярной изобарной теплоемкости от молярной массы в ряду жидких 1-алкенов C_6-C_{16} при температурах 273–433 К и атмосферном давлении. Среднеквадратическое отклонение результатов расчета молярного объема и молярной изобарной теплоемкости от исходных данных в исследованном интервале температур составляет 0,2 и 0,6% соответственно.

Введение

В последние годы в теплофизической практике измерения скорости звука занимают важное место в ряду методов исследования термодинамических свойств вещества. Полученные при этом данные имеют не только самостоятельный интерес, но и могут быть использованы для определения таких термодинамических свойств вещества как плотность, теплоемкость и сжимаемость. Определение вышеуказанных свойств предполагает помимо наличия экспериментальных данных о скорости звука в исследованном интервале температур и давлений дополнительных надежных данных о плотности ρ_0 и изобарной теплоемкости c_{p0} при атмосферном давлении в том же интервале температур. Ранее [1, 2] авторами были проведены систематические измерения скорости звука в жидких 1-алкенах, имеющих общую формулу C_nH_{2n} , от 1-гексена до 1-гексадецена включительно с четным числом атомов углерода в молекуле алкена в интервале температур 303–433 К и давлений 0,1–100 МПа с погрешностью 0,1%.

Однако, анализ имеющейся экспериментальной информации о ρ_0 и c_{p0} в ряду алкенов при атмосферном давлении и на кривой насыщения показал, что они немногочисленны, носят противоречивый характер и к тому же не согласованы термодинамически и гомологически. Отмеченное обстоятельство побудило нас провести работу по получению более достоверной информации.

Настоящая работа посвящена анализу литературных данных о ρ_0 и c_{p0} в жидких 1-алкенах при атмосферном давлении, изучению закономерностей их поведения в ряду 1-алкенов, предсказанию и уточнению анализируемых термодинамических свойств малоисследованных гомологов ряда, получению параметров корреляционных уравнений, отображающих зависимости свойства от молярной массы алкенов и температуры.

Результаты исследований и их обсуждение

При обобщении использовался экспериментальный материал по ρ_0 и c_{p0} для алкенов C_5-C_{16} , приведенный в [3–12]. Анализ имеющихся литературных данных показал, во-первых, что достаточно полно в интервале температур 273–433 К изучены низшие алкены C_5-C_{10} , высшие в области температур выше 372 и 381 К соответственно для ρ_0 и c_{p0} экспериментально не изучены, во-вторых, существуют большие расхождения между имеющимися данными, зачастую превышающие суммарные погрешности анализируемых данных, в-третьих, имеются работы, в которых для отдельных алкенов значения теплоемкости при высоких температурах получены путем графоаналитической экстраполяции. Очевидно, что имеющаяся информация о ρ_0 и c_{p0} требует согласования и уточнения, а в ряде случаев для отдельных алкенов получения новых сведений. В данной работе для решения поставленной задачи авторами применена методика расчета и

предсказания свойства, основанная на использовании закономерности ее изменения в гомологическом ряду [1, 2, 13, 14].

Предварительная обработка информации осуществлялась графически. В координатах молярный объем – молярная масса ($\tilde{v}-M$) и молярная изобарная теплоемкость – молярная масса (\tilde{c}_p-M) были построены графические зависимости при заданных температурах. В качестве исходных данных были использованы результаты, приведенные в [3–12]. Было установлено, что зависимости \tilde{v} и \tilde{c}_p от молярной массы при заданных температурах имеют характер, близкий к линейному.

Выявленный характер зависимостей позволил использовать для описания указанных свойств в ряду 1-алкенов достаточно простые количественные соотношения, обладающие предсказательной способностью.

$$\tilde{v} = \left[v_0 + v_1 M + \frac{v_2}{(v_3 + M)} \right] \times 10^{-3}, \quad (1)$$

где $v_0 = 14,167 - 4,068(T/100) + 3,894(T/100)^{1,6}$;

$v_1 = 0,950677 + 0,07498(T/100)$;

$v_2 = -61,6 + 48,29(T/100) + 0,02239(T/100)^7$;

$v_3 = -19,5 - 5,46(T/100)$;

$$\tilde{c}_p = c_0 + c_1 M + \frac{c_2}{M}, \quad (2)$$

где $c_0 = 2898,516 + 53,49245 \times (T/100) - 2916,749 \times (T/100)^{0,05}$;

$c_1 = 1,169818 - 0,0695169 \times (T/100) + 0,499735 \times (T/100)^{0,85}$;

$c_2 = 13,0689 + 504,2273 \times (T/100) + 13,5747 \times (T/100)^{-1,2}$.

В (1) и (2) \tilde{v} – молярный объем, м³/кмоль; M – молярная масса, кг/кмоль; T – температура, К; \tilde{c}_p – молярная изобарная теплоемкость, Дж/(кмоль×К).

Третий член в (1) и (2) учитывает небольшие отклонения от линейности предложенных соотношений, имеющих место лишь при малых значениях молярной массы (менее 98 кг/кмоль) и высоких температурах (свыше 413 К), что обусловлено на наш взгляд просто отсутствием точных данных в этой области параметров, что однако не снижает предсказательный потенциал, заложенный в (1) и (2).

Коэффициенты в (1) и (2) вычислялись методом наименьших квадратов с учетом весовых функций.

Среднеквадратическое отклонение (СКО) исходных значений молярного объема и молярной изобарной теплоемкости от сглаженных при помощи уравнений (1) и (2) в интервале температур 273–433 К составляет 0,2 и 0,6% соответственно.

Для оценки интерполяционных и экстраполяционных возможностей предложенных уравнений (1) и (2) была выполнена обработка исходных данных путем варьирования числа гомологов, участвующих в обработке. При этом различие в величинах СКО было незначительным. Таким образом, проведенные оценки показали хорошие интерполяционные и экстраполяционные свойства уравнений (1) и (2). Они могут быть использованы для расчета и предсказания величин молярного объема и молярной изобарной теплоемкости, неизученных жидких высших алкенов при атмосферном давлении в области температур 273–433 К.

Недостающие значения ρ_0 и c_{p0} для отдельных гомологов и температур, при которых указанные свойства экспериментально не изучены, вычислялись по (1) и (2). Далее для каждого алкена формировались массивы исходных значений ρ_0 и c_{p0} , содержащие наиболее

надежные литературные данные [3–12] и значения указанных свойств, вычисленные с помощью количественной корреляции «строение–свойство». Полученные таким образом массивы исходных данных по ρ_0 и c_{p0} для алкенов C_6 – C_{16} аппроксимировались в зависимости от температуры степенными полиномами.

Температурная зависимость ρ_0 , кг/м³ имеет вид

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^3 a_i (T_{кр} - T)^i. \quad (3)$$

Значения коэффициентов a_i уравнения (3) получены методом наименьших квадратов и приведены в таблице 1, там же представлены значения критических температур $T_{кр}$ [7], рабочие интервалы температур и величины СКО.

Таблица 1 – Коэффициенты уравнения (3)

a_0	a_1	a_2	a_3	СКО, %
1-гексен $T_{кр} = 504,2$ К Рабочий диапазон температур: 293–333 К				
$4,449285 \times 10^2$	1,226758	$-6,883505 \times 10^{-4}$	–	0,036
1-октен $T_{кр} = 567,4$ К Рабочий диапазон температур: 293–373 К				
$4,572003 \times 10^2$	$9,819964 \times 10^{-1}$	$9,971162 \times 10^{-5}$	$-9,213186 \times 10^{-7}$	0,165
1-децен $T_{кр} = 616,4$ К Рабочий диапазон температур: 293–433 К				
$4,33129 \times 10^2$	1,233393	$-1,199039 \times 10^{-3}$	$1,015006 \times 10^{-6}$	0,160
1-додецен $T_{кр} = 657,6$ К Рабочий диапазон температур: 293–433 К				
$4,59472 \times 10^2$	$9,20924 \times 10^{-1}$	$-2,7691 \times 10^{-4}$	–	0,115
1-тетрадецен $T_{кр} = 692,0$ К Рабочий диапазон температур: 293–433 К				
$4,52685 \times 10^2$	$9,13779 \times 10^{-1}$	$-2,892 \times 10^{-4}$	–	0,116
1-гексадецен $T_{кр} = 722,0$ К Рабочий диапазон температур: 293–433 К				
$4,60800 \times 10^2$	$8,18429 \times 10^{-1}$	$-1,6747 \times 10^{-4}$	–	0,170

Температурная зависимость изобарной теплоемкости c_{p0} , кДж/(кг×К) представлена уравнением

$$c_{p0} = \sum_{i=0}^2 b_i (T)^i. \quad (4)$$

Коэффициенты уравнения (4), рабочие диапазоны температур, а также величины СКО приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты уравнения (4)

b_0	b_1	b_2	СКО, %
1-гексен			
Рабочий диапазон температур: 293–333 К			
1,754316	$-1,021837 \times 10^{-3}$	$8,155785 \times 10^{-6}$	0,53
1-октен			
Рабочий диапазон температур: 293–373 К			
1,571760	$3,655330 \times 10^{-4}$	$5,250813 \times 10^{-6}$	0,23
1-децен			
Рабочий диапазон температур: 293–433 К			
1,441712	$1,352526 \times 10^{-3}$	$3,364934 \times 10^{-6}$	0,59
1-додецен			
Рабочий диапазон температур: 293–433 К			
1,412459	$1,674325 \times 10^{-3}$	$2,647384 \times 10^{-6}$	0,63
1-тетрадецен			
Рабочий диапазон температур: 293–433 К			
1,404498	$1,840660 \times 10^{-3}$	$2,235407 \times 10^{-6}$	0,77
1-гексадецен			
Рабочий диапазон температур: 293–433 К			
1,392682	$2,003734 \times 10^{-3}$	$1,879111 \times 10^{-6}$	0,65

Согласно проведенным оценкам, погрешность рекомендуемых значений ρ_0 и c_{p0} в зависимости от температуры составляет для алкенов C_6 – C_{10} $\delta\rho_0 = 0,02$ – $0,3\%$ и $\delta c_{p0} = 0,2$ – $2,5\%$, а для C_{12} – C_{16} $\delta\rho_0 = 0,1$ – $0,5\%$ и $\delta c_{p0} = 0,3$ – $3,0\%$.

Полученная таким образом информация о ρ_0 и c_{p0} для 1-алкенов при атмосферном давлении совместно с данными о скорости звука при повышенном давлении [2] была использована нами для определения термодинамических свойств для жидких 1-тетрадецена [15] и 1-гексадецена [16] при температурах 303–433 К и давлениях 0,1–100 МПа.

Предложенный и реализованный в работе алгоритм оценки термодинамических свойств при атмосферном давлении обеспечивает приемлемую точность устойчивых расчетов термодинамических свойств жидкостей на основе данных о скорости звука при повышенном давлении. Необходимо отметить, что полученные таблицы термодинамических свойств для алкенов C_{14} и C_{16} являются единственными [15, 16].

Заключение

Разработана методика расчета и предсказания плотности и изобарной теплоемкости жидких алкенов при температурах 303–433 К и атмосферном давлении, основанная на использовании закономерности их поведения в гомологическом ряду. Определены параметры обобщающих функций в зависимости от молярной массы алкена и температуры. Показано, что разработанная методика расчета описывает исходные данные по плотности и изобарной теплоемкости с погрешностью, не превышающей погрешность экспериментов.

Литература

1. Хасаншин, Т.С. Исследования скорости звука в жидких 1-алкенах / Т.С. Хасаншин, О.Г. Поддубский, А.П. Щемелев // Докл. НАН Беларуси. – 2004. – Т. 4., № 6. – С 91–95.
2. Хасаншин, Т.С. Скорость звука в жидких 1-алкенах / Т.С. Хасаншин, О.Г. Поддубский, А.П. Щемелев // ТВТ. – 2005. – Т. 43, № 4. С. 533–539.
3. Schiessler, R.W. The synthesis and properties of hydrocarbons of high molecular weight – IV / R.W. Schiessler, [et al.] // Proc. Am. Pet. Inst. – 1946. – Vol. 26, Sec. 3 – P. 254–302.
4. Properties of hydrocarbons of high molecular weight synthesized by Research Project 42 of the American Petroleum Institute / Pennsylvania State University. College of Science. – New York: American Petroleum Institute. Division of Science and Technology, 1967. – 46 p.
5. Апаев, Т.А. Экспериментальное исследование р-υ-Т зависимости некоторых олефинов и нафтенов при широких параметрах состояния: автореф. ... дис. канд. физ.-матем. наук: 054 / Т.А. Апаев; Азерб. гос. ун-т. – Баку, 1971. – 26 с.
6. Галандаров, З.С. Плотность и динамическая вязкость олефиновых углеводородов при различных температурах и давлениях: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 05.14.05 / З.С. Галандаров; Азерб. ин-т нефти и химии. – Баку, 1986. – 24 с.
7. Steele, W.V. Thermodynamic properties of alkenes (mono-olefins larger than C₄) / W.V. Steele, R.D. Chirico // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1993. Vol. 22, № 2. – P. 377–430.
8. Cibulka, I. P-ρ-T data of liquids: summarization and evaluation. 6. Nonaromatic hydrocarbons (C_n, n ≥ 5) except n-alkanes C₅ to C₁₆ / I. Cibulka, T. Takagi // J. Chem. Eng. Data. – 1999. Vol. 44. – P. 1105–1128.
9. Zábanský, M. Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Supplement I / M. Zábanský, V. Růžička, E.S. Domalski // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2002. Vol. 30, № 5. – P. 1199–1689.
10. Атрашенок, Т.Р. Экспериментальное исследование теплоемкости жидкого октена-1 в диапазоне температур 282–368 К / Т.Р. Атрашенок, Н.А. Нестеров, А.Д. Пещенко // Инженерно-физический журнал. 1994. – Т. 66, № 4. – С. 490–491.
11. Зарипов, З.И. Теплофизические свойства n-алкенов / З.И. Зарипов, С.А. Булаев, Г.Х. Мухамедзянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2003. – № 1. – С. 235–240.
12. Булаев, С.А. Термические и теплофизические свойства непредельных углеводородов, полиэтиленгликолей и их смесей при температурах от 253 до 363 К и давлениях от 0.098 до 196 МПа: автореф. ... дис. канд. техн. наук: 01.04.14 / С.А. Булаев; Казанский гос. техн. ун-т. им. А.Н. Туполева. – Казань, 2005. – 23 с.
13. Хасаншин, Т.С. Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении / Т.С. Хасаншин. – Минск: Наука и техника, 1992. – 256 с.
14. Хасаншин, Т.С. Закономерности изменения плотности жидких алканолов -1, -2, -3, -4 при атмосферном давлении / Т.С. Хасаншин // ТВТ. – 1995. – Т. 33, № 4. – С. 565–568.
15. Khasanshin, T.S. The thermodynamic properties of 1-alkenes in the liquid state: 1-Hexadecene / T.S. Khasanshin [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2006. – Vol. 245. – P. 26–31.
16. Khasanshin, T.S. Thermodynamic properties of 1-alkenes in the liquid state: 1-Tetradecene / T.S. Khasanshin [et al.] // Int. J. Thermophys. 2006. – Vol. 27, № 6. – P. 1746–1759.

Поступила в редакцию 3.04.2007