

уравнения (2) значения изобарной теплоемкости для *n*-алканов от C₅ до C₁₈ при температурах 273–493 К. Среднеквадратическое отклонение исходных значений молярного объема от сглаженных составляет $\delta \tilde{v} = 0.055\%$ и изобарной теплоемкости – $\delta \tilde{c}_p = 0.27\%$, что находится в пределах погрешности исходных данных. Затем была выполнена, повторно, аппроксимация только для некоторых алканов. При этом среднеквадратическое отклонение всего исходного массива значений составили $\delta \tilde{v} = 0.057\%$ и $\delta \tilde{c}_p = 0.30\%$, что свидетельствует о хороших интерполяционных и экстраполяционных способностях (1), (2) и применимости этих уравнений для расчета и прогнозирования значений плотности и изобарной теплоемкости жидких *n*-алканов при атмосферном давлении при температурах 273–473 К и 273–493 К соответственно.

УДК 534.2: 547.21

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *n*-ГЕКСАДЕКАНА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

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

Могилевский государственный технологический институт, Беларусь

Частотно-импульсным методом одного фиксированного расстояния с наложенным эхо-импульсом выполнено измерение скорости распространения ультразвука в жидком *n*-гексадекане (C₁₆) в интервале температур 303–433 К и давлений до 50 МПа. Погрешность экспериментальных данных не превышает 0,1 %.

С использованием собственных измерений и литературных данных при $T=303\text{--}433\text{ К}$, $p=0.1\text{--}140\text{ МПа}$, числе атомов углерода в гомологе 5–16 изучена корреляция между скоростью звука и молекулярным строением *n*-алканов. Установлено, что в гомологическом ряду нормальных алканов в пределах погрешности экспериментальных данных при заданных температуре и давлении наблюдается четко выраженная монотонная зависимость скорости звука от номера гомолога, имеющая асимптотический характер. Дано математическое описание зависимости акустического свойства от числа атомов углерода.

При температурах 293–433 К и давлениях 0.1–140 МПа сформирован массив данных о скорости звука, включающий собственные измерения, литературные данные и результаты корреляций строение – свойство. Исходные данные по скорости звука для C₅ были аппроксимированы в зависимости от температуры и давления степенным полиномом

$$W = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m a_{ij} (T/1000)^i (p/100)^j, \quad (1)$$

где W – скорость звука, м/с; T – температура, К; p – давление, МПа.

Температурные зависимости плотности ρ_0 и теплоемкости c_{p0} при атмосферном давлении находились обработкой имеющихся литературных данных, а так же их значений полученных нами на основе корреляций строение свойство в ряду n -алканов. Статистическая обработка исходных данных по ρ_0 и c_{p0} осуществлялась уравнением вида (1) при $j=0$.

Предложена методика нахождения плотности и теплоемкости c_p из данных о зависимости скорости звука от температуры и давления. Она опирается на термодинамические соотношения

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

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -\frac{T}{\rho} \left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p \right], \quad (3)$$

где ρ – плотность, c_p – изобарная теплоемкость, $\alpha = -(\partial \rho / \partial T)_p / \rho$ – изобарный коэффициент расширения.

Уравнения (2) и (3), образующие замкнутую систему были записаны в безразмерном виде и решались численно с использованием сеточного алгоритма в области $p_0 \leq p \leq p_{\max}$ и $T_0 \leq T \leq T_{\max}$ с граничными условиями $\rho_0(p_0, T)$, $c_{p0}(p_0, T)$ и полем скоростей $W(p, T)$ во всей области. Граничные условия задавались аналитическими зависимостями вида (1). В результате получался массив значений $\rho(p, T)$, $\alpha(p, T)$, $c_p(p, T)$, используя которые, по известным термодинамическим соотношениям вычислялись значения сжимаемости β_T , изохорной теплоемкости c_v , энтальпии h и энтропии s .

Рассчитаны значения W , ρ , α , c_p , c_v , β_T , h и s жидкого алкана C_{16} в интервале температур 303-433 К и давлений 0.1-140 МПа.

Полученные значения плотности обобщены уравнением Тейта

$$\rho = \rho_0 / (1 - A \ln[(B + p)(B + p)]) \quad (4)$$

где A – постоянная, $A = 0.08744$; B – функция, зависящая от температуры и имеющая вид

$$B = \sum_{i=0}^7 b_i (T_{\text{кв}} - T)^i. \quad (5)$$

где $T_{кр}$ – критическая температура, $T_{кр} = 722$ К;

$$b_0 = -74.212;$$

$$b_1 = 59.807;$$

$$b_2 = 5.665.$$

Уравнение (4) описывает исходные значения по плотности, включая и литературные данные, с отклонением, не превышающим в среднем 0.1%. Установлено, что (4) обладает хорошим экстраполяционным качеством по давлению (до 300 МПа).

УДК 536:665.666.24

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Филиппенко З.А., Петрова-Кумипская С.В., Гарист И.В., Роганов Г.Н.

Могилевский государственный технологический институт, Беларусь

Исследование посвящено разработке аддитивной методики определения свойств диеновых углеводородов с сопряженными, изолированными и кумулированными двойными связями. Предложена инкрементная схема с аддитивным учетом 1,4-внутримолекулярных взаимодействий, принципы построения и эффективность которой продемонстрированы нами ранее в расчетах свойств алканов и алкенов.

Методика оценки свойств алканов включает в себя три параметра последовательной замены водородных атомов у первичного, вторичного и третичного углеродов на группу CH_3 в исходном n -алкане (H_1 , H_2 и H_3) и аддитивный параметр $H_{1,4}$, учитывающий 1,4-взаимодействия внедряемого углерода с атомами углеродного скелета. В схему для алкенов, где исходным является алкен-1, введены еще пять параметров: на замещение у первичного и вторичного sp^2 -гибридного углерода (H_1 и H_2), на 1,4-взаимодействие через двойную связь ($H_{1,4}$) и параметры, учитывающие цис-транс расположение заместителей у двойной связи ($H_{\text{цис}}$ и $H_{\text{транс}}$). Структуры сопряженных алкадиенов «строятся» на основе бутадиена-1,3. При этом расчет свойств выполняется с использованием известных параметров для алканов и алкенов и параметров на замещение у внутренних атомов сопряженного фрагмента дивинила (H') и учета 1,5-углерод-углеродных дестабилизирующих взаимодействий в диенах определенных нами структур ($H''_{1,4}$). Для несопряженных диенов введен дополнительный параметр (H'), учитывающий внедрение второй двойной связи в исходный алкен-1. В схеме расчета свойств кумулированных