

Д. С. ЦИКЛИС, Л. Р. ЛИНШИЦ, С. С. ЦИММЕРМАН

**МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МЕТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 14 VII 1970)

Методом вытеснения <sup>(1)</sup> мы измерили молярные объемы метана (см<sup>3</sup>/моль) (чистотой 99,95%) при температурах от 50 до 400°С и давлениях до 8500 ат. Сглаженные по графикам  $PV - P$  и  $V - T$  значения объемов приведены в табл. 1.

Полученные значения молярных объемов были сопоставлены с литературными данными <sup>(2, 3)</sup>. Расхождение с данными работы <sup>(2)</sup> (измерения до 150° и 3000 ат) не превышает 0,35%. Расхождения с данными работы <sup>(3)</sup> (измерения до 200° и 10 000 ат) составляют в среднем при 100° 0,18%, при 200° 0,34%. Максимальное расхождение при 200° и 8000 ат 0,65%.

Авторы работы <sup>(3)</sup> ограничились температурой измерения, так как опасались крекинга метана. Расчет с использованием данных <sup>(4)</sup> о константе равновесия реакции крекинга метана показывает, что давление (как и следует ожидать) подавляет разложение  $CH_4$ . Так, если при 400° и атмосферном давлении из  $CH_4$  образуется до 27%  $H_2$ , то уже при 40 ат содержание  $H_2$  падает до 5%, а при 2000 ат до 0,7%.

Поэтому мы изменили методику проведения опыта и, выпуская газ из пьезометра при температурах 300 и 400°, не снижали давление ниже 2000 ат. Затем всю установку охлаждали до комнатной температуры и после этого полностью выпускали газ из пьезометра.

Таблица 1

$P$ , атм.	50°	100°	200°	300°	400°	$P$ , атм.	50°	100°	200°	300°	400°
2000	40,20	42,45	46,90	51,35	55,82	5500	32,25	33,12	34,90	36,65	38,42
2500	38,20	40,05	43,70	47,37	51,02	6000	31,37	32,45	34,10	35,75	37,37
3000	36,70	38,25	41,32	44,42	47,50	6500	31,17	31,95	33,45	34,97	36,47
3500	35,55	36,85	39,52	42,15	44,75	7000	30,75	31,45	32,80	34,20	35,57
4000	34,50	35,65	38,00	40,37	42,75	7500	30,55	30,75	32,10	33,45	34,80
4500	33,65	34,70	36,82	38,95	41,10	8000	29,72	30,35	31,60	32,30	34,17
5000	32,84	33,80	35,75	37,72	39,70	8500	29,32	29,95	31,20	32,50	33,77

Расчет молярных объемов и термодинамических свойств метана. Для передачи объемного поведения метана мы, как и в прежних работах <sup>(3)</sup>, применили уравнение Тэта (1) и логарифмическое уравнение состояния (2):

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = C \ln \frac{B + P}{B + P_0}, \quad (1)$$

здесь  $P_0$  — начальное давление, принятое за нуль отсчета,  $V_0$  — молярный объем  $CH_4$  при этом давлении,  $C$  и  $B$  — константы.

$$V = \frac{A}{(\lg P/P_0 + A/V_0)}, \quad (2)$$



Таблица 2

Константа	50°	100°	200°	300°	400°
$C$	0,1427	0,1442	0,1511	0,1575	0,1645
$-B$	850	1035	1215	1317	1373
$A, \text{ см}^3/\text{моль}$	71,94	64,43	58,75	54,95	53,59
$-dB/dT$	5,0090	2,5533	1,2950	0,7250	0,4625
$dC/dT \times 10^4$	0,4267	0,5066	0,6400	0,7000	0,7400

здесь  $A$  — тангенс угла наклона прямой в координатах  $\lg P - 1/V, P_0$  и  $V$ , те же, что и в уравнении (1).

Значения констант уравнений (1), (2) и (3) — (5) приведены в табл. 2.

Приняв за начало отсчета давление 2000 атм, мы рассчитали мольные объемы метана при температурах 50—400° и давлениях до 10000 ат. Расчет показал, что уравнение Тэта передает экспериментальные значения мольных объемов со средним отклонением 0,3%. Данные работы (3) передаются этим уравнением со средним отклонением 0,35%. Расхождения между экспериментальными значениями и рассчитанными по уравнению (2) несколько выше и составляют в среднем 0,45%. Как правило, расчет дает меньшее, чем эксперимент, значение мольного объема.

Расчет термодинамических свойств метана был выполнен при помощи уравнения Тэта. В терминных этого уравнения были выражены основные термодинамические свойства (уравнения (3) — (5)). Так же, как в работе

Таблица 3

Изменение энтропии метана  $S_{P,T} - S_{1,273}$  (кал/моль·град)  
и энтальпии метана  $H_{P,T} - H_{1,273}$  (кал/моль)

$P, \text{ атм}$	50°		100°		200°		300°		400°	
	$-\Delta S$	$\Delta H$	$-\Delta S$	$\Delta H$	$-\Delta S$	$\Delta H$	$-\Delta S$	$\Delta H$	$-\Delta S$	$\Delta H$
2000	15,65	485	14,36	1010	11,96	2200	9,73	2970	7,60	3965
2500	16,12	810	14,84	1330	12,44	2320	10,21	3290	8,07	4285
3000	16,49	1140	15,23	1650	12,83	2640	10,60	3615	8,46	4615
3500	16,84	1620	15,58	1980	13,17	2965	10,94	3940	8,79	4945
4000	17,06	1815	15,88	2300	13,47	3290	11,24	4265	9,09	5275
4500	17,29	2150	16,16	2620	13,75	3610	11,51	4590	9,35	5600
5000	17,50	2485	16,41	2940	14,00	3930	11,76	4910	9,59	5930
5500	17,68	2820	16,65	3260	14,23	4250	11,99	5230	9,81	6255
6000	17,84	3150	16,87	3570	14,45	4560	12,20	5545	10,01	6580
6500	17,99	3485	17,07	3880	14,65	4875	12,39	5860	10,19	6905
7000	18,12	3815	17,29	4195	14,84	5190	12,58	6175	10,36	7230
7500	18,24	4145	17,45	4500	15,01	5500	12,75	6490	10,52	7550
8000	18,35	4470	17,62	4810	15,18	5805	12,91	6800	10,66	7870
8500	18,44	4795	17,78	5110	15,33	6110	13,05	7110	10,79	8190
9000	18,53	5120	17,93	5415	15,48	6415	13,19	7415	10,92	8510
9500	18,61	5440	18,07	5720	15,62	6720	13,32	7720	11,03	8830
10000	18,68	5765	18,21	6080	15,76	7020	13,44	8030	11,13	9145

(5) здесь пришлось учесть изменение с температурой значения  $C$ , что выразилось в появлении в этих уравнениях дополнительного члена  $dC/dT$ .

$$S_{P,T} - S_{P_0,T} = (P_0 - P) \left[ (1 + C) \left( \frac{\partial V_0}{\partial T} \right)_{P_0} + \frac{dB}{dT} \frac{CV_0}{B+P} + V_0 \frac{dC}{dT} \right] + \\ + \ln \frac{B+P}{B+P_0} \left\{ CV_0 \frac{dB}{dT} + (B+P) \left[ C \left( \frac{\partial V_0}{\partial T} \right)_{P_0} + V_0 \frac{dC}{dT} \right] \right\}, \quad (3)$$

$$H_{P,T} - H_{P_0,T} = \left[ V_0 - T \left( \frac{\partial V_0}{\partial T} \right)_{P_0} \right] \left[ (P - P_0) (1 + C) - C(B+P) \ln \frac{B+P}{B+P_0} \right] - \\ - TV_0 C \frac{dB}{dT} \left[ \frac{P - P_0}{B+P_0} - \ln \frac{B+P}{B+P_0} \right] + V_0 T \frac{dC}{dT} \left[ (B+P) \ln \frac{B+P}{B+P_0} - (P - P_0) \right], \quad (4)$$



$$\ln \frac{f}{f_0} = \frac{V_0}{RT} \left[ (P - P_0)(1 + C) - C(B + P) \ln \frac{B + P}{B + P_0} \right]. \quad (5)$$

По полученным уравнениям на ЭВЦМ были рассчитаны изотермические изменения энтропии, энтальпии и отношения летучестей. Далее, приняв за стандартное состояние идеализированного метана при 0° и 1 атм., мы вычислили (использовав для расчетов данные (6) о значениях молярных объемов CH<sub>4</sub> при давлениях до 2000 ат) изменение этих функций при сжатии метана до 2000 ат, а затем и суммарное изменение энтальпии, энтропии и летучести при сжатии метана до 10 000 ат при всех температурах (табл. 3 и 4).

Таблица 4

Летучесть метана  $f \cdot 10^{-3}$ , атм

P, атм.	50°	100°	200°	300°	400°	P, атм.	50°	100°	200°	300°	400°
2000	3,880	4,190	4,400	4,700	5,010	6500	1345	792,3	364,4	227,5	166,3
2500	8,11	8,21	7,83	7,90	8,07	7000	2405	1327	558,0	328,5	231,0
3000	16,37	15,46	13,51	12,83	12,58	7500	4260	2203	847,0	470,0	317,6
3500	32,32	28,50	22,66	20,26	18,99	8000	7492	3629	1277	672,1	434,4
4000	62,43	51,40	37,27	31,30	28,20	8500	13076	5933	1910	949,4	591,2
4500	118,4	91,13	60,28	47,47	41,23	9000	22636	9645	2847	1335	796,6
5000	221,4	159,3	96,10	71,44	59,12	9500	38955	15570	4210	1866	1067
5500	407,5	274,8	151,4	106,2	84,67	10000	66660	24500	6195	2590	1428
6000	745,3	468,9	236,0	156,5	119,2						

Проверка совместимости данных проводилась по уравнению (6):

$$\log (f_2/f_1) = 0,2186 \left\{ \frac{\Delta H}{T} - \Delta S \right\}. \quad (6)$$

Разница между значениями, полученными при расчете в левой и правой частях уравнения, не превышает нескольких тысячных, что представляется вполне удовлетворительным.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт азотной промышленности  
и продуктов органического синтеза  
Москва

Поступило  
8 VIII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. С. Циклис, Е. В. Поляков, ДАН, 176, 308 (1967). <sup>2</sup> L. Deffet, L. Lialine, F. Ficks, Ind. Chem. Belg., № 9, 879 (1964). <sup>3</sup> S. L. Robertson, S. E. Babb, J. Chem. Phys., 51, № 4, 1357 (1969). <sup>4</sup> D. D. Wagman, J. E. Kilpatrick et al., J. Res. Nat. Bur. Stand., 34, 143 (1945). <sup>5</sup> Д. С. Циклис, Л. Р. Ляйшиц, С. С. Циммерман, ЖФХ, 43, 1919 (1969). <sup>6</sup> F. Din, Thermodynamic Functions of Gases, 3, London, 1961.