

**ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВЗАИМНЫХ РАСТВОРОВ
МЕТИЛОВОГО И Н-ДОДЕЦИЛОВОГО СПИРТОВ
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ**

М.М.БАШИРОВ, Я.М.НАЗИЕВ

*Азербайджанский Технический Университет
AZ 1073, г.Баку, пр.Г.Джавида 25*

Приводятся результаты исследования изобарной теплоемкости бинарных растворов метилового и н-додецилового спиртов в зависимости от температуры, давления и концентрации. Предложено эмпирическое уравнение концентрационной зависимости изобарной объемной теплоемкости системы метанол-додеканол-1.

Исследование термодинамических свойств алифатических спиртов и их растворов в широком интервале температур и давлений является актуальной задачей современной теплофизики.

Исследованию калорических свойств индивидуальных чистых спиртов нормального и изостроения посвящен ряд работ, выполненных в последнее время. Подробный обзор исследований изобарной теплоемкости (c_p) нормальных спиртов (алканолов-1) при атмосферном давлении приводится в работах [1, 2] с указанием интервала температур и метода экспериментирования. Анализ этих данных показывает, что экспериментальные исследования при достаточны и охватывают довольно широкий диапазон температур для алканолов-1 с числом углерода от C_1 до C_{18} . В работе [3] дан обзор экспериментальных исследований c_p н.спиртов, выполненных при различных давлениях. Как явствует из обзора работ, проведенных при высоких давлениях, они немногочисленны, а работ, посвященных измерению изобарной теплоемкости взаимных растворов алифатических спиртов еще меньше. Полностью отсутствуют в литературе данные по c_p растворов метанола в других спиртах. Поэтому в целью настоящей работе было изучение теплоемкости растворов метанол-додеканол. Эксперименты были проведены при трех массовых концентрациях: 25, 50 и 75% и в интервале температур от 298 до 525К и давлений от 0.101 до 50МПа.

Измерения c_p проведены на установке метода импульсно-регулярного режима, конструкция и принцип работы которой даны в [4], а теоретическое обоснование - в [5]. Размеры измерительной ячейки: длина ампулы-137мм, наружный диаметр -30мм, внутренний диаметр-28мм, зазор между ампулой и автоклавом -1.5мм.

Растворы готовились весовым способом на аналитических весах марки ВЛА-200г-М. Для приготовления растворов использовались метанол (CH_3OH) и додеканол ($C_{12}H_{25}OH$) квалификации "ХЧ" со степенью чистоты, соответственно, 99.5 и 99.1% со следующими характеристиками: метанол - $\rho_4^{20} = 791.15 \text{ кг/м}^3$, $n_D = 1.3288$, $T_{\text{кип}} = 337.70 \text{ К}$, $T_{\text{кр}} = 512.64 \text{ К}$, $P_{\text{кр}} = 8.096 \text{ Мпа}$, додеканол - $\rho_4^{25} = 829.69 \text{ кг/м}^3$, $n_D = 1.4282$, $T_{\text{кип}} = 537.79 \text{ К}$, $T_{\text{кр}} = 720.0 \text{ К}$, $P_{\text{кр}} = 2.080 \text{ МПа}$.

Эксперименты проведены по изотермам. Шаг измерения по температуре составлял ~25К. Во всех изотермах изобарную объемную теплоемкость измеряли при давлениях 0.101, 5, 10, 20, 30, 40, 50МПа.

Таблица 1.

Экспериментальные значения изобарной объемной теплоемкости (c'_p , кДж/(м³·К)) растворов метанола и додеканола при различных давлениях и температурах.

Т, К	Р, Мпа						
	0.101	5	10	20	30	40	50
25 % метанола + 75% додеканола							
300,5	1918	1923	1927	1934	1940	1945	1949
326,1	2000	2004	2007	2012	2015	2020	2024
352,7	2087	2086	2086	2089	2092	2097	2103
379,6	2165	2164	2163	2162	2163	2169	2176
404,1	2239	2234	2228	2223	2226	2230	2239
430,2	2325	2312	2303	2290	2287	2291	2306
454,4	2425	2403	2383	2355	2343	2348	2366
478,8		2480	2454	2412	2399	2405	2426
501,3		2527	2496	2457	2447	2457	2480
524,9		2566	2528	2490	2482	2493	2515
50 % метанола + 50 % додеканола							
299,9	1913	1917	1920	1924	1927	1930	1933
323,2	1989	1992	1995	1998	1997	1996	1994
350,5	2091	2086	2082	2078	2076	2074	2072
376,6	2185	2177	2172	2160	2152	2147	2149
403,4	2292	2280	2266	2243	2228	2221	2225
429,0		2401	2371	2326	2300	2294	2300
455,3		2554	2492	2414	2376	2367	2379
480,6		2691	2600	2498	2452	2439	2457
502,7		2754	2663	2559	2514	2505	2527
525,2		2794	2711	2593	2553	2543	2561
75 % метанола + 25 % додеканола							
298,6	1933	1938	1943	1948	1946	1944	1942
325,1	2020	2021	2022	2023	2017	2011	2006
351,9	2123	2114	2107	2096	2087	2078	2072
375,7	2219	2209	2194	2173	2155	2146	2138
400,3		2324	2300	2257	2228	2218	2212
426,6		2471	2430	2359	2312	2291	2293
451,8		2659	2580	2460	2398	2367	2374
476,9		2839	2732	2559	2479	2452	2461
500,5		2915	2867	2642	2556	2533	2545
524,3			2925	2676	2594	2570	2573

По экспериментальным данным изобарная объемная теплоемкость растворов рассчитана по уравнению, выведенному в [5]

$$c'_n = \frac{1}{V(1 + 2\delta/3R_1 + 2\delta'/3l)} \cdot \left[\frac{W(1-\kappa)}{b_0} - M_6 c_6 \right] \quad (1)$$

где c'_p - изобарная объемная теплоемкость, кДж/(м³·К); V- объем исследуемого вещества, м³; $k = W_{ном}/W$ - коэффициент, учитывающий потери тепла; W-мощность

внутреннего нагревателя, кВт; $W_{\text{пот}}$ - необходимая поправка на потери тепла, кВт;
 $b_0 = b[1 + 1/12(\Delta t^2 / \theta_{\text{max}}^2)]$ - скорость нагрева при данной температуре, К/с; $b = \frac{\Delta t}{\Delta \tau}$; θ_{max}

- максимальный перепад температуры в кольцевом слое; $M_0 c_0$ - общая балластовая теплоемкость ампулы, кДж/К; δ , δ' , соответственно, толщины кольцевого и торцевых плоских слоев жидкости, находящихся между цилиндрической ампулой и внутренней стенкой корпуса, м; R , l - радиус и длина ампулы, м.

Перед основным экспериментом были проведены контрольные измерения по модельной жидкости-метанолу [6]. При этом максимальная погрешность опытных данных в исследуемой области параметров состояния составляла 2.2%. Для растворов метанол- додеканол вычисления массовой теплоемкости (c_p) на базе опытной объемной теплоемкости (c'_p) оказалось невозможным из-за отсутствия литературных данных по плотности указанной системы.

Давление в опытах создавалось и измерялось грузопоршневым манометром МП-600 класса точности 0.05, а температура создавалась трехсекционной электрической печью и измерялась платиновым образцовым термометром сопротивления ПТС-10 с погрешностью ± 0.05 К.

Результаты измерения изобарной объемной теплоемкости растворов системы метанол- додеканол сведены в Таблице 1.

Для дополнения и обобщения полученных опытных данных пользовались литературными данными по c'_p чистых метанола [6] и додеканола [3,7], полученными экспериментально на идентичной установке метода импульсно-регулярного режима, что позволило автоматически исключить систематическую ошибку при установлении концентрационной зависимости c'_p . На Рис.1 показана зависимость $c'_p = f(x)$ при $P=20$ МПа и различных температурах. Как видно из Таблицы 1 и Рис.1, концентрационная зависимость изобарной объемной теплоемкости отклоняется от закона аддитивности в отрицательную сторону при умеренных температурах и в положительную сторону при высоких температурах. Давление слабо влияет на отклонение. Причем повышение давления способствует снижению величины $\delta c'_p$ от линии аддитивности. Так, например, при концентрации (50+50)%, если при $T=303$ К и $P=0,101$ МПа максимальное отклонение составляет $\delta c'_p = c'_p - c'_{p\text{add.}} = -55$ кДж/(м³·К) и $\delta c'_p / c'_{p\text{add.}} = -2.78\%$, то уже при $T=303$ К и $P=50$ МПа $\delta c'_p = -59.5$ кДж/(м³·К), $\delta c'_p / c'_{p\text{add.}} = -2.97\%$, а при $T=523$ К и $P=20$ МПа $\delta c'_p = 41$, $\delta c'_p / c'_{p\text{add.}} = 1.61\%$, при $T=523$ К и $P=50$ МПа $\delta c'_p = 39$, $\delta c'_p / c'_{p\text{add.}} = 1.57\%$.

Аналогичная картина наблюдается и для концентрациях (25+75)% и (75+25)%.

Полученные данные по c'_p растворов в зависимости от P , T и x описываются концентрационным уравнением вида

$$c'_p = c'_{p_1} x_1 + c'_{p_2} x_2 + x_1 x_2 (\alpha \Delta T - \beta P + \gamma), \quad (2)$$

$$\Delta T = T - T_0, \quad T_0 = (T'_{\text{кин}} + T''_{\text{кин}}) / 2,$$

где P -давление, МПа; T -абсолютная температура, К; T_0 -базовая температура, К; $T'_{\text{кин}}$ и $T''_{\text{кин}}$ -температуры кипения первого и второго компонентов, К; x_1 и x_2 - концентрации первого и второго компонентов, массовые доли; c'_{p_1} и c'_{p_2} - изобарные объемные теплоемкости первой и второй компоненты; $\delta c'_p$ - величина отклонения от правила аддитивности; α , β и γ - постоянные коэффициенты

уравнения (2) для данной системы; $c'_{p\text{ адд.}}$ - значение изобарной объемной теплоемкости растворов на линии аддитивности.

Значения коэффициентов, входящих в уравнение (2), найдены на основе экспериментальных данных и равны: $\alpha=1.780$; $\beta=0.340$; $\gamma=18.492$. Максимальная погрешность составляла $\pm 1,4\%$ во всем исследованном интервале.

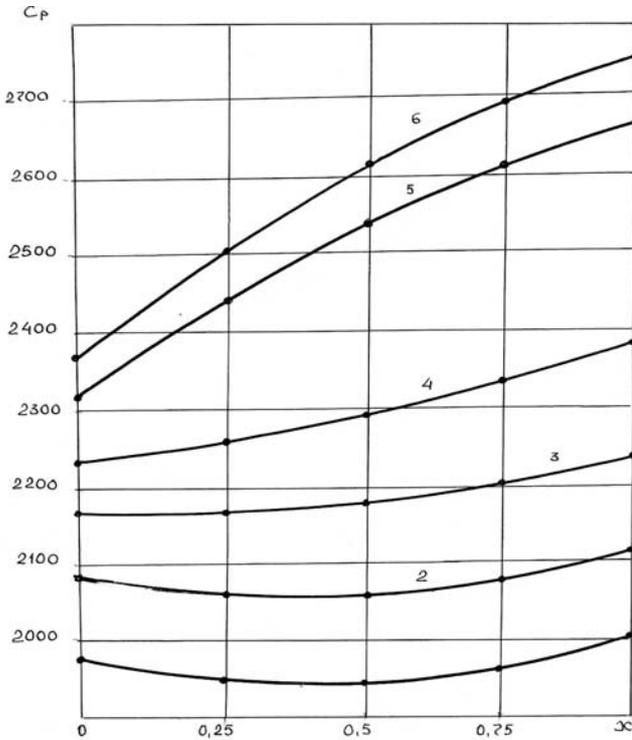


Рис.1.

Зависимость изобарной объемной теплоемкости бинарных растворов метанол-додеканол от концентрации метанола при 20МПа и различных температурах: 1-303К; 2-343; 3-383; 4-423; 5-483; 6-523.

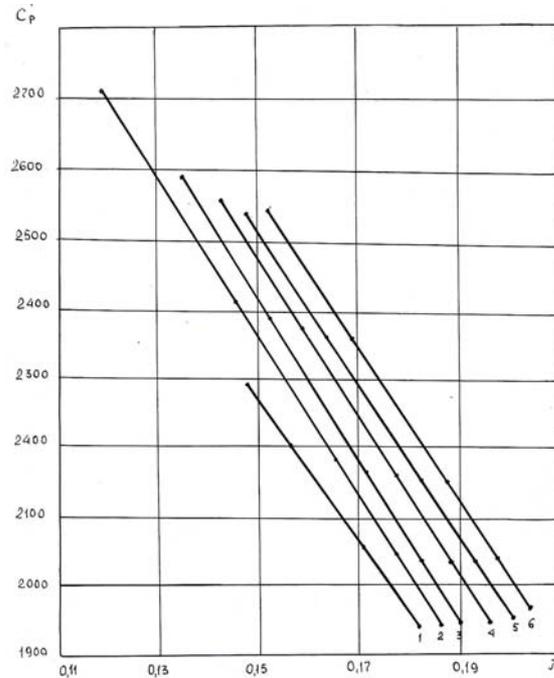


Рис.2.

Взаимозависимость изобарной объемной теплоемкости и коэффициента теплопроводности раствора 50% метанола +50% додеканола по изобарам: 1- $P=0.1$ МПа; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40; 6-50.

Заслуживает интерес установление взаимной связи изобарной объемной теплоемкости и коэффициента теплопроводности растворов (λ) одноатомных спиртов. В данной работе рассматривается зависимость $c'_p=f(\lambda)$ для растворов метанол- додеканол при различных температурах и давлениях и при постоянных концентрациях. Подобная обработка экспериментальных данных была проведена нами для чистых н.ундецилового и н.додецилового спиртов в работах [7, 8].

В виде примера на Рис.2 представлена зависимость $c'_p=f(\lambda)$ для концентрации $x_1=x_2=0.5$. Значения c'_p и λ раствора взяты при одинаковых давлениях и температурах. При этом, значения λ растворов были заимствованы из работы [9]. Из Рис.2 видно, что функциональная зависимость $c'_p=f(\lambda)$ имеет линейную форму и расслаиваются по изобарам.

Для обобщения зависимости $c'_p=f(\lambda)$ можно предложить единое двухпараметрическое уравнение вида

$$c'_p = c'_p{}^* + c'_p{}^{**} , \tag{3}$$

где $c'_p{}^* = A + B\lambda$, $c'_p{}^{**} = E + DP$.

На основе полученных экспериментальных результатов найдены коэффициенты уравнения (3): $A=4157.5$; $B=-12250.0$; $E=1.25$; $D=5.975$.

Таким образом, из (3) следует

$$c'_{p0.5} = 4158.75 - 12250\lambda + 5.975P, \quad (4)$$

где $c'_{p0.5}$ - значение изобарной объемной теплоемкости растворов при $x_1=x_2=0.5$; λ - коэффициент теплопроводности раствора, Вт/(м·К). Значения коэффициентов A , B , E , D найдены методом наименьших квадратов.

Уравнение (4) описывает весь массив экспериментальных данных по системе метанол- додеканол ($x_1=x_2=0.5$) с максимальной погрешностью 3,9%.

Уравнение (3) может быть использовано для экстраполяция и интерполяция вычислений, а также для предвычисления c'_p растворов.

1. M.Zabransky, V.J.Ruzicka, V.Majer, *J.Phys. Chem. Ref. Data*, **19** (1990) 719.
2. Т.С.Хасанши, *Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении. Мн., Наука и техника*, (1992) 256.
3. Я.М.Назиев, А.Н.Шахвердиев, М.М.Баширов, Н.С.Алиев, *ТВТ РАН*, **32** (1994) 925.
4. Я.М.Назиев, М.М.Баширов, Ю.А.Бадалов, *ИФЖ*, **51** (1986) 789.
5. Я.М.Назиев, *ИФЖ*, **51** (1986) 613.
6. Я.М.Назиев, М.М.Баширов, М.А.Талыбов, Ю.А.Бадалов, *ТВТ РАН*, **31** (1993) 213.
7. Я.М.Назиев, М.М.Баширов, Ю.А.Бадалов, *ИФЖ*, **51**(1986) 853.
8. Я.М.Назиев, Ю.А.Бадалов, М.М.Баширов, *Изв.ВУЗ-ов СССР, Нефть и газ*, №5 (1987) 59.
9. Я.М.Назиев, М.М.Баширов, *ЖПХ*, **76** (2003) 542.

МÜXTƏLİF TEMPERATUR VƏ TƏZYİQLƏRDƏ METİL VƏ N-DODESİL SPİRTLƏRİNİN QARŞILIQI MƏHLULLARININ İZOBAR İSTİLİK TUTUMU

M.M.BƏŞİROV, Y.M.NAZİEV

Məqalədə metil və n-dodesil spirtlərinin binar qarışıqlarının izobar istilik tutumu 298-525K temperatur və 0.1-50MPa təzyiqlərdə təcrübədə təyin edilib. Alınmış təcrübi nəticələr analitik üsulla ümumiləşdirilib.

ISOBARIC HEAT CAPACITY OF MUTUAL SOLUTIONS OF METHYL AND N-DODECYL ALCOHOLS AT DIFFERENT TEMPERATURES AND PRESSURES

M.M.BASHIROV, Y.M.NAZIEV

Isobaric heat capacity of binary solutions of methyl and n-dodecyl alcohols has been experimentally determined at temperature range 298-525K and pressures 0.1-50MPa. The experimental results have been summarized by analytical method.

Редактор: А.Гарибов