

Общероссийский математический портал

С. М. Расулов, А. Р. Расулов,  $PVTx$ -свойства и фазовые равновесия жидкость–жидкость и жидкость–пар бинарной системы  $n$ -гексан–вода, *ТВТ*, 2001, том 39, выпуск 6, 890–898

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.173

25 марта 2025 г., 18:04:32



**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА**

УДК 536.17

***PVTx*-СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ  
ЖИДКОСТЬ–ЖИДКОСТЬ И ЖИДКОСТЬ–ПАР  
БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ *n*-ГЕКСАН–ВОДА**

© 2001 г. С. М. Расулов, А. Р. Расулов

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, г. Махачкала

Поступила в редакцию 30.05.2000 г.

Исследованы *PVTx*-свойства бинарной расслаивающейся системы *n*-гексан–вода в диапазоне температур 372.75–620.55 К, плотностей 66.87–834.30 кг/м<sup>3</sup>, давлений 0.40–65.34 МПа для семи значений концентрации воды (в мольных долях): 0.166, 0.257, 0.347, 0.615, 0.827, 0.935 и 0.964. Измерения охватывают широкую область параметров состояния, включая области фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–пар. Для описания свойств системы *n*-гексан–вода использованы уравнение Соаве–Редлиха–Квонга и уравнения скейлинга.

**ВВЕДЕНИЕ**

Бинарные расслаивающиеся смеси *n*-алканов, содержащие полярный компонент – воду, представляют большой интерес для нефтяной и нефтехимической промышленности, энергетики, химических технологий и т.д. Фазовые диаграммы таких смесей имеют сложный характер, что стимулирует интенсивные исследования теплофизических свойств подобных систем.

В литературе имеется небольшое число работ [1–6], посвященных изучению *PVTx*-свойств (*P* – давление, *V* – объем, *T* – температура, *x* – концентрация) смеси *n*-гексан–вода в широком интервале параметров состояния. В табл. 1 приведены основные экспериментальные результаты исследований

термических свойств бинарной смеси *n*-гексан–вода. Данные по фазовому равновесию жидкость–жидкость, как видно из табл. 1, отсутствуют. Также недостаточно исследованы в области малых концентраций воды фазовые равновесия жидкость–пар.

**Постановка задачи.** В данной работе методом пьезометра постоянного объема изучены термические свойства бинарной системы *n*-гексан–вода в области температур от 372.75 до 620.55 К, плотностей  $\rho$  от 66.87 до 834.30 кг/м<sup>3</sup> и давлений до 65.34 МПа для семи значений концентрации воды (в мольных долях): 0.166, 0.257, 0.347, 0.615, 0.827, 0.935 и 0.964. Измерения охватывают широкую область параметров состояния, включая области

**Таблица 1.** Перечень основных экспериментальных исследований термических свойств бинарной смеси *n*-гексан–вода

Авторы	Год	Исследованные свойства	Область исследования	Погрешность	Ссылка
Th.W. Loos W.G. Penders R. Lichtenthaler E. Brunner	1982 1990	<i>P, T, x</i> <i>T<sub>c</sub></i> и <i>P<sub>c</sub></i> для перехода жидкость–пар	610–675 К 15–140 МПа 0.865–0.995 м.д. 419–647.14 К 1.125–47.30 МПа	0.1 К до 0.05 МПа 0.2% 0.02–1 К 0.5%	[3] [2]
T. Yiling Th. Michelberger E.U. Franck	1991	<i>P, V, T, x</i> на линии фазового перехода жидкость–пар	555–699 К 51–145.6 см <sup>3</sup> /моль 19.8–170.3 МПа 0.39–0.8 м.д.	0.5 К 1% 0.2 МПа 0.5%	[1]
И.М. Абдулагатов А.Р. Базаев А.Э. Рамазанова	1992	<i>P, \rho, T, x</i> паровой фазы	523.15–623.15 К 18.2–374.4 кг/м <sup>3</sup> до 14 МПа 0.0132–0.46 м.д.	не задана 0.12% 0.05% 0.2%	[6]

фазовых равновесий жидкость–жидкость и жидкость–пар.

Температура системы поддерживалась автоматически с точностью 0.01 К посредством трех терморегуляторов. Давление фиксировалось мембранным датчиком чувствительностью 0.005 МПа и измерялось до 1 МПа образцовым манометром, а свыше 1 МПа – грузопоршневым манометром МП-600 с точностью 0.05 %. Объем пьезометра определялся калибровкой по воде и равен  $21.160 \pm \pm 0.025 \text{ см}^3$ . Заполнение пьезометра проводилось под вакуумом через вентиль на торце пьезометра. Для подготовки смесей использовались дегазированная вода двойной дистилляции и *n*-гексан чистотой 99.94 %. Компоненты смеси взвешивали на аналитических весах с погрешностью не более 0.5 мг. Погрешность измерения плотности составила 0.12–0.15 %.

Подробное описание установки приведено в [7].

Измерения проводилось по изохорам. Для каждого состава получено по семь–девять изохор, охватывающих широкий интервал плотности. На завысностях давления  $P$  от температуры  $T$  вдоль изохор наблюдаются изломы, соответствующие фазовым переходам жидкость–жидкость и жидкость–пар. Соединение точек излома дает линии фазового равновесия, отделяющие трехфазную область от двухфазной и двухфазную от однофазной. Изохора без излома проходит через точку максимума температуры – крикондентерму линии фазового равновесия. Отметим, что точка крикондентермы не всегда соответствует критической температуре.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения давления  $P$  в зависимости от температуры  $T$  вдоль различных изохор для всех измеренных составов бинарной смеси *n*-гексан–вода.

На рис. 1 приведена фазовая диаграмма бинарной системы *n*-гексан–вода в  $T$ - $x$ -координатах, построенная на основе экспериментальных результатов, полученных авторами данной статьи и работ [1, 3, 4]. Согласно классификации ван Кониенбурга и Скотта [8] фазовая диаграмма бинарной системы *n*-гексан–вода относится к III типу. Это означает, что в диапазоне концентраций 0.257–0.882 мольных долей воды критическое состояние жидкость–пар не реализуется. На рис. 1 эта область, которую мы назвали “псевдокритической” кривой, обозначена штриховой линией 3. Нижний локус линии критических точек начинается в критической точке *n*-гексана (КТ1) и заканчивается в верхней конечной критической точке (ВККТ). Верхний локус начинается в критической точке воды (КТ2) и, проходя через температурный минимум, направлен в область высоких давлений.

Фазовая диаграмма в  $P$ - $T$ -координатах для перехода жидкость–жидкость (рис. 2) имеет вид

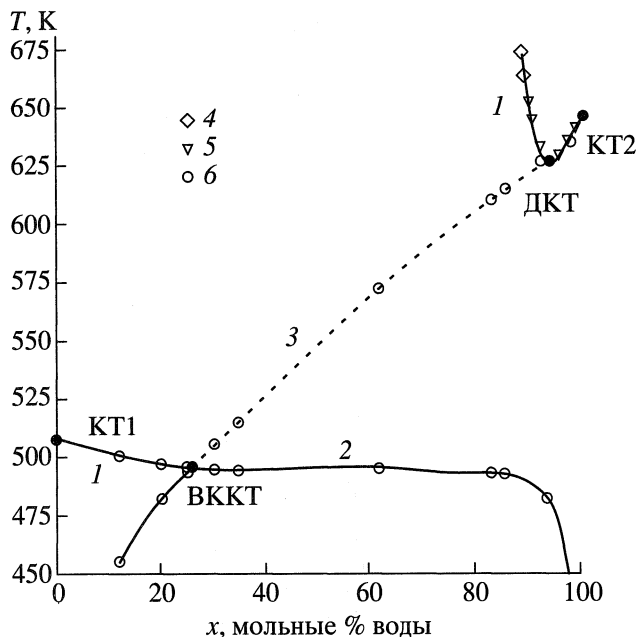


Рис. 1. Линии критических точек бинарной системы *n*-гексан–вода. 1 – жидкость–пар; 2 – жидкость–жидкость; 3 – “псевдокритическая” кривая; 4 – данные работы [1]; 5 – данные работы [3]; 6 – данные авторов. КТ1 и КТ2 – критические точки чистых *n*-гексана и воды, соответственно; ВККТ – верхняя конечная критическая точка; ДКТ – двойная критическая точка.

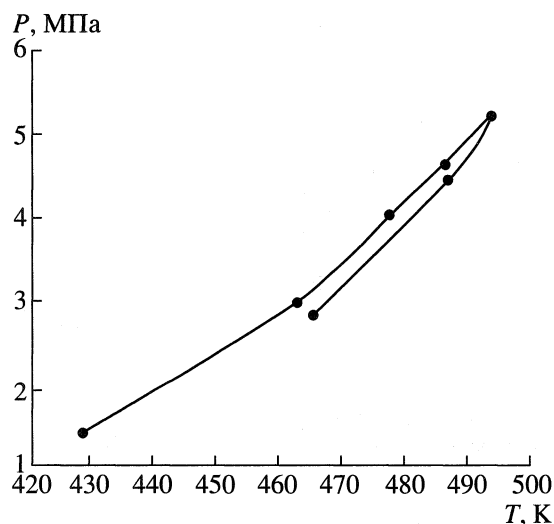


Рис. 2.  $P$ - $T$ -диаграмма перехода жидкость–жидкость бинарной смеси *n*-гексан–вода при  $x = 0.347$ .

петли (примерно одинакового вида) для всех исследованных составов. Для фазового перехода жидкость–пар фазовая диаграмма существенно сложнее (рис. 3). Как видно, для концентрации  $x = 0.166$   $P$ - $T$ -диаграмма действительно имеет вид петли. При  $x = 0.257$  (точка азеотропа) диаграмма имеет вид перевернутой петли. Далее, при  $x = 0.347$ , 0.615 и 0.827 мы попадаем на участок кривой 3 на

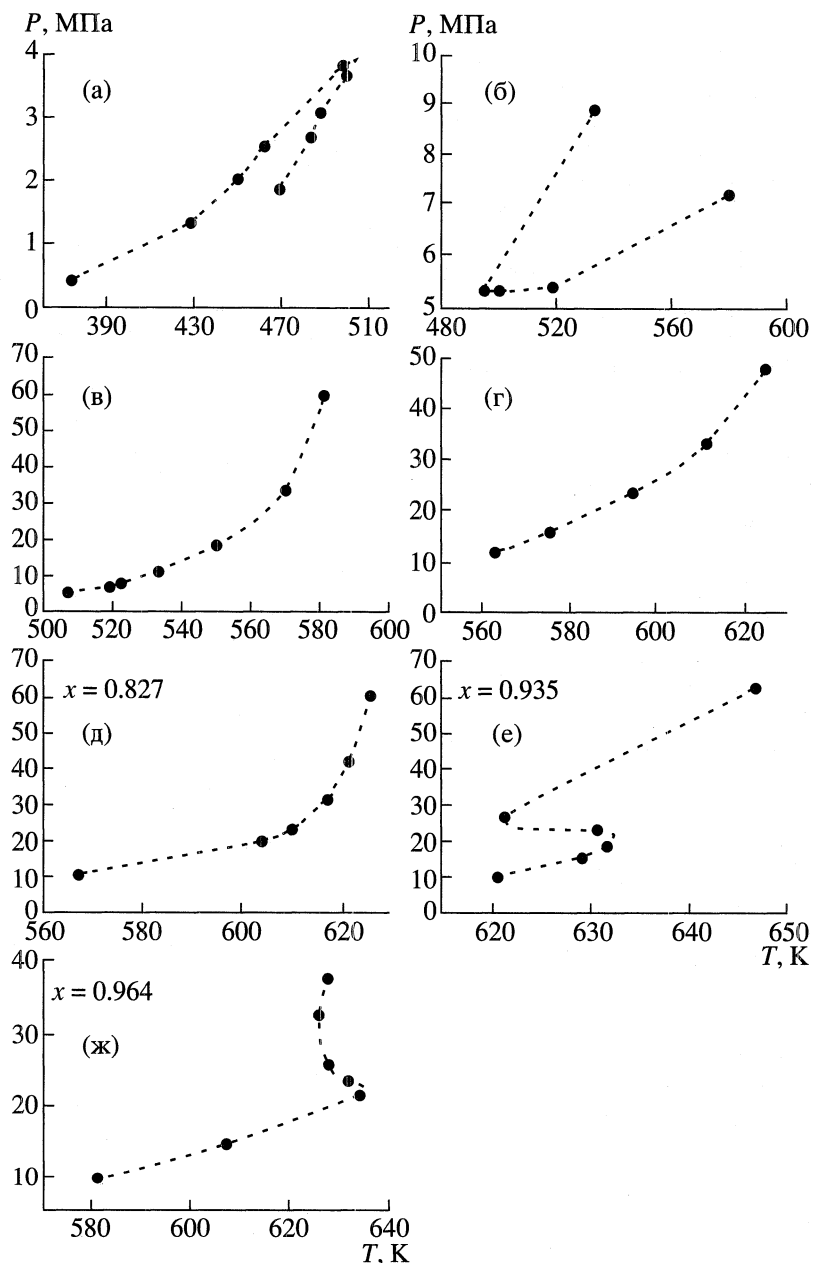


Рис. 3. Фазовая  $P$ - $T$ -диаграмма перехода жидкость-пар бинарной смеси  $n$ -гексан-вода для следующих исследованных составов: а -  $x = 0.166$ , б -  $x = 0.257$ , в -  $x = 0.347$ , г -  $x = 0.615$ , д -  $x = 0.827$ , е -  $x = 0.935$ , ж -  $x = 0.964$ .

рис. 1 и зависимость  $P(T)$  является гладкой и монотонной, без каких-либо особенностей. Составы с  $x = 0.935$  и  $0.964$  имеют довольно сложный характер  $P$ - $T$ -диаграммы.

Для описания уравнениями скейлинга линий фазового равновесия жидкость-жидкость и жидкость-пар эти линии фазового равновесия изображаются в  $T$ - $p$ -координатах и определяются критические индексы и амплитуды.

Аппроксимация кривой существования жидкость-жидкость производится согласно выражению [9, 10]

$$\frac{\rho - \rho_c}{\rho_c} = \pm B_0 |\tau|^\beta \pm B_1 |\tau|^{\beta+\Delta} + B_2 |\tau|^{1-\alpha} + B_3 \tau, \quad (1)$$

где  $\tau = (T - T_c)/T_c$  - приведенная температура; знаки "+" и "-" относятся соответственно к правой и левой ветвям кривой сосуществования;  $\beta$ ,  $\Delta$ ,  $\alpha$  - критические индексы, причем  $\Delta$  и  $\alpha$  фиксированы [9] ( $\Delta = 0.50$ ,  $\alpha = 0.11$ );  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$  - критические амплитуды. Значения критических параметров (температуры  $T_c$ , плотности  $\rho_c$ , давления  $P_c$ ) фазовых переходов жидкость-жидкость и жидкость-пар, согласно нашим экспериментальным дан-

Таблица 2. Экспериментальные значения температуры  $T$  и давления  $P$  на различных изохорах для системы  $n$ -гексан–вода

$T$ , К	$P$ , МПа	$T$ , К	$P$ , МПа	$T$ , К	$P$ , МПа	$T$ , К	$P$ , МПа
$x = 0.166$		$\rho = 468.1 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 405.0 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 341.4 \text{ кг/м}^3$	
$\rho = 66.9 \text{ кг/м}^3$		446.00	1.94	510.46	8.30	533.15	10.82
420.01	0.99	450.25	2.00	520.68	9.39	$\rho = 409.7 \text{ кг/м}^3$	
422.45	1.02	$\rho = 534.9 \text{ кг/м}^3$		533.05	11.18	477.65	4.03
435.76	1.20	427.75	1.32	$\rho^* = 435.7 \text{ кг/м}^3$		477.79	4.08
447.65	1.37	$\rho = 601.8 \text{ кг/м}^3$		446.65	2.15	483.76	4.65
460.15	1.62	372.75	0.40	458.30	2.82	488.97	5.33
469.25	1.85	$x = 0.257$		470.65	3.87	489.52	5.41
$\rho = 133.7 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 135.0 \text{ кг/м}^3$		$\rho^* = 472.5 \text{ кг/м}^3$		491.77	5.82
440.51	1.31	455.05	2.13	437.15	1.88	492.11	5.89
447.47	1.47	466.57	2.72	439.82	1.97	502.84	7.70
452.57	1.64	477.35	2.97	458.15	3.08	503.13	7.89
459.77	1.83	487.14	3.40	$\rho^* = 540.0 \text{ кг/м}^3$		516.15	10.24
465.15	1.99	509.57	4.41	432.95	1.67	526.75	12.47
467.29	2.04	510.14	4.44	$x = 0.347$		537.12	14.87
472.07	2.22	510.25	4.51	$\rho = 137.5 \text{ кг/м}^3$		548.82	17.12
477.66	2.40	532.81	5.32	465.45	2.84	550.25	17.82
482.84	2.60	533.05	5.36	466.44	2.92	$\rho = 477.9 \text{ кг/м}^3$	
484.04	2.67	555.00	6.22	468.49	2.97	462.95	2.98
$\rho = 200.6 \text{ кг/м}^3$		572.85	6.93	474.67	3.20	466.54	3.06
456.01	1.76	573.15	7.02	489.55	3.85	468.99	4.50
458.04	1.83	575.03	7.12	490.15	3.99	469.45	4.62
464.61	2.03	579.75	7.20	507.35	5.00	478.95	6.93
470.15	2.26	$\rho = 202.5 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 204.8 \text{ кг/м}^3$		489.75	10.10
482.68	2.67	482.65	3.57	487.15	4.46	509.69	15.80
488.45	3.04	488.71	3.81	487.86	4.55	511.36	15.89
$\rho = 267.5 \text{ кг/м}^3$		494.21	4.14	489.24	4.74	543.97	25.64
458.90	1.97	502.35	4.62	498.43	5.15	550.51	27.33
470.77	2.37	518.55	5.36	512.19	6.02	555.15	29.00
483.59	2.85	$\rho = 270.0 \text{ кг/м}^3$		519.30	6.28	563.13	31.43
495.32	3.39	492.85	4.93	$\rho = 273.1 \text{ кг/м}^3$		565.48	31.93
500.45	3.63	493.44	4.95	494.55	5.28	570.15	33.21
$\rho = 334.3 \text{ кг/м}^3$		499.65	5.27	494.97	5.20	$\rho = 546.2 \text{ кг/м}^3$	
457.60	2.25	$\rho = 337.5 \text{ кг/м}^3$		497.47	5.39	428.45	1.40
460.39	2.36	490.35	5.06	508.95	6.39	429.33	1.80
471.75	2.77	491.92	5.18	521.66	7.26	436.67	4.55
472.97	2.82	494.55	5.28	522.55	7.34	443.15	6.89
476.30	2.93	$\rho = 405.0 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 341.4 \text{ кг/м}^3$		464.64	15.20
488.45	3.41	478.75	4.03	489.52	4.83	484.06	22.43
496.73	3.68	479.45	4.04	491.72	5.20	507.75	31.60
499.46	3.78	488.00	5.18	492.06	5.26	514.48	34.13
$\rho = 401.2 \text{ кг/м}^3$		493.05	5.60	502.98	6.51	525.15	38.11
453.90	2.17	497.81	6.49	513.51	7.89	535.66	42.18
458.32	2.30	498.21	6.65	525.76	9.76	546.49	46.34
462.95	2.53	509.36	8.00	533.11	10.38	556.90	50.13

Таблица 2. Продолжение

T, К	P, МПа	T, К	P, МПа	T, К	P, МПа	T, К	P, МПа
$x = 0.347$		$\rho = 410.1 \text{ кг/м}^3$		$\rho^* = 615.1 \text{ кг/м}^3$		$\rho^* = 702.4 \text{ кг/м}^3$	
	$\rho = 546.2 \text{ кг/м}^3$	530.70	11.54	417.02	1.20	393.07	42.88
570.43	55.62	538.25	13.01	420.55	1.89	400.47	47.33
581.25	59.15	543.77	14.15	437.55	6.67	405.05	50.43
$x = 0.615$		591.55	26.61	439.32	7.08	412.08	54.51
	$\rho = 205.1 \text{ кг/м}^3$	600.41	28.80	458.90	14.34	420.40	60.64
452.90	1.97	611.65	33.25	461.24	15.02	$x = 0.827$	
459.91	2.38	$\rho = 478.4 \text{ кг/м}^3$		485.70	25.58	$\rho = 158.9 \text{ кг/м}^3$	
491.23	4.53	486.63	4.84	510.31	37.03	454.40	2.20
538.48	8.73	493.90	5.97	536.41	49.88	462.74	2.61
562.29	11.39	509.49	9.20	545.15	54.40	474.87	3.25
562.45	11.40	523.15	12.87	548.65	56.37	485.10	3.93
	$\rho = 273.4 \text{ кг/м}^3$	530.71	15.38	553.75	58.83	510.14	5.71
464.85	2.52	531.40	15.60	555.25	59.77	534.35	7.43
482.25	3.65	543.15	19.11	$\rho^* = 649.3 \text{ кг/м}^3$		554.07	9.20
505.87	5.42	555.35	22.72	395.55	0.88	566.95	10.41
524.09	7.41	564.55	26.43	396.15	1.12	$\rho = 238.3 \text{ кг/м}^3$	
531.12	8.50	576.77	30.67	399.65	2.18	474.45	3.68
542.15	10.49	577.35	30.83	402.35	2.85	502.36	5.78
550.56	11.73	586.35	34.20	412.15	6.19	525.30	7.87
551.15	11.82	598.86	38.56	428.65	13.31	543.89	9.84
566.05	13.94	616.80	44.80	450.75	23.44	571.65	13.07
570.27	14.51	625.15	47.75	469.45	32.89	580.94	14.89
574.79	15.32	$\rho^* = 546.8 \text{ кг/м}^3$		478.65	37.85	592.99	17.70
575.15	15.53	456.35	2.58	480.20	38.69	603.85	19.67
	$\rho = 341.7 \text{ кг/м}^3$	460.61	3.01	481.80	39.77	$\rho = 317.8 \text{ кг/м}^3$	
492.30	5.15	461.09	3.33	482.25	40.55	493.41	5.24
500.48	5.80	466.15	4.46	496.75	49.88	503.67	6.57
511.23	6.84	467.59	4.67	508.00	55.36	513.47	7.37
512.42	6.88	469.37	5.01	516.60	60.72	535.40	9.89
522.65	8.38	473.45	6.21	524.40	65.34	577.02	16.13
534.35	10.21	476.28	6.89	$\rho^* = 702.4 \text{ кг/м}^3$		595.26	20.30
544.90	11.95	479.05	7.52	327.05	0.10	607.00	22.61
547.28	12.33	482.92	8.77	329.09	0.75	610.15	23.22
549.15	12.68	490.65	11.23	330.55	1.84	$\rho = 397.2 \text{ кг/м}^3$	
550.65	13.08	498.15	13.84	340.99	8.96	494.76	5.72
578.10	18.81	506.71	16.65	342.35	9.67	505.42	6.86
580.45	19.46	514.45	19.83	347.45	12.00	527.15	9.58
591.65	23.50	523.15	23.29	348.45	13.80	549.80	13.37
	$\rho = 410.1 \text{ кг/м}^3$	548.15	33.69	352.75	16.57	562.33	15.83
494.62	5.61	561.75	38.86	365.42	24.59	583.35	21.24
501.80	6.39	581.05	46.47	370.25	27.60	596.71	25.88
502.25	6.43	582.95	47.51	378.90	33.42	617.25	31.71
519.21	9.14	600.90	55.39	385.01	37.35	$\rho = 476.6 \text{ кг/м}^3$	
529.72	11.43	607.25	57.43	388.35	39.77	481.06	4.87

Таблица 2. Продолжение

T, К	P, МПа	T, К	P, МПа	T, К	P, МПа	T, К	P, МПа
$x = 0.827$		$x = 0.935$		$\rho = 442.4 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 619.3 \text{ кг/м}^3$	
$\rho = 476.6 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 176.9 \text{ кг/м}^3$		495.35	5.36	635.42	56.60
482.47	5.04	433.75	1.39	508.35	6.48	646.65	63.55
491.94	6.12	443.87	1.75	519.15	7.57	$\rho^* = 707.8 \text{ кг/м}^3$	
512.90	9.60	466.35	2.70	542.85	10.37	433.15	1.43
523.00	11.43	470.80	2.85	562.85	13.15	438.00	1.83
532.15	13.28	505.35	4.55	574.35	15.15	449.59	2.31
560.45	20.08	521.45	5.62	584.86	17.11	461.51	3.01
589.05	29.37	542.03	7.53	585.30	17.25	475.26	4.14
601.65	34.89	565.02	9.90	599.07	20.25	482.45	4.75
609.76	37.89	588.95	13.46	607.15	23.11	486.30	5.51
621.65	42.10	613.55	17.44	614.65	25.38	491.69	6.59
$\rho = 556.1 \text{ кг/м}^3$		620.55	18.53	623.15	27.82	510.15	11.04
462.65	3.43	$\rho = 265.4 \text{ кг/м}^3$		630.65	29.61	523.76	15.74
464.61	3.62	454.62	2.19	$\rho = 530.9 \text{ кг/м}^3$		535.25	20.25
478.35	5.60	456.21	2.29	454.19	2.40	552.64	28.38
488.66	7.95	473.27	3.16	466.70	3.10	571.35	39.22
507.74	12.86	487.14	3.67	470.35	3.47	589.53	51.36
522.15	16.68	495.71	4.21	476.73	3.95	608.48	64.57
539.75	22.33	509.07	5.38	480.47	4.33	$\rho^* = 796.3 \text{ кг/м}^3$	
558.25	29.12	533.34	7.61	489.09	5.08	428.41	1.35
572.15	34.04	553.57	9.71	500.95	6.21	429.17	1.70
584.61	39.75	575.87	12.85	517.58	8.07	437.94	5.77
606.99	50.72	591.15	15.38	531.51	9.86	447.45	10.53
614.33	54.20	606.75	18.33	547.88	12.72	459.46	17.27
625.65	60.23	610.25	19.04	567.51	16.57	467.95	22.37
$\rho^* = 635.5 \text{ кг/м}^3$		624.25	21.79	585.59	20.84	473.55	26.15
447.27	2.63	629.15	22.94	604.67	26.80	482.35	32.31
459.35	5.78	$\rho = 353.9 \text{ кг/м}^3$		614.98	30.71	495.35	43.50
468.76	9.68	464.76	2.58	621.15	33.04	504.80	52.01
482.40	13.60	472.40	3.19	$\rho = 619.3 \text{ кг/м}^3$		507.12	53.07
500.35	21.70	480.90	3.85	443.51	1.95	518.45	63.54
521.97	30.11	493.00	5.00	453.20	2.58	$x = 0.964$	
534.85	37.47	514.01	6.74	464.10	3.12	$\rho = 92.7 \text{ кг/м}^3$	
553.62	46.36	545.50	9.84	470.85	3.55	418.16	0.83
567.99	53.35	568.25	12.94	481.47	4.27	426.91	1.00
582.88	60.28	591.80	17.36	490.37	5.18	444.19	1.36
$\rho^* = 715.0 \text{ кг/м}^3$		603.35	19.44	502.93	6.80	459.55	1.74
395.65	0.82	617.35	22.74	516.65	9.16	480.07	2.32
406.80	6.83	631.65	25.86	535.86	12.72	497.95	3.08
430.46	17.87	$\rho = 442.4 \text{ кг/м}^3$		562.09	19.58	516.79	4.03
456.90	31.60	461.25	2.69	578.56	25.16	529.30	4.80
472.04	43.21	463.12	2.84	584.47	26.75	548.25	6.33
478.47	48.60	474.45	3.62	603.93	37.43	564.94	7.97
486.20	55.25	486.87	4.62	615.47	44.22	575.65	9.12
492.05	60.15	494.00	5.18	626.27	50.68	580.55	9.77

Таблица 2. Окончание

T, К	P, МПа	T, К	P, МПа	T, К	P, МПа	T, К	P, МПа
$x = 0.964$		$\rho = 370.3 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 556.2 \text{ кг/м}^3$		$\rho^* = 741.6 \text{ кг/м}^3$	
	$\rho = 92.7 \text{ кг/м}^3$	455.30	2.55	459.70	2.92	456.39	2.70
581.45	9.83	456.25	2.60	470.25	3.66	469.45	3.58
	$\rho = 185.4 \text{ кг/м}^3$	466.85	3.18	485.36	4.76	480.30	4.86
442.15	1.80	478.46	3.89	495.20	5.67	492.59	7.10
446.22	1.90	503.09	5.35	517.95	7.99	507.47	11.03
457.53	2.20	527.16	7.08	530.00	9.37	517.20	14.39
469.93	2.59	545.04	9.04	554.15	12.74	535.93	24.72
483.99	3.09	565.78	11.46	575.73	16.84	551.45	35.28
495.21	3.61	584.06	13.89	597.85	22.29	564.60	46.20
505.93	4.26	600.30	16.70	617.66	28.97	575.24	55.22
530.20	5.89	614.70	19.58	624.25	31.93	581.25	60.40
551.90	7.80	628.39	22.50	626.15	32.70	$\rho^* = 834.3 \text{ кг/м}^3$	
586.41	11.76	632.15	23.71	$\rho = 648.9 \text{ кг/м}^3$		425.95	1.39
602.31	14.08	$\rho = 463.5 \text{ кг/м}^3$		452.05	2.52	426.32	1.42
607.25	14.72	455.25	2.60	454.59	2.64	427.30	1.50
	$\rho = 278.1 \text{ кг/м}^3$	456.25	2.70	459.81	2.93	432.75	2.08
455.15	2.47	466.31	3.18	471.53	3.69	436.46	3.15
466.01	2.89	477.09	4.04	483.51	4.66	440.34	5.20
475.97	3.32	500.63	5.82	505.37	7.14	445.96	9.87
488.35	3.89	525.00	7.89	529.49	10.83	455.21	17.16
511.59	5.26	549.34	10.56	544.40	14.15	468.62	27.71
536.47	7.16	567.50	13.07	565.31	19.51	480.20	37.30
555.39	9.15	583.51	15.68	579.21	25.04	491.41	46.70
570.16	10.93	602.07	19.32	598.73	35.08	507.26	60.82
592.30	14.86	618.40	23.31	613.30	43.71		
607.94	16.32	621.37	24.14	628.15	57.80		
620.65	18.56	627.95	25.83	$\rho^* = 741.6 \text{ кг/м}^3$			
628.43	20.07	$\rho = 556.2 \text{ кг/м}^3$		447.65	2.34		
634.55	21.53	455.15	2.58	448.48	2.30		

Примечание. Звездочкой \* обозначены изохоры, на которых не наблюдается излом зависимости  $P(T)$ , соответствующий фазовому переходу жидкость–пар. По всей видимости, этот переход происходит при более высоких (свыше 65 МПа) давлениях, что выходит за пределы технических возможностей экспериментальной установки.

ным, приведены в табл. 3. Приблизительное (так как нет точно совпадающих изохор и концентраций) сравнение с данными других авторов показывает, что имеется достаточно хорошее соответствие с нашими результатами. Так, при  $x = 0.935$  и  $0.964$  отклонение значения  $T_c$  от данных [1, 3] составляет 0.04 и 0.13% соответственно; а по  $P_c$  – 2.4 и 1.1% соответственно. В [2] для ВККТ (рис. 1) получены значения  $T_c = 496.4 \text{ К}$  и  $P_c = 5.282 \text{ МПа}$ , что отличается от наших данных на 0.15 К и 0.002 МПа соответственно. Двойная критическая точка (ДКТ)

в [2] характеризуется параметрами  $T_c = 627.6 \text{ К}$  и  $P_c = 32.50 \text{ МПа}$ , т.е. отклонение от наших результатов составляет 0.1 К и 1.60 МПа соответственно.

Результаты расчетов показывают, что для фазового перехода жидкость–жидкость значения критического показателя  $\beta$  близки (в пределах погрешности расчетов) к значению 0.325. Это свидетельствует о справедливости вывода о том, что жидкости вблизи точки фазового перехода жидкость–жидкость относятся к классу универсальности трехмерных модулей Изинга.



**Таблица 3.** Значения критических параметров  $T_c$ ,  $\rho_c$ , и  $P_c$  фазовых переходов жидкость–жидкость и жидкость–пар бинарной системы  $n$ -гексан–вода разных составов  $x$

$x$	Жидкость–жидкость			Жидкость–пар		
	$T_c$ , К	$\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>	$P_c$ , МПа	$T_c$ , К	$\rho_c$ , кг/м <sup>3</sup>	$P_c$ , МПа
0.166	458.90	267.45	1.97	500.45	267.45	3.63
0.257	491.85	269.98	4.93	494.55	337.05	5.28
0.347	494.55	273.10	5.28	–	–	–
0.615	494.62	410.10	5.61	–	–	–
0.827	494.76	397.20	5.72	–	–	–
0.935	464.76	353.90	2.58	627.70	484.89	30.90
0.964	455.30	370.79	2.55	632.15	370.79	23.71

Для описания кривой сосуществования жидкость–пар использовалось уравнение [9, 11]

$$\frac{\rho_l - \rho_g}{2\rho_c} = B_4|\tau|^\beta + B_5|\tau|^{\beta+\Delta}, \quad (2)$$

где  $\rho_l$  и  $\rho_g$  – плотности жидкой и паровой фаз соответственно;  $B_4$  и  $B_5$  – критические амплитуды,  $\Delta = 0.45$ . Результаты расчетов для трех составов бинарной смеси  $n$ -гексан–вода представлены в табл. 4. Как видим, только для состава с  $x = 0.257$  получается значение критического показателя  $\beta$ , близкое к 0.325. Это свидетельствует о сложном характере фазовой диаграммы системы  $n$ -гексан–вода. Для ДКТ значение  $\beta = 0.562$ , что указывает на удвоение (в пределах погрешности расчетов) критического показателя в этой точке.

Описание PVT-свойств осуществлялось с помощью уравнения Соаве–Редлиха–Квонга [12–14]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}, \quad (3)$$

где  $v$  – молярный объем;  $R = 8.31451$  Дж/(моль К) – молярная газовая постоянная. Коэффициенты  $a$  и  $b$  связаны с критическими параметрами, кроме того,  $a$  является функцией температуры и связан с ацентрическим фактором  $\omega$  [12].

Для бинарной системы коэффициенты  $a$  и  $b$  определяются на основе комбинационных правил смешения [13, 14]

$$a = (1-x)^2 a_h + x^2 a_w + 2x(1-x)(1-c_{hw})\sqrt{a_h a_w}, \quad (4)$$

$$b = (1-x)b_h + xb_w.$$

Здесь  $a_h$ ,  $b_h$  и  $a_w$ ,  $b_w$  – коэффициенты уравнения (3) для  $n$ -гексана и воды соответственно. Значения критических параметров для чистых  $n$ -гексана и воды брались из [15, 16] и равны для  $n$ -гексана:  $T_c = 507.200$  К,  $\rho_c = 233.500$  кг/м<sup>3</sup>,  $P_c = 3.025$  МПа;

**Таблица 4.** Рассчитанные значения критического показателя  $\beta$  и критических амплитуд  $B_4$  и  $B_5$  для кривой сосуществования жидкость–пар бинарной смеси  $n$ -гексан–вода для трех составов согласно уравнению (3)

$x$	$\beta$	$B_4$	$B_5$
0.166	0.901 ± 0.120	13.63 ± 0.78	–
0.257	0.350 ± 0.057	1.564 ± 0.457	–0.908 ± 0.457
0.935*	0.562 ± 0.064	0.430 ± 0.032	6.545 ± 1.530

\* Расчеты проведены только со стороны жидкой фазы.

для воды:  $T_c = 647.067$  К,  $\rho_c = 322.788$  кг/м<sup>3</sup>,  $P_c = 22.046$  МПа. Коэффициент парного взаимодействия  $c_{hw}$  определяется методом наименьших квадратов из условия наилучшего описания уравнением состояния термических свойств смеси. Для исследуемой системы наилучшее описание получается при  $c_{hw} = 0.093$ . Средняя погрешность описания давления  $P$  при этом составляет 6 %, максимальная – 10 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-17320).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yiling T., Michelberger Th., Franck E.U. High-Pressure Phase Equilibria and Critical Curves of (Water +  $n$ -Butane) and (Water +  $n$ -Hexane) at Temperatures to 700 K and Pressures to 300 MPa // J. Chem. Thermodyn. 1991. V. 23. P. 105.
2. Brunner E. Fluid Mixtures at High Pressures. IX. Phase Separation and Critical Phenomena in 23 ( $n$ -Alkane + Water) Mixtures // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 335.
3. De Loos Th.W., Penders W.G., Lichtenthaler R.N. Equilibria and Critical Phenomena in Fluid ( $n$ -Hexane + Water) at High Pressures and Temperatures // J. Chem. Thermodyn. 1982. V. 14. P. 83.
4. Kamilov I.K., Stepanov G.V., Malysheva L.V. et al. Phase Equilibrium Curves and Critical Lines of  $n$ -Hexane–Water: Liquid-Liquid and Liquid-Gas // High Temp.-High Press. 1997. V. 29. P. 237.
5. Victorov A.I., Fredenslund Ad., Smirnova N.A. Fluid Phase Equilibria in Water: Natural Gas Component Mixtures and Their Description by the Hole Group-Contribution Equation of State // Fluid Phase Equilibria. 1991. V. 66. P. 187.
6. Абдулагатов И.М., Базаев А.Р., Рамазанова А.Э.  $P$ ,  $T$ ,  $x$ -свойства и вириальные коэффициенты бинарной системы вода +  $n$ -гексан // ТВТ. 1992. Т. 30. № 6. С. 897.
7. Расулов С.М., Хамидов М.М. Установка для одновременного измерения давления, температуры, объема и вязкости жидкостей и газов // ПТЭ. 1999. № 1. С. 148.

8. *Van Konynenburg P.H., Scott R.L.* Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures // *Phil. Trans. Roy. London.* 1980. V. 298. № A1442. P. 495.
9. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 108.
10. *Aizpiri A.G., Correa J.A., Rubio R.G., Pena M.D.* Coexistence Curve of Methanol + *n*-heptane: Range of Simple Scaling and Critical Amplitudes // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 41. № 13. P. 9003.
11. *Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т.* Расширенное масштабное уравнение для параметра порядка бензола в области фазового равновесия жидкость-пар // *ЖФХ.* 1996. Т. 70. № 3. С. 443.
12. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Спр. пособие. Л.: Химия, 1982. С. 96.
13. *Баталин О.Ю., Брусиловский А.И., Захаров М.Ю.* Фазовые равновесия в системах природных углеводородов. М.: Недра, 1992. С. 52.
14. *Уэйлес С.* Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. С. 62.
15. *Герасимов А.А., Григорьев Б.А.* Обобщенное кроссоверное уравнение состояния в широкой окрестности критической точки // *ТВТ.* 1993. Т. 31. № 2. С. 197.
16. *Tang S., Sengers J.V.* Thermodynamic Behavior of Fluids in the Supercritical Region // *J. Supercrit. Fluids.* 1991. V. 4. № 4. P. 209.