

УДК 536.7:547.26

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ “СТРОЕНИЕ–СВОЙСТВО” ДЛЯ ПЛОТНОСТИ ПЕРВИЧНЫХ НОРМАЛЬНЫХ СПИРТОВ

© 1997 г. Т. С. Хасаншин

Могилевский технологический институт

Поступила в редакцию 11.03.96 г.

Предложена методика расчета и прогнозирования плотности жидких первичных нормальных спиртов при температурах 293–498 К и давлениях 0.1–50 МПа, основанная на корреляции для классов веществ, образующих гомологические ряды, в которых физико-химические свойства изменяются монотонно. Вычислены коэффициенты обобщающей функции в зависимости от температуры, давления и числа атомов углерода в молекуле спирта. Проведено сравнение результатов расчета с исходными данными. Расхождение для наиболее надежных данных составляет менее 0.3%.

Из термодинамических свойств первичных нормальных спиртов (алканолы-1) наиболее изученной является плотность. Сведения о экспериментальных работах по измерению плотности спиртов приведены в справочных изданиях [1, 2] при атмосферном и [3] при повышенном давлении. Обзор многочисленных работ экспериментального и методического характера показал, что имеющийся в настоящее время обширный экспериментальный материал по плотности жидких алканолов-1 не охвачен достаточно широким обобщением на единой методологической основе. Как правило, обобщение осуществлялось по диапазону параметров для отдельных членов гомологического ряда алканолов-1. На наш взгляд, наиболее плодотворным является обобщение того или иного термодинамического свойства одновременно как по диапазону параметров, так и по всему кругу рассматриваемых спиртов. В этом случае можно проследить закономерность в поведении свойства в ряду и при необходимости уточнить или предсказать это свойство, если оно отсутствует для отдельных представителей ряда.

Цель данной работы – проведение на основе литературных данных корреляционного анализа соотношений между величинами плотности и числом углеродных атомов в гомологическом ряду алканолов-1 при повышенных параметрах ($T = 293\text{--}498\text{ К}$ и $P \leq 50\text{ МПа}$), получение параметров корреляционных уравнений и на их основе расчет плотности мало или вовсе не исследованных гомологов в широком диапазоне температур и давлений.

В основу намеченного обобщения положена разработанная автором корреляция для классов веществ, образующих гомологические ряды, в которых физико-химические свойства изменяются монотонно. Ранее она была использована для обобщения скорости звука в алканолах-1 при ат-

мосферном и повышенном давлении [4, 5], поверхностного натяжения и изотермической сжимаемости [2] и плотности первичных и вторичных спиртов нормального строения при атмосферном давлении [2, 6].

Математическое описание зависимости указанных термодинамических свойств от числа атомов углерода в гомологических рядах алканолов-1, -2, -3, -4 дано с использованием асимптотического приближения к предельному линейному полимеру в виде общего уравнения, отражающего эту зависимость и обладающего прогнозирующей способностью

$$Y = Y_0 \exp(AN^{-1/m}), \quad (1)$$

где Y – термодинамическое свойство; Y_0 и A – коэффициенты, зависящие от температуры и давления; m – показатель степени; N – число атомов углерода в молекуле спирта.

Предварительный анализ имеющейся экспериментальной информации о плотности алканолов-1 показал, что уравнение (1) с показателем степени $m = 2$ описывает исходные экспериментальные величины по плотности в пределах их оцененной погрешности (0.05–0.40%). Тогда уравнение (1) принимает вид

$$\rho = \rho_0 \exp(AN^{-1/2}), \quad (2)$$

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + AN^{-1/2}. \quad (3)$$

На рис. 1 в качестве примера показаны зависимости плотности жидких алканолов-1 от температуры и числа N при давлении 10 МПа. Как видно из рисунка, начиная с бутанола-1 наблюдается четко выраженная корреляция плотности и числа атомов углерода на изотермах. Вид изотерм ясно указывает на асимптотическое поведение плотности в зависимости от числа N . Подобная картина наблюдается и при других давлениях. Метанол

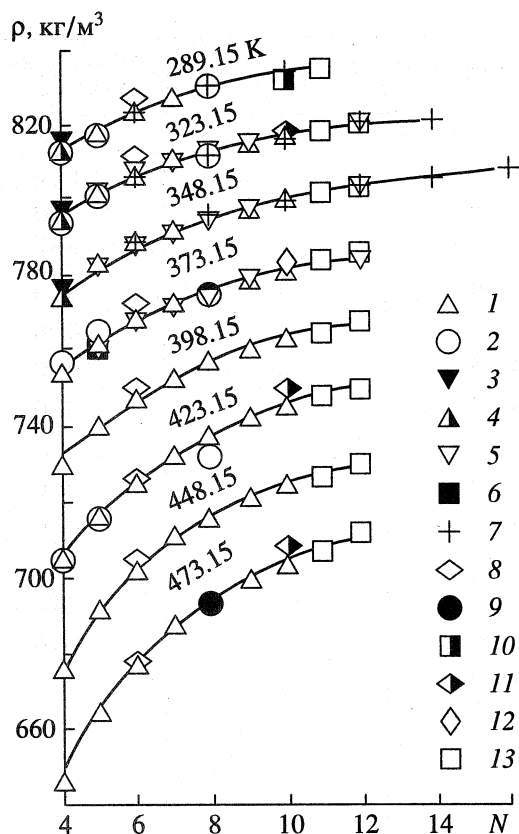


Рис. 1. Зависимость плотности от температуры и числа атомов углерода в молекуле спирта при давлении 10 МПа: 1 – данные [15, 24, 28, 31, 34, 36, 40, 42], 2 – [12], 3 – [18], 4 – [25], 5 – [29], 6 – [30], 7 – [32], 8 – [33], 9 – [37], 10 – [41], 11 – [43], 12 – [44], 13 – [45]; сплошные линии – расчет по уравнению (2) с коэффициентами $\ln \rho_0$ и A , приведенными в табл. 1.

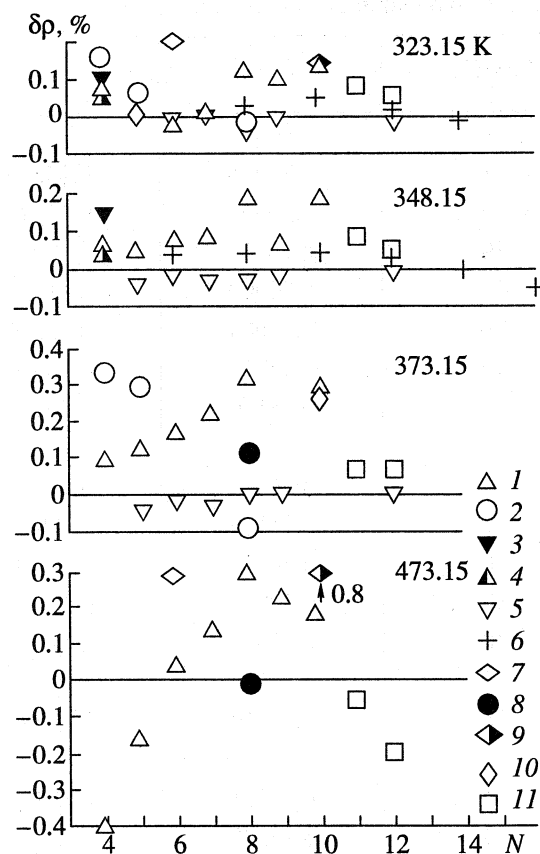


Рис. 2. Сравнение расчетных значений плотности с данными других авторов при давлении 10 МПа ($\delta\rho = (\rho[i] - \rho) \times 100/\rho$, %): 1 – [15, 24, 28, 31, 34, 36, 40, 42], 2 – [12], 3 – [18], 4 – [25], 5 – [29], 6 – [32], 7 – [33], 8 – [37], 9 – [43], 10 – [44], 11 – [45] (i – номер литературной ссылки).

и этанол – первые члены гомологического ряда – выпадают из общей закономерности. Что касается пропанола-1, то значения плотности для этого спирта описываются уравнением (2) с отклонением в среднем на 0.3–0.5%, что превышает суммарные погрешности анализируемых данных. По этой причине данные по плотности пропанола-1 в процессе обработки использовались лишь для качественной оценки поведения плотности в гомологическом ряду. На рис. 2 показаны отклонения расчетных значений плотности от экспериментальных величин для давления 10 МПа. Как видно из рисунка, уравнение (3) с коэффициентами, приведенными в табл. 1, описывает исходные экспериментальные данные с погрешностью, не превышающей практически погрешности измерений отдельных авторов. Это свидетельствует о надежности предложенной методики расчета и прогнозирования плотности.

При анализе и обобщении использовался экспериментальный материал, приведенный в работах [7–45], краткая характеристика которых

представлена в табл. 2. В ряде работ экспериментальные данные получены при не круглых значениях температуры и давлений, что затрудняет проведение сопоставительного анализа и их обработку. Эти данные путем аналитического сглаживания были приведены к круглым значениям температур и давлений. При этом интерполяция и частично неглубокая экстраполяция осуществлялась таким образом, чтобы выравненные значения плотности имели такую же точность, что и сами экспериментальные величины. Наиболее обширные измерения плотности для широкого круга спиртов ($N = 3-10$) и параметров состояния ($T = 293-630$ К и $P \leq 50$ МПа) выполнены Голубевым с сотрудниками [10, 13–15, 24, 28, 31, 34–36, 39, 40, 42]. В работе [12] исследования проведены для спиртов C_3-C_5 и C_8 , в [29] – для C_5-C_9 , C_{12} и в [32] – от C_6 до C_{16} с четным числом атомов углерода в молекуле спирта. В остальных работах измерения выполнены для одного или нескольких спиртов.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (3)

| P , МПа | $\ln p_0$ | $-A$ | Интервал N | Номер гомолога | Максимальное отклонение, % |
|------------------------|-----------|----------|--------------|----------------|----------------------------|
| $T = 293.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 1 | 6.76274 | 0.13210 | 4-10 | 8 | 0.10 |
| 5 | 6.76633 | 0.13192 | 4-10 | 8 | 0.07 |
| 10 | 6.76720 | 0.12542 | 4-8 | 8 | 0.15 |
| 20 | 6.76909 | 0.11334 | 4-10 | 8 | 0.20 |
| 30 | 6.77604 | 0.11296 | 4-10 | 8 | 0.20 |
| 40 | 6.77911 | 0.10518 | 4-10 | 8 | 0.20 |
| 50 | 6.78156 | 0.096555 | 4-10 | 6 | 0.10 |
| $T = 298.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 1 | 6.76260 | 0.14148 | 4-10 | 4 | 0.10 |
| 5 | 6.76516 | 0.13976 | 4-11 | 4 | 0.10 |
| 10 | 6.76723 | 0.13538 | 4-11 | 11 | 0.15 |
| 20 | 6.76938 | 0.12274 | 4-11 | 4, 11 | 0.08 |
| 30 | 6.77370 | 0.11665 | 4-10 | 4 | 0.10 |
| 40 | 6.77768 | 0.11071 | 4-10 | 4 | 0.15 |
| 50 | 6.77969 | 0.10054 | 4-8 | 6 | 0.10 |
| $T = 323.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 1 | 6.74691 | 0.15846 | 4-14 | 4 | 0.05 |
| 5 | 6.74900 | 0.15454 | 4-14 | 4 | 0.15 |
| 10 | 6.75120 | 0.14917 | 4-14 | 4 | 0.15 |
| 20 | 6.75509 | 0.13738 | 4-14 | 12 | 0.20 |
| 30 | 6.75986 | 0.12995 | 4-14 | 12 | 0.20 |
| 40 | 6.76347 | 0.12154 | 4-12 | 4 | 0.10 |
| 50 | 6.76562 | 0.10938 | 4-11 | 6 | 0.10 |
| $T = 348.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 1 | 6.73154 | 0.18145 | 4-16 | 7 | 0.10 |
| 5 | 6.73292 | 0.17327 | 4-16 | 7 | 0.10 |
| 10 | 6.73583 | 0.16839 | 4-16 | 7 | 0.10 |
| 20 | 6.73954 | 0.15201 | 4-16 | 12 | 0.20 |
| 30 | 6.74429 | 0.14281 | 4-16 | 12 | 0.30 |
| 40 | 6.74813 | 0.13196 | 4-16 | 11 | 0.10 |
| 50 | 6.75120 | 0.12110 | 4-11 | 8, 10, 11 | 0.15 |
| $T = 373.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 1 | 6.71762 | 0.21221 | 4-12 | 10 | 0.20 |
| 5 | 6.71880 | 0.20314 | 4-12 | 4 | 0.30 |
| 10 | 6.72166 | 0.19601 | 4-12 | 8 | 0.35 |
| 20 | 6.72649 | 0.17654 | 4-12 | 8 | 0.25 |
| 30 | 6.73369 | 0.16881 | 4-12 | 8 | 0.30 |
| 40 | 6.73849 | 0.15851 | 4-12 | 8 | 0.30 |
| 50 | 6.74008 | 0.14261 | 4-11 | 8 | 0.15 |
| $T = 398.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 5 | 6.70995 | 0.24959 | 4-12 | 8 | 0.30 |
| 10 | 6.71385 | 0.23930 | 4-12 | 8 | 0.20 |

Таблица 1. Окончание

| P , МПа | $\ln p_0$ | $-A$ | Интервал N | Номер гомолога | Максимальное отклонение, % |
|------------------------|-----------|---------|--------------|----------------|----------------------------|
| 20 | 6.71818 | 0.21755 | 4-12 | 11 | 0.10 |
| 30 | 6.72350 | 0.20139 | 4-12 | 11 | 0.15 |
| 40 | 6.72890 | 0.18892 | 4-12 | 10 | 0.20 |
| 50 | 6.73294 | 0.17572 | 4-12 | 12 | 0.40 |
| $T = 423.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 5 | 6.70302 | 0.30800 | 4-12 | 5 | 0.30 |
| 10 | 6.70594 | 0.29409 | 4-12 | 8 | 0.25 |
| 20 | 6.70922 | 0.26353 | 4-12 | 5, 8 | 0.40 |
| 30 | 6.71534 | 0.24304 | 4-12 | 11 | 0.20 |
| 40 | 6.72096 | 0.22709 | 4-12 | 12 | 0.20 |
| 50 | 6.72565 | 0.21169 | 4-12 | 12 | 0.40 |
| $T = 448.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 5 | 6.69624 | 0.38516 | 4-12 | 7 | 0.40 |
| 10 | 6.69863 | 0.35846 | 4-12 | 8 | 0.35 |
| 20 | 6.70107 | 0.31594 | 4-12 | 10 | 0.20 |
| 30 | 6.70957 | 0.29502 | 4-12 | 11 | 0.15 |
| 40 | 6.71548 | 0.27478 | 4-12 | 12 | 0.40 |
| 50 | 6.71835 | 0.25167 | 4-12 | 12 | 0.35 |
| $T = 473.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 10 | 6.69509 | 0.43629 | 5-12 | 8, 12 | 0.20 |
| 20 | 6.69899 | 0.38876 | 4-12 | 4, 12 | 0.20 |
| 30 | 6.70357 | 0.35124 | 4-12 | 8 | 0.20 |
| 40 | 6.70863 | 0.32317 | 4-12 | 8 | 0.15 |
| 50 | 6.71569 | 0.30450 | 4-12 | 12 | 0.30 |
| $T = 498.15 \text{ K}$ | | | | | |
| 10 | 6.69503 | 0.53446 | 5-12 | 12 | 0.40 |
| 20 | 6.69718 | 0.47089 | 4-12 | 7 | 0.30 |
| 30 | 6.70181 | 0.42112 | 4-12 | 11 | 0.25 |
| 40 | 6.70627 | 0.38425 | 4-12 | 11 | 0.15 |
| 50 | 6.71194 | 0.35743 | 4-12 | 12 | 0.20 |

Анализ исходных данных показал, что большинство из них согласуется между собой в пределах суммарной погрешности экспериментов. Наиболее точными, очевидно, являются результаты работ [29, 32], согласующиеся в границах 0.05%. Однако существуют данные разных авторов для отдельных спиртов, которые при определенных температурах и давлениях имеют отклонения, выходящие за границы суммарной погрешности измерений (при общей хорошей согласованности в 0.1–0.2% с основным массивом экспериментальных величин при других температурах и давлениях). Так, данные [12] при температуре 423.15 К для спиртов C_4 , C_5 и C_6 на всех изобарах занижены относительно основной группы взаимно согласующихся измерений на 0.3–0.5%, а величины

[33] для C_6 при всех температурах и давлениях лежат выше на 0.1–0.5%. Результаты работы [30] для C_5 при температуре 373.15 К и $P = 10$ –50 МПа лежат ниже на 0.2–0.4%, а измерения [44] для C_{12} при давлениях 30, 40, 50 МПа и температурах 323–348, 338–448 и 323–498 К лежат выше на 0.2–0.3, 0.2–0.4 и 0.3–0.6% соответственно, а при давлении 10 МПа и температурах 423–498 К – ниже на 0.2–0.4%. Данные [36] для спирта C_8 при давлении 20 МПа и температурах 448–498 К занижены на 0.5–0.7%. Обращают на себя внимание большие расхождения в исходных данных для октанола-1. Очевидно, это связано с различной степенью чистоты исследованных образцов октанола-1. Здесь уместно отметить, что в целом исследованные спирты (см. табл. 2) значительно

Таблица 2. Перечень экспериментальных исследований плотности жидких спиртов

| Год | Литературный источник | Диапазоны параметров | | Чистота, % (объемная доля) | Погрешность, % |
|--|-----------------------|----------------------|--------------|-------------------------------|-------------------------|
| | | T, К | P, МПа | | |
| Пропанол-1 (C ₃ H ₇ OH) | | | | | |
| 1913 | [7] | 293–353 | 0.1–1176.8 | – | – |
| 1942 | [8] | 298–348 | 980.6–4903.3 | – | – |
| 1951 | [9] | 298.15 | 101.3 | – | 0.6 |
| 1963 | [10] | 293–573 | 0.1–50.6 | – | 0.5 |
| 1969 | [11] | 293–453 | 0.1–78.4 | – | 1.0 |
| 1978 | [12] | 298–423 | 0.1–185.7 | 99.85 | 0.06 |
| 1979 | [13] | 290–620 | 1.0–49.1 | 99.93 | 0.1 |
| 1979 | [14] | 194–273 | 1.0–49.1 | 99.93 | 0.1 |
| 1980 | [15*] | 200–570 | 1.0–50 | 99.93 | 0.1 |
| 1982 | [16] | 150–370 | 0.1–80 | 99.55 ^a | 0.02 |
| 1982 | [17] | 423–523 | 0.6–5.1 | 99.99 (мас.) | – |
| 1987 | [18] | 283–348 | 0.1–207.6 | >99.9 (мас.) | 0.09 |
| 1990 | [19] | 298.15 | 20–200 | – | – |
| 1991 | [20] | 298.15 | 0.1–33.8 | >99.50 ^a | 0.1 кг/м ³ |
| Бутанол-1 (C ₄ H ₉ OH) | | | | | |
| 1931 | [21] | 273–368 | 0.1–1176.8 | – | – |
| 1942 | [8] | 298–348 | 980.6–1863.2 | – | – |
| 1963 | [10] | 293–579 | 0.2–50.0 | – | 0.5 |
| 1969 | [11] | 293–393 | 0.1–78.4 | – | 1.0 |
| 1972 | [22] | 293–313 | 0.1–833.6 | – | 1.0 |
| 1975 | [23*] | 298–333 | 1.0–150.0 | 99.9 (мольн.) | 0.09 |
| 1978 | [12] | 293–423 | 0.1–195.4 | 99.86 | 0.06 |
| 1979 | [24] | 298–597 | 1.0–49.1 | 99.84 | 0.1 |
| 1979 | [14] | 194–236 | 1.0–49.1 | 99.84 | 0.1 |
| 1980 | [15*] | 200–570 | 1.0–50.0 | 99.84 | 0.1 |
| 1985 | [25] | 298–400 | 0.2–20.5 | – | 0.1 |
| 1987 | [18] | 283–348 | 0.1–206.1 | >99.9 (мас.) | 0.09 |
| Пентанол-1 (C ₅ H ₁₁ OH) | | | | | |
| 1942 | [8] | 298–348 | 980.6–4903.3 | – | – |
| 1957 | [26] | 292–296 | 5090–11 590 | – | – |
| 1978 | [12] | 298–423 | 0.1–185.7 | 99.88 | 0.06 |
| 1979 | [27] | 292–499 | 1.0–58.8 | 99.5 ^a | 0.1 |
| 1979 | [28] | 233–602 | 1.0–49.1 | 99.90 | 0.1 |
| 1993 | [29] | 323–373 | 0.1–10.0 | >99 (мольн.) | 0.03 кг/м ³ |
| 1995 | [30] | 229–433 | 10–200 | >99 ^a | 0.4–0.6 |
| Гексанол-1 (C ₆ H ₁₃ OH) | | | | | |
| 1931 | [21] | 273–368 | 0.1–686.5 | – | – |
| 1979 | [27] | 290–623 | 0.1–58.8 | 99.50 ^a | 0.1 |
| 1980 | [31*] | 250–570 | 1.0–50.0 | 99.45 ^a | 0.1 |
| 1989 | [32] | 298–348 | 0.1–40.0 | >99 ^a | 0.06 |
| 1992 | [33] | 298–573 | 0.15–58.50 | 99.65 ^a | 0.05 |
| 1993 | [29] | 323–373 | 0.1–10.0 | >99 (мольн.) | ±0.03 кг/м ³ |

Таблица 2. Окончание

| Год | Литературный источник | Диапазоны параметров | | Чистота, % (объемная доля) | Погрешность, % |
|---|-----------------------|----------------------|-----------|-------------------------------|------------------------|
| | | T, К | P, МПа | | |
| Гептанол-1 (C ₇ H ₁₅ ОН) | | | | | |
| 1991 | [34] | 273–575 | 1.0–49.1 | 99.43 ^a | 0.1 |
| 1993 | [29] | 323–373 | 0.1–10.0 | >99.5 (мольн.) | 0.03 кг/м ³ |
| Октанол-1 (C ₈ H ₁₇ ОН) | | | | | |
| 1969 | [35] | 296–673 | 0.1–49.1 | – | 0.2 |
| 1978 | [12] | 298–423 | 0.1–185.7 | 98.5 (мольн.) | 0.06 |
| 1983 | [36] | 273–576 | 1.0–49.1 | – | 0.1 |
| 1987 | [37] | 283–623 | 0.1–78.8 | 99.62 ^a | 0.1 |
| 1989 | [32] | 298–348 | 0.1–40.2 | 97.0 ^a | 0.06 |
| 1992 | [38] | 298.15 | 50–200 | – | – |
| 1993 | [29] | 323–373 | 0.1–10.0 | >99.5 (мольн.) | 0.03 кг/м ³ |
| Нонанол-1 (C ₉ H ₁₉ ОН) | | | | | |
| 1971 | [39] | 288–623 | 0.1–50.7 | – | 0.2 |
| 1983 | [40] | 273–576 | 1.0–49.1 | – | 0.1 |
| 1993 | [29] | 323–373 | 0.1–10.0 | >98 (мольн.) | 0.03 кг/м ³ |
| Деканол-1 (C ₁₀ H ₂₁ ОН) | | | | | |
| 1955 | [41] | 298–353 | 0.1–137.3 | – | – |
| 1969 | [35] | 288–623 | 0.1–49.1 | >98 ^a | 0.2 |
| 1983 | [42] | 293–573 | 1.0–49.1 | >98 ^a | 0.1 |
| 1989 | [32] | 298–348 | 0.1–40.2 | >99 ^a | 0.06 |
| 1990 | [43] | 283–623 | 0.1–78.8 | 98.2 ^a | 0.1 |
| 1991 | [44] | 293–453 | 0.1–196.2 | – | 0.2 |
| Ундеканол-1 (C ₁₁ H ₂₃ ОН) | | | | | |
| 1990 | [45] | 298–598 | 0.1–50.0 | 99.9 ^a | ≤0.05 |
| Додеканол-1 (C ₁₂ H ₂₅ ОН) | | | | | |
| 1989 | [32] | 323–348 | 0.1–40.0 | >99.0 ^a | 0.06 |
| 1990 | [45] | 308–598 | 0.1–50.0 | 99.8 ^a | ≤0.05 |
| 1993 | [29] | 323–373 | 0.1–10.0 | >99.5 (мольн.) | 0.03 кг/м ³ |
| Тетрадеканол-1 (C ₁₄ H ₂₉ ОН) | | | | | |
| 1989 | [32] | 323–348 | 0.1–39.7 | >99.0 ^a | 0.06 |
| Гексадеканол-1 (C ₁₆ H ₃₃ ОН) | | | | | |
| 1989 | [32] | 348.15 | 0.1–40.1 | >99.0 ^a | 0.06 |

Примечание. * – сглаженные данные, а – чистота образца без указания вида концентрации.

отличаются по чистоте. В процессе обработки указанным выше экспериментальным величинам придавались меньшие веса. Что касается результатов работ [8, 10, 11, 21, 22, 35, 39, 40], то они имеют невысокую точность и использовались нами лишь для сопоставительного анализа и оценки общего поведения плотности в гомологическом ряду.

Как видно из табл. 2, измерения плотности при высоких и сверхвысоких давлениях немногочисленны и выполнены лишь для отдельных спиртов

от C₃ до C₁₀ в основном в узких диапазонах температур или с большим шагом по давлению (50–100 МПа) [7, 8, 21, 24]. Проведенное сравнение показало, что между существующими данными разных авторов имеют место расхождения, существенно превышающие сообщаемые ими оцененные погрешности измерений. Это затрудняет оценку достоверности имеющегося экспериментального материала и не позволяет пока приступить к обобщению данных при давлениях выше 50 МПа. Тем не менее с целью получения более

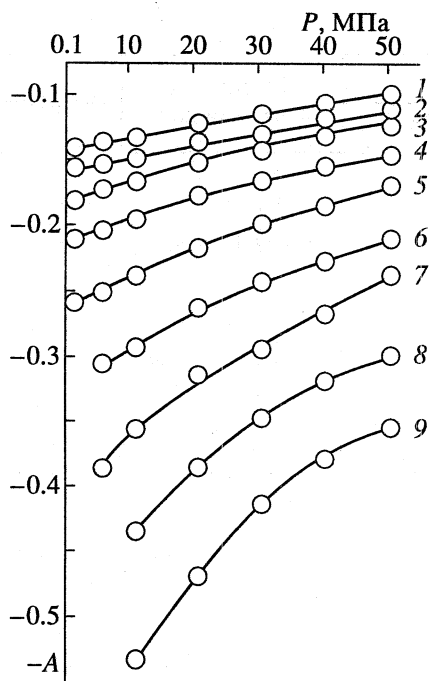


Рис. 3. Зависимость коэффициента A от давления на изотермах: точки – по данным табл. 1, сплошные линии – расчет по (3) (1 – 298.15 К, 2 – 323.15, 3 – 348.15, 4 – 373.15, 5 – 398.15; 6 – 423.15, 7 – 448.15, 8 – 473.15, 9 – 498.15).

полной картины поведения плотности в ряду алканолов-1 качественные оценки при этих давлениях авторами проводились.

Окончательно для совместной математической обработки были использованы значения плотности, полученные в работах [12, 15, 18, 23–25, 27–34, 36–38, 40, 42–45].

Статистическая обработка отобранного экспериментального материала осуществлялась с помощью уравнений вида (3). Оценка коэффициентов в (3) проводилась методом наименьших квадратов с учетом весовых функций. Последние задавались исходя из оценки ошибок исходных экспериментальных данных и их взаимной согласованности.

В процессе обработки массива исходных данных вычислялись значения коэффициентов $\ln \rho_0$ и A для постоянных температур 293–523 К при давлениях 1–50 МПа при изменении N от 4 до 16. Результаты обработки приведены в табл. 1, из которой видно, что величина максимального отклонения рассчитанных значений плотности по уравнению (2) от литературных данных для гомолога, у которого она является максимальной в ряду алканолов-1, практически не выходит за пределы суммарной погрешности расчета и эксперимента в рассматриваемом диапазоне температур и давлений.

Совместный анализ численных значений коэффициентов $\ln \rho_0$ и A , приведенных в табл. 1 и [6] при атмосферном давлении показал, что они кор-

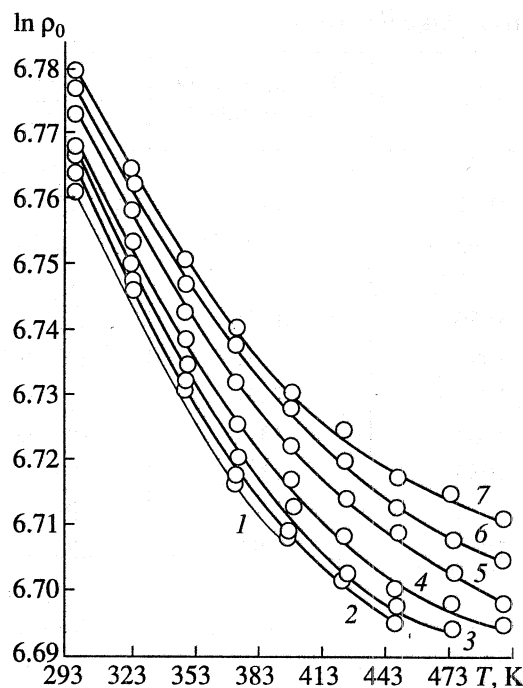


Рис. 4. Зависимость $\ln \rho_0$ от температуры на изобарах: точки – по данным табл. 1, сплошные линии – расчет по (3) (1 – 1 МПа; 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 40, 7 – 50).

релируют с температурой и давлением (рис. 3–6). Однако (в табл. 1 и на рисунках не показано) при температурах выше 498.15 К, а также на изобарах 0.1 и 1 МПа при $T > 398$ К и 5 МПа при $T > 448$ К

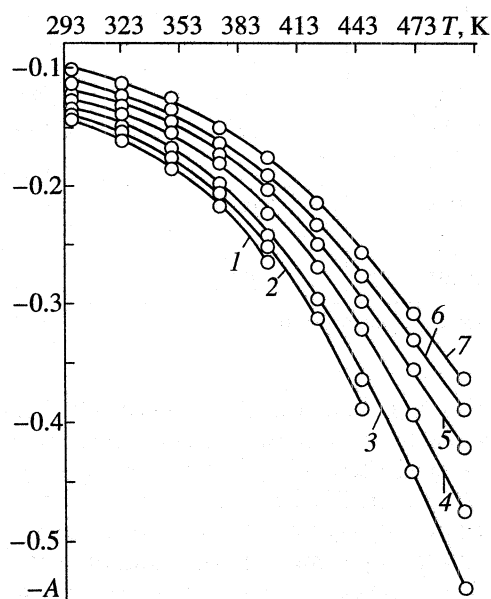


Рис. 5. Зависимость коэффициента A от температуры на изобарах: точки – по данным табл. 1; сплошные линии – расчет по (3) (1 – 1 МПа, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30, 6 – 40, 7 – 50).

имеет место значительный разброс исходных значений $\ln \rho_0$ и A вокруг соответствующих изолиний, что ограничивает возможность корреляции.

Установленная корреляция позволила аппроксимировать коэффициенты $\ln \rho_0$ и A в зависимости от температуры и давления уравнениями вида

$$y = \sum_{i=0}^6 \sum_{j=0}^3 a_{ij} (T/1000)^i (P/100)^j, \quad (4)$$

где $y \in \{\ln \rho_0, -A\}$, T – температура в К; P – давление в МПа.

Коэффициенты аппроксимации a_{ij} вычислялись по методу наименьших квадратов, и их значения приведены в табл. 3.

Уравнение (3) с учетом аналитической зависимости коэффициентов $\ln \rho_0$ и A от температуры и давления может быть рекомендовано для практических расчетов плотности алканолов-1 для интервалов давлений $P = 0.1-50$ МПа при температурах 293–373 К, $P = 5-50$ МПа при $T = 293-448$ К, $P = 10-50$ МПа при $T = 293-498$ К и числе $N \geq 4$ в области существования жидкого состояния. Оно описывает наиболее надежные данные по плотности с отклонением, не превышающим 0.3%, что

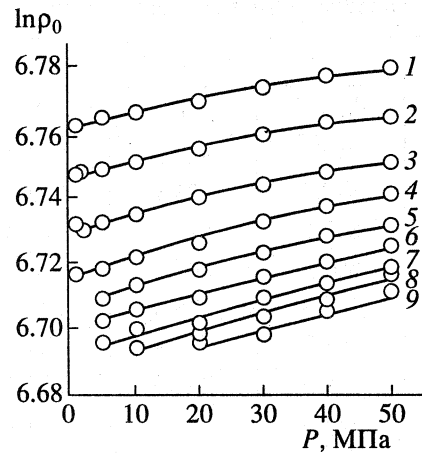


Рис. 6. Зависимость $\ln \rho_0$ от давления на изотермах: точки – по данным табл. 1, сплошные линии – расчет по (3) (1 – 298.15 К, 2 – 323.15, 3 – 348.15, 4 – 373.15, 5 – 398.15, 6 – 423.15, 7 – 448.15, 8 – 473.15, 9 – 498.15).

находится в границах суммарной погрешности эксперимента и расчета.

Более точные расчеты могут быть выполнены по уравнению (2) при фиксированных значениях коэффициентов $\ln \rho_0$ и A (табл. 1).

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (4)

| i | j | | | |
|--------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 |
| $\lg \rho_0$ | | | | |
| 0 | -1.10470939×10^2 | 3.66492489 | 1.23113989×10^3 | -2.09018901×10^3 |
| 1 | 1.84772932×10^3 | -9.84246566×10^2 | -1.50338563×10^4 | 2.77343731×10^4 |
| 2 | -1.20386422×10^4 | 1.24173465×10^4 | 6.97814029×10^4 | -1.47185745×10^5 |
| 3 | 4.15257067×10^4 | -6.32599108×10^4 | -1.45031581×10^5 | 3.93949153×10^5 |
| 4 | -8.00057999×10^4 | 1.60326659×10^5 | 9.92542610×10^4 | -5.44739626×10^5 |
| 5 | 8.16282861×10^4 | -2.01538590×10^5 | 7.69420768×10^4 | 3.43759888×10^5 |
| 6 | -3.44487742×10^4 | 1.00427086×10^5 | -1.04839719×10^5 | -5.89229876×10^4 |
| A | | | | |
| 0 | -2.88681693×10^2 | 1.77466150×10^2 | 3.20404677×10^3 | -6.01396035×10^3 |
| 1 | 4.59886785×10^3 | -5.53610112×10^3 | -3.84564028×10^4 | 8.07813302×10^4 |
| 2 | -3.03319694×10^4 | 5.41819417×10^4 | 1.71675430×10^5 | -4.34908590×10^5 |
| 3 | 1.06054681×10^5 | -2.49968521×10^5 | -3.19323097×10^5 | 1.18465570×10^6 |
| 4 | -2.07326108×10^5 | 6.03500728×10^5 | 9.05814543×10^4 | -1.67664396×10^6 |
| 5 | 2.14863008×10^5 | -7.39861920×10^5 | 4.38974419×10^5 | 1.09814799×10^6 |
| 6 | -9.21956120×10^4 | 3.64298347×10^5 | -4.06905267×10^5 | -2.08535418×10^5 |

Таблица 4. Расчетные значения плотности нонанола-1, кг/м³

| T, K | P, МПа | | | | | | | |
|--------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0.1 [2] | 1 | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| 293.15 | 827.7 | 827.8 | 830.8 | 833.0 | 838.3 | 844.2 | 849.5 | 853.5 |
| 298.15 | 824.3 | 825.1 | 827.6 | 830.6 | 835.9 | 841.2 | 846.2 | 850.8 |
| 308.15 | 817.5 | 818.6 | 821.2 | 824.4 | 829.9 | 835.6 | 840.6 | 845.3 |
| 323.15 | 807.0 | 807.6 | 810.4 | 813.6 | 820.0 | 826.0 | 831.3 | 836.4 |
| 348.15 | 788.8 | 789.2 | 792.5 | 796.1 | 803.4 | 809.7 | 815.8 | 821.4 |
| 373.15 | 769.7 | 770.4 | 773.6 | 777.7 | 786.5 | 794.3 | 800.8 | 806.6 |
| 398.15 | 749.5 | 752.0 | 755.0 | 760.6 | 769.4 | 777.7 | 785.2 | 791.8 |
| 423.15 | 728.3 | — | 735.4 | 740.9 | 751.0 | 760.8 | 769.1 | 776.7 |
| 448.15 | 706.0 | — | 711.8 | 719.9 | 732.0 | 743.4 | 752.6 | 760.9 |
| 473.15 | 682.8 | — | — | 699.0 | 712.9 | 725.2 | 735.8 | 746.0 |
| 498.15 | — | — | — | 676.5 | 692.4 | 706.7 | 719.1 | 729.8 |

В табл. 4 предложены значения плотности для нонанола-1, вычисленные по точному варианту. Там же приведены значения плотности при атмосферном давлении, рекомендованные в [2]. Аналогично могут быть рассчитаны и предсказаны значения плотности и для других рассматриваемых спиртов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilhoit R.C., Zwolinski B.J. Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V. 2. № 1. P. 1.
2. Хасанин Т.С. Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении. Минск: Наука и техника, 1992.
3. Cibulka I., Zikova M. Liquid Densities at Elevated Pressures of 1-alkanols from C₁ to C₁₀: A Critical Evaluation of Experimental Data // J. Chem. Eng. Data. 1994. V. 39. № 4. P. 876.
4. Хасанин Т.С. Скорость звука в жидких первичных нормальных спиртах // ТВТ. 1991. Т. 29. № 4. С. 710.
5. Хасанин Т.С. Некоторые закономерности поведения скорости звука в жидких алифатических спиртах нормального строения // ТВТ. 1992. Т. 30. № 4. С. 708.
6. Хасанин Т.С. Закономерности изменения плотности жидких алканолов-1, -2, -3, -4 при атмосферном давлении // ТВТ. 1995. Т. 33. № 4. С. 565.
7. Bridgman P.W. Thermodynamic Properties of Twelve Liquids between 20° and 80° and up to 1200 kgm. per sq. cm. // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1913. V. 49. P. 3.
8. Bridgman P.W. Freezing Parameters and Compressions of Twenty-one Substances to 50000 kg/cm² // Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 1942. V. 74. P. 399.
9. Newitt D.M., Weale K.E. Pressure-Volume-Temperature Relations in Liquids and Liquid Mixtures. Part. II. The Compression Isotherms of Some Organic Liquids up to 1000 Atmospheres, and the Compressions of Some Aqueous and Nonaqueous Binary Liquid Mixtures // J. Chem. Soc. 1951. P. 3092.
10. Голубев И.Ф., Вагина Э.Н. Удельный вес *n*-пропилового, изопропилового, *n*-бутилового и изобутилового спиртов при высоких давлениях и различных температурах // Тр. ГИАП. 1963. Вып. 15. С. 39.
11. Нематуллоев У. Комплексное исследование акустических и некоторых других физико-химических свойств алифатических спиртов в зависимости от их параметров состояния. Дис. ... канд. физ.-матем. наук. М.: МОПИ, 1969. 191 с.
12. Коникевич Е.И. Исследование термических свойств жидких алифатических спиртов и их растворов. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МЭИ, 1977. 192 с.
13. Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н., Золин В.С. Плотность *n*-пропилового и изопропилового спиртов при различных температурах и давлениях // Тр. ГИАП. 1979. Вып. 54. С. 5.
14. Золин В.С., Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н. Экспериментальное определение плотности спиртов при низких температурах // Тр. ГИАП. 1979. Вып. 54. С. 26.
15. Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н., Золин В.С. Экспериментальное исследование плотности алифатических спиртов при различных температурах и давлениях // ИФЖ. 1980. Т. 38. № 4. С. 668.
16. Закарьяев З.Р. Экспериментальное определение *P*, *p*, *T*-данных пропанола-1 // ИФЖ. 1982. Т. 43. № 5. С. 796.
17. Zawisza A., Vejrosta J. High-Pressure Liquid-Vapor Equilibria Critical State, and *P(V, T, X)* up to 573.15 K and 5.066 MPa for (Heptane + Propan-1-ol) // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. № 3. P. 239.
18. Kubota H., Tanaka Y., Makita T. Volumetric Behavior of Pure Alcohols and their Water Mixtures under High Pressure // Int. J. Thermophys. 1987. V. 8. № 1. P. 47.
19. Miyamoto Y., Takemoto M., Hosokawa M. et al. Compressions of (Water + a C₃ Alkonol) and (Water + an Alkan-1,2-diol) at the Temperature 298.15 K and Pressures

- up to 200 MPa // *J. Chem. Thermodyn.* 1990. V. 22. P. 1007.
20. Ormanoudis C., Dakos C., Panayiotou C. Volumetric Properties of Binary Mixtures 2. Mixtures of *n*-hexane with Ethanol and 1-propanol // *J. Chem. Eng. Data.* 1991. V. 36. № 1. P. 39.
 21. Bridgman P.W. The Volume of Eighteen Liquids as a Functions of Pressure and Temperature // *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.* 1931. V. 66. P. 185.
 22. Икрамов Ш.Х. Комплексное исследование жидких *n*-пентана и *n*-бутилового спирта при сверхвысоких давлениях: Дис. ... канд. физ.-матем. наук. М.: МОПИ, 1972. 180 с.
 23. Kubota H., Tanaka Y., Makita N. The *P-V-T* Relations of *n*-Butyl Alcohol under High Pressure // *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 1975. V. 1. P. 176.
 24. Васильковская Т.Н., Голубев И.Ф., Золин В.С. Плотность *n*-бутилового и изобутилового спиртов при различных температурах и давлениях // *Тр. ГИАП.* 1979. Вып. 54. С. 15.
 25. Albert H.J., Gates J.A., Wood R.M., Grolier J.P.E. Densities of Toluene, of Butanol and of their Binary Mixtures from 298 K to 400 K, and from 0.5 to 20.0 MPa // *Fluid Phase Equilib.* 1985. V. 20. P. 321.
 26. Walsh J.M., Rice M.H. Dynamic Compression of Liquids from Measurements on Strong Shock Waves // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. P. 815.
 27. Гылманов А.А., Анаев Т.А., Ахмедов Л.А., Липовецкий С.И. Экспериментальное исследование плотности *n*-амилового и *n*-гексилового спиртов // *Изв. вузов. Нефть и газ.* 1979. № 7. С. 55.
 28. Золин В.С., Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н. Плотность *n*-амилового спирта при различных температурах и давлениях // *Тр. ГИАП.* 1979. Вып. 54. С. 22.
 29. Garg S.K., Vanipal T.S., Ahluwalia J.C. Densities, Molar Volumes, Cubic Expansion Coefficients, and Isothermal Compressibilities of 1-Alkanols from 323.15 to 373.15 K and at Pressures up to 10 MPa // *J. Chem. Eng. Data.* 1993. V. 38. № 2. P. 227.
 30. Wappmann S., Karger N., Ludemann H.-D. *PVT* data of Liquid 1-, 2-, and 3-pentanol from 10 to 200 MPa and from 233 to 433 K // *J. Chem. Eng. Data.* 1995. V. 40. № 1. P. 233.
 31. Голубев И.Ф., Шелковенко А.Э., Золин В.С., Васильковская Т.Н. Плотность *n*-гексилового и оптически активного амилового спиртов в широких пределах температур и давлений // *Газовая промышленность.* 1980. № 5. С. 1.
 32. Matsuo S., Makita T. Volumetric Properties of 1-Alkanols at Temperatures in the Range 298–348 K and Pressures up to 40 MPa // *Int. J. Thermophys.* 1989. V. 10. № 4. P. 885.
 33. Шахвердиев А.Н., Назиев Я.М., Сафаров Д.Т. Термические свойства некоторых алифатических спиртов вблизи линии фазовых переходов жидкость–пар // *ЖПХ.* 1992. Т. 65. № 7. С. 1631.
 34. Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н., Золин В.С., Шелковенко А.Э. Плотность изоамилового и гептилового спиртов при различных температурах и давлениях // *ИФЖ.* 1981. Т. 40. № 2. С. 313.
 35. Голубев И.Ф., Добровольский О.А., Вагина Э.Н. Плотность *n*-октилового и *n*-децилового спиртов при различных температурах и давлениях // *Тр. ГИПА.* 1969. Вып. 24. С. 5.
 36. Шелковенко А.Э., Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н., Золин В.С. Экспериментальное исследование плотности октилового спирта при различных температурах и давлениях // *Тр. ГИАП. Производство органических продуктов.* М., 1983. С. 101.
 37. Анаев Т.А., Гылманов А.А., Ахмедова Г.С. Изменение плотности *n*-октилового спирта в широком интервале температур и давлений // *Изв. вузов. Нефть и газ.* 1987. № 10. С. 19, 32.
 38. Uosaki Y., Kitaura S., Moryishi T. Compressions of 4-methyl-1,3-dioxolan-2-one and of some Alkanols at Pressures up to 200 MPa and at the Temperature 298.15 K // *J. Chem. Thermodyn.* 1992. V. 24. P. 559.
 39. Голубев И.Ф., Добровольский О.А., Демин Г.П. Плотность *n*-нонилового спирта при различных температурах и давлениях // *Тр. ГИАП.* 1971. Вып. 8. С. 5.
 40. Золин В.С., Шелковенко А.Э., Голубев И.Ф., Васильковская Т.Н. Экспериментальное исследование плотности нонилового спирта при различных температурах и давлениях // *Тр. ГИАП. Производство органических продуктов.* М., 1983. С. 97.
 41. Kiss E. Hochdruckuntersuchungen III. Die Viskositat von Komprimierten Flussigkeiten // *Z. angew. Phys.* 1955. Bd 7. S. 372.
 42. Шелковенко А.Э., Золин В.С., Васильковская Т.Н., Голубев И.Ф. Термодинамические свойства децилового спирта. М., 1983. 12 с. – Деп. в ВИНТИ 03.02.83. № 1109.
 43. Анаев Т.А., Гылманов А.А. Измерение плотности *n*-децилового спирта в широком интервале температур и давлений // *Изв. вузов. Нефть и газ.* 1990. № 5. С. 22, 39.
 44. Адаменко И.И. Влияние давления на термодинамические свойства молекулярных жидкостей и их растворов: Дис. ... докт. физ.-матем. наук. Киев: КГУ, 1991. 470 с.
 45. Назиев Я.М., Шахвердиев А.Н., Ахундов Т.С. и др. Термические свойства ундецилового и додецилового спиртов // *Изв. вузов. Нефть и газ.* 1990. № 12. С. 69.