

ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ Н-АЛКАНОВ. II. СЖИМАЕМОСТЬ

Самуйлов В.С., Хасаншин Т.С., Щемелев А.П.

Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

Для разработки и проверки уравнений состояния и создания банка надежных справочных данных необходимо наличие точных экспериментальных величин о термодинамических свойствах чистых веществ и их смесей. Для большого количества чистых веществ (в том числе и алканов) термодинамические свойства изучены сравнительно полно. При переходе от чистых веществ к бинарным, тройным или более сложным смесям трудосложность экспериментальных исследований существенно возрастает, поскольку резко возрастает количество объектов исследований. При изучении термодинамических свойств смесей наиболее простым способом является исследование не самого свойства реальной смеси, а отклонение его от свойства идеальной смеси. Данная величина отклонения получила название избыточной термодинамической функции. Большая часть свойств идеальной смеси может быть выражена по простым правилам аддитивности по мольной доле (молярный объем V_m , молярная изобарная теплоемкость $C_{p,m}$) или объемной доле (плотность ρ , изотермическая сжимаемость β_T , коэффициент изобарного расширения α_p). Однако такое свойство как адиабатическая сжимаемость β_S идеальной смеси не является линейной функции массовой (g), мольной (x) или объемной (ϕ) концентрации. Данное свойство идеальной смеси рассчитывается согласно подходу Бенсона-Кихары следующим соотношением:

$$\beta_S^{ид} = -(V_m^{ид})^{-1} (\partial V_m^{ид} / \partial p)_{S^{ид}} = \beta_T^{ид} - T \left[(\alpha_p^{ид})^2 V_m^{ид} / C_{p,m}^{ид} \right] \quad (1)$$

Таким образом, согласно определению избыточной термодинамической функции избыточная изотермическая β_T^E и адиабатическая β_S^E сжимаемости определяются по формулам:

$$\beta_T^E = \beta_T - \beta_T^{ид} = \beta_T - (\phi_1 \beta_{T,1} + \phi_2 \beta_{T,2}) \quad (2)$$

$$\beta_S^E = \beta_S - \beta_S^{ид} = \beta_S - \left[\phi_1 \beta_{T,1} + \phi_2 \beta_{T,2} - T \frac{(\phi_1 \alpha_{p,1} + \phi_2 \alpha_{p,2})^2 (x_1 M_1 / \rho_1 + x_2 M_2 / \rho_2)}{x_1 M_1 c_{p,1} + x_2 M_2 c_{p,2}} \right] \quad (3)$$

где T – температура, К; M – молярная масса, кг/моль; c_p – массовая изобарная теплоемкость, кДж/(кг×К). Индексы 1, 2 относятся к первому и второму компоненту смеси соответственно.

Используя формулы (2) и (3) выполнен расчет β_T^E и β_S^E для четырех бинарных жидких смесей гексадекана с гексаном, октаном, деканом и додсканом в интервале температур 298–433 К, давлений 0.1–100 МПа и трех молярных долей гексадекана в смесях 0.25, 0.50 и 0.75. Данные по ρ , c_p , α_p , β_T и β_S для чистых алканов и их смесей были вычислены на основе полученных ранее экспериментальных данных по скорости звука.

Анализ численных значений β_T^E и β_S^E показал, что величина отклонений от идеальности достигают 11.9 и 11.7 % соответственно, что существенно превышает погрешность прямого определения указанных свойств. Во всем исследованном диапазоне параметров состояния величины β_T^E и β_S^E отрицательны для всех изученных смесей. Самые большие отклонения от идеальности наблюдаются для смеси гексан + гексадекан в интервале мольных долей гексана $0.55 < x_1 < 0.75$. С ростом давления при постоянной температуре величины β_T^E и β_S^E уменьшаются, а с ростом температуры при неизменном давлении увеличиваются.