**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИКЛОГЕКСАНА В**

 **ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУРЫ 190 – 700 К ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 300 МПА, ВКЛЮЧАЯ ТВЕРДУЮ, ЖИДКУЮ И ГАЗООБРАЗНУЮ ФАЗЫ, КРИТИЧЕСКУЮ И СВЕРХКРИТИЧЕСКУЮ ОБЛАСТИ.**

1Александров И.С., 2Григорьев Б.А., 1Герасимов А.А.

*1 Калининградский государственный технический университет, г. Калининград, Советский проспект 1, e-mail: alexandrov\_kgrd@mail.ru*

*2 ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Ленинский район, пос. Развилка*

Циклогексан относится к веществам технически важным. Термодинамические свойства циклогексана исследованы весьма подробно от линии плавления до температуры начала процессов термической диссоциации (~ 700 К), имеются данные и в твердой фазе. Для циклогексана в литературе опубликован ряд уравнений состояния фундаментального характера (ФУС). Однако появление новых данных, а также анализ существующих уравнений состояния показал возможность дальнейшего уточнения ФУС. В данном докладе представлены результаты разработки индивидуального оптимизированного уравнения состояния с включением Гауссовых членов, для повышения точности описания в критической области.

Наиболее широко в настоящее время при построении фундаментальных УС используют зависимость свободной энергии Гельмгольца *a*(ρ,*T*) от плотности ρ и температуры *Т*. Уравнение представляют в виде

 (1)

где *a*(ρ,*T*) – молярная свободная энергия Гельмгольца; *a0*(ρ,*T*) – идеально-газовая часть свободной энергии Гельмгольца; *ar*(ρ,*T*) – избыточная часть свободной энергии Гельмгольца. При построении уравнений и проведении термодинамических расчетов принято использовать безразмерную форму уравнения (1), которая будет иметь следующий вид

 (2)

где *δ* = *ρ*/*ρ*с; *τ* = *Т*с/*Т*; *ρ*с ,*Т*с  – параметры приведения, в качестве которых, как правило принимают критические значения (для циклогексана *ρc*= 3,244 кмоль/м3 и *Тc*= 553,64 K).

Безразмерная идеально-газовая часть свободной энергии Гельмгольца определяется по соотношению

 (3)

где *δ*0 = *ρ*0/*ρ*с; *τ*0 = *Tc*/*T*0; ρ0 – плотность идеального газа при температуре *Т*0 и давлении *р*0; *Т*0, *р*0 – вспомогательная опорная точка (*Т*0 = 298,15 К; *р*0 = 101325 Па);; – соответственно энтальпия и энтропия в идеально-газовом состоянии при температуре *Т*0. За термодинамическое начало отсчета принято состояние равновесного молекулярного кристалла при температуре *Т* = 0 К.

Избыточная часть свободной энергии Гельмгольца, как правило, описывается рядом по плотности и температуре который включает полиномиальные члены, экспоненциальные члены и члены Гаусса.

 (4)

 Оптимизированное ФУС получено обработкой наиболее надежных экспериментальных данных о термодинамических свойствах (ТДС) циклогексана – *p*,*v*,*T*-данные, плотность жидкой и газовой фазы на линии насыщения, давление насыщенных паров, теплоемкость при постоянном давлении, при постоянной плотности и в состоянии насыщения, скорость распространения звука, энтальпия испарения и др. Коэффициенты уравнения и показатели степени определялись методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге. Более подробно методика разработки уравнения обсуждается в докладе. Полученные значения коэффициентов и показателей степени уравнения (4) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты и показатели степени уравнения (1)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *k* | *Nk* | *tk* | *dk* | *lk* |
| 1 | 1,229290123629 | 0,1413 | 1 | - |
| 2 | -1,991542439357 | 0,9172 | 1 | - |
| 3 | -0,5615656840229 | 0,9682 | 2 | - |
| 4 | 0,1977286565591 | 0,4652 | 3 | - |
| 5 | 0,04800973933423 | 1,2206 | 4 | - |
| 6 | 0,7724704183952 | 1,0286 | 2 | 1 |
| 7 | -0,0269604896339 | 1,3539 | 7 | 1 |
| 8 | -0,9218674629976 | 2,4285 | 1 | 2 |
| 9 | -0,5492054470449 | 3,4609 | 2 | 2 |
| 10 | -0,3087964746125 | 1,6372 | 3 | 2 |
| 11 | 1,017552223055 | 2,0533 | 1 | - |
| 12 | -0,4457351669347 | 3,6315 | 1 | - |
| 13 | -0,1070684008853 | 3,6885 | 3 | - |
| *K* | *ηk* | *βk* | *γk* | *εk* |
| 11 | -1,02300405 | -1,3121787 | 1,111090162 | 0,712999741 |
| 12 | -1,37837568 | -1,5560815 | 0,639962394 | 0,917025043 |
| 13 | -1,00320841 | -1,0593644 | 0,506414397 | 0,690239634 |

Для расчета функции *α0 (δ,τ)* необходимы данные об изобарной теплоемкости в состоянии идеального газа *cp0,* которые были аппроксимированы уравнением

Из (3) с учетом (5) получаем уравнение для расчета *α0 (δ,τ)*

где R = 8,314472 Дж/(моль∙К) – универсальная газовая постоянная. Значения коэффициентов и *αi* представлены в табл. 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнений (5) и (6).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***i*** | ***ci*** | ***α****i* |
| -3 | 8,067571∙109 | 2,22967∙10-4 |
| -1 | -0,5005467∙102 | -16,49566 |
| 0 | -4,711619 | -117,1696 |
| 1 | 5,958983∙10-2 | 93,93466 |
| 3 | -1,576665∙10-11  | -7,923354 |
| 4 | - | -5,711619 |
| 5 | - | 9,041014∙10-2 |

В докладе представлены результаты сравнения рассчитанных по ФУС значений ТДС циклогексана со всеми имеющимися экспериментальными данными, а также результаты сравнения с другими ФУС. Показано, что новое уравнение отличатся от существующих более высокой точностью и наименьшим числом коэффициентов.

Для оперативных расчетов разработаны локальные уравнения, описывающие с высокой точностью ТДС на лини равновесия «газ – жидкость» в диапазоне температуры от тройной точки (*Ttr* = 279.82 K) до критической:

- давление насыщенных паров *pv* (СОО = 0,030%, СКО = 0,042%)

- плотность жидкой фазы *ρl*  (СОО = 0,067%, СКО = 0,139%)

- плотность газовой фазы *ρv* (СОО = 0,183%, СКО = 0,289%)

где *t* = 1 – *T*/*Tc*; *Tr* = *T*/*Tc*; *pr*=*pv*/*pc*; *Z* = *pV*/*RT* – фактор сжимаемости; β = 0,325; Δ = 0,50 – критические показатели; *рс* = 4,0772 МПа – критическое давление; СОО – среднее относительное отклонение; СКО – среднее квадратичное отклонение;

*a1* = -7,0089926; *a2* = 1,5681573; *a3* = -1,942193; *a4* = -3,4094118;

*b1* = 1,799986; *b2* = 1,920025; *b3* = -0,540099; *b4* = 0,8948644; *b5* = 0,390101;

*c1*= -0,28144818; *c2* = 16,774349; *c3* = -7,7491024; *c4* = -9,8036436.

 Для описания плотности твердой фазы предлагается использовать уравнение Тейта

где плотность, кмоль/м3, при температуре *Т*, К, и давлении *р*, МПа; плотность при давлении ; *А*, *В* – коэффициенты уравнения Тейта. При этом коэффициент *А* принят постоянным, а *В* – температурная функция, имеющая следующий вид

 Коэффициенты уравнения (10) были определены по экспериментальным данным о плотности. Температурная функция плотности на опорной изобаре описана полиномом

Коэффициенты уравнений (10) – (12) имеют следующие значения:

- кристаллическая фаза

*A*=0,02667; *b*0= -819,0571; *b*1=200,5154; *b*2=32,43195;

a0=9,96645; *a*1=2,06561∙10-2 ; *a*2=-0,5562∙10-4 ; *p*0=300 МПа;

- газокристаллическая фаза

*A*=0,08411; *b*0=-23,10388; *b*1=79,98963; *b*2=3,302866;

*a*0=11,7406; *a*1=-0,7203∙10-2 ; *a*2=1,5257∙10-6 ; *p*0=0,0.

Уравнения справедливы в диапазоне температуры 193 – 338 К при давлениях до 300 МПа. Величина СОО описания плотности кристаллической фазы составила 0,194 %, а СКО – 0,261%. Для газокристаллической фазы эти показатели имеют следующие значения – 0,060% и 0,099%. Линия плавления циклогексана исследована до 100 МПа. Перечень экспериментальных работ представлен в докладе.

 Линия фазового перехода в твердой фазе и линия плавления описаны уравнением в форме уравнения Симона – Глатцеля

 Коэффициенты уравнения (13) для фазового перехода в твердой фазе рассчитывались по *p*,*V*,*T*- данным, по которым давление перехода определялось по скачку удельного объема на изотерме. При этом шаг по давлению на изотерме составлял 10 МПа. Поэтому полученные значения давления фазового перехода носят оценочный характер. Коэффициенты уравнения (13) для линий фазового перехода имеют следующие значения:

- линия фазового перехода в твердой фазе

 *р*\* = 398,46 МПа; *с* = 1,876; *Т*0 = 186,10 К;

- линия плавления

 *р*\* = 264,35 МПа; *с* = 1,929; *Т*0 = 279,70 К.

По полученным уравнениям рассчитана плотность на линиях фазовых переходов «кристалл – газокристалл» и «газокристалл – жидкость» и определены значения энтальпии фазовых переходов при давлениях до 100 МПа. В докладе проводится анализ экспериментальных данных и полученных результатов.