

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

A. N. Shakhverdiev, Ya. M. Naziev, D. T. Safarov, The investigation of the density of aliphatic alcohol vapors,  
*TVT*, 1993, Volume 31, Issue 3, 369–372

<https://www.mathnet.ru/eng/tvt3220>

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: 18.97.14.87

May 21, 2025, 15:34:08



УДК 547.264:532.14

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ПАРОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

© 1993 г. А. Н. Шахвердиев, Я. М. Назиев, Д. Т. Сафаров

Азербайджанский технический университет, г. Баку

Поступила в редакцию 02.06.92 г.

Проведено экспериментальное исследование плотности паров *n*-алифатических спиртов в широком интервале параметров состояния. Впервые получены прецизионные значения второго и третьего вириального коэффициентов для паров метилового, *n*-пропилового, *n*-бутилового и *n*-гексилового спиртов. Погрешность измерения плотности оценивается в 0.1 - 0.3%. Результаты эксперимента представлены в виде таблиц и описаны соответствующими уравнениями.

Плотность алифатических спиртов нормального и изостроения в жидком состоянии достаточно изучена и результаты этих измерений опубликованы в научной периодике. Однако плотность паров в однофазной области и вблизи линии насыщения при высоких температурах фактически не исследована. В [1 - 4] приведены результаты измерения плотности паров в состоянии насыщения и достаточно узком интервале температур. Анализ этих работ показывает, что рассогласованность их результатов на несколько процентов превышает суммарную погрешность независимых измерений. Это определяет необходимость проведения новых измерений плотности паров ряда представителей алифатических спиртов, начиная от температуры 373 К и до критической температуры, а для *n*-бутилового спирта и при сверхкритических температурах.

Следует отметить, что на основе различных термодинамических потенциалов межмолекулярного взаимодействия расчетным путем можно вычислить термодинамические свойства веществ и газов простой молекулярной структуры только в области малых плотностей. Для веществ, состоящих из сложных молекул, теоретические способы расчета теплофизических свойств не приводят к удовлетворительному результату. С учетом сказанного экспериментальное исследование теплофизических свойств веществ является актуальным и наиболее достоверным источником информации об изученных свойствах.

С целью экспериментального исследования плотности паров спиртов создана установка, использующая метод пьезометра постоянного объема [5]. Описание установки, конструкция и математический аппарат приведены в [6]. Экспериментальная установка позволяет получить надежные данные в областях состояния, где плотность веществ претерпевает сильные изменения в зависимости от давления и температуры. При измерениях в области малых плотностей (низких давлений и высоких температур) появляются значи-

тельные погрешности, связанные с наличием в пьезометре балластных объемов. Для устранения указанного недостатка и с целью уменьшения балластного объема применялись вентили специальной конструкции. Кроме того, значения балластного объема учитывались расчетным путем и экспериментально. Преимущество использованного метода эксперимента позволяет с одинаковой высокой степенью точности проводить измерения плотности как по изотермам и изохорам, так и по изобарам.

Термостатирование пьезометра осуществляется в жидкостном термостате, снабженном осевым насосом, обеспечивающим интенсивную циркуляцию термостатирующей жидкости по контуру термостата.

Для поддержания постоянного объема пьезометра, заполненного исследуемой жидкостью, применен ртутный затвор с визуальной фиксацией уровня ртути.

Объем пьезометра определялся по обычной воде при комнатной температуре и составлял 350.13 см<sup>3</sup>. Температура опыта измерялась двумя образцовыми платиновыми термометрами сопротивления марки ПТС-10. Сопротивление термометров измерялось компенсационным методом с применением полуавтоматических потенциометров марки Р363-1. Образцовая катушка сопротивления термостатировалась с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ . Давление измерялось грузопоршневыми манометрами класса точности 0.05 и дифференциальными ртутными манометрами с учетом всех необходимых поправок.

Для исследования были использованы спирты марки "ХЧ", которые подвергались дополнительной очистке от примесей путем перекристаллизации. Учитывая сильную влагонепроницаемость спиртов, во время заправки принимались меры, исключающие длительный контакт их с воздухом.

Проведена оценка погрешности измерения опытных величин для паров спиртов. Погреш-

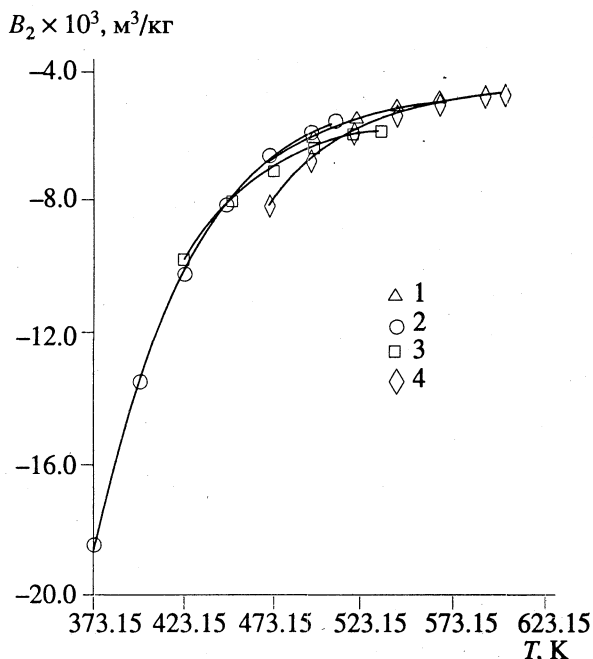


Рис. 1. Зависимость второго вириального коэффициента  $B_2$  от температуры: 1 – н.бутиловый спирт, 2 – метиловый спирт, 3 – н.пропиловый спирт, 4 – н.гексиловый спирт.

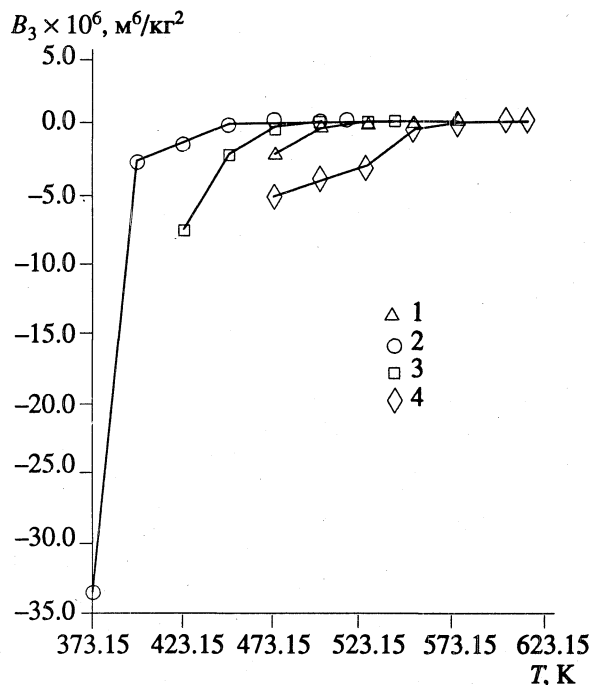


Рис. 2. Зависимость третьего вириального коэффициента  $B_3$  от температуры: 1 – н.бутиловый спирт, 2 – метиловый спирт, 3 – н.пропиловый спирт, 4 – н.гексиловый спирт.

ность составляет для температур  $\Delta T = 0.01 - 0.03$  К, для давления  $\Delta P = 0.05 - 0.06\%$ , для плотностей  $0.1 - 0.8\%$ .

Надежность используемых в установке средств измерения давления и температуры контролировалась периодически измерением давления насыщенных паров воды как эталонного вещества, и при этом отклонения вновь измеренных значений  $P_s$  от данных Международных скелетных таблиц (МСТ) не превышали установленных допусков ( $0.002 - 0.003$ ) МПа. Достоверность измерения плотности проверялась также по воде, наблюдаемые расхождения не превышали допусков МСТ. Взаимосогласованность полученных экспериментальных данных для каждого спирта проверялась графически путем построения различных термодинамических сечений и аналитическим способом с помощью построения уравнения состояния.

Результаты измерения плотности паров приведены в табл. 1.

Для описания  $P$ - $\rho$ - $T$ -данных паров исследуемых спиртов использовано уравнение состояния в вириальной форме

$$z = 1 + B_2\rho + B_3\rho^2 + \dots, \quad (1)$$

где  $B_2$ ,  $B_3$  – соответственно второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты, характеризующие двойные и тройные взаимодействия между молекулами.

Выделение вириальных коэффициентов производилось двумя независимыми методами – графоаналитическим, предложенным в [7], и ана-

литическим [8], предлагающим последовательное расширение интервала плотностей на изотерме с включением дополнительного количества опытных точек.

В [9] установлено, что при стандартной ошибке  $P$ - $\rho$ - $T$ -измерений на уровне неточности  $0.05 - 0.1\%$  разумные погрешности получаются лишь для двух или трех младших вириальных коэффициентов. С практической точки зрения машинный метод выделения вириальных коэффициентов с учетом критерия вириальности является более продуктивным, так как позволяет выделить по макроскопическим данным и включить в уравнение состояния “физическое ядро”, что при соответствующих условиях может сделать экстраполяцию уравнения состояния на высокие температуры более достоверной. Поэтому за основу уравнения (1) были взяты вириальные коэффициенты, полученные аналитическим путем. Графический метод определения вириальных коэффициентов дополнил и подтвердил справедливость применения машинного метода. Зависимости второго и третьего вириальных коэффициентов от температуры приведены на рис. 1 и 2. Численные значения вириальных коэффициентов  $B_2$  и  $B_3$  – в табл. 2.

Температурная зависимость  $B_2$  и  $B_3$  аналитически описана полиномами вида

$$B_2(T) = \sum_{i=0}^3 b_i \tau^i, \quad B_3(T) = \sum_{i=0}^3 c_i \tau^i, \quad (2)$$

где  $\tau = T/T_{кр}$ . Коэффициенты  $b_i$  и  $c_i$  определены методом наименьших квадратов. Оптимальным

Таблица 1. Плотность алифатических спиртов

$P$ , МПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$P$ , МПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$P$ , МПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$P$ , МПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$P$ , МПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$P$ , МПа	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
метиловый						н. бутиловый					
$T = 373.15$ К						$T = 473.15$ К					
0.1	0.1034	0.1	0.8649	0.5	3.9546	0.03	0.5665	0.1	1.7160	3.0	75.7596
0.05	0.5221	0.15	1.3004	1.0	8.1161	0.05	0.9453	0.15	2.5836	3.5084	118.1924
0.1	1.0601	0.2	0.7403	1.5	12.5002	0.1	1.9002	0.2	3.4616	$T = 573.15$ К	
0.15	1.6112	0.5	4.4454	2.0	17.1130	0.15	2.8618	0.5	8.9358	0.03	0.4673
0.2	2.1815	1.0	9.2849	3.0	27.6243	0.2	3.8391	1.0	18.7998	0.05	0.7796
0.34	4.4000	1.5	14.7739	4.0	40.6504	0.5	10.0062	1.5	30.3817	0.1	1.5639
$T = 398.15$ К						$T = 498.15$ К					
0.01	0.0968	2.43	30.7000	6.0	89.6861	0.8918	23.0001	2.0	46.0454	0.15	2.3539
0.05	0.4874	$T = 473.15$ К		10.0	100.5999	0.03	0.5380	2.3618	66.1996	0.2	3.1500
0.1	0.9842	0.01	0.0814	$T = 513.15$ К		0.05	0.8976	0.03	0.4887	0.5	8.0464
0.15	1.4873	0.05	0.4080	0.01	0.0750	0.1	1.8035	0.05	0.8154	1.0	16.6984
0.2	2.0245	0.1	0.8181	0.05	0.3758	0.15	2.7157	0.1	1.6365	1.5	26.0971
0.5	5.3192	0.15	1.2301	0.1	0.7531	0.2	3.6409	0.15	2.4635	2.0	36.4543
0.74	8.5000	0.2	1.6450	0.15	1.1322	0.5	9.4438	0.2	3.2987	2.5	48.1089
$T = 423.15$ К						$T = 548.15$ К					
0.01	0.0911	0.5	4.1828	0.2	1.5128	1.0	20.4201	0.5	8.4660	3.0	61.3816
0.05	0.4571	1.0	8.6448	0.5	3.8323	1.5	39.4139	1.0	17.6498	3.5	76.9660
0.1	0.9188	1.5	13.4682	1.0	7.8377	$T = 523.15$ К		1.5	27.9000	4.0	95.7432
0.15	1.3857	2.0	18.7870	1.5	12.0482	0.03	0.5122	2.0	39.7012	4.5	119.6626
0.2	1.8563	3.0	31.9489	2.0	16.4560	гексилловый					
0.5	4.8117	4.0	52.9101	3.0	26.1651	$T = 473.15$ К		$T = 548.15$ К		0.1	2.0720
1.0	10.5034	$T = 498.15$ К		4.0	37.3134	0.03	0.7827	0.03	0.6744	0.15	3.1270
1.32	16.2000	0.01	0.0773	5.0	51.0204	0.05	1.3084	0.05	1.1263	0.2	4.1949
$T = 448.15$ К						0.1	2.6354	0.1	2.2672	0.5	10.8650
0.01	0.0860	0.05	0.3874	6.0	68.8231	0.15	4.0102	0.15	3.4332	1.0	23.2312
		0.1	0.7764	7.0	95.4198	0.2	5.4252	0.2	4.6144	1.5	37.9873
		0.15	1.1671	8.0	160.5137	0.3528	10.3848	0.5	12.1919	2.0	57.3794
				8.2	325.2037	$T = 498.15$ К		1.0	28.1563	2.5	89.4989
		н. пропиловый			0.03	0.7429	1.3328	44.4948	2.8028	124.1776	
$T = 423.15$ К						0.05	1.2416	$T = 573.15$ К		$T = 610.15$ К	
0.03	0.5141	0.1	1.5413	2.548	62.527	0.1	2.5004	0.03	0.6446	0.03	0.6051
0.05	0.8591	0.15	2.3237	$T = 537.15$ К		0.15	3.7933	0.05	1.0762	0.05	1.0095
0.1	1.7322	0.2	3.1173	0.03	0.4034	0.2	5.1155	0.1	2.1659	0.1	2.0292
0.15	2.6249	0.5	8.0910	0.05	0.6736	0.5	14.4888	0.15	3.2700	0.15	3.0574
0.2	3.5362	1.0	17.8077	0.1	1.3501	$T = 523.15$ К		0.2	4.3869	0.2	4.0982
0.49	10.1852	1.5	32.4788	0.15	2.0324	0.03	0.7070	0.5	11.4358	0.5	10.5618
$T = 448.15$ К						0.05	1.1812	0.1	25.0972	1.0	22.3939
		$T = 498.15$ К		0.5	6.8716	0.1	2.3782	1.5	43.2774	1.5	36.2120
0.03	0.4849	0.03	0.4355	1.0	14.4223	0.15	3.6046	2.0	71.9593	2.0	53.7693
0.05	0.8104	0.05	0.7276	1.5	22.6047	0.2	4.8509	$T = 598.15$ К		2.5	80.0546
0.1	1.6314	0.1	1.4610	2.0	31.6679	0.5	13.1468	0.03	0.6174	3.0	136.4912
0.15	2.4633	0.15	2.2004	2.5	42.0124	0.784	27.4980	0.05	1.0304		
0.2	3.3115	0.2	2.9488	3.0	65.3610						
0.5	8.7752	0.5	7.5724	3.5	69.9332						
0.882	19.2079	1.0	16.0159	4.0	91.9669						
$T = 473.15$ К											
0.03	0.4589	1.5	26.0091	4.5	129.5781						
0.05	0.7668	2.0	39.1308	5.0	217.2682						
		2.5	60.0265	5.168	277.5665						

Таблица 2. Значения вириальных коэффициентов алифатических спиртов

T, К	$10^{-3} \times B_2$ М <sup>3</sup> /кг	$10^{-6} \times B_3$ М <sup>6</sup> /кг <sup>2</sup>	T, К	$10^{-3} \times B_2$ М <sup>3</sup> /кг	$10^{-6} \times B_3$ М <sup>6</sup> /кг <sup>2</sup>
метиловый			н. бутиловый		
373.15	18.625	1041.65	473.15	6.89	30.2804
398.15	13.44	87.2986	498.15	6.11	6.3714
423.15	10.19	44.6614	523.15	5.62	0.4783
448.15	8.06	7.7185	548.15	5.28	0.6327
473.15	6.84	0.7504	573.15	5.15	0.999
498.15	6.0	3.689	н. гексиловый		
513.15	5.75	0.4894	473.15	8.2	52.3109
н. пропиловый			498.15	6.823	40.6026
423.15	9.92	126.8668	523.15	6.0323	31.2535
448.15	8.2	40.733	548.15	5.49	5.3809
473.55	7.12	6.2022	573.15	5.176	0.6982
498.15	6.385	0.2503	598.15	4.994	-0.4572
523.15	6.067	-0.9516	610.15	4.94	-0.6634
537.15	5.967	-0.7352			

Таблица 3. Значения коэффициентов  $b_i$  и  $c_i$  в уравнении (2)

метиловый	
$b_0 = -0.565623$	$c_0 = -0.192493$
$b_1 = 1.686216$	$c_1 = 0.645662$
$b_2 = -1.706232$	$c_2 = -0.719414$
$b_3 = 0.579924$	$c_3 = 0.266286$
н. пропиловый	
$b_0 = -0.234285$	$c_0 = -0.02841$
$b_1 = 0.643888$	$c_1 = 0.090019$
$b_2 = -0.60533$	$c_2 = -0.095013$
$b_3 = 0.189758$	$c_3 = 0.033405$
н. бутиловый	
$b_0 = -0.120593$	$c_0 = -0.015332$
$b_1 = 0.303599$	$c_1 = 0.04753$
$b_2 = -0.264005$	$c_2 = -0.04907$
$b_3 = 0.075806$	$c_3 = 0.01687$
н. гексиловый	
$b_0 = -0.272405$	$c_0 = 0.007162$
$b_1 = 0.811604$	$c_1 = -0.025854$
$b_2 = -0.825136$	$c_2 = 0.030501$
$b_3 = 0.281011$	$c_3 = -0.011811$

вариантом оказались полиномы четвертой степени, коэффициенты полиномов (2) для исследованных здесь спиртов приведены в табл. 3.

В [10] приведена температурная зависимость второго вириального коэффициента метилового

спирта. Авторы для выделения второго вириального коэффициента использовали не только собственные результаты, но и  $P$ - $\rho$ - $T$ -данные разных авторов. Сравнение наших данных по второму вириальному коэффициенту показало, что максимальное расхождение с данными [10] составляет 10% при  $T = 473$  К при среднем 2.3%.

Для н.пропилового и н.бутилового спиртов в узком интервале температур в [11, 12] приведены результаты исследования второго вириального коэффициента. Сравнение значений второго вириального коэффициента, полученных в данной работе с данными [11, 12], показало, что расхождение составляет 3%, что не превышает суммарную погрешность определения  $B_2$ . По третьему вириальному коэффициенту только для н.пропилового спирта в работе [13] приведены значения  $B_3$ , определяемые на основе результатов измерений изохорной теплоемкости в широком интервале температур, погрешность определения третьего вириального коэффициента не приведена. Сравнение третьего вириального коэффициента со значениями из [13] показало, что максимальное расхождение составляет 23% при температуре  $T = 473.15$  К.

Отметим, что в широком интервале температур и давлений получены новые прецизионные данные по плотности четырех алифатических спиртов. Впервые в широком диапазоне температур проведено экспериментальное исследование третьего вириального коэффициента исследуемых спиртов. Для второго вириального коэффициента значительно расширен температурный диапазон.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубарев В.Н., Багдонас А.В. // Теплоэнергетика. 1967. № 4. С. 62.
2. Ефремов Ю.В. // ЖФХ. 1966. Т. 40. № 6. С. 1240.
3. Cosner J.L., Gagliardo J.E., Storvic T.S. // J. Chem. Eng. Data. 1961. V. 6. P. 360.
4. Цмарный В.А., Палагута В.И. // ЖПХ. 1990. № 5. С. 1080.
5. Ривкин С.Л., Ахундов Т.С. // Теплоэнергетика. 1962. № 1. С. 57.
6. Шахвердиев А.Н., Назиев Я.М., Сафаров Д.Т. // ЖФХ. 1992. Т. 66. Вып. 2. С. 454.
7. Keyes F.G. // Proc. Amer. Acad. 1933. V. 68. P. 505.
8. Григорьев Б.А., Курумов Д.С., Плотников С.А. // ЖФХ. 1983. Т. 57. № 1. С. 216.
9. Вассерман А.А., Крейзерова А.Я., Недоступ В.И. // ТВТ. 1981. Т. 9. № 5. С. 915.
10. Зубарев В.Н., Прусаков П.Г., Сергеева Л.В. Теплофизические свойства метилового спирта // М.: Изд-во стандартов, 1973. 201 с.
11. Ambrose D., Sprake C.H.S. // J. Chem. Thermodynamics. 1974. N. 6. P. 453.
12. Cox J.D. // Frans. Faraday Soc. 1961. V. 57. N. 9 - 10. P. 1674.
13. Амирханов Х.И., Абдулагатов И.М., Алибеков Б.Г. и др. // Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов, 1986. С. 122.