

УДК 378.147:53

Физика

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ, ПЛАВЛЕНИЯ ОТ ЧИСЛА АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ И ИЗОХОРИЧЕСКИЕ ЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ЖИДКИХ НАСЫЩЕННОГО И НЕНАСЫЩЕННОГО КЕТОНОВ

В. АТОЯН

В работе, в виде таблиц и графиков, приводятся линейные зависимости давления от температуры и плотности для ненасыщенного метилизобутилкетона и насыщенного метилгексилкетона, характерные плотности и температуры, при которых изотермы давления претерпевают, соответственно, перелом и температуры, начиная от которых не происходят эти переломы, уравнения состояний данных жидких кетонов с разными тремя конкретными коэффициентами (постоянными), зависимость температур плавления (по шкале Цельсия) для группы жидких кетонов от чисел атомов в молекулах, который выражается графиком в виде кривой, температуры кипения, выражающаяся прямо пропорциональной зависимостью от числа атомов в молекуле и формула, соответствующей зависимости.

Известно, что по P, V, T зависимости в настоящее время не разработана теория жидкого состояния, [1 – 3] но получено эмпирическое уравнение состояния жидкого метилэтилкетона и диэтилкетона [4÷6] при изохорическом процессе с тремя коэффициентами (постоянными). Этими коэффициентами являются: линейный температурный коэффициент давления $\partial p / \partial T_V$, среднее значение изменения данного коэффициента $\Delta(\partial p / \partial T)_V$ при изменении плотности на единицу и давление при температуре, ближе к температуре плавления $P_{nл}$. Это уравнение имеет следующий вид:

$$P = P_{nл} + (T - T_{nл}) \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \Delta \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \cdot \frac{(\rho_{max} - \rho)}{\Delta \rho_1} \right] \cdot 10^5 \quad (1)$$

где $\Delta \rho_1$ шаг изменения плотности по табл.-1 и табл. -3

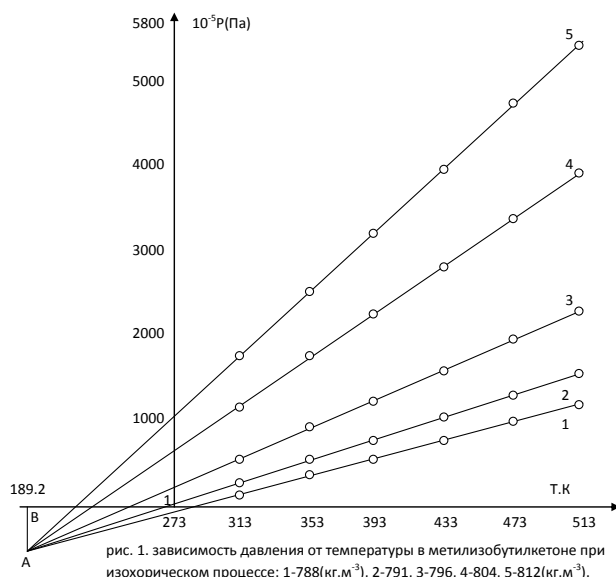
Зависимость давления от температуры и плотности при изохорическом процессе для метилизобутилкетона.

Таблица-1

ρ (кг.м ⁻³) T.K	791	792	796	800	804	808	812
273			200	373	620	780	1010
293			380	609	840	1120	1300
313		218	540	844	1160	1460	1760
333	265	340	700	1080	1340	1800	2140
353	370	462	890	1316	1700	2140	2500
373	475	584	1080	1551	2000	2480	2860
393	580	707	1250	1787	2280	2820	3250

413	685	829	1420	2022	2560	3160	3620
433	790	951	1600	2258	2850	3500	4000
453	895	1073	1780	2493	3100	3840	4340
473	1000	1196	1960	2729	3400	4180	4720
493	1105	1318	2120	2964	3680	4520	5000
513	1210	1440	2300	3200	3940	4860	5480

Как показала проверка (вычисления давления при изохорическом процессе), уравнение (1) применимо не только для насыщенных кетонов [4–6], но и для ненасыщенного метилизобутилкетона. Как видно из рис. 2, изотермы давления для данной жидкости, полученные по табл.-1, меняют свои линейные коэффициенты относительно соответственных изотерм метилэтилкетона, диэтилкетона и метилгексилкетона при большой плотности $\rho' \approx 791(\text{кг. м}^{-3})$, т. е. по плотности позже, считая от плотности при нормальной температуре (0°C). Это говорит о том, что с увеличением плотности (молярной массы), т. е. числа атомов в молекуле жидкости при нормальной температуре изотермы давления меняют свои линейные коэффициенты, так же и характерная температура $T' \approx 323\text{K}$, при которой не меняется линейный коэффициент (на рис. 2 изотерма 2). Из рис. 1 следует, что как и для насыщенного метилэтилкетона, диэтилкетона [46], давление метилизобутилкетона в зависимости от температуры тоже меняется линейно. С другой стороны это еще раз подтверждает мысль о том, что между атомами (молекулами) имеются свободные объемы, поэтому необходим большой интервал по плотности $\rho'_{\text{max}} \div \rho'$, чтобы наступила необходимая плотная упаковка этих частиц и давление начало увеличиваться более быстрее (круче), чем до этого состояния.



Конкретными коэффициентами (постоянными) эмпирическое уравнение состояния жидкого метилизобутилкетона при $V = const$ имеет следующий вид:

$$P = -500 \cdot 10^5 + T - T_{n\wedge} \left[18,164 - 0,622 \rho_{\max} - 800 \right] \cdot 10^5 \quad (2)$$

Уравнение (2) применимо для ненасыщенного метилизобутилкетона в интервале плотности $791 \div 812$ (кг.м⁻³) (табл.-1) с отклонением от экспериментальных (по линейной зависимости) соответственных значений в пределах $1,1 \div 12$ % для первой области по плотности $\rho_{\max} \div \rho'$, 12% при $\rho' = 791$ (кг.м⁻³) и $T' \approx 333K$.

На табл.-2 приводится сравнение значений давления в зависимости от температуры при $V = const$ и $\rho = 800$ (кг.м⁻³) для метилизобутилкетона, вычисленные по формуле (2).

Сравнение значений давлений, вычисленных по формуле (2) с экспериментальными (линейными) значениями при $\rho = 800$ (кг.м⁻³) для метилизобутилкетона.

Таблица-2

$T \text{ K}$	273	313	353	393	433	473	513
$10^{-5} P_{\text{Выч.}}(\text{Па})$	396	825	1253	1681	2109	2537	2965
$10^{-5} P_{\text{э.}}(\text{Па})$	373	844	1316	1787	2258	2729	3200
Ошибки в %-х	6,2	2,3	4,8	6	6,6	7	7,4

Зависимость давления от температуры и плотности (по линейной зависимости) в метилгексилкетоне при $V = const$

Таблица-3

TK/ρ(кгм ⁻³)		809	811	813	814.1	815	817
323							120
343				40	100	170	334
363			50	178	250	340	549
383			163	315	400	510	763
403		90	276	453	550	680	978
423		180	389	590	700	850	1192
443		270	501	728	850	1020	1407
463		360	614	865	1000	1190	1621
483		450	727	1003	1150	1360	1836
503		540	840	1140	1300	1530	2050
513		585	896	1209	1375	1615	2157

Сравнение значений давлений, вычисленных по формуле (3) с экспериментальными линейными значениями при $\rho=809(\text{кгм}^{-3})$ для метилгексилкетона

Таблица-4

T.(K)	403	423	443	463	493	513
$10^{-5}P_{\text{Выч.}}(\text{Па})$	97	188	280	371	508	599
$10^{-5}P_{\text{э}}(\text{Па})$	90	180	270	360	495	585
Ошибка в %-х	8	4,4	3,7	3,1	2,6	2,4

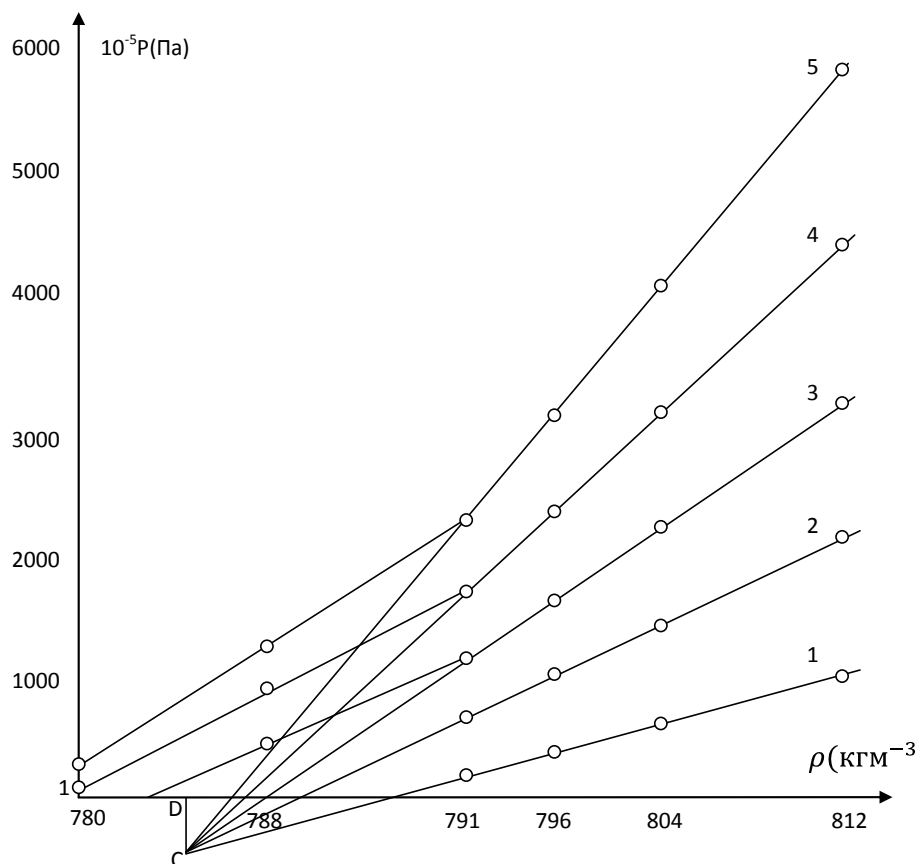
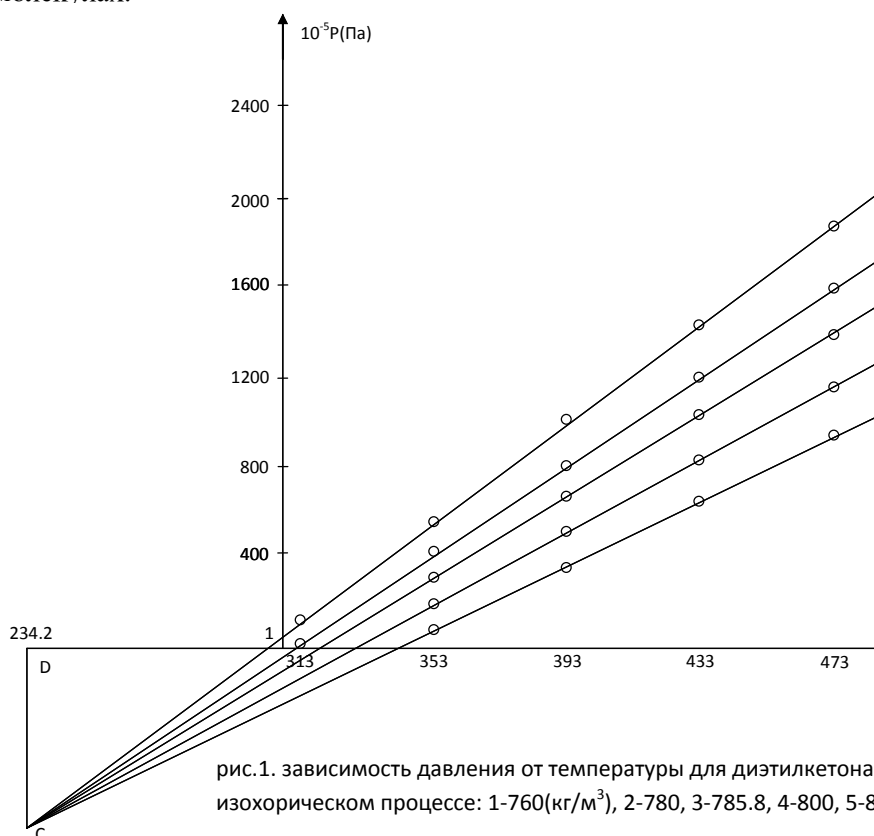


рис. 2. зависимость давления от плотности метилизобутилкетона при изохорическом процессе: 1-273К, 2-323, 3-393, 4-453 и 5-513К.

Отметим, что ввиду отсутствия в литературе температуры плавления метилгексилкетона, которая необходима для определения коэффициентов его уравнения, то она нами найдена необычным способом, т.е. впервые выявлена, что температура кипения (по шкале Цельсия) жидких кетонов линейно (рис.-4), а температура плавления нелинейно (рис. 5), зависят от чисел атомов в их молекулах.



По данным зависимостям (рис. 4,5) найденные температура плавления метилгексилкетона равна $-11,5^{\circ}\text{C}$, а температура кипения- $\approx 155^{\circ}\text{C}$. Формула, выражающая зависимость температуры кипения ($t_{\text{кип.}}$) от чисел атомов (n) в молекуле данного жидкого кетона имеет вид:

$$t_{\text{кип.}} = t_1 + k \cdot n - n_1 \quad (4)$$

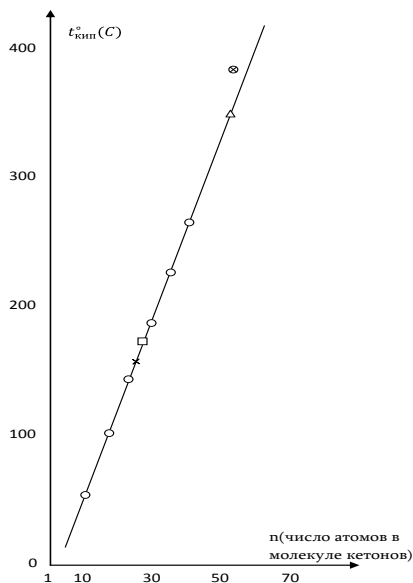


рис.4. зависимость температур кипения кетонов (диметилкетон+ дигексилкетон) от чисел атомов в их молекулах.

X-температура кипения метилгексилкетона, полученной по (4).

—литературное ее значение.

⊗ -твердый диоктилкетон, по (4).

Δ -твердый диоктилкетон, по графику

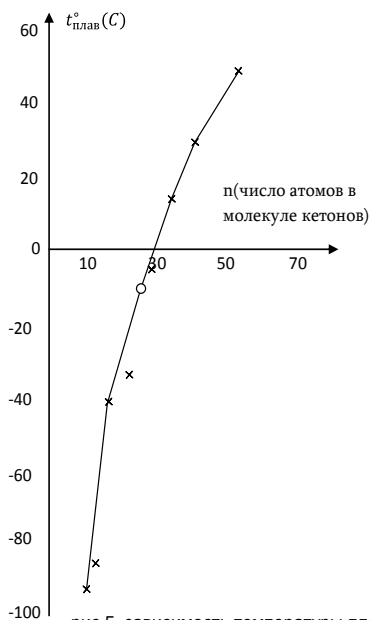


рис.5. зависимость температуры плавления кетонов (диметилкетон+ диоктилкетон) от числа атомов в молекуле. О-температура плавления метилгексилкетона, полученной по графику.

где k - коэффициент, показывающий температуру, соответствующей (приходящей) изменению температуры кипения при изменении числа атомов на единицу (на один атом), t_1 - температура кипения начального члена ряда (диметилкетона), n_1 , n - соответственно, числа атомов в молекулах начального и любого члена ряда, для которого находим температуры кипения. Следовательно, если известна температура кипения одного кетона, то определяется температура кипения другого жидкого кетона по числу его атомов в молекуле не имея при себе данную жидкость и соответствующие приборы и принадлежности.

С характерными величинами для насыщенного жидкого метилгексилкетона эмпирическое уравнение состояния при изохорическом процессе получено на основании табл.- 3 и рис.-3,4. Данное уравнение имеет следующий вид

$$P = -550 \cdot 10^5 + T - T_{n.л.} \left[10,75 - 0,7725 \rho_{\max} - \rho \right] \cdot 10^5 \quad (3)$$

Проверкой выявлено, что уравнение (4) удовлетворительно описывает зависимость температуры кипения для семи жидких кетонов (диметил ÷ дигексилкетоны). Максимальное отклонение вычисленных значений температур кипения от литературного составляет 10% (для метилгексилкетона и дигексилкетона).

Даже для твердого диоктилкетона вычисленное значение $T_{\text{кип.}}$ отклоняется от линейной зависимости тоже на 10%. Значит, данная зависимость приближенно применима и для твердых кетонов (веществ).

На табл.-4 приводится степень применимости эмпирического уравнения состояния метилгексилкетона (3) с соответственными отклонениями в пределах температур (403 – 513)К и при $\rho = 809$ (кг.м⁻³).

Выявленная плотность, при которой происходит перелом изохоров для метилгексилкетона и температура, начиная от которой уже не происходят изменение линейных коэффициентов (рис.3), соответственно равны: $\rho' \approx 814,1$ (кг. м⁻³) и $T' \approx 353$ К.

Рисунки 1-4 показывают, что для разных кетонов точки перегиба изотерм давления и температуры начальных изотерм с изгибом, разные. Для начальных членов ряда кетонов, включительно диэтилкетон, точки перегиба изотерм по плотности приблизительно одинаковы и равны: 785,8 (кг.м⁻³). Для высоких кетонов с увеличением числа атомов в молекуле, эта точка перемещается в сторону высоких плотностей: для ненасыщенного метилизобутилкетона эта плотность равна ≈ 791 (кг.м⁻³), для метилгексилкетона $\approx 814,1$ (кг.м⁻³). Это значит, что для жидкости с большей нормальной плотностью (плотности при нормальной температуре) перераспределение молекул с ростом температуры происходит позже по интервалу плотности, после чего и зависимость давления от температуры становится более круче, чем в жидкостях с меньшей плотностью при нормальной температуре.

С другой стороны температуры начальных изотерм давления, после чего возникает перегиб при данной плотности, также разные: для метилэтилкетона $\approx 332\text{K}$, для диэтилкетона ≈ 330 , для метилизобутилкетона ≈ 323 , для метилгексилкетона $\approx 353\text{K}$.

Из этих данных следует еще то, что для насыщенных и ненасыщенных кетонов ряда с относительно меньшими числами атомов в молекулах эти температуры имеют приблизительно одинаковое значение (отклонение $\approx 3\%$), чем для насыщенных кетонов с большими числами атомов в молекулах (например метилгексилкетон). Это значит, что в кетонах (других подобных гомологах) с меньшими числами атомов в молекулах перераспределение молекул и их более плотная упаковка происходит не только при больших плотностях, но и при более высоких температурах (за счет увеличения скорости молекул), в результате чего происходит резкое увеличение давление (рис. 2,3), чем в жидкостях с большими числами атомов в молекулах, что по нашему мнению, тоже характеризует структуру и свойства молекул данной жидкости. Это значит, что в молекулах с меньшими числами атомов свободный объем больше, чем в молекулах с большими числами атомов при одинаковых температурах. Кроме того, сравнение температур начальных изотерм давления для начальных и высоких членов ряда показывает, что у высоких кетонов (например метилгексилкетон) она больше, чем у начальных и ненасыщенных кетонов.

Расчеты показывают, что при изменении плотности на единицу при данной температуре (для одиноковых изотерм давления), например при $\frac{\Delta P}{\Delta \rho} = 513, \frac{\Delta P}{\Delta \rho} = 26 \text{ Па/((кг.м}^{-3})$ для метилгексилкетона, для диэтилкетона $\frac{\Delta P}{\Delta \rho} = 24 \text{ (Па/кг.м}^{-3})$, т.е. в 1,08 раза больше для метилгексилкетона, чем для диэтилкетона. Это значит, что для данных двух кетонов при изменении чисел атомов углерода на "3С" и водородов на "6Н", давление при данной температуре изменяется в 1,08 раза, т.е. можно определить изменение давления при изменении числа частиц на единицу, которое тоже будет характеристической величиной жидкости, т.е. это дает основание написать уже эмпирическое уравнение состояния конкретной жидкости при изохорическом процессе.

Литература

1. Крокстон К., Физика жидкого состояния, М., 1978, с. 40-61.
2. Рид Р., Проусниц Дж., Шервуд Т., Свойства газов и жидкостей, Л., 1982, с. 33-62.
3. Ноздрев В.Ф., Федорищенко Н.В., Молекулярная акустика, М., 1974, с. 89-91.
4. Атоян В.А., Эмпирическое уравнение состояния жидкого диэтилкетона при изохорическом процессе в интервале температур (333÷513)К, ЖФХ, Москва 2011, с. 1-3.

5. Atoyan V.A., “An Empirical equation of state of Liquid Diethyl Ketone for Isochoric processes at 333-513K”, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2012, Vol. 86, p 697-699.
6. Աթոյան Վ.Հ., Մեթիլէթիլկետոնի վիճակի փորձնական հավասարումը իզոխոր պրոցեսի դեպքում, «ԱրդՀ գիտական տեղեկագիր» №1, Ստեփանակերտ 2011, էջ 22–25:

Եռման, հալման ջերմաստիճանների կախումը ատոմների թվից
մոլեկուլում և հեղուկ հազնցած և չհազնցած կետոնների
վիճակի իզոխոր փորձնական հավասարումները
Վ. Աթոյան
Սակիռփում

Աշխատանքում բերվում են մեթիլ իզոբութիլ կետոնի ու մեթիլ գեկսիլ կետոնի իզոխոր ճնշումների կախվածությունը ջերմաստիճանից ու խտությունից, նրանց իզոխոր փորձնական հավասարումները և այդ հավասարումների գործակիցների համեմատումը: Բերվում են նաև կետոնների խմբի համար եռման, հալման ջերմաստիճանների կախումը ատոմների թվից մոլեկուլներում:

Dependence of temperatures of boiling, melting on number of atoms in
a molecule and of the isochoric empirical equation of a
condition of liquid saturated and nonsaturated ketones

V. Atoyan

Summary

In the article the isochoric pressure dependence of methylisobutyl ketone and metilgeksilketone of temperature and density, as well as their empirical equation of state with three odds are given, comparison of the Coefficient, as well as the dependence of temperature ($t^{\circ}\text{C}$) boiling and melting points of ketones on the number of atoms in their molecules are shown.

These results are confirmed with graphics and tables.