

## КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ *n*-ГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ВОДЫ

Е. И. Безгомонова\*, А. Р. Расулов, Г. В. Степанов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики  
им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия*

\*Bezgomonova\_lena@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2013 г.

На адиабатическом калориметре проведены исследования изохорной теплоемкости системы *n*-гексан — вода при температурах 300—600 К в интервале мольных долей воды 0,256—0,935 и в широком диапазоне плотностей. Полученные экспериментально критические кривые фазового равновесия жидкость — пар описаны уравнением, соответствующим теории критических явлений.

**К л ю ч е в ы е с л о в а:** изохорная теплоемкость, адиабатический калориметр, фазовый переход, система *n*-гексан — вода.

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно классификации Скотта и Ван-Кониенбурга [1] система вода — углеводород имеет разрыв критической линии жидкость — газ и разделяется на нижний локус критической линии в окрестности критической точки углеводорода и верхний локус вблизи критической точки воды. Исследования фазового равновесия смеси *n*-гексан + вода проводились в работах [2—5] вблизи верхней критической линии, а в работах [6—11] — в окрестности нижнего локуса критической кривой жидкость — газ. Данная работа является продолжением работ [12, 13] по исследованию изохорной теплоемкости в области между верхней и нижней критическими линиями жидкость — газ в интервале мольных долей воды 0,256—0,935.

В бинарных системах с несмешивающимися жидкостями наблюдаются фазовые переходы жидкость — газ более летучего компонента в присутствии жидкой фазы менее летучего компонента. В этом случае менее летучая жидкость (в частности, вода) будет выполнять роль балластного объема, а фазовые переходы жидкость — пар более летучего компонента будут происходить над ее поверхностью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперимент по исследованию теплоемкости  $C_{v,x}$  системы *n*-гексан — вода проведен на высокотемпературном адиабатическом калориметре конструкции Х.И. Амирханова, представляющем собой сферический сосуд, окруженный сферической оболочкой, зазор между которыми заполняется порошкообразным полупроводником. Конструкция калориметра и процедура измерений подробно описаны во многих публикациях [14—16].

Исследования проводились на калориметре объемом  $432,611 \text{ см}^3$  при атмосферном давлении и температуре  $298,15 \text{ К}$ . Объем калориметра определен из известных  $P, V, T$  данных воды с погрешностью  $0,013 \%$ .

Масса образца измерялась путем взвешивания на аналитических весах с точностью  $0,005 \%$ . Максимальная погрешность в измерении плотности образца составляла  $0,15 \%$ . Заполнение калориметра осуществлялось под вакуумом. Подробный анализ систематических и случайных погрешностей представлен в [16]. Полная погрешность в измерении теплоемкости при постоянном объеме составляет  $2 \%$ . Теплоемкость была измерена как функция температуры по изохорам. Каждая серия измерений начиналась в трехфазной области и завершалась в гомогенной фазе. При этом переход из одного состояния в другое четко фиксировался по скачку (аномалии) теплоемкости или излому на зависимости сигнала калориметра от температуры.

Температура фазового перехода определялась по скачку теплоемкости  $C_{v,x}$ . Смесь тщательно перемешивалась (калориметр постоянно совершал возвратно-вращательные колебания вокруг своей оси с частотой  $1 \text{ Гц}$ ).

Для исследований использовалась деаэрированная вода двойной перегонки и  $n$ -гексан марки «х.ч.».

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

В зависимости от плотности исследуемой смеси при  $x = \text{const}$  количество  $n$ -гексана над поверхностью воды будет разным и фазовый переход жидкость — газ будет осуществляться как для  $\rho > \rho_k$ , так и для изохор  $\rho = \rho_k$  и  $\rho < \rho_k$ .

Эксперимент показал [15], что при исследовании водно-углеводородной смеси по изохорам при постоянной концентрации на температурной зависимости  $C_{v,x}$  имеют место два скачка теплоемкости, обусловленные фазовыми переходами жидкость — газ более летучего компонента и растворением жидкой фазы воды в жидкой или паровой фазе более летучего компонента ( $n$ -гексана) (см. рис. 1).

Визуальные исследования на оптической ячейке высокого давления [17] показали, что в интервале мольных долей воды (м.д.)  $0,256$ — $0,935$  первый скачок на температурной зависимости  $C_{v,x}$  обусловлен фазовым переходом жидкость — газ  $n$ -гексана, второй скачок  $C_{v,x}$  — фазовым переходом, обусловленным растворением воды в  $n$ -гексане. При плотности смеси  $\rho \geq \rho_k$  происходит фазовый переход жидкость ( $\text{H}_2\text{O}$ ) — жидкость ( $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ), при  $\rho < \rho_k$  смеси происходит фазовый переход жидкость ( $\text{H}_2\text{O}$ ) — газ ( $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ).

Как следует из рис. 1, фазовый переход жидкость — газ  $n$ -гексана в присутствии жидкой фазы воды характеризуется резким скачком теплоемкости (1-й скачок), а фазовый переход, связанный с растворением компонентов (2-й скачок), растянут в некотором интервале температур.

На рис. 2 представлены кривые фазового равновесия жидкость — газ  $n$ -гексана (раствора воды в  $n$ -гексане низкой концентрации) в присутствии жидкой фазы воды для всех исследованных нами составов (в м.д. воды):  $0,256$ ;  $0,615$ ;  $0,854$  и  $0,935$  и чистого  $n$ -гексана.

Кривые фазового равновесия имеют традиционную форму с максимумом в критической точке. Из рисунка видно, что критические температуры для всех составов примерно одинаковы и совпадают с температурой верхней конечной критической точки (ВККТ)  $T_k = 494,69 \text{ К}$  (см. таблицу 1). Это позволяет предположить, что для интервала составов (в м.д. воды) от  $0,256$  до  $0,935$  более летучий

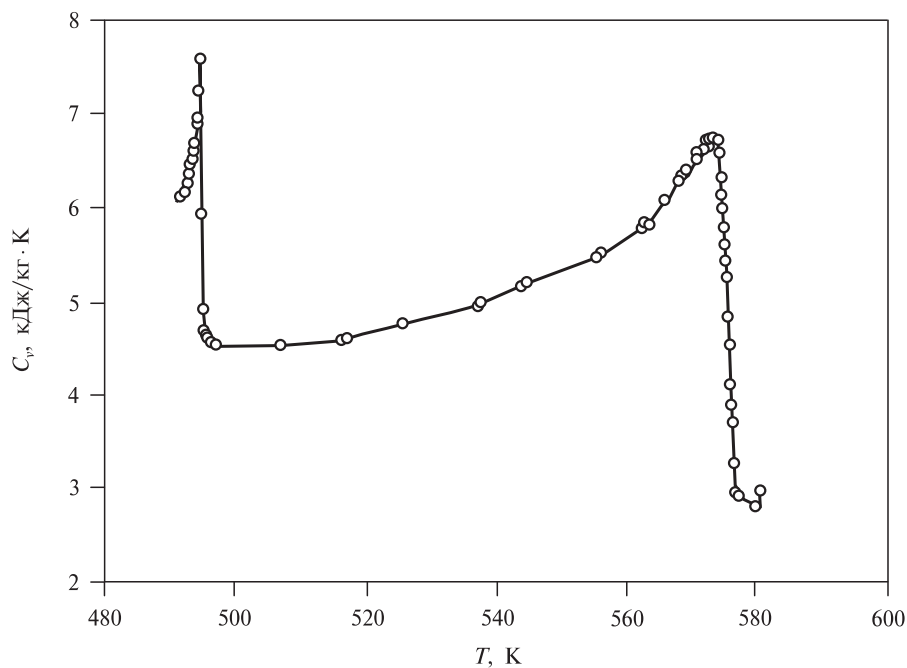


Рис. 1. Зависимость изохорной теплоемкости от температуры по изохоре  $v = 3,496 \text{ см}^3/\text{г}$  при мольной доле воды 0,615

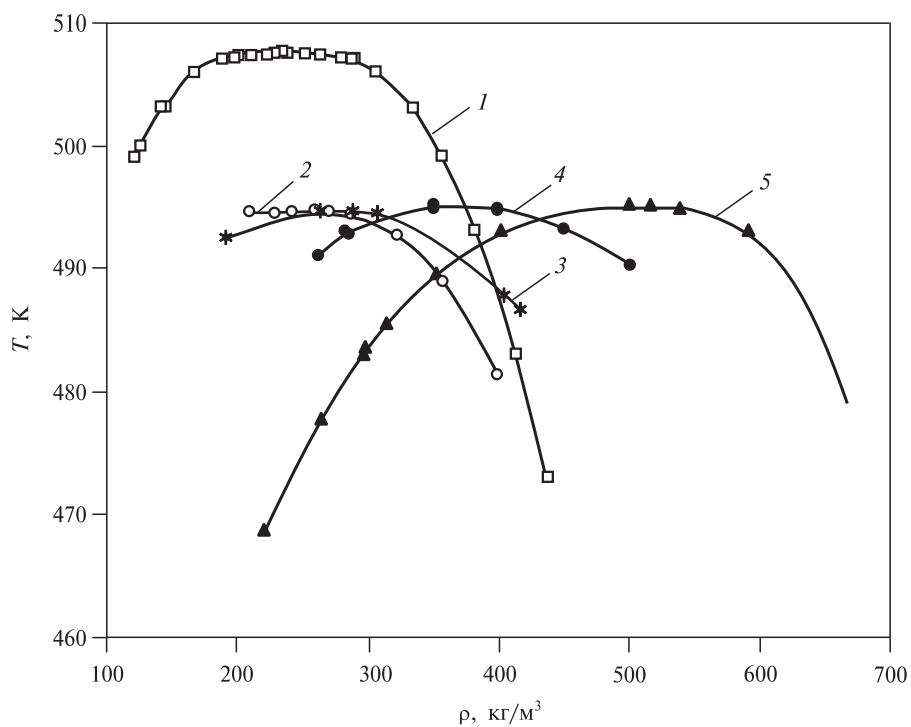


Рис. 2. Кривые фазового равновесия жидкость — газ чистого *n*-гексана (1) и растворов воды в *n*-гексана в присутствии жидкой фазы воды при мольных долях воды 0,256 (2); 0,615 (3); 0,854 (4); 0,935 (5)

Таблица 1

**Критические температуры и плотности чистого *n*-гексана и смесей воды с *n*-гексаном в присутствии жидкой фазы воды**

Параметр	Мольная доля воды в смеси с <i>n</i> -гексаном				
	0	0,256	0,615	0,854	0,935
$T_k, K$	507,85 [18]	494,69	494,68	494,87	495,06
$\rho_k, \text{кг/м}^3$	234 [18]	259,7	286,04	399,96	500,00

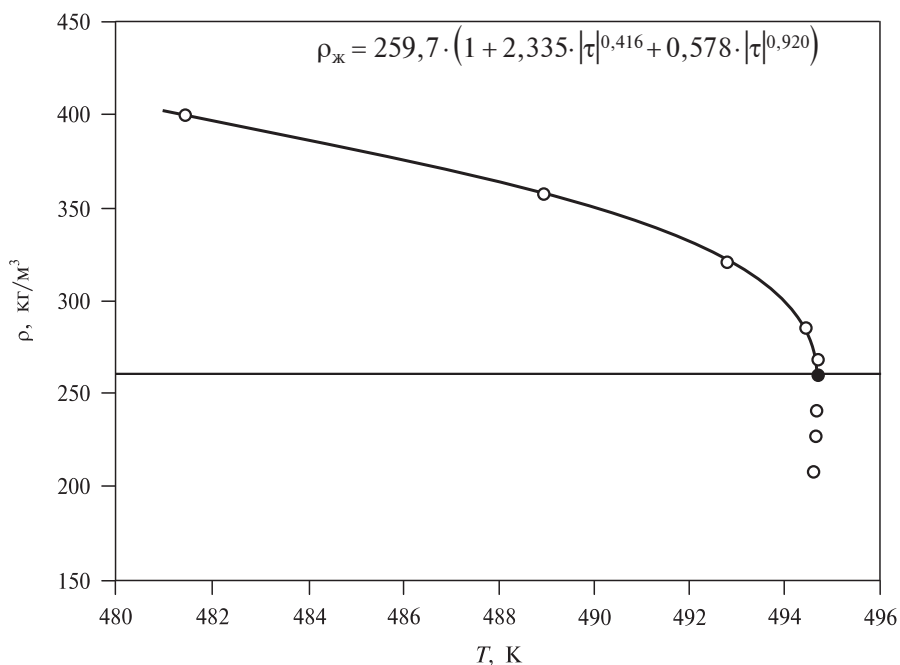
компонент будет представлять собой не чистый гексан, а раствор с м.д. воды в *n*-гексане, равной 0,256 (концентрация компонентов ВККТ). Критическая плотность меняется от  $\rho_k = 259,7 \text{ кг/м}^3$  при м.д. воды 0,256 до  $\rho_k = 500 \text{ кг/м}^3$  при м.д. воды 0,935.

Кривые фазового равновесия жидкость — газ в присутствии жидкой фазы воды описываются (см. работу [19]) уравнением

$$\rho_{ж,г} = \rho_k (1 \pm B_0 |\tau|^\beta + B_1 |\tau|^{\beta_1}), \quad \tau = |T - T_k| / T_k, \quad (1)$$

где  $\rho_{ж}$  и  $\rho_{г}$  — плотности жидкой и газовой фаз соответственно;  $B_0$  и  $B_1$  — критические амплитуды;  $\beta$  и  $\beta_1$  — критические показатели. Результаты расчетов для двух концентраций представлены непосредственно на рис. 3 и 4. Как видим, получается значение критического показателя  $\beta$ , близкое к 0,325, характерное для трехмерных изинговских систем [19].

На рис. 5 представлена фазовая диаграмма системы *n*-гексан — вода в  $T, c, x$  координатах. Критическая температура при м.д. воды 0,166 попадает на низкотем-



**Рис. 3.** Кривая фазового равновесия жидкость — газ при мольной доле воды 0,256; здесь  $\tau = |T - T_k| / T_k, \rho_k = 259,7 \text{ кг/м}^3$

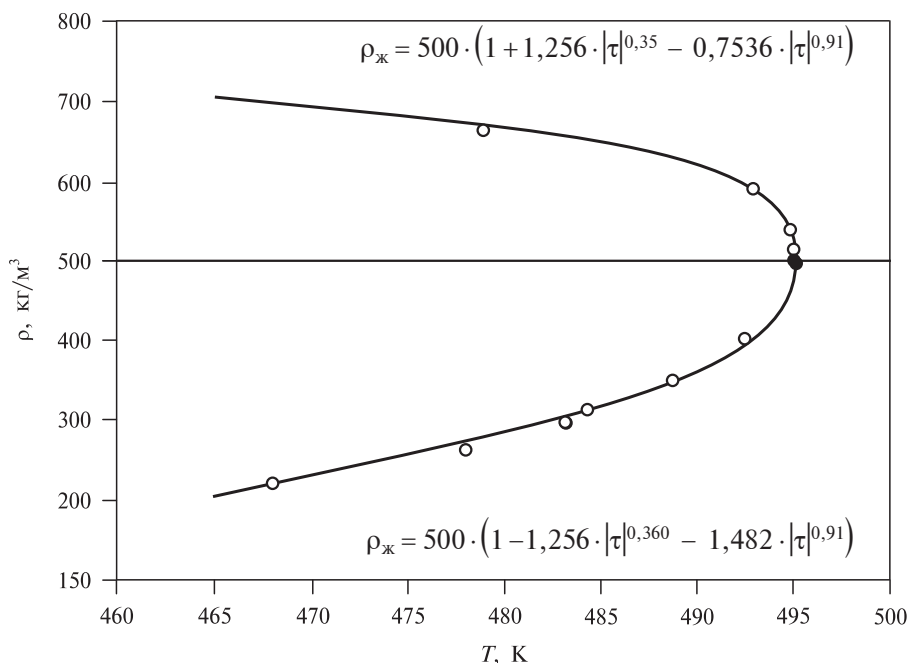


Рис. 4. Кривая фазового равновесия жидкость — газ при мольной доле воды  $x = 0,935$ ; здесь  $\tau = |T - T_k| / T_k$ ,  $\rho_k = 500 \text{ кг/м}^3$

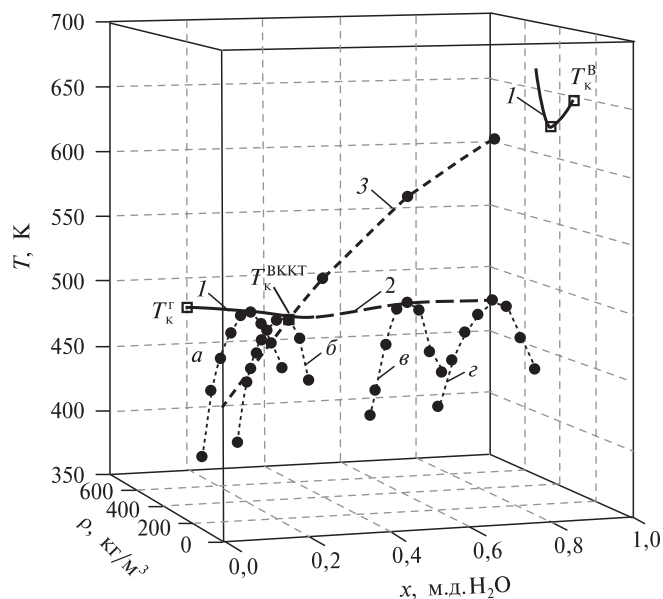
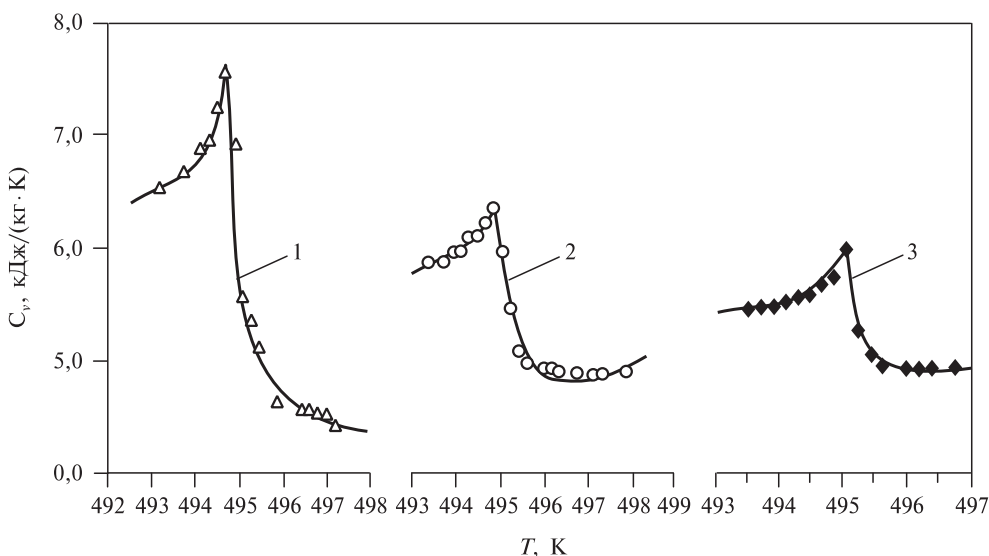


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы *n*-гексан — вода в  $T, \rho, x$  координатах; здесь:  $T_k^Г, T_k^В, T_k^ВККТ$  — критические температуры *n*-гексана, воды и ВККТ соответственно; 1 — линия критических точек раствора *n*-гексан — вода; 2 — линия критических точек раствора при мольной доле воды в *n*-гексане 0,256 в присутствии жидкой фазы воды; 3 — линия фазовых переходов воды в паровое состояние;  $a, б, г$  — кривые фазового равновесия жидкость — газ в присутствии жидкой фазы воды при мольной доле воды 0,166; 0,256; 0,615 и 0,854 соответственно



**Рис. 6.** Изохорная теплоемкость системы вода — *n*-гексан по критическим изохорам для мольных долей воды:

1 — 0,615 ( $v = 3,496 \text{ см}^3/\text{г}$ ); 2 — 0,854 ( $v = 2,504 \text{ см}^3/\text{г}$ ); 3 — 0,935 ( $v = 2,0 \text{ см}^3/\text{г}$ ); символами обозначены экспериментальные значения, сплошные линии соответствуют рассчитанным значениям в соответствии с формулой (2) и таблицей 2

пературную ветвь критической линии жидкость — газ и располагается между критической температурой *n*-гексана ( $T_K^I$ ) и температурой ВККТ.

Зависимость изохорной теплоемкости от температуры для критических изохор всех исследованных составов представлена на рис. 6.

Величина  $C_v$  описывается аналитическими зависимостями [19]

$$C_v = C_{vx}^\pm = A_0^\pm |\tau|^{-\alpha^\pm} + A_1^\pm |\tau|^{-\alpha^\pm + \Delta} + A_2^\pm + A_3^\pm \tau, \quad (2)$$

где  $\tau = (T_K - T)/T$ ,  $C_v^-, A_0^-, A_1^-, A_2^-, A_3^-$ ,  $\alpha^-$  — теплоемкость и коэффициенты для двухфазной области, а  $C_v^+, A_0^+, A_1^+, A_2^+, A_3^+$ ,  $\alpha^+$  — теплоемкость и коэффициенты для однофазной области;  $\Delta = 0,5$ ;  $T_K$  — критическая температура. Коэффициенты, показатели степени, область описания и среднеквадратичная ошибка аппроксимации ( $\Delta C_v$ , %) представлены в таблице 2.

Таблица 2

Константы уравнения  $C_v = C_{vx}^\pm = A_0^\pm |\tau|^{-\alpha} + A_1^\pm |\tau|^{-\alpha + \Delta} + A_2^\pm + A_3^\pm \tau$

Параметр	Мольная доля воды в смеси с <i>n</i> -гексаном		
	0,615	0,854	0,935
$\rho_k, \text{кг}/\text{м}^3$	286,0	399,4	500,0
$\alpha$	$0,110 \pm 0,009$	$0,110 \pm 0,009$	$0,104 \pm 0,007$
$A_0^-$	$2,824 \pm 0,055$	$-0,520 \pm 0,015$	$0,751 \pm 0,037$
$A_1^-$	$11,832 \pm 0,761$	$-5,670 \pm 0,312$	$1,969 \pm 0,112$

Параметр	Мольная доля воды в смеси с <i>n</i> -гексаном		
	0,615	0,854	0,935
$A_2^-$	—	$6,711 \pm 1,108$	$3,924 \pm 0,641$
$A_3^-$	—	—	$-21,422 \pm 0,213$
$\tau_{\min} \div \tau_{\max}$	$1,82 \cdot 10^{-4} \div 6,55 \cdot 10^{-3}$	$9,23 \cdot 10^{-3} \div 3,83 \cdot 10^{-4}$	$5,75 \cdot 10^{-3} \div 3,83 \cdot 10^{-4}$
$\alpha^+$	$0,110 \pm 0,010$	$0,125 \pm 0,008$	$0,149 \pm 0,010$
$A_0^\pm$	$2,770 \pm 0,084$	$-27,400 \pm 2,008$	$0,720 \pm 0,059$
$A_1^+$	—	$40,401 \pm 8,223$	$12,283 \pm 0,123$
$A_2^+$	$-0,517 \pm 0,109$	$13,493 \pm 5,348$	$1,886 \pm 0,756$
$A_3^+$	—	—	$-92,247 \pm 0,303$
$\tau_{\min} \div \tau_{\max}$	$7,68 \cdot 10^{-4} \div 4,60 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3} \div 5,77 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3} \div 5,39 \cdot 10^{-3}$

где  $\tau = (T_c - T)/T$ ;  $T_c$  — критическая температура;  $C_v^-, A_0^-, A_1^-, A_2^-, A_3^-, \alpha^-$  — теплоемкость и коэффициенты для двухфазной области;  $C_v^+, A_0^+, A_1^+, A_2^+, A_3^+, \alpha^+$  — теплоемкость и коэффициенты для однофазной области;  $\Delta = 0,5$ .

Снижение теплоемкости смеси при увеличении концентрации воды объясняется уменьшением флуктуационной составляющей теплоемкости раствора воды в *n*-гексане низкой концентрации при постоянной теплоемкости воды.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, эксперимент по исследованию изохорной теплоемкости бинарной системы *n*-гексан — вода показал, что в интервале мольных долей воды 0,256—0,935 в трехфазной области наблюдаются критические явления жидкость — газ более летучего компонента. Изохорная теплоемкость по критическим изохорам и кривые фазового равновесия смесей описываются скейлинговыми соотношениями.

В интервалах мольных долей воды 0—0,256 и 0,935—1,0 вначале при нагревании системы происходит растворение компонентов, а затем фазовые переходы жидкость — газ раствора с выявлением нижней и верхней кривых линий критических точек.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-08-00114а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Konynenburg P.H., Scott R.L. Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1980. Vol. 298. No. A1442. P. 495.
2. De Loos Th.W., van Dorp J.H., Lichtenthaler R.N. Fluid Phase Equilib. 1983. No. 10. P. 279.
3. De Loos Th.W., Penders W.G., Lichtenthaler R.N. J. Chem. Thermodyn. 1982. No. 14. P. 83.
4. Yiling T., Berger Th.M., Franck E.U. J. Chem. Thermodyn. 1991. No. 23. P. 105.
5. Brunner E. J. Chem. Thermodyn. 1990. No. 22. P. 335.
6. Расулов С.М., Исаев И.А. ТВТ. 2002. Т. 40. № 2. С. 344.
7. Расулов С.М., Оракова С.М. ТВТ. 2013. Т. 51. № 1. С. 67.
8. Безгомонова Е.И., Оракова С.М., Степанов Г.В., Шахбанов К.А. ЖФХ. 2007. № 12. С. 2150.

9. *Безгомонова Е.И., Оракова С.М., Степанов Г.В.* Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 25. № 8. С. 62.
  10. *Bezgomonova E.I., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V.* J. of Molecular Liquids. 2012. Vol. 175. P. 121.
  11. *Bezgomonova E.I., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V.* J. of Molecular Liquids. 2012. Vol. 175. P. 12.
  12. *Степанов Г.В., Расулов А.Р., Милихина Е.И., Атаев Г.М.* Бутлеровские сообщения. Спец. выпуск. 2002. № 10. С. 58.
  13. *Степанов Г.В., Оракова С.М., Безгомонова Е.И., Расулов А.Р.* Вестник ДНЦ. 2007. № 28. С. 12.
  14. *Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Алибеков Б.Г.* Изохорная теплоемкость воды и водяного пара. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1969. 216 с.
  15. *Kamilov I.K., Stepanov G.V., Abdulagatov I.M., Rasulov A.R., Milikhina E.I.* J. Chem. Eng. Data. 2001. Vol. 46. No. 6. P. 1556.
  16. *Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М., Буй О.А.* Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1989. 196 с.
  17. *Милихина Е.И., Степанов Г.В., Атаев Г.М.* Матер. межд. конф. «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах». Махачкала, 2002. С. 89.
  18. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматгиз, 1963. 708 с.
  19. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 108 с.
- 
- 

## CRITICAL «LIQUID—GAS»-TYPE PHENOMENA IN *n*-HEXANE IN THE PRESENCE OF LIQUID PHASE OF WATER

**E. I. Bezgomonova, A. R. Rasulov, G. V. Stepanov**

*Amirkhanov Institute of Physics, Daghestan Scientific Center, Russian Academy of Sciences,  
Makhachkala, Russia*

The isochoric heat capacity of «*n*-hexane — water» system is studied using the adiabatic calorimeter in the range of water mole fraction between 0.256 and 0.935 at 300—600 K in a wide range of densities. The obtained experimental critical curves of liquid — vapor phase equilibrium are described by an equation that corresponds to the theory of critical phenomena.

**Key words:** isochoric heat capacity, adiabatic calorimeter, phase transition, «water — *n*-hexane» system.

---

---