

**ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ
ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ
Н-ГЕКСАН – ВОДА***

Г.В. Степанов, Е.И. Безгомонова, С.М. Оракова
(Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского НЦ РАН)

Изохорная теплоемкость является очень важным параметром для определения термодинамических свойств жидкостей и газов, фазовых переходов, критических и сверхкритических явлений теплоемкости. Поэтому исследование изохорной теплоемкости водно-углеводородных систем, несомненно, будет представлять интерес в связи с интенсивным развитием энергетической, газовой, нефтяной и нефтехимической отраслей промышленности.

Изохорная теплоемкость воды и н-алканов достаточно подробно исследована [1, 2], в отличие от бинарных водно-углеводородных систем, которые требуют экспериментального изучения.

Исследования изохорной теплоемкости (C_v) системы *н-гексан – вода* в широком диапазоне температур, плотностей и концентраций были проведены на адиабатическом калориметре Х.И. Амирханова [1, 3–6]. Для исследований использовался калориметр объемом $432,61 \pm 0,02$ см³ при комнатной температуре. Объем калориметра определен из известных *PVT* данных воды с погрешностью 0,13 %. Измерения проводились для следующих концентраций: 0,120; 0,166; 0,2; 0,256; 0,615; 0,854; 0,935 мольных долей воды (м.д. Н₂О). Для каждого состава эксперимент осуществлялся по 3–10 изохорам в диапазоне температур 450–630 К.

Эксперимент показал, что при исследовании смеси по изохорам при постоянной концентрации на температурной зависимости C_v наблюдаются два скачка теплоемкости, обусловленных фазовыми переходами *жидкость – газ* и *жидкость – жидкость* (растворение).

Визуальные исследования на оптической ячейке высокого давления [7] показали, что в области концентраций 0–0,256 м.д. Н₂О при измерении по изохоре (в зависимости от температуры) вначале проис-

* Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-08-00599а).

ходит фазовый переход *жидкость – жидкость* (т.е. вода растворяется в н-гексане), а затем фазовый переход *жидкость – газ*. Зависимость теплоемкости C_v для одной из изохор в этой области концентраций представлена на рис. 1.

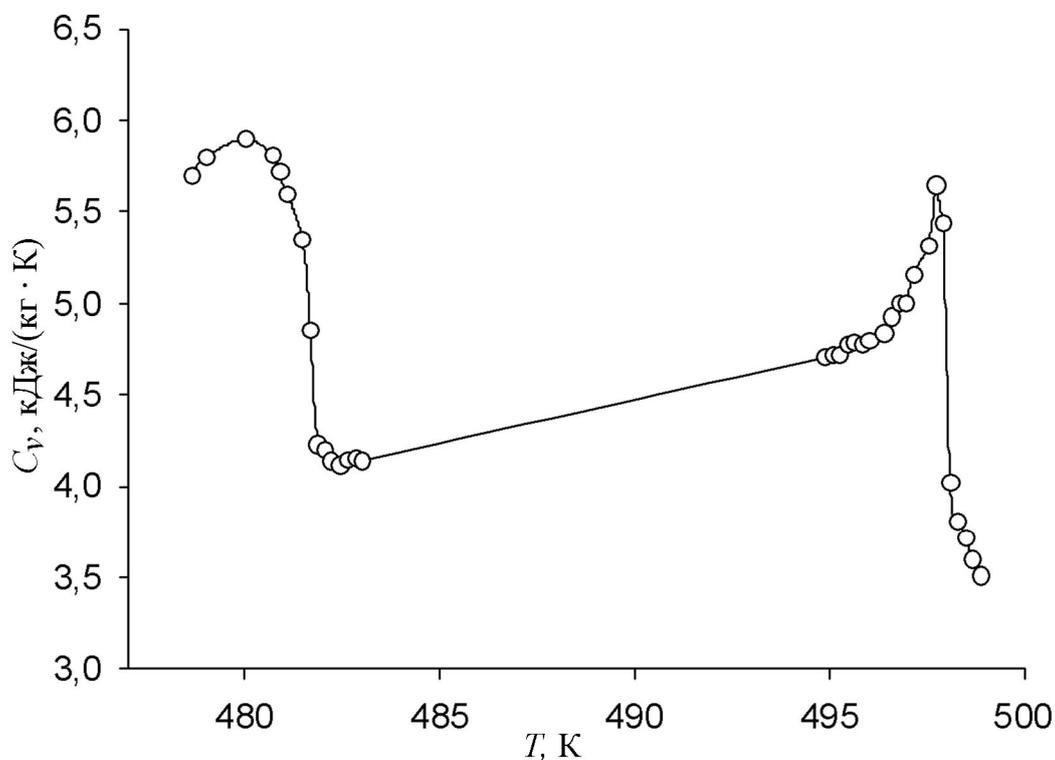


Рис. 1. Зависимость изохорной теплоемкости от температуры для концентрации $x = 0,2$ м.д. H_2O по изохоре $v = 3,96 \text{ см}^3/\text{г}$

В интервале концентраций от 0,256 до 0,935 м.д. H_2O первый скачок на температурной зависимости C_v обусловлен фазовым переходом *жидкость – газ* слабого раствора воды в н-гексане в присутствии жидкой фазы воды, второй скачок – фазовым переходом *жидкость – жидкость* или *жидкость (H_2O) – паровая фаза (н-гексана)* (растворение компонентов).

Фазовый переход *жидкость – жидкость* характеризуется плавным изменением теплоемкости, растянутым в некотором интервале температур (1–2 К). Теплоемкость при фазовом переходе *жидкость – газ* для некритических изохор изменяется более резко в интервале 0,1–0,3 К (рис. 2).

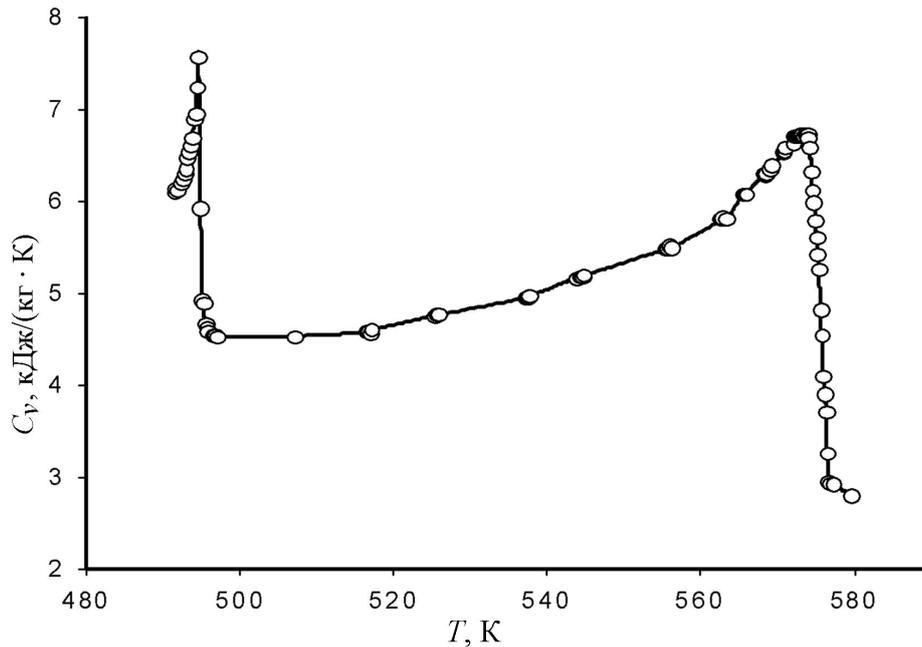


Рис. 2. Зависимость изохорной теплоемкости от температуры для концентрации $x = 0,615$ м.д. H_2O по изохоре $v = 3,496 \text{ см}^3/\text{г}$

Из рис. 1, 2 видно, что изохорная теплоемкость очень точно по скачку на температурной зависимости фиксирует момент фазового перехода, что позволяет легко построить фазовую диаграмму смеси *вода – углеводород*.

На рис. 3 приведена построенная по данным изохорной теплоемкости фазовая диаграмма в T - x координатах.

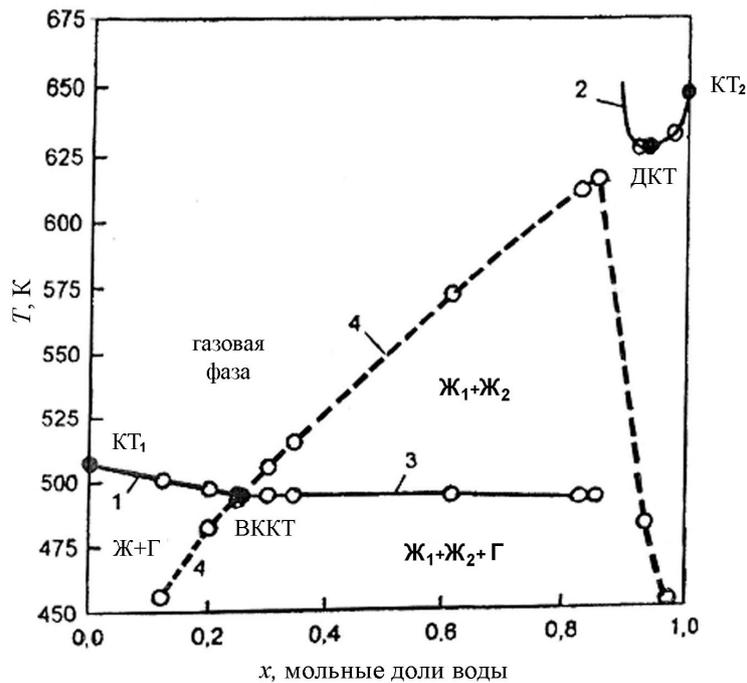


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы вода – н-гексан в T - x координатах

Поскольку *n*-гексан является более летучим компонентом, он располагается над поверхностью воды и при увеличении температуры по изохоре происходит фазовый переход *жидкость – газ n-гексана* (вернее, слабый раствор воды в *n*-гексане) над поверхностью воды. Вода в этом случае выполняет роль балластного объема. В зависимости от содержания смеси изохора может быть жидкостной (т.е. $\rho > \rho_k$), паровой ($\rho < \rho_k$) или критической.

Эксперимент по измерению изохорной теплоемкости системы *n*-гексан – вода для составов 0,256; 0,615; 0,854; 0,935 м.д. H₂O показал, что форма кривых фазового равновесия системы *жидкость – пар n-гексана* в присутствии жидкой фазы воды очень похожа на кривую фазового равновесия чистого *n*-гексана (рис. 4) с максимумом в критической точке. Разница лишь в том, что максимум кривых с увеличением концентрации воды смещается в сторону бóльших плотностей, т.е. критическая плотность постоянно изменяется (см. рис. 4), но критические температуры для всех составов одинаковы и совпадают с $T_c = 494,69$ К верхней конечной критической точки (ВККТ) состава 0,256 м.д. H₂O ($x = 0,615$ м.д. H₂O, $T_c = 494,68$ К; $x = 0,854$ м.д. H₂O, $T_c = 494,87$ К; $x = 0,935$ м.д. H₂O, $T_c = 495,06$ К).

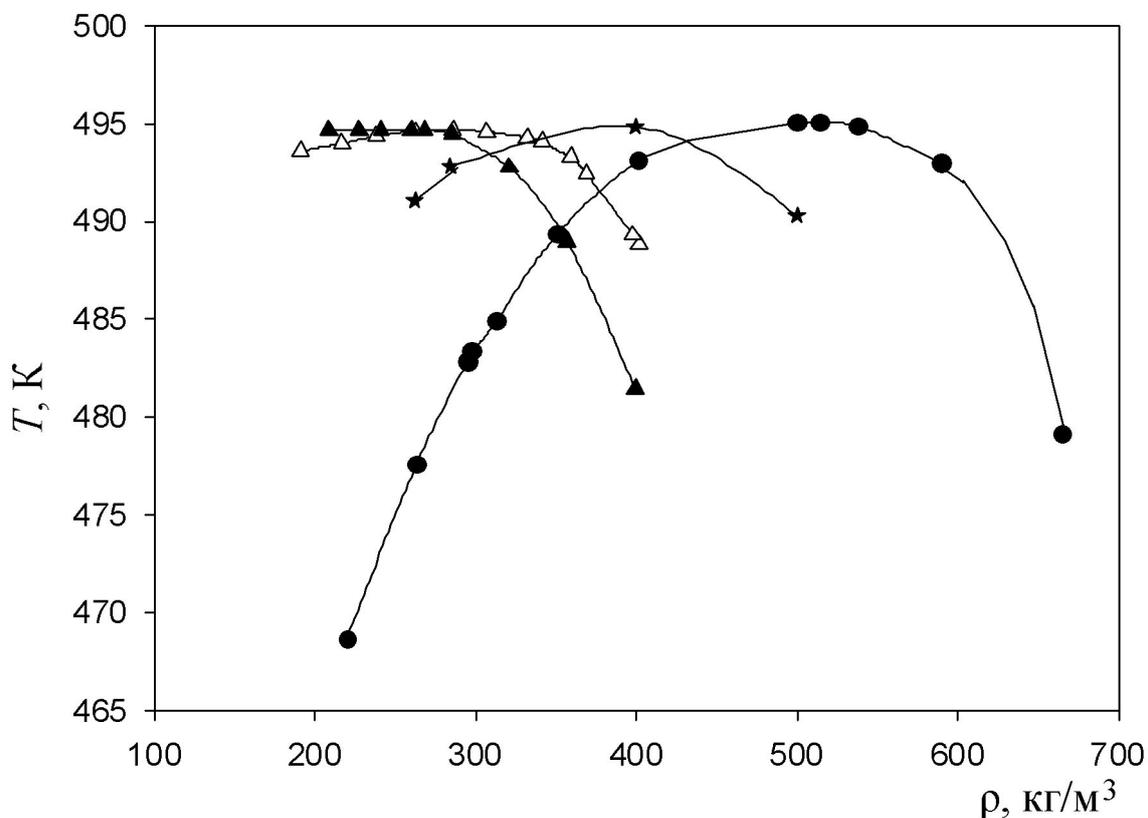


Рис. 4. Кривые фазового равновесия системы жидкость – пар для составов:
▲ – 0,256 м.д. H₂O; Δ – 0,615 м.д. H₂O; * – 0,854 м.д. H₂O; ● – 0,935 м.д. H₂O

Учет объема жидкой фазы воды позволил определить объем пространства, в котором происходят фазовые переходы *жидкость – пар н-гексана* (вернее, слабый раствор воды в н-гексане), а знание массы залитого н-гексана по экспериментальным изохорам позволило определить зависимость T_s от ρ_s более летучего компонента в присутствии жидкой фазы воды на кривых фазового равновесия *жидкость – пар* (рис. 5).

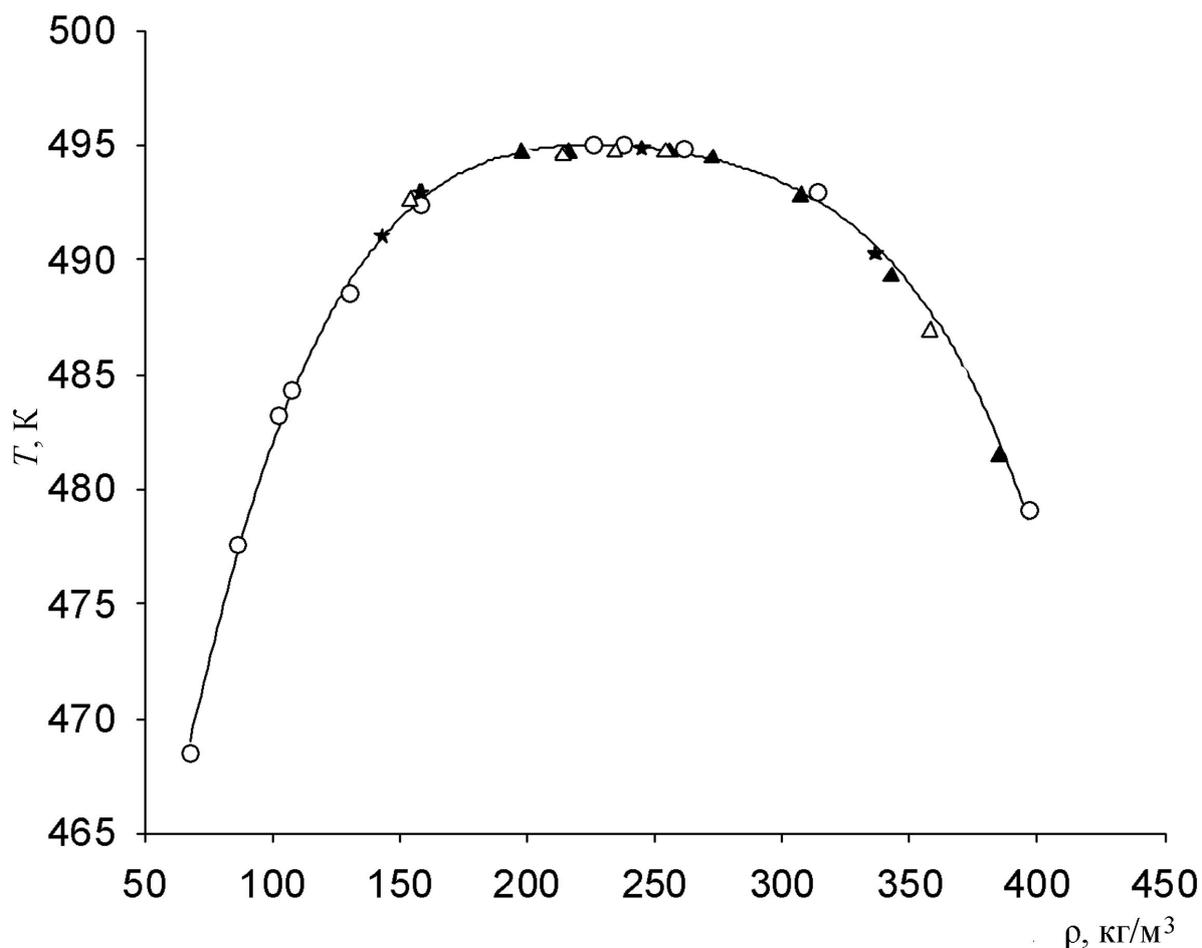


Рис. 5. Кривая фазового равновесия для всех концентраций:

▲ – 0,256 м.д. H₂O; △ – 0,615 м.д. H₂O; * – 0,854 м.д. H₂O; ○ – 0,935 м.д. H₂O

Все кривые фазового равновесия совпадают между собой в пределах погрешности эксперимента. Совпадают и критические параметры: $T_c = 494,69$ К; $\rho_c = 225,49$ кг/м³ (для чистого н-гексана $T_c = 507,85$ К; $\rho_c = 234$ кг/м³). Это позволяет предположить, что для интервала концентраций от 0,256 до 0,935 м.д. H₂O более летучий компонент будет представлять собой раствор воды в н-гексане состава 0,256 м.д. H₂O.

Зависимость изохорной теплоемкости от температуры по критическим изохорам для составов 0,615; 0,854 и 0,935 м.д. H₂O представлена на рис. 6.

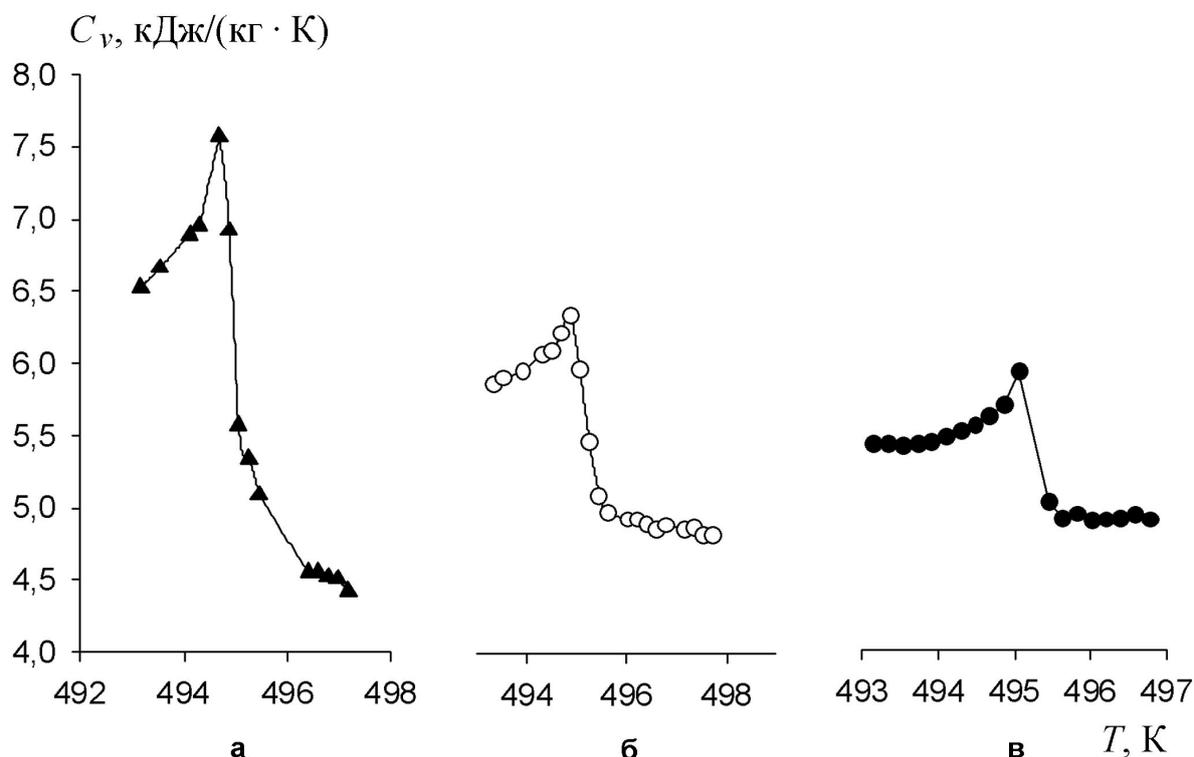


Рис. 6. Зависимость изохорной теплоемкости от температуры системы вода – н-гексан по критическим изохорам для составов:

а – $x = 0,615$ м.д. H_2O , $v = 3,496$ cm^3/g ;

б – $x = 0,854$ м.д. H_2O , $v = 2,504$ cm^3/g ;

в – $x = 0,935$ м.д. H_2O , $v = 2,0$ cm^3/g

Кривые изохорной теплоемкости на рис. 6 аналогичны соответствующим кривым теплоемкости для однокомпонентных жидкостей и описываются скейлинговой зависимостью.

Уменьшение изохорной теплоемкости смеси при увеличении концентрации воды объясняется уменьшением флуктуационной составляющей теплоемкости слабого раствора воды в н-гексане при постоянной теплоемкости воды.

Список литературы

1. Амирханов Х.И. Изохорная теплоемкость воды и водяного пара / Х.И. Амирханов, Г.В. Степанов, Б.Г. Алибеков. – Махачкала: Дагкнигоиздат, 1969. – 216 с.
2. Амирханов Х.И. Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда / Х.И. Амирханов, Б.Г. Алибеков, Д.И. Вихров, В.А. Мирская. – Махачкала: Дагкнигоиздат, 1981. – 135 с.
3. Kamilov I.K. The experimental investigation of C_v , P, V, T - properties and the equation of state of the n-hexane – water system / I.K. Kamilov,

G.V. Stepanov, L.V. Malisheva et al. // *Fluid Phase Equilibrium* 1996. – V. 125. – P. 177–184.

4. Степанов Г.В. Термодинамические свойства смеси вода – н-гексан при критических и сверхкритических параметрах / Г.В. Степанов, К.А. Шахбанов, Л.В. Малышева // *ТВТ*. – 1997. – Т. 35. – № 2. – С. 228–233.

5. Kamilov I.K. Liquid-Liquid Vapor, Liquid-Liquid, and Liquid-Vapor Phase Transitions in Aqueous n-Hexane Mixtures from Isochoric Heat Capacity Measurements / I.K. Kamilov, G.V. Stepanov, I.M. Abdulagatov et al. // *J. Chem. Eng. Data*. – 2001. – V. 46. – № 6. – P. 1556–1567.

6. Безгомонова Е.И. Определение линии азеотропа из calorических данных / Е.И. Безгомонова, С.М. Оракова, Г.В. Степанов, К.А. Шахбанов // *ЖФХ*. – 2007. – Т. 81. – № 12. – С. 2150–2153.

7. Степанов Г.В. // *Химия и компьютерное моделирование*. Бултеровские сообщения: материалы X конф. по теплоф. св-вам веществ (Приложение к журналу: спецвыпуск) / Г.В. Степанов, А.Р. Расулов, Е.И. Милихина, Г.М. Атаев. – Казань. – 2002. – № 10. – С. 58–60.