

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Х. И. Амирханов, Б. Г. Алибеков, Д. И. Вихров,
В. А. Мирская, Л. Н. Левина, Изобарная теплоемкость
n-пентана, *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана вдоль по-
граничной кривой жидкости, *ТВТ*, 1971, том 9, вы-
пуск 6, 1310–1313

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru
подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским согла-
шением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.210.149.218

3 ноября 2024 г., 17:01:30



1330° С. Поэтому проведенные нами измерения λ титана в интервале температур 750—1000° С существенно дополняют сведения о теплопроводности титана в интервале полиморфного превращения. Из рис. 2 видно, что теплопроводность в этом интервале плавно возрастает, в то время как электросопротивление и число Лоренца скачкообразно снижаются. Минимум теплопроводности титана соответствует температуре $\sim 400^\circ$ С.

Характер зависимости ρ , λ и L от температуры сплава титана с 6,5% гадолиния такой же как и у нелегированного титана. До 400° С теплопроводность сплава и титана практически одинаковая, при более высоких температурах λ сплава становится ниже, чем у титана и при 900° С это различие составляет $\sim 10\%$.

Относительное уменьшение теплопроводности сплава можно объяснить увеличением растворимости гадолиния в титане с 1% при 600° С до 3% при 850° С [1]. По кривым зависимости удельного электросопротивления от температуры видно, что добавка гадолиния к титану не повлияла заметно на интервал полиморфного превращения, что также согласуется с результатами исследований системы титан — гадолиний [1].

Таким образом, влияние гадолиния на электросопротивление титана аналогично влиянию других элементов (например, циркония и гафния), имеющих изоструктурную с титаном кристаллическую решетку [7].

Теплопроводность исследованного сплава титана с гадолинием выше, чем у широко распространенных титановых сплавов с алюминием, марганцем, хромом и другими элементами [7, 8].

Москва

Поступило в редакцию
2 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Савицкий, Г. С. Бурканов. Ж. неорганической химии, 7, 3, 1962.
2. Поглощающие материалы для регулирования реакторов (под ред. Б. Г. Арабея и В. В. Чекунова, пер. с англ.). Атомиздат, 1965.
3. Б. Е. Неймарк. Теплоэнергетика, № 1, 48, 1958.
4. Б. Е. Неймарк, Г. Н. Быкова. Теплоэнергетика, № 11, 1962.
5. C. V. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley. Thermal Cond. of Sol. Mater., Part 2 NSRDS, № 13S16, p. 67, 1968.
6. R. L. Rudkin, W. J. Parker, R. J. Jenkins. Thermal Dif. Meas. in Met. and Cer. at High Temp. ASD—TDR—62—24, 1—20, 1963.
7. Е. К. Молчапова. Атлас диаграмм состояния титановых сплавов. Машиностроение, М., 1964.
8. Н. М. Пульдин. Титановые сплавы и их применение в машиностроении. Машгиз, М.—Л., 1962.

УДК 536.63

ИЗОБАРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ *n*-ПЕНТАНА, *n*-ГЕКСАНА, *n*-ГЕПТАНА, *n*-ОКТАНА ВДОЛЬ ПОГРАНИЧНОЙ КРИВОЙ ЖИДКОСТИ

*Х. И. Амирханов, Б. Г. Алибеков, Д. И. Вихров,
В. А. Мирская, Л. Н. Левина*

В настоящее время имеющиеся в литературе данные по изобарной теплоемкости *n*-алканов на кривой насыщения за исключением *n*-пропана и частично *n*-гептана охватывают область низких температур [1]. Значения c_p на кривой насыщения для исследованной нами группы *n*-алканов относятся к температурам до 35° С и только для *n*-гептана — до 240° С. Так, данные по c_p для *n*-пентана на линии насыщения (жидкость) приводятся в интервале температур от $-121,84$ до $13,25^\circ$ С [2]; для *n*-гексана — от $-93,16$ до $26,84^\circ$ С [3]; для *n*-гептана — от -85 до 240° С [4, 5]; для *n*-октана — от -50 до 35° С [5, 6]. Таким образом, в наиболее интересном с технической точки зрения температурном интервале значения c_p на линии насыщения для этой группы *n*-алканов отсутствуют.

В данной работе, исходя из полученных нами экспериментальных данных по c_p для четырех вышеупомянутых *n*-алканов, произведен расчет теплоемкости c_p на пограничной кривой в интервале температур от нормальной точки кипения до критической для каждого вещества. Расчет c_p из термодинамического соотношения

$$c_p = c_v^0 + \frac{(\partial v / \partial T)_p^2}{T (\partial v / \partial p)_T} \quad (1)$$

производился методом, предложенным в [7], причем производные $(\partial V / \partial T)_p$ и $(\partial V / \partial p)_T$ определяются из следующих соотношений:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{dv}{dT} \left[1 + \frac{T}{\Delta c_v} \frac{dp}{dT} \frac{dv}{dT} \right]; \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{T (dv/dT)^2}{\Delta c_v}. \quad (3)$$

Таким образом, расчет частных производных $(\partial v / \partial T)_p$ и $(\partial v / \partial p)_T$ можно произвести достаточно точно, располагая значениями производных на линии насыщения dp/dT и dv/dT , а также величиной скачка теплоемкости Δc_v , полученного при переходе через пограничную кривую по изохоре.

После замены производных $(\partial v / \partial T)_p$ и $(\partial v / \partial p)_T$ соответствующими им значениями формула (1) приобретает вид

$$c_p = c_v^{1,\Phi} + \sigma \left(2 + \frac{\sigma}{\Delta c_v} \right), \quad (4)$$

где

$$\sigma = T \frac{dp}{dT} \frac{dv}{dT}.$$

Точность расчета изобарной теплоемкости на линии насыщения по этой формуле, сравнительно высока. При 100°C погрешность не превосходит 1—1,8%, а в области vicinity критической температуры она составляет величину порядка 5—6% (с учетом возможных ошибок в определении величин dv/dT , dp/dT , Δc_v и $c_v^{1,\Phi}$). Для вычисления dv/dT использовалась интерполяционная формула [8]

$$v^I = \frac{v_K}{1 + k(T_K - T)^a}, \quad (5)$$

аппроксимирующая значения плотностей алканов на левой пограничной кривой с погрешностью 0,1—0,2%.

Вычисление величины dp/dT производилось по уравнению Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{r}{v'' - v^I}, \quad (6)$$

где значения скрытой теплоты парообразования r взяты из [9]. Точность этих величин при нормальной температуре кипения порядка 0,01 ккал/моль, а при температурах, близких к критической, 0,1 ккал/моль, что составляет от 0,1 до 1%. Значения плотности взяты из [9]; их точность для докритических плотностей составляет 0,01%. Ошибка в определении скачка теплоемкости Δc_v составляет 0,5—1,0% (она меньше ошибки в определении c_v , поскольку скачок теплоемкости находим непосредственно при переходе через пограничную кривую непрерывным методом в одном и том же тепловом режиме, а не как разницу теплоемкостей, измеренных отдельно в двухфазной и однофазной областях).

Погрешность определения $c_v^{1,\Phi}$ на линии насыщения в зависимости от температуры оценивается в 1—2% вдали от критической температуры, и 3—4% — вблизи критической температуры.

Полученные по формуле (4) значения c_p для *n*-пентана, *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана от точек кипения до температур, на 2°C ниже критических, представлены в таблице.

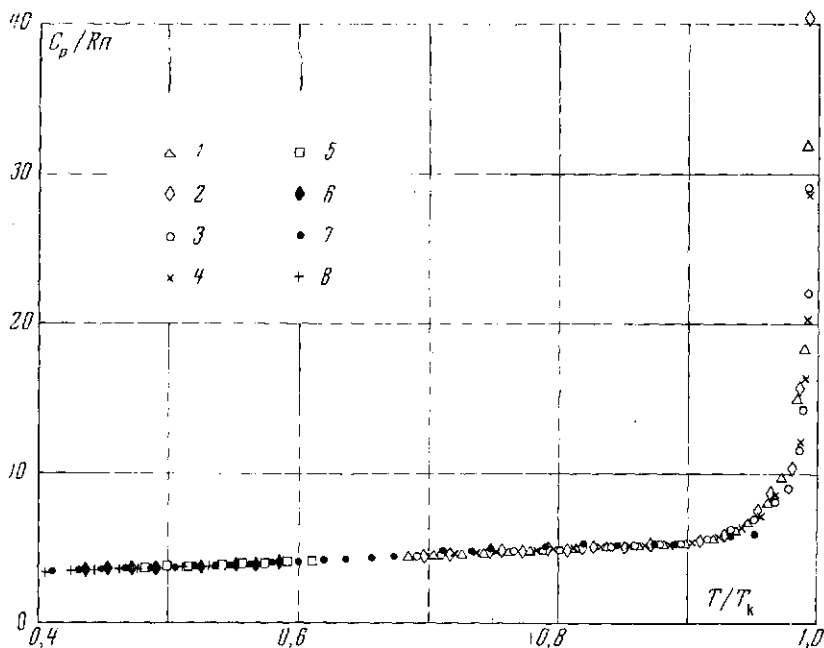
Анализ приведенных данных для различных нормальных парафинов позволяет заметить некоторые общие закономерности в поведении значений теплоемкости c_p на линии насыщения.

На рисунке представлена зависимость величины c_p/Rn (n — число атомов углерода в молекуле; R — газовая постоянная) от приведенной температуры T/T_K . Как видно из рисунка, для всех исследованных веществ значения приведенных теплоемкостей c_p/R , деленные на число углеродных атомов в молекуле n , укладываются на одну и ту же кривую. Отклонения от нее значительно меньше, чем ошибки эксперимента и вычислений. Исключение составляют значения теплоемкости при 230 — 240°C для *n*-гептана.

Однако в работе [10], где приводится анализ этих данных, отмечается, что указанные значения теплоемкости не являются результатами измерений, они получены путем интерполяции формулы, описывающей экспериментальные данные и предполагающей, что теплоемкость обращается в бесконечность в критической точке. С другой стороны, в работах [4, 5] измерены не изобарные теплоемкости c_p , а теплоемкости на линии насыщения c_s , которые при температурах, отличающихся от критической

Изоobarная теплоемкость c_p (кал/г·град), рассчитанная по формуле (4)

И-пентан				И-гексан				И-гептан				И-октан			
$T, ^\circ\text{C}$	$c_p^{\text{н. ф}}$	Δc_v	c_p	$T, ^\circ\text{C}$	$c_p^{\text{н. ф}}$	Δc_v	c_p	$T, ^\circ\text{C}$	$c_p^{\text{н. ф}}$	Δc_v	c_p	$T, ^\circ\text{C}$	$c_p^{\text{н. ф}}$	Δc_v	c_p
40	0,590	0,092	0,591	70	0,599	0,094	0,600	100	0,610	0,090	0,611	130	0,625	0,087	0,626
50	0,598	0,093	0,600	80	0,604	0,095	0,606	110	0,617	0,091	0,619	140	0,633	0,088	0,635
60	0,604	0,093	0,607	90	0,611	0,095	0,613	120	0,626	0,092	0,627	150	0,640	0,088	0,642
70	0,612	0,094	0,616	100	0,621	0,096	0,624	130	0,634	0,092	0,637	160	0,649	0,090	0,652
80	0,622	0,098	0,627	110	0,629	0,096	0,633	140	0,643	0,093	0,647	170	0,658	0,090	0,662
90	0,633	0,099	0,640	120	0,640	0,097	0,646	150	0,652	0,094	0,657	180	0,668	0,092	0,674
100	0,645	0,101	0,655	130	0,650	0,098	0,658	160	0,663	0,097	0,670	190	0,678	0,095	0,685
110	0,658	0,105	0,672	140	0,661	0,100	0,672	170	0,674	0,101	0,684	200	0,689	0,099	0,699
120	0,670	0,110	0,689	150	0,674	0,106	0,688	180	0,686	0,104	0,699	210	0,702	0,102	0,715
130	0,685	0,116	0,711	160	0,688	0,110	0,707	190	0,700	0,110	0,717	220	0,716	0,108	0,733
140	0,700	0,125	0,736	170	0,705	0,119	0,732	200	0,716	0,117	0,740	230	0,731	0,115	0,755
150	0,725	0,136	0,778	180	0,719	0,123	0,757	210	0,734	0,126	0,767	240	0,749	0,125	0,782
160	0,746	0,150	0,825	190	0,740	0,136	0,795	220	0,752	0,136	0,799	250	0,770	0,134	0,817
170	0,775	0,172	0,905	200	0,766	0,153	0,849	230	0,777	0,150	0,848	260	0,795	0,149	0,865
180	0,821	0,203	1,082	210	0,800	0,178	0,938	240	0,804	0,171	0,919	270	0,826	0,168	0,940
187	0,867	0,238	1,356	220	0,847	0,212	1,183	250	0,854	0,204	1,070	280	0,882	0,208	1,098
190	0,899	0,258	1,657	226	0,893	0,241	1,432	256	0,895	0,234	1,270	290	0,960	0,250	1,668
193	0,948	0,290	2,428	230	0,945	0,268	2,134	260	0,937	0,254	1,587	291	0,984	0,270	1,943
195	1,000	0,321	4,426	233	1,030	0,311	5,596	262	0,961	0,273	1,932	292	1,008	0,282	2,295
								264	1,005	0,295	3,012	293	1,038	0,298	2,806
								265	1,043	0,307	4,050	294	1,067	0,307	4,071



Зависимость c_p/Rn от приведенной температуры T/T_k :

1, 2, 3, 4 — данные авторов (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан соответственно); 5, 6, 7, 8 — [1—6] (*n*-пентан, *n*-гексан, *n*-гептан, *n*-октан соответственно)

не более чем на 30—40°, не могут быть приравнены к значениям c_p ($c_p > c_s$), как это сделано в работе [1], поскольку наклон изобар в этой области существенно отличается от наклона пограничной кривой.

Таким образом, можно сделать вывод, что для жидких алканов имеет место следующая общая закономерность в поведении предельных значений изобарной теплоемкости на пограничной кривой жидкости: $c_p/R = n f(T/T_k)$. Справедливость этой формулы для легких парафинов пока еще не очевидна и требует дополнительной проверки.

Дагестанский филиал Академии наук СССР
Институт физики

Поступило в редакцию
15 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М., 1963.
2. J. Timmermans. Physico-Chemical constants of pure organic compounds. N. Y., 1950.
3. D. R. Doulsin, H. M. Huffman. J. Am. Chem. Soc., 68, № 9, 1704, 1946.
4. G. S. Parks, H. M. Gittings, B. J. Thomas. Am. Chem. Soc., 52, 1032, 1930.
5. N. S. Osborn, D. C. Gittings. J. Res. Nat. Bur. Stand., 39, № 5, 453, 1947.
6. H. M. Huffman, G. S. Parks, M. J. Vogtman. Am. Chem. Soc., 53, 3876, 1931.
7. В. В. Сычев, Теплоэнергетика, № 9, 1962.
8. Д. И. Вихров, В. А. Мирская, Л. Н. Левина, В. А. Антонов. Газовое дело, № 3, 1969.
9. В. М. Татевский. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, М., 1960.
10. T. H. Douglas, G. Furukawa, R. Mc. Coskey, A. Ball. J. Res. Nat. Bur. St., 53, 139, 1954.