

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

N. G. Polikhronidi, R. G. Batyrova, P - V - T measurements of n -decane- CO_2 binary system,
TVT, 1997, Volume 35, Issue 4, 547–551

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt2577>

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use

<https://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.88

May 20, 2025, 16:17:25



УДК 536.425/44

***P-V-T*-ИЗМЕРЕНИЯ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ *n*-ДЕКАН–CO₂**

© 1997 г. Н. Г. Полихрониди, Р. Г. Батырова

Институт физики Дагестанского НЦ РАН, Махачкала

Поступила в редакцию 06.09.96 г.

Приведены результаты измерений *P-V-T*-зависимостей бинарной системы (CO₂ + *n*-C₁₀H₂₂) состава 0.822 мольных долей CO₂ по десяти квазиизохорам $(134-738) \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$, выполненных в гетерогенной и гомогенной областях в интервале температур 290–570 К и давлений 2–25 МПа. Методом сканирования измерены производные $(\partial P/\partial T)_V$ и скачки производной $\Delta(\partial P/\partial T)_V$ во всей исследованной области параметров.

Возросший интерес исследователей к изучению свойств растворов вызван дальнейшим совершенствованием технологий в различных областях техники (энергоснабжение, пластовая нефтеотдача, экология и др.), а также в связи с развитием представлений об изоморфности фазовых переходов и критических явлений. Исследование термодинамических свойств бинарных систем является одним из важных этапов в удовлетворении этого интереса.

В данной работе приведены результаты *P-V-T*-измерений указанной выше системы на экспериментальной установке (рис. 1), представляющей собой усовершенствованный вариант адиабатной калориметрической установки [1–3], в которой калориметр выполняет функцию пьезометра постоянного объема. Для измерения давления и производной давления по температуре $(\partial P/\partial T)_V$ к калориметрическому сосуду *I* подключен тензометрический датчик давления 2. Конструктивно датчик давления [4, 5] выполнен в виде цилиндра из титанового сплава ВТ-1 длиной 90 мм и диаметром 10 мм. До половины длины цилиндр имеет полость с толщиной стенки ~0.5 мм, которая и подключается к калориметру-пьезометру. Непосредственно на поверхность цилиндра в виде обмотки накладывается манганиновый провод диаметром 0.05 мм. Половина обмотки укладывается на сплошную часть цилиндра, другая – на часть с полостью, что составляет два плеча измерительной мостовой схемы. Обмотка на сплошной части цилиндра служит для компенсации термической доли сопротивления тензорезистора. Таким образом, измерения давления и $(\partial P/\partial T)_V$ в калориметре-пьезометре заключаются в измерениях разности электрического сопротивления на плечах тензорезистора, появляющейся в результате деформации полый части цилиндра тензодатчика. Тензодатчик градуировался сначала на испытательном стенде по грузопоршневому манометру марки МП-600 (класс точности 0.05) в интервале давлений 1–250 кг/см², затем непосредственно на рабочей установке по измерениям в

области насыщенного пара диоксида углерода в интервале температур 230–300 К и давлений до 70 кг/см². Кроме того, были проведены измерения с образцом гелия $V \approx 40 \text{ см}^3/\text{г}$ в интервале температур 295–465 К и давлений 140–230 кг/см².

Испытания показали, что на всем исследованном интервале параметров разность падений напряжения на плечах измерительного моста тензорезистора (сопротивление плеч тензорезистора $R_{1,2} \approx 3 \text{ кОм}$, $I = 2 \text{ мА}$) в зависимости от давления изменяется практически линейно и составляет 0.1282 бар/мкВ. Воспроизводимость этой величины находится в пределах $\pm 1.5\%$. Расчеты показывают, что вплоть до давлений порядка 100 МПа датчик работает в пределах упругой деформации. Однако для учета возможных долговременных смещений исходного “нуля” тензодатчика, связанных с остаточной деформацией корпуса последнего и провода тензорезистора, измерения давления в калориметре-пьезометре перед каждой серией измерений в стационарных условиях контролировались грузопоршневым манометром 3 марки МП-600.

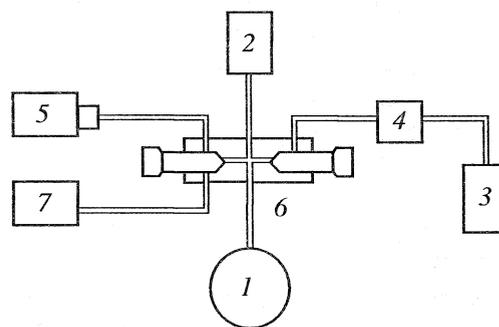


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – калориметр-пьезометр, 2 – тензопреобразователь, 3 – грузопоршневой манометр, 4 – мембранный разделитель, 5 – калиброванная емкость с вентилем, 6 – комбинированный игольчатый вентиль, 7 – форвакуумный насос.

Грузопоршневой манометр подключен к калориметру-пьезометру посредством мембранного разделителя 4. Полость разделителя выполнена в виде двух усеченных конусов с мембраной из нержавеющей стали толщиной 0.05 мм. Диаметры оснований конуса составляли соответственно 28 и 8 мм, а высота 0.15 мм. В корпус разделителя через текстолитовый изолятор впрессовывается вкладыш, являющийся электрическим контактом при установлении равновесного давления калориметрический сосуд-поршневой манометр. Смещение мембраны от нейтрального положения приводит к замыканию контактов и подаче сигнала о нарушении баланса давления калориметрический сосуд-МП-600. Погрешность измерения давления находится в пределах погрешности поршневого манометра.

Соединение тензодатчика и мембранного разделителя с калориметрическим сосудом осуществляется капилляром через игольчатый вентиль 6.

Такая система позволяет производить загрузку исследуемого вещества в калориметр и переходить на очередную изохору отбором части образца под непрерывным контролем температуры и давления. Смесь заданной концентрации и массы заготавливается непосредственно в калориметре. Для этого в специально калиброванной емкости 5 взвешивается одна из компонент (как правило, менее летучая). Далее емкость присоединяется к вентилю 6. Из системы капилляров и вентиля форвакуумным насосом 7 удаляется воздух, и взвешенная компонента перегоняется в калориметр. По разности масс калиброванной емкости до и после загрузки определяется масса компонента.

Таким же способом загружается вторая компонента. Точность дозировки определяется точностью взвешивания (5×10^{-5} г) и погрешностью определения поправок на потери вещества в капилляре, связанных с ошибками в определении остаточного давления в капилляре в момент отсоединения его от вентиля, а также ошибками определения объема и температуры капилляра. Таким образом, суммарная ошибка дозировки смеси достигает величины 1.2×10^{-3} г.

Расчет концентрации бинарной смеси производится по формуле

$$\xi_1 = m_1\mu_2 / (m_1\mu_2 + m_2\mu_1), \quad \xi_2 = 1 - \xi_1,$$

где m_1 , m_2 и μ_1 и μ_2 – масса и молекулярный вес компонент.

Концентрация исходной смеси (первая изохора) равнялась 0.8270 мольных долей CO_2 , а погрешность определения концентрации состояла из ошибок взвешивания компонент смеси и их чистоты. К сожалению, используемые вещества имели недостаточную чистоту. По результатам хроматографического анализа примеси в $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$

достигают 0.1%, а в CO_2 – 0.08%. Этим и определялась погрешность исходной концентрации, которая составляла 0.0015 мольных долей CO_2 . Анализ отбираемых проб при переходе на очередную изохору показывал более высокий разброс – до 0.005, а анализ остатка смеси после последней девятой изохоры дал величину $\xi = 0.8175$ мольных долей CO_2 . Таким образом, за среднее значение концентрации смеси по CO_2 была принята величина 0.822 ± 0.005 мольных долей CO_2 .

Для перехода на очередную изохору калориметрическая система выводилась в область гомогенного состояния и под контролем давления и температуры производился отбор в указанный выше вакуумированный сосуд заданного количества гомогенной смеси. Масса отобранной смеси определялась взвешиванием, а масса оставшейся – по разности масс на предыдущей изохоре и отобранной. Разумеется, поскольку переход на очередную изохору производился отбором части образца, первая изохора должна обладать наибольшей массой.

Эффективный молярный объем смеси определялся по формуле

$$V = V_{t,p} M_{\text{эф}} / m.$$

Здесь $V_{t,p}$ – объем калориметра-пьезометра при данной температуре и давлении.

Максимальная величина погрешности V с учетом поправок на балластный объем всех коммуникаций тензодатчика, мембранного разделителя, а также термических и барических поправок составляет 0.05%.

Измерения температуры выполнялись платиновым термометром сопротивления, воспроизводимость собственной шкалы которого составляла 3 мК. Приращения температуры ΔT измерялись медь-константановой термопарой, индивидуально градуированной методом сличения непосредственно на калориметрической установке. Абсолютная погрешность измерения ΔT составляет 1.5×10^{-4} К.

Процесс измерений состоит в том, что калориметр-пьезометр с исследуемым веществом выводится на заданную температуру и термостатируется с помощью автоматов на базе ВРТ-3. Благодаря высокочувствительной адиабатной оболочке [1] точность термостатирования составляет $\pm 2 \times 10^{-5}$ К. Затем в стационарных условиях термометром сопротивления производятся измерения температуры, а тензодатчиком – давления.

Кроме того, как было сказано выше, давление контролируется грузопоршневым манометром. С помощью специального нагревателя, расположенного внутри калориметра-пьезометра, системе задается небольшой температурный ход. Скорость нагрева подбирается так, чтобы обеспечить квазиравновесность процесса нагревания. В зависимости от области исследования она выбирается в

Экспериментальные значения давления и температуры по изохорам V [м³/кмоль] бинарной системы n-C₁₀H₂₂ + CO₂ для $\xi = 0.822$ мольных долей CO₂

T, К	P, МПа								
V ₁ = 0.134		V ₃ = 0.164		V ₄ = 0.181		V ₆ = 0.216		V ₈ = 0.522	
319.68	6.60	451.65	15.57	490.45	16.15	492.53	13.85	479.54	4.76
349.78	9.70	462.61	16.27	492.56	16.42	494.77	13.96	498.73	5.32
374.81	12.14	465.03	16.42	493.30	16.17	499.17	14.15	501.34	5.45
407.54	15.10	471.63	16.69	494.58	16.29	501.38	14.23	501.94	5.42
416.01	15.56	475.59	16.89	494.77	16.59	502.84	14.29	503.82	5.51
418.01	15.74	476.09	17.04	502.30	16.98	504.57	14.32	519.39	5.78
429.92	16.64	477.06	17.14	504.19	17.14	504.83	14.47	520.36	6.02
444.08	17.74	477.52	16.84	511.40	18.09	507.93	14.57	525.23	5.66
446.91	18.06	478.30	17.08	513.33	18.25	542.98	16.96	530.07	5.73
447.32	18.06	484.75	17.58	529.56	19.73	544.89	17.08	531.95	5.77
451.73	18.53	492.51	18.37	531.58	19.89	V ₇ = 0.374		534.44	5.80
462.47	20.09	494.58	18.58	V ₅ = 0.197		348.29	3.73	544.60	6.56
473.64	21.75	499.49	19.11	398.93	10.13	351.40	3.82	547.08	6.62
V ₂ = 0.150		V ₄ = 0.181		401.33	10.29	407.54	5.17	V ₉ = 0.738	
377.71	11.26	299.60	3.46	423.70	11.54	409.03	5.21	335.06	1.20
416.22	14.29	302.94	3.79	425.88	11.67	455.41	6.77	338.02	1.25
437.59	15.85	303.51	3.82	446.81	12.81	493.06	7.79	338.56	1.24
439.53	15.98	304.75	3.93	448.67	12.91	495.33	7.76	341.15	1.29
446.91	16.53	314.19	4.80	468.39	13.97	505.69	8.10	455.45	2.86
449.73	16.71	317.50	5.00	470.13	14.07	507.75	8.13	458.11	2.91
452.73	16.92	337.69	6.51	486.00	14.87	511.46	8.33	495.64	3.52
457.72	17.15	339.03	6.50	487.91	14.96	514.82	8.37	498.36	3.58
459.90	17.32	353.02	7.63	488.68	15.01	515.00	8.37	500.74	3.58
462.07	17.50	379.27	9.38	490.58	15.10	517.78	8.46	506.25	3.74
464.19	17.72	381.04	9.48	493.48	15.25	518.86	8.27	506.44	3.81
464.64	17.74	393.40	10.03	495.71	15.35	520.36	8.55	508.90	3.92
465.13	17.75	405.62	10.82	496.09	15.38	520.80	8.42	509.24	3.88
466.02	17.79	408.11	10.92	496.30	15.23	521.83	8.35	515.00	4.08
467.98	17.95	428.72	12.18	497.07	15.48	522.20	8.47	515.59	3.89
469.35	18.10	429.77	12.23	499.96	15.64	523.85	8.41	515.74	4.11
475.59	18.97	445.41	13.29	501.94	15.78	524.40	8.44	517.78	3.93
478.49	19.17	447.71	13.44	516.54	16.85	528.55	8.22	523.12	4.37
488.18	20.18	463.42	14.44	518.70	17.00	530.98	8.58	526.05	4.44
494.33	20.92	476.40	15.25	542.78	18.91	552.49	9.46	534.11	4.61
V ₃ = 0.164		478.49	15.38	545.46	19.12	554.77	9.52	536.98	4.66
315.70	5.55	482.41	15.64	V ₆ = 0.216		V ₈ = 0.522		545.17	4.80
375.57	10.37	484.66	15.78	350.73	6.96	355.62	2.70	547.79	4.83
378.16	10.56	486.10	15.87	352.09	7.03	358.99	2.76	555.63	4.94
416.35	13.24	487.30	15.94	397.69	9.38	404.19	3.56	557.44	4.95
438.60	14.69	488.07	16.03	400.47	9.53	407.17	3.62		
449.47	15.41	488.42	16.13	446.16	11.72	446.46	4.35		
450.93	15.26	490.01	16.13	447.71	11.79	448.92	4.40		

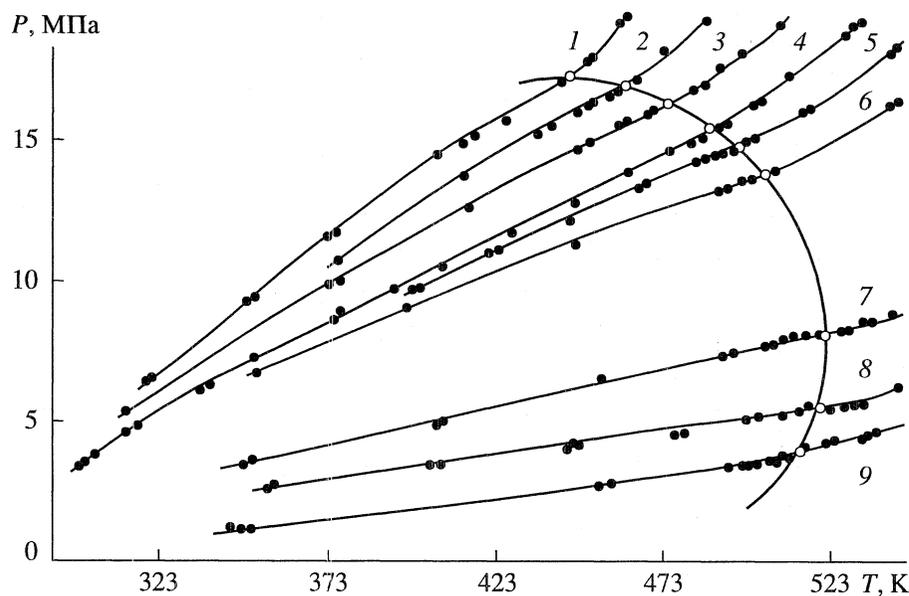


Рис. 2. Температурная зависимость давления по изохорам для $\xi = 0.822$ мольных долей CO_2 : 1 – $V = 0.134 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, 2 – 0.150, 3 – 0.164, 4 – 0.181, 5 – 0.198, 6 – 0.216, 7 – 0.374, 8 – 0.522, 9 – 0.738.

пределах $5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-3} \text{ К/с}$. Необходимо отметить, что для устранения возможных градиентов температуры и плотности исследуемое вещество на протяжении всего процесса измерений непрерывно механически перемешивается с частотой 1 Гц [2, 3]. Протяженность по температуре каждой серии измерений также подбирается в зависимости от области исследований и меняется от 0.5 до 2.5 К.

Вблизи фазовых переходов измерения необходимо вести с меньшей скоростью, чтобы обеспечить более точное определение параметров перехода. С этой целью, а также для удобства обработки полученных результатов на протяжении всего процесса измерений идет синхронная запись показаний дифференциальной термопары и тензодатчика. Значения температуры и давления в любой момент времени легко вычисляются по градуировочным таблицам по соответствующим величинам термо-э. д. с. термопары и падения напряжения на тензодатчике. Производная $(\partial P/\partial T)_V$ определяется из приближенного равенства $(\partial P/\partial T)_V \approx \Delta P/\Delta T$, где ΔP и ΔT – соответственно приращения давления и температуры, снятые с барограммы и термограммы для заданного интервала времени. В каждой серии измерений обычно укладывается пять–десять таких интервалов с приращением температуры от 0.02 до 0.25 К. Авторами были выполнены измерения производной $(\partial P/\partial T)_V$ диоксида углерода в области насыщенного пара и проведено сравнение с расчетами по уравнению [6]. Расхождения достигают 8.5%. Несколько более высокие расхождения (до 10%) получены при измерениях $(\partial P/\partial T)_V$ гелия [7].

Результаты P – V – T -измерений бинарной смеси диоксида углерода–нормальный декан приведены в таблице по десяти изохорам в интервале молярных объемов (0.134–0.738) $\text{м}^3/\text{кмоль}$ для состава 0.822 мольных долей CO_2 . Указанный состав соответствует гомогенному состоянию системы. В области гетерогенного состояния концентрации жидкости и пара различаются вплоть до температуры перехода через пограничную кривую жидкость–пар. При переходе из гетерогенного состояния в гомогенное и, наоборот, по изохорам термо- и барограмма терпят излом: первая вследствие скачкообразного изменения изохорной теплоемкости, вторая – скачка производной $(\partial P/\partial T)_V$. Благодаря синхронной записи термо- и барограмм удалось с достаточно высокой точностью фиксировать и температуру, и давление на пограничной кривой жидкость–пар. В таблице подчеркнутые значения давления и температуры соответствуют точкам фазового перехода.

Зависимость давления от температуры по пограничной кривой и по изохорам показана на рис. 2. В области гетерогенного состояния изохоры вплоть до $V_7 = 0.374 \text{ м}^3/\text{кмоль}$, температура перехода которой близка к критической, имеют вогнутость в сторону оси температур. На всех последующих изохорах кривизна меняется на противоположную. В гомогенном состоянии температурная зависимость $P(T)$ на изохорах до V_7 имеет более сильный рост, чем в гетерогенном, и усиливается с температурой (изохора обращена выпуклостью к оси температур). Однако после V_7 зависимость давления от температуры по изохорам становится слабее, чем в области гетерогенного

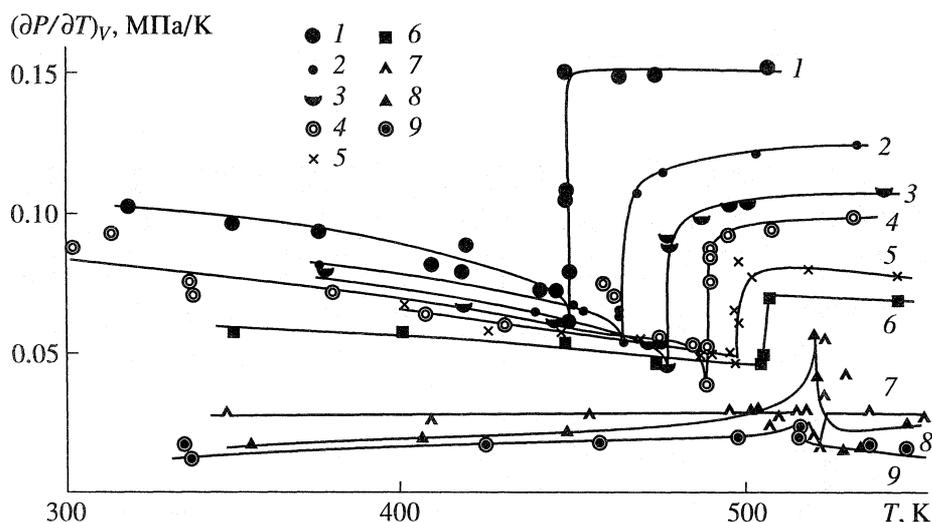


Рис. 3. Производная $(\partial P/\partial T)_V$ в функции температуры (обозначения, как на рис. 2).

состояния. Изохора V_7 обладает тем свойством, что практически прямолинейна на всем исследуемом температурном интервале как в гетерогенной, так и в гомогенной областях состояния.

Результаты прямых измерений производной $(\partial P/\partial T)_V$, показанные на рис. 3, количественно подтверждают ход изохор на рис. 2. С ростом температуры величина производной по изохорам вплоть до изохоры V_7 уменьшается в гетерогенной области, затем по достижении температуры перехода в область гомогенного состояния скачком увеличивается и далее плавно растет. На изохорах $V > V_7$ поведение производной $(\partial P/\partial T)_V$ качественно меняется. Теперь с ростом температуры производная в области гетерогенного состояния растет, при достижении пограничной кривой скачком уменьшается и в области гомогенного состояния продолжает убывать. Таким образом, величина скачка с ростом молярного объема убывает, достигает нулевого значения на изохоре V_7 и далее растет с обратным знаком.

На изохоре V_7 производная $(\partial P/\partial T)_V$ на всем интервале температур остается величиной постоянной и, как сказано выше, скачок равен нулю. Любопытной особенностью поведения производной $(\partial P/\partial T)_V$ является наличие небольшого пика на кривой зависимости $(\partial P/\partial T)_V$ от температуры (рис. 3). Возможно, такое поведение производной связано с остаточным перераспределением концентрации, хотя не исключено, что это вызвано инерционностью системы. Полученные результаты находятся в стадии обсуждения и требуют

дальнейших экспериментальных подтверждений на других концентрациях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 93-02-15162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амирханов Х.И. Адиабатный калориметр. А. с. № 77653, СССР, МКИ, Ст 01К 25/32 № 386133. // Б. И. 1949. № 11. С. 51.
2. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. Махачкала: Дагестанский филиал, 1969.
3. Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Полихрониди Н.Г., Батырова Р.Г. О некоторых особенностях измерений изохорной теплоемкости на линии насыщения. В сб.: Теплофизические свойства веществ и материалов. Вып. 16. М.: ГСССД. 1982. С. 17.
4. Мурсалов Б.А., Бочков М.М., Степанов Г.В. Температурная и барическая зависимость теплоемкости C_V 1% раствора хлорида натрия в воде. С сб.: Теплофизические свойства жидкостей и газов. Махачкала: Дагестанский филиал, 1979. С. 70.
5. Вихров Д.И., Мирская В.А. Давление насыщенных паров n-нонана. В сб.: Теплофизические свойства индивидуальных веществ и смесей. Махачкала: Дагестанский филиал, 1989. С. 45.
6. Вукалович М.П., Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокси углерода. М.: Атомиздат, 1965.
7. Цедерберг Н.В., Попов В.Н., Морозова Н.А. Теплофизические свойства гелия. М.: Госэнергоиздат, 1961.