



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Д. В. Довнар, Ю. А. Лебединский, Т. С. Хасаншин, А. П. Щемелев, Термодинамические свойства n -пентадекана в жидком состоянии, определенные по измерениям скорости звука, *ТВТ*, 2001, том 39, выпуск 6, 899–903

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.171

23 марта 2025 г., 13:46:36



УДК 536.7: 547.217.9

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *n*-ПЕНТАДЕКАНА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ, ОПРЕДЕЛЕННЫЕ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ СКОРОСТИ ЗВУКА

© 2001 г. Д. В. Довнар, Ю. А. Лебединский, Т. С. Хасаншин, А. П. Щемелев

Могилевский технологический институт

Поступила в редакцию 05.03.2001 г.

Для определения термодинамических свойств жидкости по измерениям скорости звука использован сеточный алгоритм. Рассчитаны плотность, изобарный коэффициент расширения, изотермическая сжимаемость, изобарная и изохорная теплоемкости, энтальпия и энтропия жидкого *n*-пентадекана в интервале температур 303–433 К и давлений 0.1–140 МПа. Рассчитанные таблицы термодинамических свойств *n*-пентадекана для данного диапазона температур давлений в литературе не представлены.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для определения термодинамических свойств газообразных и конденсированных сред все более широкое применение находит метод, основанный на использовании в качестве основного параметра скорость звука. При применении данного метода необходимо иметь в качестве исходной информацию об экспериментальных зависимостях плотности и изобарной теплоемкости от температуры при атмосферном давлении и скорости звука от температуры и давления. Следовательно, сведения о скорости звука являются базовыми для реализации данного метода.

Жидкий *n*-пентадекан был выбран по следующим причинам. Во-первых, в области высоких давлений для него в настоящее время не существует таблиц термодинамических свойств. К примеру, сведения о плотности *n*-пентадекана малочисленны, а для изобарной теплоемкости и вовсе отсутствуют. Авторам известна только одна работа [1], в которой плотность измерена при температурах 311–408 К и давлениях 31.5–654.6 МПа. Во-вторых, имеются данные о скорости звука в жидком *n*-пентадекане, полученные авторами данной работы [2], позволяющие провести расчет термодинамических свойств.

Постановка задачи. Настоящая работа посвящена расчету термодинамических свойств жидкого *n*-пентадекана при температурах 303–433 К и давлениях до 140 МПа.

В качестве исходных данных о скорости звука были использованы измерения [2], выполненные при температурах 303–433 К и давлениях 0.1–50 МПа с погрешностью 0.1%, данные [3] при атмосферном давлении и температурах 293–383 К, имеющие погрешность 0.05%. Также были учтены результаты количественной корреляции между

скоростью звука и строением *n*-алканов, полученные в [2, 4] соответственно для интервалов температур 303–433 и 233–473 К, интервалов давлений 40–140 и 0.1–40 МПа и числа атомов углерода в гомологе 5–16 и 5–24. Сопоставление результатов корреляции по скорости звука с экспериментальными данными в области возможного сравнения ($p = 0.1–50$ МПа) показало, что они согласуются между собой в границах 0.05–0.15%, что не превышает суммарной погрешности эксперимента и расчета. Сформированные таким образом массивы данных о скорости звука при $T = 303–433$ К и $p = 0.1–140$ МПа были аппроксимированы методом наименьших квадратов двойным полиномом

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

где W – скорость звука в м/с; T – температура в К; p – давление в МПа. Наилучшая аппроксимация была достигнута с $m = 2$ и $n = 5$. Значения коэффициентов аппроксимации a_{ij} приведены в табл. 1. Уравнение (1) аппроксимирует исходные данные в пределах их оцененной погрешности.

При атмосферном давлении температурные зависимости плотности ρ_0 и изобарной теплоемкости $c_{p,0}$ были получены обработкой имеющихся данных для ρ_0 – [5] при температурах 303–408 К, для $c_{p,0}$ – [6, 7] при температурах 303–313 и 303–433 К соответственно. Значения указанных свойств были найдены с помощью графоаналитической интерполяции зависимости ρ_0 и $c_{p,0}$ от числа атомов углерода в молекуле *n*-алкана. На основе обра-

Таблица 1. Коэффициенты a_{ij} уравнения (1)

j	i		
	0	1	2
0	2.7073932×10^3	-5.5145513×10^3	2.9520475×10^3
1	3.5168765×10^2	-9.0576198×10^2	5.4154933×10^3
2	-1.3722962×10^2	2.6223738×10^3	-9.6281531×10^3
3	-1.2885830×10^3	4.7908234×10^3	-8.1477176×10^2
4	1.8308846×10^3	-8.9121682×10^3	9.3157702×10^3
5	-6.6573942×10^2	3.4412088×10^3	-4.1216565×10^3

ботки исходных данных можно представить следующие зависимости:

$$\rho_0 = 9.3076481 \times 10^2 - 4.3722518 \times 10^{-1} T - 3.9737075 \times 10^{-4} T^2, \quad (2)$$

$$c_{p,0} = 4.3412274 - 2.1847769 \times 10^{-2} T + 6.5400728 \times 10^{-5} T^2 - 5.4375579 \times 10^{-8} T^3. \quad (3)$$

По нашим оценкам, погрешность исходных данных, привлекаемых для расчета термодинамических свойств, не превышает: ρ_0 – 0.1%, $c_{p,0}$ – 0.5%, W (при давлениях до 50 МПа) – 0.1% и (выше 50 МПа) – 0.2%.

Определение термодинамических свойств. Для определения термодинамических свойств по измерениям скорости звука был использован сеточный алгоритм.

Методика расчета термодинамических свойств опирается на термодинамические соотношения

$$\left(\frac{\partial p}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha^2}{c_p}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -\frac{T}{\rho} \left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p \right], \quad (5)$$

в которых $\alpha = -(\partial r / \partial T)_p / \rho$ – изобарный коэффициент расширения.

Для общности подхода и упрощения численных решений [8] уравнения (4) и (5) могут быть записаны в безразмерном виде с использованием безразмерного давления $\pi = (p - p_0) / p_0$, безразмерной температуры $\tau = (T - T_0) / T_0$, безразмерной плотности D

$$D = \rho R T_0 / p_0 \quad (6)$$

и безразмерной скорости звука U

$$U = R T_0 / W^2, \quad (7)$$

где T_0, p_0 – температура и давление некоторой стандартной системы, выбранной определенным образом.

После подстановки в уравнения (4), (5) безразмерных величин и введения обозначения

$$u = \frac{c_p}{R(\tau + 1)} \quad (8)$$

и вспомогательной функции

$$m = \left(\frac{\partial 1}{\partial \tau D}\right)_\pi \quad (9)$$

была получена система уравнений

$$\left(\frac{\partial D}{\partial \pi}\right)_\tau = U + \frac{D^2 m^2}{u}, \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \pi}\right)_\tau = -\left(\frac{\partial m}{\partial \tau}\right)_\pi, \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial 1}{\partial \tau D}\right)_\pi = m. \quad (12)$$

Система уравнений (10) – (12) решалась численно с использованием сеточного алгоритма в прямоугольнике $0 \leq \pi \leq \pi_{\max}, 0 \leq \tau \leq \tau_{\max}$ с заданными граничными условиями $D(\pi = 0, \tau), u(\pi = 0, \tau), m(\pi = 0, \tau)$ и полем скоростей звука $U(\pi, \tau)$ во всем прямоугольнике.

Граничные условия $D(0, \tau)$ и $u(0, \tau)$ определялись соотношениями (6) и (8) из данных о плотности ρ_0 и изобарной теплоемкости $c_{p,0}$ при атмосферном давлении, заданных полиномами (2) и (3). Граничное условие $m(0, \tau)$ определялось из граничного условия $D(0, \tau)$. Поле скоростей $U(\pi, \tau)$ определялось по соотношениям (1), (7). Принималось, что $T_0 = 303.15$ К и $p_0 = 0.1$ МПа.

Для решения системы уравнений (10) – (12) на всем расчетном диапазоне температур и давлений строились сетки с небольшими интервалами $\Delta \tau$ и $\Delta \pi$. Сетки построены на основе правых и левых производных $\tau_i = i \Delta \tau, i = 0, 1, 2, \dots, I; \pi_j = j \Delta \pi, j = 0, 1, 2, \dots, J$, где τ_i – приведенная температура на слое i, π_j – приведенное давление на слое j, I и J – число узлов сетки по температуре и давлению.

Таким образом получилась сетка на основе правых производных

$$D_{i,j+1} = D_{i,j} + U_{i,j} \Delta \pi + \frac{D_{i,j}^2 \bar{m}_{i,j}}{u_{i,j}} \Delta \pi, \quad (13)$$

$$i \in (0, I - j),$$

$$m_{i,j} = \left(\frac{1}{D_{i+1,j}} - \frac{1}{D_{i,j}}\right) \frac{1}{\Delta \tau}, \quad i \in (0, I - j), \quad (14)$$

$$\bar{m}_{i,j} = \sum_{l=-K}^K m_{i+1,j} \frac{1}{2K+1}, \quad i \in (0, I-j), \quad (15)$$

$$u_{i,j+1} = u_{i,j} + (\bar{m}_{i,j} - \bar{m}_{i+1,j}) \frac{\Delta\pi}{\Delta\tau}, \quad (16)$$

$$i \in (0, I-j-1).$$

Здесь $m_{i,j}$ – среднее значение $m_{i,j}$ для $2K+1$ точек.

Видно, что с каждым очередным рассчитываемым слоем j число точек по τ убывает на единицу справа, т.е. реально решение получается на треугольной сетке. Для того чтобы получить решение на прямоугольной сетке, выстраивалась аналогичная независимая схема с правой производной по π и левой по τ , для которой с каждым рассчитываемым слоем j число точек по τ убывает на единицу слева. Дополняя точки, рассчитанные на сетке с правыми производными, точками, рассчитанными на сетке с левыми производными по τ , получаем алгоритм на прямоугольной сетке.

Вычисления производились на сетке, начиная от слоя $j=0$, последовательно, переходя от предыдущего слоя к последующему.

Расчет плотности ρ , изобарного коэффициента расширения α и изобарной теплоемкости c_p для узлов сетки с помощью уравнений (6), (8), (9) проводился с использованием полученных массивов значений D_{ij} , \bar{m}_{ij} и u_{ij} .

Далее, с использованием соотношений и полученных значений ρ , α , c_p и W вычислялась изотермическая сжимаемость β_T , изохорная теплоемкость c_v , энтальпия h и энтропия s

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha^2}{c_p} \right), \quad (17)$$

$$c_v = \frac{c_p}{\left(1 + \frac{T\alpha^2 W^2}{c_p} \right)}, \quad (18)$$

$$h = h_0 + \int_{T_0}^T c_{p,0} dT + \int_{p_0}^p \frac{1}{\rho} (1 - T\alpha) dp, \quad (19)$$

$$s = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_{p,0}}{T} dT - \int_{p_0}^p \frac{\alpha}{\rho} dp. \quad (20)$$

При расчете значений энтальпии и энтропии за начало отсчета принято состояние жидкости при атмосферном давлении и температуре 303.15 К ($h_0 = 0$, $s_0 = 0$).

Для расчета плотности и других свойств с достаточной точностью шаг сетки по температуре

был выбран $\Delta T = 0.26$ К или $\Delta\tau = 8 \times 10^{-4}$ и по давлению $\Delta p = 0.056$ МПа или $\Delta\pi = 0.56$. Результаты расчета термодинамических свойств представлены в табл. 2.

Особый интерес представляет оценка надежности предлагаемого метода расчета. Очевидно, что наилучшим критерием может служить хорошее согласие рассчитанных значений свойств (в особенности плотности, теплоемкости и сжимаемости) с наиболее точными прямыми измерениями этих величин. Такая оценка также может быть осуществлена косвенно путем сравнения результатов расчетов, выполненных различными методами, при условии использования одного и того же набора наиболее надежных исходных данных. Для реализации такого подхода был выполнен расчет термодинамических свойств жидкого метанола в интервале температур 273–333 К и давлений 0.1–140 МПа. Исходные данные для расчета и сравнения были взяты из известной работы [9]. Величина максимального расхождения не превышала для $\rho - 0.005\%$, $c_p - 0.2\%$, $c_v - 0.3\%$, $\alpha - 0.4\%$ и $\beta_T - 0.3\%$, а для большей части рассчитанных значений свойств (90%) расхождения были в 2–3 раза меньше указанных максимальных величин. При этом расхождения между результатами двух расчетов не носили ярко выраженного систематического характера.

В случае *n*-пентадекана сравнение результатов расчета термодинамических свойств с величинами, полученными прямыми методами, возможно только по плотности.

В работе [10] уравнение Тэйта использовано для корреляции плотности в ряду *n*-алканов от метана (C_4) до *n*-гексадекана (C_{16}). Для алканов от C_8 до C_{16} это уравнение описывает имеющиеся экспериментальные данные по плотности алканов при температурах 303–373 К и давлениях до 300 МПа с отклонением, не превышающим в среднем 0.1%. Проведенное сравнение показало, что результаты нашего расчета и работы [10] хорошо согласуются между собой. Расхождения лежат в границах 0.1%. Необходимо отметить, что наши расчеты подтвердили надежность предложенной корреляции в [10]. Единственные данные [1] в области возможного сравнения ($p = 34.5$ –140 МПа) лежат систематически ниже (на 0.3–0.5%) результатов нашего расчета и расчета [10]. Очевидно, данные [1] невысокой точности. Такая оценка подтверждается результатами сравнения большей группы имеющихся данных по плотности, в том числе и измерений [1] для алкана C_{12} , выполненных в работе [11]. В [11] показано, что величины [1] для C_{12} занижены относительно группы взаимно согласующихся результатов также примерно на 0.3–0.5%.

Таблица 2. Термодинамические свойства *n*-пентадекана

<i>T</i> , К	<i>W</i> , м/с	ρ , кг/м ³	c_p , кДж/(кг К)	$\alpha \times 10^3$, К ⁻¹	$\beta_T \times 10^3$, МПа ⁻¹	c_v , кДж/(кг К)	<i>h</i> , кДж/кг	<i>s</i> , кДж/(кг К)
<i>p</i> = 0.1 МПа								
303.15	1307.5	761.7	2.214	0.890	0.911	1.867	0.0	0.0
323.15	1234.3	748.0	2.276	0.928	1.041	1.918	44.87	0.1434
343.15	1163.4	733.9	2.348	0.967	1.193	1.981	91.08	0.2822
363.15	1094.8	719.6	2.428	1.009	1.371	2.053	138.8	0.4174
383.15	1028.7	704.9	2.513	1.052	1.580	2.132	188.2	0.5498
403.15	964.9	689.9	2.600	1.098	1.828	2.214	239.3	0.6799
423.15	903.4	674.6	2.687	1.147	2.123	2.298	292.2	0.8079
433.15	873.6	666.8	2.729	1.172	2.292	2.340	319.3	0.8711
<i>p</i> = 20 МПа								
303.15	1413.5	774.4	2.196	0.790	0.758	1.874	19.33	-0.0217
323.15	1348.0	762.1	2.256	0.814	0.847	1.924	63.83	0.1205
343.15	1285.4	749.6	2.326	0.838	0.946	1.987	109.6	0.2581
363.15	1225.8	736.9	2.404	0.861	1.055	2.058	156.9	0.3920
383.15	1169.1	724.2	2.486	0.884	1.177	2.135	205.8	0.5231
403.15	1115.3	711.4	2.570	0.905	1.311	2.216	256.4	0.6517
423.15	1064.4	698.5	2.654	0.925	1.459	2.299	308.6	0.7783
433.15	1040.0	692.0	2.695	0.934	1.539	2.340	335.4	0.8407
<i>p</i> = 40 МПа								
303.15	1505.8	785.3	2.184	0.716	0.652	1.880	39.13	-0.0410
323.15	1445.6	774.0	2.243	0.734	0.719	1.930	83.37	0.1004
343.15	1388.3	762.6	2.312	0.750	0.790	1.991	128.9	0.2371
363.15	1334.0	751.1	2.388	0.765	0.867	2.062	175.9	0.3703
383.15	1282.7	739.6	2.470	0.779	0.949	2.138	224.5	0.5005
403.15	1234.4	728.1	2.554	0.792	1.037	2.219	274.7	0.6283
423.15	1189.0	716.6	2.637	0.803	1.132	2.301	326.6	0.7540
433.15	1167.4	710.8	2.678	0.808	1.181	2.342	353.2	0.8161
<i>p</i> = 60 МПа								
323.15	1531.1	784.5	2.233	0.673	0.627	1.935	103.2	0.0824
343.15	1477.7	773.9	2.301	0.685	0.682	1.996	148.5	0.2185
363.15	1427.0	763.3	2.377	0.697	0.741	2.066	195.3	0.3510
383.15	1379.1	752.6	2.458	0.706	0.802	2.142	243.6	0.4806
403.15	1334.0	742.0	2.542	0.714	0.866	2.222	293.6	0.6078
423.15	1291.6	731.4	2.626	0.721	0.934	2.304	345.3	0.7330
433.15	1271.5	726.2	2.667	0.724	0.969	2.344	371.8	0.7948
<i>p</i> = 80 МПа								
323.15	1607.6	793.8	2.224	0.625	0.559	1.940	123.2	0.0659
343.15	1557.2	783.9	2.293	0.635	0.603	2.000	168.4	0.2016
363.15	1509.4	773.9	2.369	0.643	0.649	2.069	215.0	0.3336
383.15	1464.1	764.0	2.450	0.651	0.697	2.145	263.2	0.4628
403.15	1421.3	754.0	2.534	0.656	0.747	2.226	313.0	0.5895
423.15	1381.1	744.2	2.618	0.661	0.799	2.307	364.5	0.7143
433.15	1362.0	739.3	2.659	0.662	0.826	2.348	390.9	0.7759

Таблица 2. Окончание

<i>T</i> , К	<i>W</i> , м/с	ρ , кг/м ³	c_p , кДж/(кг К)	$\alpha \times 10^3$, К ⁻¹	$\beta_T \times 10^3$, МПа ⁻¹	c_v , кДж/(кг К)	<i>h</i> , кДж/кг	<i>s</i> , кДж/(кг К)
<i>p</i> = 100 МПа								
323.15	1677.0	802.3	2.218	0.586	0.506	1.944	143.4	0.0508
343.15	1629.0	792.9	2.285	0.594	0.543	2.004	188.4	0.1860
363.15	1583.5	783.5	2.362	0.601	0.580	2.073	234.9	0.3176
383.15	1540.5	774.1	2.443	0.607	0.619	2.149	282.9	0.4464
403.15	1500.0	764.7	2.527	0.611	0.659	2.229	332.6	0.5729
423.15	1461.9	755.4	2.611	0.614	0.700	2.310	384.0	0.6973
433.15	1443.9	750.8	2.653	0.615	0.721	2.350	410.3	0.7588
<i>p</i> = 120 МПа								
323.15	1740.8	810.1	2.212	0.553	0.463	1.948	163.6	0.0367
343.15	1694.7	801.1	2.280	0.560	0.494	2.008	208.5	0.1715
363.15	1651.1	792.2	2.356	0.566	0.525	2.077	254.9	0.3028
383.15	1610.2	783.2	2.437	0.571	0.558	2.152	302.8	0.4313
403.15	1571.9	774.3	2.522	0.574	0.591	2.231	352.4	0.5575
423.15	1536.1	765.4	2.607	0.577	0.624	2.313	403.7	0.6817
433.15	1519.2	761.0	2.648	0.577	0.641	2.352	430.0	0.7431
<i>p</i> = 140 МПа								
323.15	1800.5	817.3	2.207	0.525	0.427	1.952	183.9	0.0234
343.15	1756.6	808.7	2.275	0.531	0.453	2.011	228.7	0.1580
363.15	1715.1	800.2	2.351	0.536	0.480	2.079	275.0	0.2890
383.15	1676.0	791.6	2.433	0.540	0.508	2.154	322.8	0.4172
403.15	1639.4	783.0	2.517	0.544	0.536	2.233	372.3	0.5432
423.15	1605.3	774.6	2.603	0.548	0.564	2.312	423.5	0.6671
433.15	1589.1	770.3	2.644	0.547	0.578	2.353	449.7	0.7284

Таким образом, проведенные расчеты и оценки свидетельствуют о корректности предложенного метода расчета термодинамических свойств жидкости на основе данных о скорости звука и надежности полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cutler W.G., McMickle R.H., Webb W., Schiessler R.W. Study of the Compressions of Several High Molecular Weight Hydrocarbons // *J. Chem. Phys.* 1958. V. 29. № 4, P. 727.
2. Хасанишин Т.С., Шемелев А.П. Скорость звука в жидких *n*-алканах // *ТВТ*. 2001. Т. 39. № 1. С. 64.
3. Plantier F., Daridon J.L., Lagourette B., Boned C. Isentropic Thermophysical Properties of Pure *n*-Paraffins as a Function of Temperature and Chain Length // Abstracts of the 15th European Conf. on Thermophys. Properties. Germany. Würzburg, 1999. P. 415.
4. Khasanshin T.S., Shchamialiou A.P. Correlation and Calculation of the Sound Velocity in Liquid Hydrocarbons // *High Temp. – High Pres.* 2000. V. 32. P. 663.
5. Cibulka I. Saturated Liquid Densities of 1-Alkanols from C₁ to C₁₀ and *n*-alkanes from C₅ to C₁₆: a Critical Evaluation of Experimental Data // *Fluid Phase Equilib.* 1993. V. 89. P. 1.
6. Růžička V., Zábranský M., Majer V. Heat Capacities of Organic Compound in Liquid State II. C₁ to C₁₈ *n*-Alkanes // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1991. V. 20. № 2. P. 405
7. Янин Г.С. Экспериментальное исследование изобарной теплоемкости органических жидкостей и их смесей: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Грозный: Грозн. нефт. ин-т. 1977. 24 с.
8. Киселев О.Е., Тихонов Д.А., Саркисов Г.Н., Сарвазян А.П. Определение термодинамических характеристик вещества по измерениям скорости звука // *Докл. РАН.* 1993. Т. 331. № 3. С. 302.
9. Sun T., Biswas S.N., Trappeniers N.J., Ten Seldam C.A. Acoustic and Thermodynamic Properties of Methanol from 273 to 333 K and at Pressures to 280 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* 1988. V. 33. P. 395.
10. Assael M.J., Dymond J.H., Exadaktilou D. An Improved Representation for *n*-Alkane Liquids Densities // *Int. J. Thermophys.* 1994. V. 15. № 1. P. 155.
11. Cibulka I., Hnědkovský L. Liquid Densities of Elevated Pressures of *n*-Alkanes from C₅ to C₁₆: A Critical Evaluation of Experimental Data // *J. Chem. Eng. Data.* 1996. V. 41. № 4. P. 657.