

УДК 536

Мороз К.О., к.ф.-м.н., доц.

Вплив тиску на калоричні властивості *n*-парафінів та ароматичних вуглеводнів

*Досліджений вплив тиску на калоричні термодинамічні властивості рідких *n*-парафінів та ароматичних вуглеводнів. Експериментально визначені прирости теплоємності співставлено із внесками знайденими на базі теоретичних припущень з врахуванням заморожування трансляційних, коливальних та обертальних ступенів вільності молекул.*

Ключові слова: термодинамічні властивості, тиск, теплоємність, ступені вільності

*E-mail: morozko@univ.kiev.ua

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін Л.А.

Встановлення зв'язку між фізичними властивостями рідин та їх молекулярною будовою в широкому інтервалі зміни термодинамічних параметрів є однією з фундаментальних задач молекулярної фізики. Проте, через відсутність можливості коректно розрахувати міжмолекулярну взаємодію та через математичні труднощі розв'язку інтегральних рівнянь, які не усуваються повністю застосуванням числових методів, цей зв'язок можна точно встановити лише в обмеженій кількості випадків, зокрема, для простих рідин (ізотропних або слабо анізотропних). Для переважної більшості практично важливих молекулярних рідин, теорія перебуває на стадії розвитку, що приводить до необхідності пошуку вказаних зв'язків експериментальним шляхом [1, 2]. Метою даної роботи є визначення впливу тиску на трансляційні, обертальні та коливальні рухи молекул в поліциклічних рідких вуглеводнях. Для розв'язку цієї задачі було здійснені експериментальні дослідження калоричних властивостей пінану, α -пінену, 1-3-диметиладамантану. Р- V - T вимірювання досліджених рідин були проведені методом сільфонного п'єзометра з диференціальним трансформаторним датчиком лінійних зміщень в інтервалі тисків від 0.1 до 165 МПа та температур від 313 К до 453 К. Оцінка впливу тиску на трансляційні, обертальні та коливальні ступені вільності молекул знайдена на базі проведеного експерименту та теоретичних припущень.

K.O. Moroz, Ph.D., Assoc. Prof.

The influence of pressure on caloric properties of *n*-alkanes and aromatic hydrocarbons

*Investigated is the influence of pressure on caloric properties of liquid *n*-alkanes and aromatic hydrocarbons. The experimental isochoric deviations of heat capacities are compared to those found in theoretical models taking into account freezing of translational, rotational and vibrational degrees of freedom.*

Keywords: magnetic liquid system, water, hydrogen bonding, thermodynamic properties

Ізобарична молярна теплоємність C_p карбонних вуглеводнів, була отримана за експериментальними даними густини згідно виразу:

$$C_p = C_{p,0} - \int_{P,0}^P T \left(\frac{d^2V}{dT^2} \right)_P dP, \quad (1)$$

де $C_{p,0}$ – величина ізобаричної молярної теплоємності при атмосферному тиску, яка визначалась методом групових складових Бенсона [3]. Результати розрахунку C_p для пінану α -пінену і 1-3-диметиладамантану представлені на рисунку. Похибка визначення теплоємностей C_p та C_v складала 7%.

Для того, щоб з'ясувати який вплив на теплофізичні властивості має структура досліджених молекулярних рідин при різному тиску були проаналізовані значення ізобаричної теплоємності C_p та ізохоричної теплоємності C_v на ізохорах. Ізохоричну теплоємність C_v рідин можна представити як суму наступних складових [4]:

$$C_v = C_{vII} + C_{vcmp} \quad (2)$$

$$C_v = C_{vmp} + C_{vkol} + C_{vob} \quad (3)$$

де C_{vII} — теплоємність в розрідженому газоподібному стані, C_{vcmp} — внесок в теплоємність, пов'язаний з утворенням структури в речовині при переході із стану ідеального газу в рідкий стан, $C_{vmp} = 3/2 R$ — внесок від трансляційних ступенів вільності, $C_{vkol} = 2 i/2 R$

— внесок від коливальних ступенів вільності, $C_{Vоб} = i_{об}/2 R$ — внесок від обертальних ступенів вільності, де $i_{кол}$ та $i_{об}$ — кількість відповідно коливальних та обертальних ступенів вільності в молекулі. Теплоємність C_{VII} може бути визначена експериментально або розрахована теоретично за відомою будовою молекул речовини [3].

Тоді ізобаричну теплоємність C_{PII} можна представити у вигляді наступних складових:

$$C_P = C_{PII} + C_{Pcmp}, \quad (4)$$

$$C_{PII} = C_{VII} + R. \quad (5)$$

В роботі були досліджені прирости C_{Pcmp} та C_{VII} при зміні тиску від 0.1 МПа до 165 МПа. Результати цих досліджень приведені в таблиці та на графіку. Теплоємність C_V для двооксиду вуглецю CO_2 та нормальних парафінів була знайдена за швидкістю поширення ультразвуку та густиною взятими з міжнародних довідкових таблиць [5] та роботи [2]. Як впливає з проведених розрахунків, зростання тиску в рідкому двооксиді вуглецю CO_2 від 6 до 136 МПа відповідає зменшенню значення C_{VII} на 4.4 Дж/(моль К), що складає близько $\frac{1}{2} R$. Причину такої зміни структурного внеску в теплоємність можна шукати в заморожуванні одного із ступенів вільності молекул внаслідок зростання тиску. На рисунку 1 поданий структурний внесок в ізобаричну молярну теплоємність C_{Pcmp} на ізохорі 650 кг/м^3 . Як впливає з таблиці 1 та рисунка 1, для молекулярних рідин більш складної будови, таких, що мають більшу кількість ступенів вільності молекул, залежність молярних

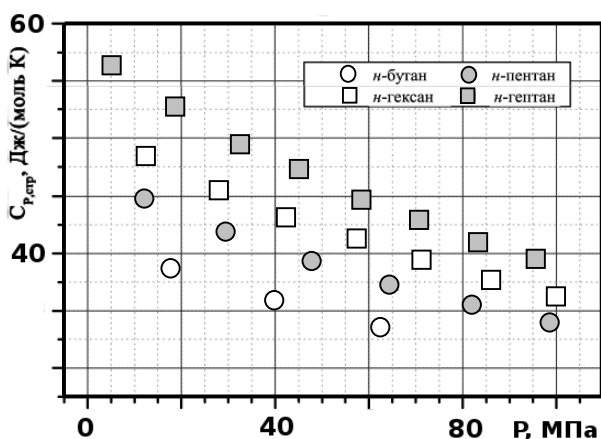


Рис. 1. Структурний внесок C_{Pcmp} в ізобаричну молярну теплоємність n -парафінів

Таблиця 1
Структурний внесок C_{Pcmp} в ізобаричну молярну теплоємність n -парафінів та полі-циклічних ароматичних вуглеводнів

Речовина	C_{Pcmp} Дж/(моль К 100 МПа)
<i>n</i> -бутан	-10.0
<i>n</i> -пентан	-14.5
<i>n</i> -гексан	-16.0
<i>n</i> -гептан	-18.5
3-циклопентилтолуол	-59.0
3-циклогексилтолуол	-55.0

теплоємностей від тиску стає іще більш вираженою: приріст структурного внеску в молярну теплоємність C_{Pcmp} зростає до -18 Дж/(моль К) для нормальних парафінів та до -59 Дж/(моль К) для ароматичних поліциклічних вуглеводнів при зростанні тиску від 0.1 МПа до 100 МПа, що відповідає заморожуванню не менше чим 7 ступенів вільності в молекулах цих речовин.

Таким чином, на основі проведеного аналізу можна зробити наступний підсумок. Зростання тиску в досліджених вуглеводнях супроводжується зменшенням структурного внеску в молярні теплоємності C_{VII} та C_{Pcmp} , що можна пояснити зменшенням кількості ступенів вільності молекул рідин. Для речовин з більш складною молекулярною будовою залежність внеску C_{Pcmp} від тиску стає більш вираженою і відповідає заморожуванню не менше 3 ступенів вільності молекул в досліджених n -парафінах та не менше 7 ступенів вільності в циклопентил- та циклогексил-толуолі при зростанні тиску на 100 МПа.

Список використаних джерел

1. Adamenko I.I., Bulavin L.A. Physics of liquids and liquid systems. - К.: «ASMI», 2006. – 663p.
2. I. Adamenko, Ya. Skirda Scaled particle models and thermodynamic properties of n -alkanes // Cond. Matter Phys. (1997) No 9, 13-18.
3. N. Cohen, S. W. Benson Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods // Chem. Rev.; 1993; 93(7); 2419-2438; Scott Gronert in J. Org. Chem. (2006) 71(3) P.1209
4. Yunus A. Cengel and Michael A. Boles, Thermodynamics: An Engineering Approach 7th Edition, , McGraw-Hill, 2010
5. R. Span, W. Wagner in J. Phys. Chem. Ref. Data 25 (1996) 1509-1596.

Надійшла до редколегії 8.04.2013