

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 1-ПЕНТАДЕЦЕНА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

*О.Г. Поддубский, Т.С. Хасанишин*

С использованием результатов количественных корреляций строения-свойство для скорости звука при атмосферном и повышенном давлении, молярного объема и молярной изобарной теплоемкости при атмосферном давлении в ряду 1-алкенов выполнен расчет термодинамических свойств жидкого 1-пентадецена в интервале температур 303–433 К и давлений 0,1–100 МПа. Представлены подробные таблицы, содержащие значения скорости звука, плотности, изобарной и изохорной теплоемкости, изотермического коэффициента сжимаемости, изобарного коэффициента расширения, энтальпии и энтропии в указанном интервале параметров.

### Введение

Эта работа является частью систематических исследований термодинамических свойств жидкостей в рядах углеводородов. К примеру, термодинамические свойства жидких *n*-алканов были исследованы нами ранее [1]. В последующем был изучен гомологический ряд 1-алкенов, имеющих общую формулу  $C_nH_{2n}$  [2, 3]. Знание термодинамических свойств жидких алкенов, в особенности его высших гомологов, имеет как теоретический, так и практический интерес. Несмотря на это, сведения о термодинамических свойствах жидких 1-алкенов ограничены низшими гомологами, высшие исследованы в меньшей степени. Так, в области высоких давлений для алкенов, начиная с  $C_{11}$  и выше, экспериментальный материал о термодинамических свойствах практически отсутствует. Имеются лишь измерения изобарного коэффициента расширения, изотермического коэффициента сжимаемости и изобарной теплоемкости для алкена  $C_{14}$  в интервале температур 298–363 К и давлений 0,1–196 МПа [4]. В настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран жидкий 1-пентадецен ( $C_{15}$ ), для определения термодинамических свойств которого при повышенных давлениях применен акустический метод. Метод предполагает использование значений скорости звука в расчетном диапазоне параметров состояния, с привлечением информации по плотности и изобарной теплоемкости в расчетном диапазоне температур при атмосферном давлении.

### Результаты исследований и их обсуждение

В качестве исходных данных о скорости звука использовались результаты, полученные нами на основе изучения связи между скоростью звука и молекулярным строением 1-алкенов [5, 6]. Была обнаружена асимптотическая зависимость акустического свойства от числа атомов углерода в молекуле и найдено общее выражение, отражающее эту закономерность и обладающее прогнозирующей способностью:

$$W = W_0 \exp(A \cdot N^{-1/m}), \quad (1)$$

где  $W_0$ ,  $A$  и  $m$  – коэффициенты и показатель степени, зависящие от температуры и давления соответственно;

$N$  – число атомов углерода в молекуле алкена.

При определении коэффициентов  $W_0$  и  $A$ , так же, как и показателя степени  $m$ , использовались только собственные измерения [6], выполненные 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%. Существующие литературные данные для алкенов  $C_5$ – $C_{10}$  (обзор и анализ которых подробно

дан в [6]) имеют отклонения от наших результатов, выходящие за границы суммарной погрешности измерений. Следует заметить, что и в целом результаты разных авторов для отдельных гомологов имеют между собой большие расхождения, достигающие 0,5–0,8%.

Отклонение рассчитанных значений скорости звука по уравнению (1) от экспериментальных величин для гомолога, у которого это отклонение является максимальным в ряду алкенов  $C_6$ – $C_{16}$ , не превышает 0,05%, что находится в пределах погрешности эксперимента. Это свидетельствует о надежности предложенной методики расчета и предсказания скорости звука.

Коэффициенты и показатель степени уравнения (1) наряду с методикой их определения даны в [5, 6].

Вычисленные значения скорости звука по корреляционному уравнению (1) затем были обобщены уравнением

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

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

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

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

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

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

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

В результате обработки были вычислены константы уравнения (2)  $B = 0,050176$  и  $G = 0,48379$ , показатели степени  $n = -0,63$  и  $k = 3,34$  и коэффициенты уравнений (3–5), значения которых приведены в таблице 1.

Критическая температура  $T_{кр} = 708,0$  К алкена  $C_{15}$  взята из работы [7].

Таблица 1 – Коэффициенты  $c_i$ ,  $d_i$  и  $e_i$  уравнений (3–5)

$i$	$d_i$	$e_i$	$f_i$
0	-1,7096	0,075892	-0,0362
1	–	0,053959	0,09569
2	7,8142	–	0,00376

Уравнение (2) описывает исходные данные по скорости звука при  $T = 303$ – $433$  К и  $p = 0,1$ – $100$  МПа со среднеквадратичным и максимальным отклонением соответственно 0,01 и 0,03 %.

Температурные зависимости плотности и изобарной теплоемкости в интервале температур 303–433 К и атмосферном давлении находились обработкой имеющихся литературных данных [7–9], а также их значений, полученных нами на основе корреляций строение-свойство в ряду алкенов  $C_6-C_{16}$  [10].

Математическая обработка осуществлялась уравнениями вида

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^n a_i (T_{кр} - T)^i, \quad (6)$$

$$c_{p0} = \sum_{i=0}^m c_i (T)^i. \quad (7)$$

Здесь и далее нижний индекс «0» относится к атмосферному давлению.

Коэффициенты аппроксимации  $a_i$  и  $c_i$ , значения которых приведены в таблице 2, находились методом наименьших квадратов.

Таблица 2 – Коэффициенты  $a_i$  и  $c_i$  уравнений (6–7)

$i$	$a_i$	$c_i$
0	$4,573050 \times 10^2$	1,392336
1	$8,583550 \times 10^{-1}$	$1,960606 \times 10^{-3}$
2	$-2,154695 \times 10^{-4}$	$1,998506 \times 10^{-6}$

Согласно проведенным оценкам, погрешность исходных данных по  $\rho_0$  и  $c_{p0}$ , привлекаемых для расчета в зависимости от температуры, составляет  $\delta\rho_0 = 0,1-0,5\%$  и  $\delta c_{p0} = 0,3-3,0\%$ .

Для вычисления термодинамических свойств жидкого 1-пентадецена на основе скорости звука использован сеточный алгоритм. Методика расчета термодинамических свойств основывается на известных соотношениях:

$$\left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha^2}{c_p}, \quad (8)$$

$$\left( \frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -\frac{T}{\rho} \left[ \alpha^2 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right], \quad (9)$$

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

Уравнения (8) и (9), образующие замкнутую систему, были записаны в безразмерном виде и решались численно в области  $0,1 \leq p \leq 100$  МПа и  $303 \leq T \leq 433$  К с граничными условиями  $\rho_0(p_0, T)$ ;  $c_{p0}(p_0, T)$  при атмосферном давлении и поле скоростей  $W(p, T)$  во всей области. Граничные условия задавались аналитическими зависимостями (6) и (7), а поле скоростей – уравнением (2). Полученные в результате решения массивы значений  $\rho(p, T)$ ,  $\alpha(p, T)$  и  $c_p(p, T)$  использовались для расчета значений изотермического коэффициента сжимаемости  $\beta_T$ , изохорной теплоемкости  $c_v$ , энтальпии  $h$  и энтропии  $s$  по формулам (10–13):

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha^2}{c_p} \right), \quad (10)$$

$$c_v = c_p / \left( 1 + \frac{T\alpha^2 W^2}{c_p} \right), \quad (11)$$

$$h = h_{00} + \int_{T_0}^T c_{p0} dT + \int_{p_0}^p \frac{1}{\rho} (1 - T\alpha) dp, \quad (12)$$

$$s = s_{00} + \int_{T_0}^T \frac{c_{p0}}{T} dT - \int_{p_0}^p \frac{\alpha}{\rho} dp. \quad (13)$$

Подробно методика расчета описана в [11]. 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  $s_{00} = 0$ .

Рассчитанные значения  $W$ ,  $\rho$ ,  $c_p$ ,  $c_v$ ,  $\alpha$ ,  $\beta_T$ ,  $h$  и  $s$  в интервале температур 303–433 К и давлений 0,1–100 МПа приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Термодинамические свойства жидкого 1-пентадецена

$T$ , К	$W$ , м/с	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$c_p$ , 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)
$p = 0,1$ МПа								
303,15	1301,7	769,5	2,170	1,829	0,889	0,910	0,0	0,0000
313,15	1265,2	762,6	2,202	1,858	0,902	0,971	21,9	0,0709
333,15	1194,1	748,8	2,267	1,919	0,931	1,107	66,5	0,2093
353,15	1125,5	734,8	2,334	1,983	0,960	1,264	112,6	0,3433
373,15	1059,2	720,6	2,402	2,051	0,991	1,449	159,9	0,4738
393,15	995,0	706,2	2,472	2,122	1,023	1,666	208,7	0,6010
413,15	932,9	691,7	2,544	2,197	1,057	1,924	258,8	0,7254
433,15	872,6	676,9	2,616	2,274	1,093	2,232	310,4	0,8474
$p = 20$ МПа								
303,15	1406,9	782,3	2,158	1,832	0,799	0,761	19,1	-0,0216
313,15	1374,1	776,1	2,189	1,863	0,805	0,802	40,8	0,0489
333,15	1310,8	763,7	2,252	1,927	0,816	0,891	85,2	0,1864
353,15	1250,5	751,2	2,317	1,993	0,827	0,990	130,9	0,3196
373,15	1193,0	738,8	2,384	2,061	0,838	1,100	177,9	0,4490
393,15	1138,3	726,4	2,452	2,132	0,850	1,222	226,3	0,5752
413,15	1086,2	714,1	2,520	2,203	0,862	1,358	276,0	0,6986
433,15	1036,7	701,9	2,590	2,277	0,875	1,508	327,1	0,8194
$p = 40$ МПа								
303,15	1497,8	793,4	2,151	1,840	0,731	0,657	38,6	-0,0410
313,15	1467,5	787,7	2,182	1,871	0,733	0,687	60,3	0,0293
333,15	1409,4	776,3	2,244	1,935	0,736	0,752	104,5	0,1663

Продолжение таблицы 3

$T, K$	$W, m/s$	$\rho, kg/m^3$	$c_p,$ 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)
353,15	1354,4	764,9	2,308	2,001	0,740	0,822	150,0	0,2990
373,15	1302,3	753,6	2,374	2,070	0,743	0,898	196,9	0,4279
393,15	1253,0	742,4	2,441	2,140	0,746	0,979	245,0	0,5536
413,15	1206,4	731,4	2,509	2,211	0,750	1,066	294,5	0,6764
433,15	1162,4	720,6	2,578	2,284	0,753	1,159	345,4	0,7966
$p = 60 \text{ МПа}$								
303,15	1578,2	803,3	2,147	1,848	0,678	0,581	58,3	-0,0586
313,15	1549,8	797,9	2,177	1,879	0,678	0,605	79,9	0,0116
333,15	1495,5	787,2	2,239	1,943	0,677	0,655	124,1	0,1483
353,15	1444,2	776,6	2,303	2,009	0,677	0,708	169,5	0,2807
373,15	1395,8	766,2	2,369	2,077	0,676	0,764	216,2	0,4093
393,15	1350,2	755,8	2,435	2,147	0,675	0,823	264,3	0,5347
413,15	1307,1	745,7	2,503	2,219	0,674	0,885	313,6	0,6572
433,15	1266,6	735,8	2,571	2,291	0,672	0,951	364,4	0,7771
$p = 80 \text{ МПа}$								
303,15	1650,7	812,2	2,144	1,856	0,635	0,522	78,1	-0,0749
313,15	1623,9	807,1	2,174	1,886	0,634	0,542	99,7	-0,0048
333,15	1572,5	797,0	2,237	1,950	0,631	0,582	143,8	0,1318
353,15	1524,1	787,0	2,300	2,017	0,628	0,624	189,2	0,2640
373,15	1478,5	777,2	2,366	2,085	0,625	0,668	235,9	0,3925
393,15	1435,5	767,5	2,432	2,155	0,622	0,714	283,8	0,5177
413,15	1395,1	758,1	2,500	2,226	0,618	0,761	333,1	0,6400
433,15	1357,0	748,9	2,568	2,298	0,614	0,810	383,8	0,7598
$p = 100 \text{ МПа}$								
303,15	1717,1	820,3	2,143	1,863	0,600	0,476	98,0	-0,0900
313,15	1691,5	815,5	2,173	1,894	0,598	0,492	119,6	-0,0199
333,15	1642,5	805,8	2,235	1,957	0,594	0,525	163,7	0,1165
353,15	1596,5	796,4	2,299	2,023	0,590	0,560	209,0	0,2486
373,15	1553,1	787,0	2,364	2,092	0,585	0,595	255,7	0,3770
393,15	1512,2	777,9	2,431	2,161	0,580	0,632	303,6	0,5022
413,15	1473,8	768,9	2,498	2,233	0,575	0,670	352,9	0,6244
433,15	1437,6	760,3	2,567	2,305	0,570	0,709	403,5	0,7442

Погрешность рассчитанных значений  $c_v$ ,  $\alpha$  и  $\beta_T$  в зависимости от температуры при атмосферном давлении для алкенов составляет соответственно 0,6–4,5%, 1,1–5,5% и 0,7–2,5%. При давлении 100 МПа погрешности рассчитанных свойств могут достигать  $\delta\rho = 0,2\text{--}0,7\%$ ,  $\delta c_p = 0,4\text{--}4,0\%$ ,  $\delta c_v = 0,9\text{--}6,0\%$ ,  $\delta\alpha = 1,5\text{--}8,0\%$  и  $\delta\beta_T = 0,8\text{--}3,0\%$ . 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.

#### Заключение

С использованием результатов количественных корреляций строение-свойство для

скорости звука, молярного объема и молярной изобарной теплоемкости в ряду 1-алкенов выполнен расчет и составлены подробные термодинамические таблицы жидкого 1-пентадецена, содержащие значения скорости звука, плотности, изобарной и изохорной теплоемкости, изобарного коэффициента расширения, изотермического коэффициента сжимаемости, энтальпии и энтропии в интервале температур 303–433 К и давлений 0,1–100 МПа. Таблицы термодинамических свойств жидкого 1-пентадецена представлены впервые.

### Литература

- 1 Khasanshin, T.S. Thermodynamic properties of heavy *n*-alkanes in the liquid state: *n*-dodecane / T.S. Khasanshin, A.P. Shchamialiou, O.G. Poddubskij // *Int. J. Thermophys.* – 2003. – Vol. 24, №5 – P. 1277–1289.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 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.И. Туполева. – Казань, 2005. – 23 с.
- 5 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.
- 6 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.
- 7 Steele, W.V. Thermodynamic properties of alkenes (mono-olefins larger than C<sub>4</sub>) / W.V. Steele, R.D. Chirico // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1993. Vol. 22, № 2. – P. 377–430.
- 8 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.
- 9 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.
- 10 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. – № 2. – С. 71–75.
- 11 Термодинамические свойства *n*-пентадекана в жидком состоянии, определенные по измерениям скорости звука / Д.В. Довнар, Ю.А. Лебединский, Т.С. Хасаншин [и др.] // *ТВТ.* – 2001. – Т.39, №6. – С. 899–903.

Поступила в редакцию 3.12.2010