

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО 1-ГЕПТЕНА

*О.Г. Поддубский, Т.С. Хасаншин, А.П. Щемелев, В.С. Самуилов*

Представлена методика расчета термодинамических свойств жидкости, которая опирается на данные о скорости звука в зависимости от температуры и давления и данные о плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении или на кривой насыщения. Показано, что в качестве исходных данных, привлекаемых для расчета, могут быть использованы результаты количественных корреляций строение-свойство, основанных на закономерностях изменения указанных свойств в гомологическом ряду 1-алкенов. С помощью представленной методики рассчитаны свойства 1-гептена и впервые составлены подробные термодинамические таблицы в диапазоне температур 303–353 К и давлений 0,1–100 МПа. Рассчитанные значения плотности обобщены уравнением Тейта.

### Введение

В настоящее время предъявляются повышенные требования к своевременному обеспечению проектных и конструкторских организаций надежной справочной информацией по свойствам веществ. Одним из методов, позволяющих получить большой набор надежных данных в широком диапазоне параметров, является акустический метод исследования термодинамических свойств вещества. Он базируется на использовании скорости звука во всем диапазоне температур и давлений, с привлечением температурных зависимостей плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении.

В случае исследования веществ, являющихся представителями гомологических рядов, в которых, как известно, свойства изменяются монотонно, отпадает необходимость в измерении скорости звука в каждом из членов гомологического ряда. Это было использовано в данной работе для определения термодинамических свойств 1-гептена, который является представителем гомологического ряда 1-алкенов, имеющих общую формулу  $C_nH_{2n}$ . Измеренная скорость звука в жидких алкенах от 1-гексена до 1-гексена с четным числом атомов в молекуле при давлениях до 100 МПа в интервале температур 303–433 К использована для изучения корреляции между скоростью звука и молекулярным строением алкенов. В основу данных по плотности и изобарной теплоемкости положены результаты корреляций строение-свойство молярного объема и молярной изобарной теплоемкости в гомологическом ряду алкенов.

### Результаты исследований и их обсуждение

Для расчета термодинамических свойств 1-гептена в жидком состоянии при температурах 303–353 К и давлениях 0,1–100 МПа в качестве исходной информации использовались значения скорости звука во всем рассматриваемом диапазоне температур и давлений и значения плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении.

Зависимость скорости звука от температуры и давления для алкена  $C_7$  находилась по корреляционному уравнению [1, 2], полученному нами ранее при изучении связи между скоростью звука и молекулярным строением 1-алкенов, проведенном на основе собственных измерений, выполненных для алкенов  $C_6$ ,  $C_8$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  и  $C_{16}$  при температурах 303–433 К и давлениях 0,1–100,1 МПа с погрешностью 0,1%. Температурные зависимости плотности  $\rho_0$  и изобарной теплоемкости  $c_{p0}$  при атмосферном давлении в интервале температур 303–353 К находились обработкой имеющихся литературных данных, подробный перечень и анализ которых дан в [3], а также их значений, полученных нами на основе корреляций строение-свойство в ряду алкенов  $C_6$ – $C_{16}$  [3].

Зависимость скорости звука от давления и температуры была представлена в виде, удобном для проведения дальнейших расчетов термодинамических свойств.

$$\frac{10^6}{W^2} = A + \frac{G}{D + p/100} + \frac{E}{F + p/100}, \quad (1)$$

где  $W$  – скорость звука, м/с;  
 $p$  – давление, МПа;  
 $A$  – константа;  
 $G, D, E$  и  $F$  – температурные функции.

Температурные зависимости  $G, D, E$  и  $F$  имеют вид:

$$G = g_0 + g_1(T/100), \quad (2)$$

$$D = d_0 + d_2(T/100)^n, \quad (3)$$

$$E = e_0 + e_1(T/100), \quad (4)$$

$$F = f_0 + f_1((T_{кр} - T)/100) + f_2((T_{кр} - T)/100)^k, \quad (5)$$

где  $T, T_{кр}$  – соответственно температура и критическая температура, К;  
 $g_0, g_2, d_0, d_2, e_0, e_1, f_0, f_1, f_2$  – коэффициенты аппроксимации;  
 $n$  и  $k$  – показатели степени.

В результате обработки была вычислена константа уравнения (1)  $A = 0,03351$ , показатели степени  $n = -0,10$  и  $k = 1,75$  и коэффициенты уравнений (2)–(5), значения которых приведены в таблице 1.

Расчет  $T_{кр}$  алкена  $C_7$  при  $N = 7$  осуществлялся по уравнению [4]

$$T_{кр} = 1346,2 - 3400,5N^{-1/2} + 4096N^{-1} - 2010,4N^{-3/2}, \quad (6)$$

где  $N$  – число атомов углерода в молекуле алкена, а  $T_{кр} = 537,5$  К.

Таблица 1 – Коэффициенты уравнений (2)–(5)

$i$	0	1	2
$g_i$	0,7167346	-0,0451157	–
$d_i$	-4,969016	–	7,841971
$e_i$	-0,16693	0,1384012	–
$f_i$	0,217925	-0,182771	0,158204

Уравнение (2) описывает исходные данные по скорости звука при  $T = 303–353$  К и  $p = 0,1–100$  МПа со среднеквадратичным и максимальным отклонением соответственно 0,01 % и 0,03 %.

Зависимости плотности  $\rho_0$ , кг/м<sup>3</sup> и изобарной теплоемкости  $c_{p0}$ , Дж/(кг·К) от температуры были представлены уравнениями вида

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^n a_i (T_{кр} - T)^i, \quad (7)$$

$$c_{p0} = \sum_{i=0}^m c_i (T)^i. \quad (8)$$

Здесь и далее нижним индексом «0» обозначено атмосферное давление.

Значения коэффициентов  $a_i$  и  $c_i$  в уравнениях (7) и (8), вычисленные методом наименьших квадратов, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты уравнений (7) и (8)

$i$	$a_i$	$c_i$
0	$4,395 \times 10^2$	$1,616616 \times 10^3$
1	1,24263	$-3,212417 \times 10^{-2}$
2	$-7,748 \times 10^{-4}$	$6,17267 \times 10^{-3}$

Согласно проведенным оценкам, погрешность исходных данных, привлекаемых для расчета, составляет по скорости звука – 0,1%, по плотности и изобарной теплоемкости в зависимости от температуры – 0,02 % – 0,3 % и 0,2 % – 2,5 % соответственно.

Метод расчета базировался на известных термодинамических соотношениях:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha^2}{c_p}, \quad (9)$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{\rho} \left[ \alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p \right], \quad (10)$$

где  $\alpha = -1/\rho(\partial\rho/\partial T)_p$  – изобарный коэффициент расширения.

Методика расчета термодинамических свойств была разработана на основе расчетной процедуры описанной в [5, 6]. Расчет свойств выполнялся по изотермам итерационным пошаговым методом с малым шагом по давлению  $\Delta p = p_2 - p_1$ . Плотность и изобарная теплоемкость находились из соотношений

$$\rho_2 = \rho_1 + \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{W^2} dp + \frac{T}{2} \left( \frac{\alpha_1^2}{c_{p,1}} + \frac{\alpha_2^2}{c_{p,2}} \right) \Delta p, \quad (11)$$

$$c_{p,2} = c_{p,1} - \frac{T}{2} \left\{ \frac{1}{\rho_1} \left[ \alpha_1^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{p,1} \right] + \frac{1}{\rho_2} \left[ \alpha_2^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_{p,2} \right] \right\} \Delta p. \quad (12)$$

Нижний предел интегрирования – начальное давление  $p_1$ , при котором плотность  $\rho_1$  и изобарная теплоемкость  $c_{p,1}$  известны, а изобарный коэффициент расширения  $\alpha_1$  и производная  $(\partial\alpha/\partial T)_{p,1}$  могут быть определены дифференцированием температурной зависимости  $\rho$ . Первоначально за давление  $p_1$  принималось атмосферное давление  $p_0$ , при котором  $\rho$  и  $c_p$  определялись выражениями (7) и (8), а значения  $\alpha$  и  $(\partial\alpha/\partial T)_p$  получались дифференцированием (7). Значения  $\rho_2$  и  $c_{p,2}$  рассчитывались из (11) и (12) для давления  $p_2 = p_1 + \Delta p$ . При этом интеграл  $\int_{p_1}^{p_2} W^{-2} dp$  вычислялся аналитически с использованием уравнения (1), а дальнейший расчет выполнялся итерационно, поскольку в правой части (11) и (12) присутствуют неизвестные величины  $c_{p,2}$ ,  $\alpha_2$  и  $(\partial\alpha/\partial T)_{p,2}$ . Для этого в первом приближении принималось  $c_{p,2} = c_{p,1}$ ,  $\alpha_2 = \alpha_1$  и  $(\partial\alpha/\partial T)_{p,2} = (\partial\alpha/\partial T)_{p,1}$ .

Затем рассчитанные по (11) значения плотности при давлении  $p_2$  аппроксимировались по-

линомом, подобным тому, который применялся для описания плотности при атмосферном давлении:

$$\rho_2 = \sum_{i=0}^3 a_i (T_{кр} - T). \quad (13)$$

Проведенные оценки показали, что уравнение (13) также хорошо описывает вычисленные значения плотности в области высоких давлений, как и данные при атмосферном давлении. При помощи этого полинома находились  $\alpha_2$  и  $(\partial\alpha/\partial T)_{p,2}$  при давлении  $p_2$ . Затем производился повторный расчет плотности  $\rho_2$  и изобарной теплоемкости  $c_{p,2}$  по уравнениям (11) и (12) с новыми значениями  $c_{p,2}$ ,  $\alpha_2$  и  $(\partial\alpha/\partial T)_{p,2}$  в правой части уравнений. Итерационный процесс продолжался до тех пор, пока значения плотности, рассчитанные по уравнению (11) в двух последовательных итерациях, не совпадали с точностью  $10^{-7}$ .

В результате получались значения  $\rho_2$ ,  $c_{p,2}$ ,  $\alpha_2$  и  $(\partial\alpha/\partial T)_p$  при давлении  $p_2$  на  $\Delta p$  большем, чем давление  $p_1$  при котором эти свойства были известны. Далее за давление  $p_1$  принималось давление  $p_2$ , при котором свойства уже определены и весь расчет повторялся снова. Таким образом, последовательно переходя от меньшего давления к большему выполнялся расчет  $\rho$ ,  $c_p$  и  $\alpha$  для всего диапазона температур и давлений, в котором известны значения скорости звука.

Далее на основе полученных значений  $\rho$ ,  $c_p$ ,  $\alpha$  и  $W$  рассчитывались изохорная теплоемкость  $c_v$ , изотермический коэффициент сжимаемости  $\beta_T$ , энтальпия  $h$  и энтропия  $s$  с использованием следующих соотношений:

$$c_v = c_p / \left( 1 + \frac{T\alpha^2 W^2}{c_p} \right), \quad (14)$$

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha^2}{c_p} \right), \quad (15)$$

$$h = h_{00} + \int_{T_0}^T c_{p0} dT + \int_{p_0}^p \frac{1}{\rho} (1 - T\alpha) dp, \quad (16)$$

$$s = s_{00} + \int_{T_0}^T \frac{c_{p0}}{T} dT - \int_{p_0}^p \frac{\alpha}{\rho} dp. \quad (17)$$

При расчете энтальпии и энтропии за начало отсчета принималось состояние при минимальных температуре  $T_0 = 303,15$  К и давлении  $p_0 = 0,1$  МПа, для которых были приняты значения  $h_{00} = 0$  и  $s_{00} = 0$ .

Результаты расчета термодинамических свойств 1-гептена в интервале температур 303–353 К и давлений 0,1–100 МПа представлены в таблице 3.

Была проведена оценка погрешности расчета термодинамических свойств, обусловленной влиянием конечного шага по давлению  $\Delta p$ . Было установлено, что влияние шага на погрешность рассчитанных величин снижается по мере его уменьшения и становится на порядок меньше погрешности обусловленной неточностью исходных данных уже при значениях  $\Delta p = 10$ –20 МПа. При расчете свойств 1-гептена был принят шаг по давлению  $\Delta p = 0,1$  МПа, что обеспечивает приемлемую точность расчета свойств.

Таблица 3 -- Термодинамические свойства 1-гептена в жидком состоянии

$T, K$	$W, м/с$	$\rho, кг/м^3$	$c_p,$ кДж/(кг×К)	$c_v,$ кДж/(кг×К)	$\alpha \times 10^3,$ К <sup>-1</sup>	$\beta_T \times 10^3,$ МПа <sup>-1</sup>	$h,$ кДж/кг	$s,$ кДж/(кг×К)
$p = 0,1 \text{ МПа}$								
303,15	1098,4	688,2	2,174	1,706	1,278	1,535	0,0	0,0000
313,15	1055,8	679,3	2,212	1,736	1,317	1,682	21,9	0,0712
323,15	1013,7	670,3	2,251	1,769	1,358	1,847	44,2	0,1413
333,15	972,3	661,1	2,291	1,804	1,401	2,032	66,9	0,2105
343,15	931,6	651,8	2,332	1,842	1,444	2,239	90,1	0,2789
353,15	891,9	642,3	2,375	1,881	1,490	2,471	113,6	0,3465
$p = 2,5 \text{ МПа}$								
303,15	1116,8	690,7	2,169	1,706	1,247	1,475	2,1	-0,0044
313,15	1075,2	682,0	2,206	1,737	1,282	1,610	24,0	0,0666
323,15	1034,2	673,2	2,244	1,770	1,318	1,761	46,3	0,1365
333,15	993,8	664,2	2,284	1,806	1,356	1,928	68,9	0,2055
343,15	954,3	655,2	2,325	1,843	1,395	2,114	91,9	0,2737
353,15	915,7	646,0	2,367	1,882	1,435	2,322	115,4	0,3410
$p = 5 \text{ МПа}$								
303,15	1135,3	693,2	2,163	1,707	1,217	1,419	4,4	-0,0088
313,15	1094,7	684,7	2,200	1,738	1,248	1,543	26,2	0,0620
323,15	1054,7	676,1	2,238	1,772	1,280	1,680	48,4	0,1317
333,15	1015,3	667,4	2,277	1,807	1,314	1,832	71,0	0,2005
343,15	976,9	658,6	2,317	1,844	1,348	2,000	94,0	0,2684
353,15	939,4	649,6	2,359	1,882	1,384	2,186	117,3	0,3356
$p = 10 \text{ МПа}$								
303,15	1170,3	697,9	2,154	1,709	1,163	1,319	9,0	-0,0174
313,15	1131,5	689,8	2,190	1,741	1,188	1,425	30,7	0,0531
323,15	1093,3	681,5	2,227	1,774	1,214	1,541	52,8	0,1225
333,15	1055,8	673,2	2,266	1,809	1,240	1,669	75,3	0,1910
343,15	1019,2	664,8	2,305	1,846	1,268	1,808	98,1	0,2586
353,15	983,6	656,4	2,345	1,884	1,296	1,960	121,4	0,3253
$p = 20 \text{ МПа}$								
303,15	1234,3	706,6	2,140	1,713	1,074	1,160	18,4	-0,0333
313,15	1198,2	699,0	2,175	1,745	1,091	1,242	40,0	0,0367
323,15	1162,8	691,4	2,211	1,779	1,108	1,329	61,9	0,1057
333,15	1128,3	683,7	2,248	1,814	1,126	1,424	84,2	0,1736
343,15	1094,6	676,0	2,286	1,850	1,144	1,526	106,9	0,2406
353,15	1061,9	668,2	2,324	1,887	1,163	1,635	129,9	0,3068
$p = 30 \text{ МПа}$								
303,15	1291,7	714,4	2,130	1,718	1,004	1,040	28,1	-0,0479
313,15	1257,8	707,2	2,164	1,750	1,016	1,105	49,5	0,0218
323,15	1224,6	700,0	2,199	1,784	1,028	1,174	71,3	0,0903
333,15	1192,2	692,8	2,235	1,818	1,040	1,248	93,5	0,1579
343,15	1160,7	685,6	2,272	1,854	1,052	1,327	116,0	0,2245
353,15	1130,2	678,4	2,310	1,891	1,065	1,410	139,0	0,2903

Продолжение таблицы 3

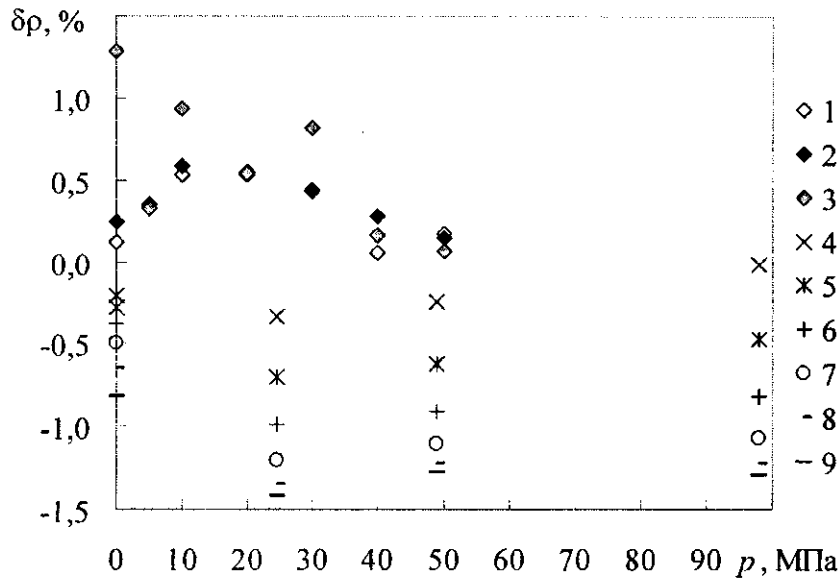
$T, K$	$W, м/с$	$\rho, кг/м^3$	$c_p,$ кДж/(кг×К)	$c_v,$ кДж/(кг×К)	$\alpha \times 10^3,$ К <sup>-1</sup>	$\beta_T \times 10^3,$ МПа <sup>-1</sup>	$h,$ кДж/кг	$s,$ кДж/(кг×К)
$p = 40 \text{ МПа}$								
303,15	1344,1	721,5	2,121	1,723	0,947	0,945	37,9	-0,0615
313,15	1312,0	714,7	2,155	1,755	0,955	0,998	59,3	0,0079
323,15	1280,5	707,9	2,190	1,788	0,963	1,055	81,0	0,0762
333,15	1249,8	701,1	2,225	1,823	0,972	1,115	103,1	0,1435
343,15	1220,0	694,2	2,262	1,858	0,980	1,178	125,5	0,2098
353,15	1191,1	687,4	2,299	1,895	0,989	1,244	148,3	0,2753
$p = 50 \text{ МПа}$								
303,15	1392,6	728,1	2,115	1,727	0,899	0,867	47,8	-0,0742
313,15	1361,8	721,5	2,148	1,759	0,904	0,913	69,1	-0,0050
323,15	1331,8	715,0	2,182	1,793	0,910	0,960	90,8	0,0631
333,15	1302,5	708,5	2,218	1,827	0,916	1,010	112,8	0,1301
343,15	1274,0	702,0	2,254	1,863	0,922	1,062	135,1	0,1962
353,15	1246,4	695,6	2,290	1,899	0,927	1,116	157,9	0,2615
$p = 60 \text{ МПа}$								
303,15	1437,8	734,2	2,110	1,732	0,858	0,803	57,9	-0,0862
313,15	1408,2	727,9	2,143	1,764	0,861	0,842	79,1	-0,0172
323,15	1379,3	721,6	2,177	1,797	0,865	0,882	100,7	0,0507
333,15	1351,2	715,4	2,212	1,831	0,869	0,925	122,7	0,1176
343,15	1323,8	709,2	2,247	1,867	0,873	0,969	145,0	0,1835
353,15	1297,3	703,0	2,284	1,903	0,877	1,014	167,6	0,2486
$p = 80 \text{ МПа}$								
303,15	1520,4	745,3	2,102	1,740	0,791	0,701	78,1	-0,1084
313,15	1492,7	739,4	2,135	1,772	0,792	0,731	99,3	-0,0397
323,15	1465,7	733,6	2,169	1,805	0,793	0,762	120,8	0,0280
333,15	1439,3	727,8	2,203	1,840	0,794	0,794	142,7	0,0946
343,15	1413,7	722,0	2,238	1,875	0,796	0,827	164,9	0,1603
353,15	1388,9	716,3	2,274	1,911	0,797	0,861	187,5	0,2251
$p = 100 \text{ МПа}$								
303,15	1595,1	755,2	2,097	1,748	0,738	0,625	98,6	-0,1288
313,15	1568,8	749,6	2,130	1,780	0,737	0,649	119,8	-0,0602
323,15	1543,1	744,1	2,163	1,813	0,737	0,673	141,2	0,0073
333,15	1518,1	738,7	2,197	1,847	0,737	0,699	163,0	0,0737
343,15	1493,8	733,2	2,233	1,883	0,736	0,725	185,2	0,1392
353,15	1470,2	727,9	2,268	1,919	0,736	0,751	207,7	0,2039

Таким образом, погрешность вычисленных значений  $c_v$ ,  $\alpha$  и  $\beta_T$  в зависимости от температуры при атмосферном давлении составляет соответственно 0,5 % – 4,0 %, 0,2 % – 3,0 % и 0,3 % – 2,0 %. При давлении 100 МПа погрешности рассчитанных свойств могут достигать  $\delta\rho = 0,1\% - 0,5\%$ ,  $\delta c_p = 0,3\% - 3,5\%$ ,  $\delta c_v = 0,6\% - 5,5\%$ ,  $\delta\alpha = 5,5\% - 5,0\%$  и  $\delta\beta_T = 0,5\% - 2,5\%$ . Погрешности рассчитанных значений термодинамических свойств обусловлены в первую очередь погрешностью исходных данных по плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении и могут быть уменьшены в дальнейшем с появлением более точных данных указанных свойств.

Рассчитанные значения термодинамических свойств сравнивались с данными других авторов. Сравнение проводилось по формуле

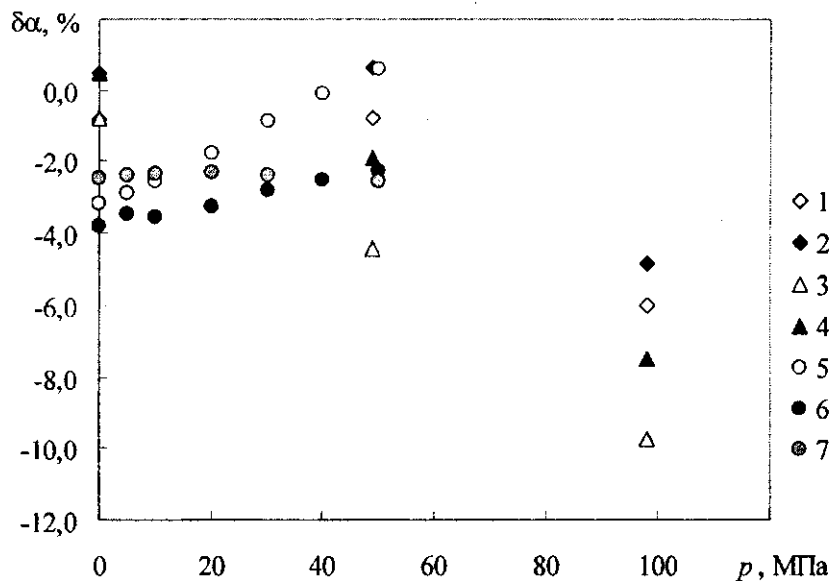
$$\delta Y = \frac{Y_{лит.} - Y_{расч.}}{Y_{расч.}} \times 100\%,$$

где  $\delta Y$  – относительное процентное отклонение термодинамического свойства, приведенного в литературе, от рассчитанного в данной работе,  $Y \in \{\rho, \alpha_p, \beta_T, c_p\}$ ;  $Y_{лит.}$  – термодинамическое свойство, приведенное в литературе;  $Y_{расч.}$  – термодинамическое свойство, рассчитанное в данной работе. Результаты сравнения представлены на рисунках 1–4.



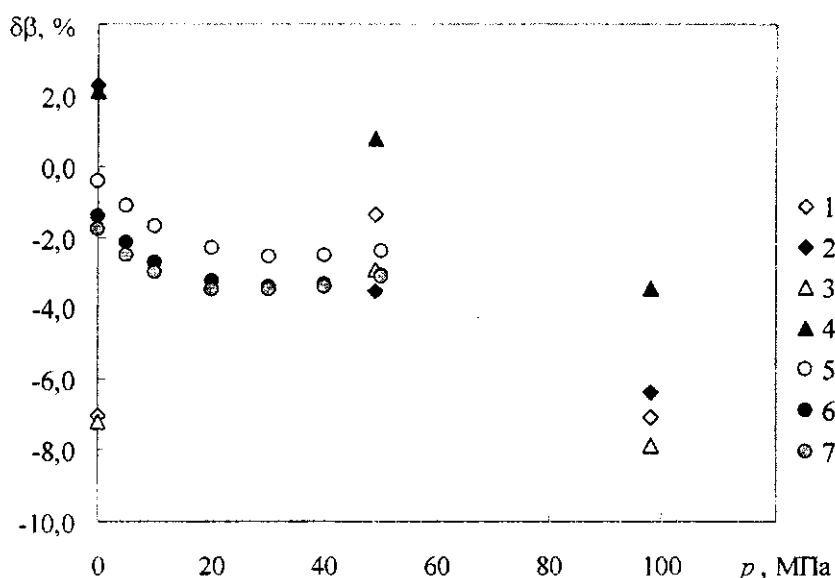
1 – [7]  $T=313,15$ ; 2 – [7]  $T=333,15$ ; 3 – [7]  $T=353,15$ ; 4 – [8]  $T=303,15$ ; 5 – [8]  $T=313,15$ ; 6 – [8]  $T=323,15$ ; 7 – [8]  $T=333,15$ ; 8 – [8]  $T=343,15$ ; 9 – [8]  $T=353,15$  К

**Рисунок 1 – Сравнение рассчитанных значений плотности 1-гептена с данными других авторов**



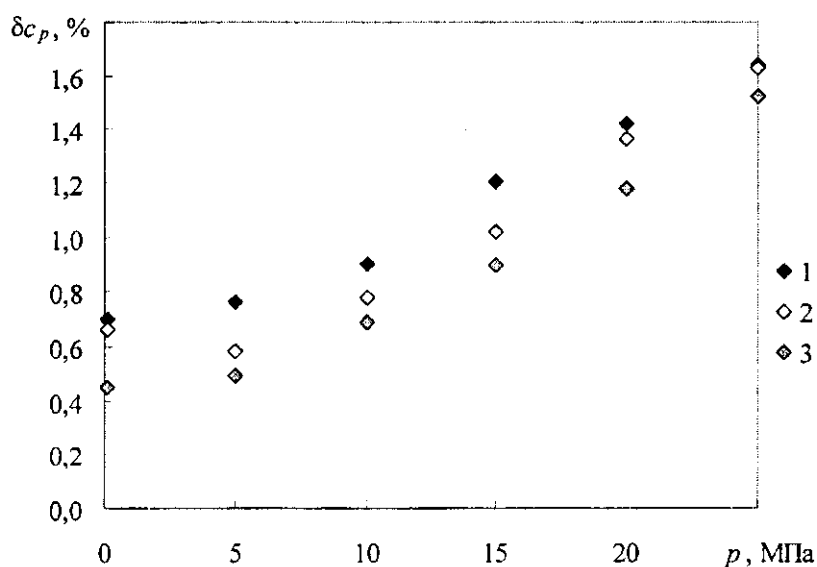
1 – [9]  $T=323,15$ ; 2 – [9]  $T=348,15$ ; 3 – [10]  $T=323,15$ ; 4 – [10]  $T=348,15$ ; 5 – [11]  $T=313,15$ ; 6 – [11]  $T=333,15$ ; 7 – [11]  $T=353,15$  К

**Рисунок 2 – Сравнение рассчитанных значений изобарного коэффициента расширения 1-гептена с данными других авторов**



1 – [9]  $T=323,15$ ; 2 – [9]  $T=348,15$ ; 3 – [10]  $T=323,15$ ; 4 – [10]  $T=348,15$ ; 5 – [11]  $T=313,15$ ; 6 – [11]  $T=333,15$ ; 7 – [11]  $T=353,15$  К

**Рисунок 3 – Сравнение рассчитанных значений изотермического коэффициента сжимаемости 1-гептена с данными других авторов**



1 –  $T=303,15$ ; 2 –  $T=323,15$ ; 3 –  $T=343,15$  К

**Рисунок 4 – Сравнение рассчитанных значений изобарной теплоемкости 1-гептена с данными [12] по изотермам**

Как видно из рисунков, в области возможного сравнения полученные значения  $\rho$ ,  $\alpha_p$ ,  $\beta_T$  и  $c_p$  удовлетворительно согласуются с результатами измерений других авторов. Следует отметить, что имеющиеся в литературе данные по термодинамическим свойствам 1-гептена немногочисленны, а в случае с изобарной теплоемкостью единственные, и имеют расхождения, превышающие суммарные погрешности экспериментов.

Для компактного представления полученных значений плотности 1-гептена в зависимости от температуры и давления было использовано уравнение состояния типа уравнения Тейта, которое обладает сравнительной простотой наряду с достаточной для проведения технических расчетов точностью. Данное уравнение можно представить в виде

$$\rho = \rho_0 \left( 1 - C \ln \left[ \frac{B + p}{B + p_0} \right] \right)^{-1}, \quad (18)$$



где  $\rho$  и  $\rho_0$  – соответственно плотность жидкости при повышенном давлении  $p$  и атмосферном давлении  $p_0$ ;

$C$  и  $B$  – параметры уравнения.

Зависимость параметров  $C$  и  $B$  от температуры  $T$  проверялась многими исследователями [13–16]. В общем случае было установлено, что параметр  $C$  является либо константой, либо является функцией, слабо зависящей от температуры. Параметр  $B$  определенно изменяется с температурой, и это изменение может быть представлено при помощи различных уравнений, обычно включающих критическую температуру  $T_{кр}$  или приведенную температуру  $T/T_{кр}$ .

При обработке массива данных по плотности было обнаружено, что параметр  $C$  практически не зависит от температуры. При этом наилучшее описание плотности достигнуто с использованием квадратичной зависимости параметра  $B$  от обратной приведенной температуры:

$$B = b_0 + b_1(T_{кр}/T) + b_2(T_{кр}/T)^2. \quad (19)$$

В массив исходных данных по плотности при повышенном давлении вошли результаты собственных расчетов, полученные по данным о скорости звука и приведенные в таблице 3. Плотность при атмосферном давлении была представлена уравнением (6), коэффициенты которого приведены в таблице 2. Значения коэффициента  $C$  в уравнении (18) и коэффициентов  $b_0$ ,  $b_1$  и  $b_2$  в уравнении (19) находились методом наименьших квадратов. Полученные в результате обработки численные значения коэффициентов даны в таблице 4. Там также приведена информация о расчетном диапазоне температур, максимальном и среднем квадратичном отклонении (СКО) исходных данных от сглаженных.

Таблица 4 – Коэффициенты уравнений (18) и (19)

Диапазон температур, К	$C$	$b_0$	$b_1$	$b_2$	Максимальное отклонение, %	СКО, %
303,15–353,15	0,0893	-85,60	73,14	4,66	0,02	0,01

Как видно из таблицы, максимальное отклонение исходных данных от рассчитанных по уравнению (18) не превышает 0,03 %, что находится в пределах заявленной погрешности значений плотности, приведенных в таблице 3.

### Заключение

Представлены результаты расчетного исследования термодинамических свойств жидкого 1-гептена в интервале температур 303–353 К и давлений 0,1–100 МПа с использованием количественных корреляций строение-свойство в гомологическом ряду 1-алкенов. Составлены подробные таблицы, содержащие значения скорости звука, плотности, изобарной и изохорной теплоемкости, изобарного коэффициента расширения, изотермического коэффициента сжимаемости, энтальпии и энтропии в указанном интервале параметров. Проведенное сопоставление результатов расчета с данными прямых измерений в области возможного сравнения показало удовлетворительное согласие.

### Литература

- 1 Хасаншин, Т.С. Исследование 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 Хасаншин, Т.С. Уравнения для расчета плотности и изобарной теплоемкости 1-алкенов при атмосферном

- давлении / Т.С. Хасаншин, О.Г. Поддубский, А.П. Щемелев // Вестник МГУП. – 2007. – № 1. – С. 71–75.
- 4 Nikitin E.D., Popov A.P. Critical temperatures and pressures of linear alk-1-enes with 13 to 20 carbon atoms using the pulse heating technique // Fluid Phase Equilibria. 1999. V.166. P.237–243.
- 5 Sun T. F., Ten Seldam C. A., Kortbeek P. J., Trappeniers N. J., Biswas S. N. Acoustic and thermodynamic properties of ethanol from 273.15 to 333.15 K and up to 280 MPa // Phys. Chem. Liq. – 1988. – Vol. 18. – P. 107.
- 6 Sun T., Biswas S. N., Trappeniers N. J., Ten Seldam C. A. Acoustic and thermodynamic properties of methanol from 273 to 333 K and at pressures to 280 MPa // J. Chem. Eng. Data. – 1988. – Vol. 33. – P. 395.
- 7 Гусейнов С.О., Назиев Я.М., Шахвердиев А.Н. Термодинамические свойства гептена-1 при высоких давлениях // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1981. – № 7. – С. 62–64.
- 8 Фомина М.Г., Сагдеев Д.И., Мухамедзянов Г.Х. Динамическая вязкость и плотность гексена-1, гептена-1, октана-1 и децена-1 при температурах от 298 до 475 К и давлениях до 245 МПа. Таблицы РСД, ГСССД, РСД 288-88 / Гос. ком. СССР по стандартам. – М., 1989. – 17 с. – Деп. в ВНИИКИ 20.02.89. – № 528-кк-89.
- 9 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 / Казанский гос. техн. ун-т. им. А.Н. Туполева – Казань, 2005. – 23 с.
- 10 Гаврилов, А.В. Термические коэффициенты бромзамещенных и непредельных углеводородов этиленового ряда при температурах от 298 до 363 К и давлениях до 147 МПа: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14 / Казанский гос. технол. ун-т. – Казань, 2003. – 24 с.
- 11 Гусейнов, С.О., Мирзалиев А.А. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости жидких олефиновых углеводородов // Теплофизические свойства веществ и материалов: Сб. ст. / Под ред. В.В. Сычева. – М.: ГСССД, 1988. – Вып. 24. – С. 14–18.
- 12 Мирзалиев, А.А. Изобарная теплоемкость олефинов, нитрилов и толуидинов при различных температурах и давлениях: Автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.14 / Азербайджанский политехн. ин-т. – Баку, 1990. – 24 с.
- 13 Cibulka I., Takagi T. *P-ρ-T* data of liquids: summarization and evaluation. 6. Nonaromatic hydrocarbons ( $C_n$ ,  $n \geq 5$ ) except *n*-alkanes  $C_5$  to  $C_{16}$  // J. Chem. Eng. Data. – 1999. – Vol. 44. – P. 1105–1128.
- 14 Dymond J.H., Malhotra R. Densities of *n*-alkanes and their mixtures at elevated pressures // Int. J. Thermophysics. – 1987. – Vol. 8, № 5. – P. 541–555.
- 15 Assael M.J., Dymond J.H., Exadaktilou D. An improved representation for *n*-alkane liquid densities // Int. J. Thermophysics. – 1987. – Vol. 15, № 1. – P. 155–164.
- 16 Голик А.З., Адаменко И.И. Некоторые уравнения состояния жидкостей // Физика жидкого состояния: Сб. ст. – 1980. – Киев. КГУ, – Вып. 8. – С. 45–53.

*Поступила в редакцию 24.05.2012*