

### ГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Экспериментальной основой для построения термодинамической поверхности послужили прецизионные данные об изобарной теплоемкости  $C_p$  ряда нормальных алканов, полученные методом проточного адиабатического калориметра с замкнутой схемой циркуляции и калориметрическим измерением расхода. Общая погрешность измерения  $C_p$  не превышала 0,4 % в широкой области параметров состояния и возросла до 2...4 % в области фазовых переходов.

Графическая аппроксимация экспериментальных данных привела к построению термодинамических поверхностей  $C_p - T - P$  нормальных алканов (рис. 1), где  $T$  – температура,  $P$  – давление. Поверхность имеет весьма сложный характер (разрывы, острые максимумы, резкие изменения кривизны) и с трудом поддается аналитическому описанию. В тоже время, термодинамические соотношения между  $C_p$  и энтальпией  $H$ , энтропией  $S$ , теплотой испарения  $\Delta H_V$ , энергией Гиббса  $G$  относительно просты и могут быть реализованы графически:

$$H(P, T) = C_1 + \int_{T=298,15}^T C_p(T) dT; \quad (1)$$

$$S(P, T) = C_2 + \int_{T=298,15}^T \frac{C_p(T)}{T} dT; \quad (2)$$

$$G(P, T) = H(P, T) - TS(P, T); \quad (3)$$

$$\Delta H_V = H^{II} - H^I. \quad (4)$$

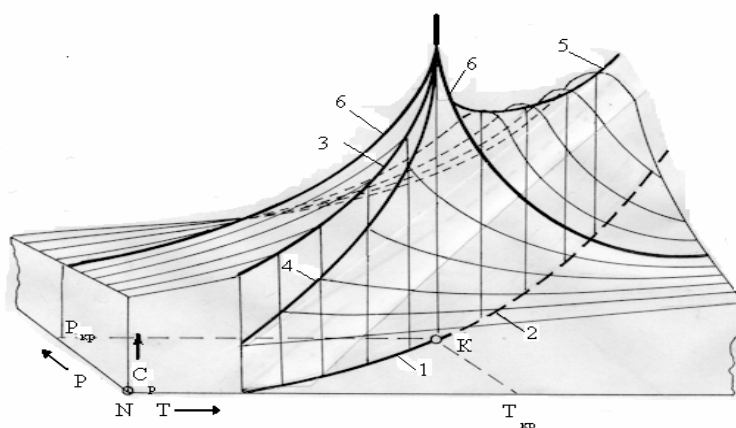
Интегралы в уравнениях (1) и (2) определены графически методом парабол Симпсона. Постоянные  $C_1$  и  $C_2$  представляют собой известные значения соответствующих свойств в начале отсчета (при  $T = 298,15$  К и давлении интегрируемой изобары).

Для определения температуры  $T_m$  максимума теплоемкости  $C_{pM}$  на изобаре использовался метод графического построения «прямолинейного диаметра» в координатах  $C_p - T$ .

Равенство в пределах  $\pm 0,2$  % значений энергий Гиббса, вычисленных на жидкостных и газовых ветвях пограничных кривых, свидетельствует о том, что точность графического определения  $H$ ,  $S$ ,  $G$  и  $\Delta H_V$  по экспериментальным данным о  $C_p$  не уступает точности самого эксперимента.

Таким образом, экспериментально определив только  $C_p$ , чисто графическими методами, удалось получить весь комплекс калорических свойств вещества.

Анализ термодинамических поверхностей  $C_p - T - P$  разных представителей гомологического ряда нормальных алканов показал их подобие и возможность «совмещения». Это и было успешно сделано уже с использованием аналитических методов.



**Рис. 1** Термодинамическая  $C_p - T - P$  поверхность нормального алкана (косоугольная фронтальная изометрия):

1 – пограничная кривая; 2 – линия  $T_m$ ; 3 – линия  $C_p^I$  на жидкостной ветви пограничной кривой; 4 – линия  $C_p^{II}$  на газовой ветви пограничной кривой;

5 – линия максимумов  $C_{pM}$  в сверхкритической области;

6 – критическая изобара  $C_p$ ; K – критическая точка;

N – точка начала отсчета свойств ( $P = 0,1$  МПа;  $T = 298,15$  К)