

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

В. В. Зотов, Б. Н. Киреев, Ю. А. Неручев

(Елабуга)

В практике физико-химических исследований свойств вещества в настоящее время широко используется ультразвуковой метод. Используя экспериментальные данные по скорости звука C , плотности ρ и изобарной теплоемкости C_p , можно рассчитать многие важные термодинамические параметры — β_s , β_T , γ , C_v и др. В данной работе приводятся результаты измерения скорости звука в жидкой фазе пяти углеводородов — пентена-1, гексена-1, *n*-гексана, *n*-гептана, толуола — на линии насыщения в температурном интервале — 120 ÷ 310°C. Всего исследовано 22 углеводорода, принадлежащих к различным гомологическим рядам: *n*-алканы, 1-алкены и ароматические углеводороды. Параметры исследованных жидкостей представлены в табл.1.

Таблица 1

Углеводород	ρ_4^{20} , г/см ³	n_D^{20}	$t_{\text{кип}}^{20}$, °C (760 мм. рт. ст.)	a , (м/с) ^{2,5} /бар	b , (м/с) ^{2,5} /бар·град
Пентен-1	0,6410	1,3716	30,2	6977	-6,2
Гексен-1	0,6733	1,3880	63,6	6583	-6,4
<i>n</i> -Гексан	0,6591	1,3751	68,7	6573	-4,4
<i>n</i> -Гептан	0,6837	1,3878	98,4	6396	-4,9
Толуол	0,8666	1,4966	110,6	—	—

Измерения проводились на импульсной ультразвуковой установке, описанной в работе [1]. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления, помещенным непосредственно в исследуемую жидкость, с точностью 0,1°C. В области низких температур использовалась система криостатирования на основе жидкого азота. Погрешность определения скорости звука с учетом ошибок отнесения не превышала 1—3 м/с.

Полученные данные по скорости звука с учетом экспериментальных величин плотности ρ [2—7], давления насыщенного пара P [1,8—9] и изобарной теплоемкости C_p [2, 3, 10—16] были использованы для расчета адiabатической β_s и изотермической β_T сжимаемостей и отношения теплоемкостей γ . Погрешность определения величин β_s , β_T и γ соответственно составляет 0,5—1,5; 1—3 и 1,5—5%. Результаты расчетов, а также полученные экспериментальные данные по скорости звука приведены в табл. 2.

Анализ полученных результатов показал, что для изотермической сжимаемости β_T *n*-алканов и 1-алкенов хорошо выполняется соотношение

$$\beta_T C^n = a + bt,$$

Т а б л и ц а 2

$T, ^\circ\text{C}$	$C, \text{ м/с}$	$\beta_s \cdot 10^6, \text{ бар}^{-1}$	$\beta_T \cdot 10^6, \text{ бар}^{-1}$	γ	$C, \text{ м/с}$	$\beta_s \cdot 10^6, \text{ бар}^{-1}$	$\beta_T \cdot 10^6, \text{ бар}^{-1}$	γ	
Пентен-1					Гексен-1				
-100	1664	47,8	66	1,38	1687	45,2	60	1,34	
-80	1549	56,5	79	1,38	1582	52,4	70	1,34	
-40	1331	80,7	112	1,38	1379	72,3	96	1,33	
0	1125	120	165	1,38	1187	103	136	1,32	
40	927	188	258	1,37	1005	151	198	1,31	
80	735	324	447	1,38	829	237	308	1,30	
100	639	448	620	1,38	742	307	400	1,30	
140	447				569	570	740	1,30	
180	217				391	1360	1820	1,34	
200					293	2660	3700	1,39	
<i>n</i> -Гексан					<i>n</i> -Гептан				
-80	1585	53,5	69,6	1,30	1622	49,7	63,6	1,28	
-40	1382	73,6	95,7	1,30	1425	67,1	85,9	1,28	
0	1189	105	135	1,29	1241	92,7	118	1,27	
40	1010	153	198	1,29	1067	131	166	1,26	
80	834	239	309	1,29	901	194	243	1,25	
100	747	308	397	1,29	820	242	302	1,25	
140	573	570	747	1,31	660	402	504	1,25	
180	393	1360	1860	1,37	499	765	972	1,27	
200	296	2620	3760	1,44	416	1160	1500	1,29	
240					236	4300	6500	1,51	
Толуол					где C — скорость звука, м/с t — температура, $^\circ\text{C}$; $n=2,5$; a и b — константы. Для углеводородов одного и того же ряда величина a закономерно убывает с ростом номера гомолога, а величина b примерно одинакова для всех членов ряда. Значения коэффициентов a и b , полученные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Средняя погрешность расчета β_T по данному уравнению не превышает 1—2%.				
-80	1818	31,5	45,2	1,44					
-40	1613	41,7	58,4	1,40					
0	1417	56,2	76,8	1,37					
40	1240	76,7	103	1,34					
80	1074	107	142	1,33					
100	995	128	169	1,31					
140	842	189	250	1,30					
180	691	300	393	1,31					
200	615	393	519	1,32					
240	462	763	1050	1,37					
280	296	2140	3190	1,49					
300	200	—	—	—					

табл. 1. Средняя погрешность расчета β_T по данному уравнению не превышает 1—2%.

При переходе от одного гомолога к другому в *n*-алканах, 1-алкенах и алкилбензолах растет скорость звука и уменьшаются адиабатическая и изотермическая сжимаемости. Это, по-видимому, можно объяснить возрастанием интенсивности межмолекулярных сил с ростом номера гомолога.

Отношение теплоемкостей γ для *n*-алканов и 1-алкенов в интервале $t_{пл} - 0,85$ критической температуры меняется незначительно.

Ранее [17] показано, что для многих физических свойств *n*-алканов и алкилбензолов хорошо выполняется соотношение вида

$$\frac{y_1}{y_2} = \text{const при } T'_* - T_1 = T''_* - T_2,$$

где y_1 и y_2 — рассматриваемые свойства гомологов 1 и 2 при некоторых

температурах T_1 и T_2 соответственно; T'_* и T''_* — критические температуры. Это соотношение справедливо и для приведенных в данной работе веществ.

Поступила 6 VIII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Неручев Ю. А., Зотов В. В., Отпущеников Н. Ф. О скорости звука в *n*-нонane. «Укр. физ. журн.», 1968, т. 13, с. 692—693.
2. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., ГИФМЛ, 1972.
3. Timmermans J. Physico-chemical constants of Pure arganic compounds. V. 2. Amsterdam — London — New York, 1965.
4. Orwol R. A., Flory P. J. Equation — of — state parameters for Normal alkanes. Correlation with chain length. — «J. Amer. Chem. Soc.» 1967, v. 89, N 26, p. 6814—6822.
5. Dav H. O., Felsing W. A. The compressibility of pentene-1. — «J. Amer. Chem. Soc.» 1951, v. 73, N 10, p. 4839—4840.
6. Selected values of Physical and thermodynamic properties of Hydrocarbons and Related compounds. APJ Research Project 44, Pittsburgh, Pa, 1953.
7. Киреев Б. Н. Определение плотности oleфинов на линии насыщения. — В кн.: Ультразвук и физико-химические свойства вещества. Вып. 7, Курск, изд. Курск. пед. ин-та, 1973, с. 40—45.
8. Справочник химика. Т. 1, М.—Л., Госхимиздат, 1962.
9. Das T. R., Kuloor N. R. Thermodynamic properties of hydrocarbons: Part XI—1-Pentene. — «Indian J. Technol.», 1967, v. 5, N 4, p. 113—118.
10. Touloukian Y. S. Thermophysical properties of matter. Specific heat nonmetallic liquids and Gases. V. 6, Washington, 1970.
11. Tamplin W. S., Zuzic D. A. Specific heat of Organic hydrocarbons. — «Hydrocarb. Proc.», 1967, v. 46, N 8, p. 145—146.
12. Messerly J. E., Guthrie G. B., Todd S. S., Finke H. L. «J. Chem. Engng. Data», 1968, v. 12, N 3, p. 338.
13. Schlinger W. G., Sage B. H. Isobaric heat capacity of 1-butene and 1-pentene. — «Ind. Eng. Chem.», 1949, v. 41, p. 1779—1782.
14. Todd S. S., Oliver G. D., Huffman H. M. «J. Amer. Chem. Soc.», 1947, v. 69, N 6, p. 1519—1525.
15. Амирханов Х. И., Алибеков Б. Г., Вихров Д. И., Мирская В. А., Левина Л. Н. Изобарная теплоемкость *n*-пентана, *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана вдоль пограничной кривой жидкости. — «Теплофиз. высоких темп.» 1971, № 6, с. 1310—1313.
16. Ахундов Т. С., Ексаев Р. А. Экспериментальное определение изобарной теплоемкости жидкого толуола при температурах 30—300°C и давлениях до 260 бар. — «Изв. вузов. Нефть и газ», 1973, № 2, с. 68—72.
17. Неручев Ю. А., Зотов В. В., Отпущеников Н. Ф. О скорости звука в гомологическом ряду *n*-парафинов. — ЖФХ, 1969, т. 43, № 11, с. 2843—2845.