

Предложена методика вычисления термодинамических свойств из данных по зависимости скорости звука от температуры и давления. Методика базируется на известных термодинамических соотношениях, связывающих термодинамические и акустические величины. Выполнены расчеты плотности, изохорной и изобарной теплоемкости, адиабатической и изотермической сжимаемости, коэффициента термического расширения, энтальпии и энтропии в интервале температур от 303 до 453 К и давлений от 0.1 до 300 МПа. Проведено сравнение рассчитанных значений плотности и изобарной теплоемкости с прямыми измерениями этих величин. Показано, что в области возможного сравнения согласование находится в пределах суммарной погрешности расчетов и экспериментов.

УДК 536.71; 536.423.15

КРИТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ ХЛАДОНОВ МЕТАНОВОГО РЯДА

А.А. Смоляк, М.Н. Галицкая

Могилевский технологический институт, Беларусь

Ранее было установлена связь химического состава хладонов (галогенозамещенных углеводородов) с параметрами состояния на линии насыщения. По своему влиянию на давление насыщения элементы располагались в следующем порядке (от меньшего давления к большему) F, H, Cl, Br. Однако дальнейший анализ справочных данных показал, что влияние атомов водорода не однозначное и не всегда соответствует указанному порядку.

На основе литературных данных проанализирована зависимость критических параметров от химического состава для 6 групп хладонов метанового ряда, в которых изменялось количество атомов двух элементов (F-H, Cl-H, Br-H, Cl-F, Cl-Br, F-Br). В каждой группе выделялись по 6 подгрупп с различным, но постоянным составом двух других элементов, для которых имелось не менее трех веществ. Всего построено 36 корреляционных кривых. При этом одно вещество попадало в разные группы.

Зависимость критического давления от числа атомов водорода оказалась наиболее сильной и сложной. Она имеет максимум во всех трех группах (F-H, Cl-H, Br-H), который располагается между H_2 и H_3 , т.е. сдвинут к метану. Наименьшие критические давления имеют полностью замещенные соединения CG_4 (G – галоген) и CH_4 .

Критическое давление возрастает при замене атомов галогенов между собой в следующем порядке: F, Cl, Br. Т.е. упомянутый выше порядок сохраняется у галогенов, но водород в этот линейный порядок не вписывается. При этом увеличение критического давления при замене $F \rightarrow Cl$ и $Cl \rightarrow Br$ примерно одинаковое и аппроксимируется линейными зависимостями. При замене же $F \rightarrow Br$ корреляционные линии немного искривлены. Однако влияние различных атомов галогенов на критическое давление небольшое. Определяющее влияние на критическое давление оказывает количество замещенных атомов

водорода. Кривые для соединений C_NG_{4-N} для различных составов G_{4-N} располагаются близко во всех трех группах H-G.

Обнаружены систематические отклонения значений от корреляционных кривых на 0.9 – 3.4 % для одних и тех же соединений. Здесь можно говорить о погрешности в определении экспериментальных значений или о наличии аномалий. По кривым можно спрогнозировать исправленные значения критических давлений, которые приведены в таблице.

Вещество	Критическое давление, бар		Число корреляций
	Литературные данные	Прогнозируемое	
R10 (CCl_4)	44.93	45.93	3
R14 (CF_4)	37.45	36.2	3
R22B1 (CHF_2Br)	51.75	51.1	3
R32 (CH_2F_2)	58.43	57.9	4
R40 (CH_3Cl)	64.88	62.7	3

УДК 536.44; 536.71

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА ХЛАДОНОВ МЕТАНОВОГО РЯДА

А.А. Смоляк, М.Н. Галицкая

Могилевский технологический институт, Беларусь

На основе литературных данных для 36 хладонов (галогензамещенных углеводородов) метанового ряда проанализированы зависимости критической температуры от химического состава. Корреляционные кривые строились для тех же групп и подгрупп соединений, что и при анализе критических давлений.

Зависимость критической температуры от числа замещенных атомов водорода оказалась не только сложной, но и не однозначной для различных галогенов. Корреляция для критической температуры имеет максимум, как для давлений, только в группе с замсой водорода фтором. Максимум также расположен между H_2 и H_3 , но ближе к H_2 . В группе H-Cl при замене водорода на хлор критическая температура только возрастает нелинейно, достигая экстремума (максимума) при отсутствии водорода ($N_{\text{H}}=0$), т.е. наблюдается только половина кривой. В группе же H-Br при замене водорода на бром критическая температура монотонно возрастает, не достигая экстремума. Для фтора и хлора, таким образом, можно говорить о смещении максимума от $N_{\text{H}}=2.3$ ($N_{\text{G}}=1.7$) до $N_{\text{H}}=0$ ($N_{\text{G}}=4$). Для брома максимум экстраполяцияно уходит в область несуществующих соединений $\text{C}_6\text{G}_6\text{-C}_7\text{G}_7$.

По влиянию атомов галогенов на критическую температуру они располагаются в том же порядке, как и для критического давления: F, Cl, Br. В таком же порядке возрастает и их молекулярная масса (или период в