

СЕКЦИЯ 7 «ХОЛОДИЛЬНАЯ ТЕХНИКА И ТЕПЛОФИЗИКА»

УДК 544.353

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ БИНАРНОЙ ЖИДКОЙ СМЕСИ Н-ГЕПТАН + Н-ПЕНТАДЕКАН В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Самуйлов В.С., Щемелёв А.П., Голубева Н.В., Щеглик А.В.

Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий
г. Могилёв, Беларусь

При изучении закономерностей поведения свойств смесей жидкостей, зачастую исследуют поведение избыточных термодинамических функций, которые рассчитываются как разность свойства реальной смеси и свойства идеальной смеси. Т.е. избыточную термодинамическую функцию определяют следующим образом:

$$Y^E = Y^R - Y^{id} \quad (1)$$

где $Y \in \{W, V_m, C_{p,m}, \rho, \alpha_p, \beta_T, \beta_S\}$, Y^E – избыточная термодинамическая функция (свойство); Y^R – свойство реальной смеси; Y^{id} – свойство идеальной смеси.

В работах [1–3] отмечается, что при расчёте избыточной функции важно верно выбрать правило для расчёта свойства идеальной смеси. Неверный выбор правила расчёта свойства идеальной смеси приводит к неправильным выводам о причинах возникновения образовавшихся эффектов смешения. Согласно подхода Бенсона-Кихары [1] поведение свойств идеальной смеси подчиняется таким же закономерностям и дифференциальным термодинамическим соотношениям, что и свойства чистых компонентов и реальной смеси. В соответствии с [1–3] по правилам аддитивности можно определить молярный объём V_m^{id} , молярную изобарную теплоёмкость $C_{p,m}^{id}$, плотность ρ^{id} , изобарный коэффициент расширения α_p^{id} и коэффициент изотермической сжимаемости β_T^{id} идеальной смеси. Коэффициент адиабатической сжимаемости β_S^{id} и скорость звука W^{id} идеальной смеси нельзя рассчитывать по простым аддитивным формулам через массовые, молярные или мольные доли. Для расчёта этих свойств необходимо использовать строгие термодинамические соотношения, связывающие эти свойства со свойствами, рассчитанными по аддитивным выражениям.

Молярный объём V_m^{id} и молярная изобарная теплоёмкость $C_{p,m}^{id}$ идеальной бинарной смеси определяются по выражениям

$$V_m^{id} = x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2} \quad \text{м}^3/\text{моль} \quad (2)$$

$$C_{p,m}^{id} = x_1 C_{p,m,1} + x_2 C_{p,m,2}, \quad \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \quad (3)$$

где x_1, x_2 – мольная доля первого и второго компонентов; $V_{m,1}, V_{m,2}$ – молярный объём первого и второго компонентов; $C_{p,m,1}, C_{p,m,2}$ – молярная изобарная теплоёмкость первого и второго компонентов.

Плотность ρ^{id} , изобарный коэффициент расширения α_p^{id} и коэффициент изотермической сжимаемости β_T^{id} идеальной бинарной смеси рассчитываются по выражениям

$$\rho^{id} = \varphi_1 \rho_1 + \varphi_2 \rho_2, \quad \text{кг}/\text{м}^3 \quad (4)$$

$$\alpha_p^{id} = \varphi_1 \alpha_{p,1} + \varphi_2 \alpha_{p,2}, \quad \text{К}^{-1} \quad (5)$$

$$\beta_T^{id} = \varphi_1 \beta_{T,1} + \varphi_2 \beta_{T,2}, \quad \text{МПа}^{-1} \quad (6)$$

где φ_1, φ_2 – объёмная доля первого и второго компонентов; ρ_1, ρ_2 – плотность первого и второго компонентов; $\alpha_{p,1}, \alpha_{p,2}$ – изобарный коэффициент расширения первого и второго компонентов; $\beta_{T,1}, \beta_{T,2}$ – коэффициент изотермической сжимаемости первого и второго компонентов.

Скорость звука W^{id} и адиабатическая сжимаемость β_S^{id} идеальной смеси вычисляются по выражениям

$$W^{id} = (\rho^{id} \beta_S^{id})^{-1/2} \quad (7)$$

$$\beta_S^{id} = -\frac{1}{V_m^{id}} \left(\frac{\partial V_m^{id}}{\partial p} \right)_{S^{id}} = \beta_T^{id} - T \frac{(\alpha_p^{id})^2 V_m^{id}}{C_{p,m}^{id}} \quad (8)$$

Основываясь на полученных нами ранее значениях по термодинамическим свойствам бинарных смесей углеводородов ряда метана, с использованием уравнений (1)–(8) выполнен расчёт и составлены подробные таблицы избыточных термодинамических функций для смеси н-гептан + н-пентадекан в широком диапазоне температур и давлений и при трёх мольных долях н-гептана в смесях 0,25, 0,50 и 0,75. Указанные таблицы включают значения избыточной скорости звука, избыточного молярного объёма, избыточного изобарного коэффициента расширения, избыточной молярной изобарной теплоемкости, избыточных коэффициентов изотермической и адиабатической сжимаемостей.

Выполнен графический анализ поведения избыточных термодинамических функций от температуры, давления и состава смеси. На рисунке в качестве примера показана зависимость избыточной скорости звука W^E для исследуемой смеси от температуры и состава смеси при атмосферном давлении (x_1 – мольная доля н-гептана). Как показал проведенный анализ, для исследованной бинарной смеси алканов с увеличением температуры на изобарах значения избыточных свойств (молярного объема, скорости звука, изотермической и адиабатической сжимаемостей, изобарного коэффициента расширения) по модулю увеличиваются, а с увеличением давления на изотермах – по модулю уменьшаются. Далее полученные значения по избыточной скорости звука, избыточному молярному объёму, избыточной изотермической и адиабатической сжимаемости были аппроксимированы уравнением Редлиха-Кистера в зависимости от температуры, давления и состава уравнением вида

$$Y^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n a_i (x_1 - x_2)^i \quad (9)$$

где a_i – функции температуры и давления.

Список использованных источников

1. Benson, G.C. Evaluation of excess isentropic compressibilities and isochoric heat capacities / G.C. Benson, O. Kiyohara // J. Chem. Thermodynamics. – 1979 – Vol. 11, №1. – P. 1061–1064.
2. Douhéret, G. Excess isentropic compressibilities and excess ultrasound speeds in binary and ternary liquid mixtures / G. Douhéret, M.I. Davis, J.C.R. Reis // Fluid Phase Equilib. – 2005. – Vol. 231. – P. 246–249.
3. Баланкина, Е.С. Влияние размера и упаковки молекул на термодинамические свойства смесей / Е.С. Баланкина // ТВТ. – 2009. – Т. 47, №1. – С. 61–67.

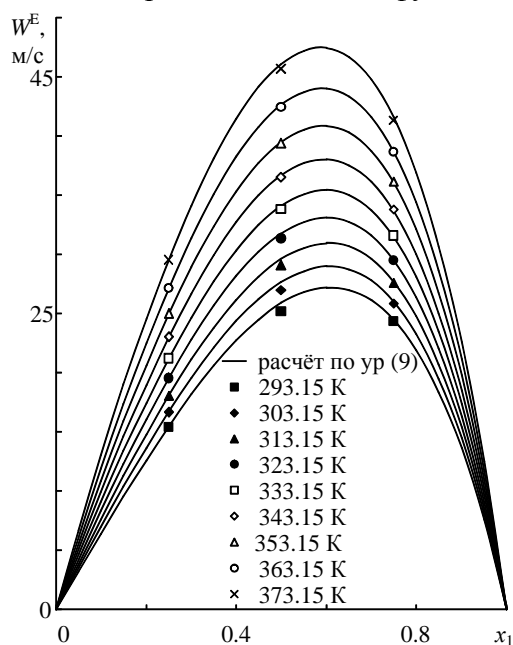


Рисунок 1 - Зависимость избыточной скорости звука W^E от температуры и состава смеси при атмосферном давлении