

УДК 541.8;541.123.22

**ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ И НЕПОЛЯРНЫХ  
ВЕЩЕСТВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ****А. Ю. Намиот**

Рассмотрены данные по фазовым равновесиям в системах вода — неполярное вещество при высоких температурах и зависимости между объемом, давлением и составом фаз, участвующих в этих равновесиях. Дан анализ особенностей рассматриваемых фазовых равновесий.

Библиография — 66 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	224
II. Общее описание фазовых равновесий в системах вода — неполярное вещество	225
III. Газовые смеси воды и неполярных веществ	229
IV. Жидкие растворы неполярных веществ в воде	234
V. Жидкие растворы воды в неполярных веществах	239
VI. Особенности фазовых равновесий в рассматриваемых системах	241

**I. ВВЕДЕНИЕ**

При обычной температуре взаимная растворимость воды и неполярных веществ очень мала. С ростом температуры взаимная растворимость претерпевает сложные изменения и при определенных условиях может стать даже неограниченной. В настоящее время накоплен немалый экспериментальный материал по исследованию фазовых равновесий в системах вода — неполярное вещество при высоких температурах (см. обзоры<sup>1-3</sup>). Однако имеющиеся данные не могут исчерпать возможного разнообразия таких смесей, в особенности, если принять во внимание смеси нескольких неполярных компонентов с водой и смеси с водой, содержащей растворенные соли. В связи с этим возникает необходимость сформулировать общие представления о тех свойствах растворов воды и неполярных веществ, которые определяют фазовые равновесия. Такими свойствами являются в первую очередь зависимости химических потенциалов (летучестей) компонентов от их концентрации, парциальные объемы и энтальпии компонентов. Важно также установить, в какой мере полученные экспериментальные данные соответствуют имеющимся представлениям о молекулярной природе исследуемых растворов.

В настоящем обзоре после описания фазовых равновесий в смесях вода — неполярное вещество рассматриваются закономерности изменения химических потенциалов компонентов в различных фазах в зависимости от давления, температуры и состава. В заключение на основе отмеченных закономерностей дается объяснение фазового поведения в системах вода — неполярное вещество.

## II. ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ ВОДА — НЕПОЛЯРНОЕ ВЕЩЕСТВО

Для систем вода — неполярное вещество известно два основных типа фазового поведения. Для первого типа критическая кривая жидкость — газ на диаграмме давление — температура состоит из двух ветвей. Первая ветвь начинается в критической точке воды и либо проходит через минимум температуры (рис. 1а), либо при непрерывном увеличении температуры (рис. 1б) направляется к области высоких давлений. Эта ветвь, вероятно, заканчивается при очень высоких давлениях, при кото-

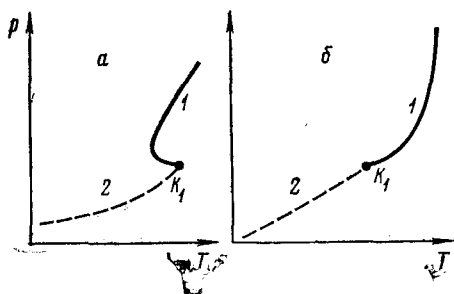


Рис. 1

Рис. 1. Ветвь критической кривой (1), начинающейся в критической точке воды для системы вода — неполярное вещество (I тип систем).  $K_1$  — критическая точка воды; 2 — кривая давления паров воды

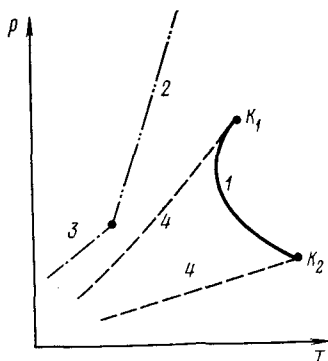


Рис. 2

Рис. 2. Критические кривые в системе вода — нафталин (II тип систем)  $K_1$  и  $K_2$  — критические точки воды нафталина соответственно, 1 и 2 — критические кривые жидкость — газ и жидкость — жидкость; 3 — трехфазная кривая жидкость — жидкость — газ; 4 — давление паров чистого вещества

рых происходит отвердевание вещества. Вторая ветвь начинается в критической точке неполярного вещества и оканчивается в конечной критической точке, в которой критическая фаза находится в равновесии с какой-либо иной фазой (вторая жидкая фаза, лед, клатратный гидрат). Для систем второго типа (см. рис. 2) критическая кривая жидкость — газ, не распадаясь на ветви, соединяет критические точки обоих компонентов. Одновременно в этом случае существует критическая кривая жидкость — жидкость.

Большинство изученных систем вода — неполярное вещество относятся к первому типу. Если ограничиться системами, для которых вторая ветвь критической кривой наблюдается при температурах, исключающих образование льда или клатратных гидратов, то для этого типа равновесий характерны диаграммы давление — состав, приведенные на рис. 3—6. На рис. 3, относящемся к сравнительно низкой температуре, А — область равновесия между раствором в неполярной жидкости (в дальнейшем неполярная или в частном случае углеводородная жидкость) и газом, В — область равновесия между раствором неполярного вещества в воде (в дальнейшем водная жидкость) и газом. С ростом температуры происходит увеличение давления паров воды и неполярного вещества, рост растворимости воды в неполярной жидкости, увеличение давления трехфазного равновесия и сближение составов неполярной жидкости и газовой фазы, участвующих в трехфазном равновесии. Это сближение свойств завершается образованием критического состояния.

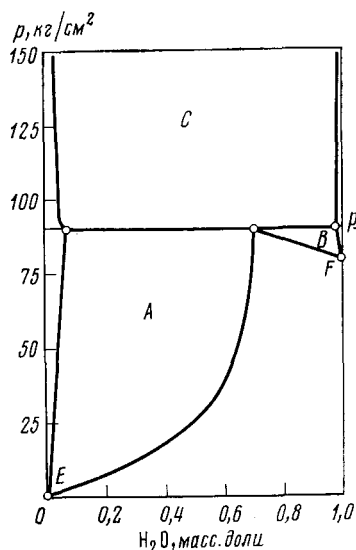


Рис. 3

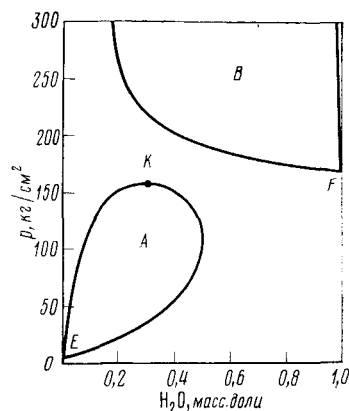


Рис. 5

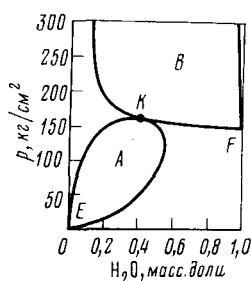


Рис. 4

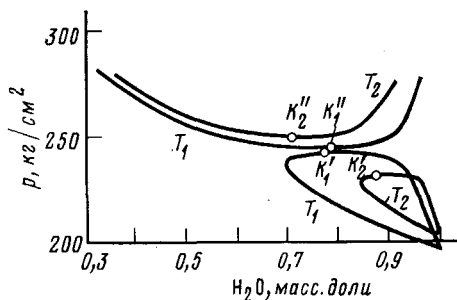


Рис. 6

Рис. 3. Диаграмма давление — состав в системе вода — неполярное вещество при температуре ниже конечной критической точки;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  — соответственно области равновесия неполярная жидкость — газ, водная жидкость — газ, жидкость — жидкость;  $E$  — давление пара неполярной жидкости;  $F$  — давление пара воды;  $P_T$  — давление трехфазного равновесия жидкость — жидкость — газ

Рис. 4. Диаграмма давление — состав в системе вода — неполярное вещество при температуре конечной критической точки;  $K$  — конечная критическая точка. Остальные обозначения см. рис. 3

Рис. 5. Диаграмма давление — состав в системе вода — неполярное вещество при температуре выше конечной критической точки. Обозначения см. рис. 3 и 4

Рис. 6. Диаграмма давление — состав в системе вода — неполярное вещество в окрестности критической точки воды;  $K_1'$  и  $K_2'$  — критические точки равновесия жидкость — газ;  $K_1''$  и  $K_2''$  — критические точки равновесия газ — газ

На рис. 4 представлена фазовая диаграмма той же системы, что и на рис. 3, но для более высокой температуры, при которой свойства углеводородной жидкости совпадают со свойствами газовой фазы, и в области трехфазного равновесия появляется критическая точка  $K$ . Вещество в критической точке, в соответствии со своей принадлежностью к области трехфазного равновесия, находится в фазовом равновесии с водной жидкостью. Критическая точка в этом случае называется конечной

ТАБЛИЦА 1

## Характеристики двойных систем вода — неполярное вещество

Неполярный компонент	Конечная критическая точка			Ссылки	Минимум критической температуры			Ссылки
	$t$ , °C	$p$ , кгс/см <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O, мол. доли		°C	кгс/см <sup>2</sup>	H <sub>2</sub> O, мол. доли	
Метан	*	—	—	—	351,9	965	0,825	6,7
Этан	*	—	—	—	350	716	0,78	8
Пропан	96,5	43,3	0,0099	9	—	—	—	—
Пропан	96,7	42,7	—	10	—	—	—	—
<i>n</i> -Бутан	152,0	43,4	0,0483	11	351,0	374	0,89	8
<i>n</i> -Бутан	150,0	41,6	—	10	**	—	—	12
<i>n</i> -Пентан	190,6	44,8	—	10	351,0	340	0,595	13
<i>n</i> -Гексан	222,0	52,1	0,322	14	349,5	312	0,881	15
<i>n</i> -Гексан	225,0	52,3	—	10	—	—	—	—
<i>n</i> -Гексан	225,1	54,4	0,260	16, 17	—	—	—	—
<i>n</i> -Гептан	245,4	67,9	0,370	16, 17	353	290	0,651	13
<i>n</i> -Гептан	246,1	64,4	—	10	—	—	—	—
<i>n</i> -Октан	267,2	73,1	—	10	351,5	281	0,906	15
<i>n</i> -Октан	267,2	76,7	0,490	16, 17	—	—	—	—
<i>n</i> -Нонан	280,0	90,0	0,575	16, 17	—	—	—	—
<i>n</i> -Нонан	282,2	87,2	—	10	—	—	—	—
<i>n</i> -Декан	296,1	98,1	—	10	353,0	258	0,923	15
<i>n</i> -Декан	296,0	99,7	0,680	16, 17	—	—	—	—
<i>n</i> -Додекан	314,0	133	0,770	16, 17	342,0	205	0,948	15
<i>n</i> -Гексадекан	338,0	160	0,900	18	362,0	244	0,976	18
<i>n</i> -Эйкозан	352,0	185	0,923	16, 17	—	—	—	—
Бензол	267,8	95,7	—	19	294,0	216	0,777	20
Бензол	268,3	92,8	0,602	20	294,0	216	0,780	21
Бензол	269,4	96,5	—	10	—	—	—	—
Толуол	285,0	102,9	—	10	—	—	—	—
Этилбензол	301,1	114,2	—	10	—	—	—	—
Циклогексан	255,6	81,8	0,493	22	341	300	0,8	15
	256,7	82,0	—	10	—	—	—	—
Метилциклогексан	271,1	84,9	—	10	—	—	—	—
Пропилен	—	—	—	—	**	—	—	23
Аргон	—	—	—	—	350	—	—	25
Аргон	—	—	—	—	—	—	—	24
Ксенон	—	—	—	—	344	700	0,640	26
Азот	—	—	—	—	364	760	0,820	27

\* Не существует.

\*\* Равновесие газ—газ первого типа.

тической точкой. Области равновесия *A* и *B* соприкасаются в конечной критической точке.

На рис. 5 представлена та же система при температуре, превосходящей температуру конечной критической точки. При данной температуре трехфазного равновесия уже не существует, области *A* и *B* уже не соприкасаются друг с другом и критическая точка *K* не находится в равновесии с водной жидкостью.

Начиная с температуры конечной критической точки и в определенном диапазоне температур выше ее область *B* простирается вплоть до высоких давлений без образования критического состояния. Возникновение критического состояния в области *B* наблюдается лишь при достижении весьма высокой температуры. Это видно из расположения ветви критической кривой, начинающейся в критической точке воды (см. рис. 1). Указанная ветвь во всех системах вода — неполярное вещество ограничена температурами, сравнительно недалеко отстоящими от кри-

тической температуры воды. По своему характеру критические кривые в данном случае могут относиться к двум видам (рис. 1а и б). Наиболее распространенный вид критической кривой представлен на рис. 1а. Критическая кривая в этом случае от критической точки воды направлена в сторону низких температур, доходит до минимума критической температуры и далее при возрастании температуры резко устремляется к высоким давлениям. Кривая второго вида (рис. 1б) от критической

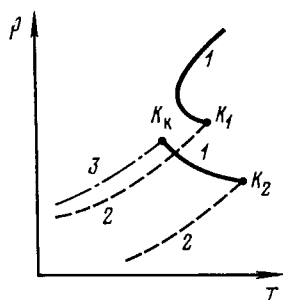
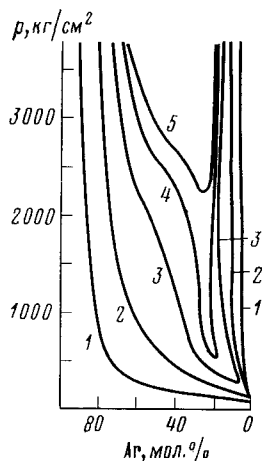


Рис. 7. Диаграмма давление—температура системы вода—неполярное вещество;  $K_1$  и  $K_2$  — критические точки воды и неполярного вещества, 1 — критическая кривая, 2 — давление паров чистого вещества, 3 — трехфазная кривая,  $K_k$  — конечная критическая точка

точки воды направлена в сторону высоких температур при резком возрастании давления.

При температурах ниже температуры минимума критической температуры для кривой, представленной на рис. 1а, критические явления между газом и водной жидкостью не наблюдаются. При более высоких температурах (но не выше критической температуры воды) прямая по-

Рис. 8. Диаграмма давление—состав в системе вода — неполярное вещество для системы с критической кривой, изображенной на рис. 1б в окрестности критической точки воды, при различных температурах 1 — 300, 2 — 350, 3 — 375, 4 — 385, 5 — 390° С



стоянной температуры дважды пересекает критическую кривую и каждой температуре  $T_1$  и  $T_2$  соответствуют две критические точки, характеризующиеся различными давлениями и составами. Фазовая диаграмма рис. 6 иллюстрирует именно этот случай. Критические точки, относящиеся к низким давлениям, принадлежат области равновесия водная жидкость — газовая фаза, а критические точки при высоких давлениях — к особой области фазовых равновесий, наблюдаемой при расслоении смесей<sup>4,5</sup> и называемый иногда равновесием газ — газ.  $p$  —  $T$ -Диаграмма для систем,  $p$  —  $N$ -диаграммы которых изображены на рис. 3—6, представлена на рис. 7. Для системы, критическая кривая которой изображена на рис. 1б, фазовая диаграмма в координатах давление — состав имеет вид, представленный на рис. 8.

В настоящее время при высоких температурах исследовано значительное количество двойных систем, относящихся к указанному типу фазового поведения. В табл. 1 приведены некоторые характеристики таких систем. Почти все изученные системы являются двойными. Фазовые равновесия в тройной системе азот — гексадекан — вода исследованы в работах <sup>28, 29</sup>. Ко второму типу фазового поведения систем углеводород — вода относятся системы нафталин — вода <sup>21</sup>, тетрагидронафталин — вода <sup>30</sup>, декагидронафталин — вода <sup>30</sup>.

### III. ГАЗОВЫЕ СМЕСИ ВОДЫ И НЕПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Летучести, парциальные объемы и парциальные энтальпии компонентов газовой смеси могут быть найдены по зависимости между объемом, давлением, температурой и составом смеси ( $p$  —  $V$  —  $T$  —  $N$ -данные). Такие данные известны для ряда двойных газовых смесей водяного пара и неполярных веществ. В табл. 2 перечислены исследованные смеси и области температур и давлений, в которых в широкой области составов производились соответствующие экспериментальные определения.

ТАБЛИЦА 2  
Области температур и давлений, в которых исследовались  
объемы газовых смесей воды и неполярных веществ

$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{ кгс/см}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{ кгс/см}^2$
Метан <sup>31, 32</sup>		Азот <sup>31, 32</sup>	
250	65	250	50
300	85	300	80
350	150	390	600
380	600	Ксенон <sup>26</sup>	
н-Гексан <sup>33</sup>		375	3000
250	42	400	3000
300	85	450	3000
350	150	500	3000
н-Октан <sup>33</sup>		Аргон <sup>24</sup>	
350	100	450	3000
н-Декан <sup>34</sup>			
275	60		

Данные по объемам газовых смесей водяного пара с углеводородами и азотом при температурах ниже критической температуры воды и при давлениях, не намного превосходящих давление пара воды, удовлетворительно передаются с помощью уравнения состояния Редлиха — Квонга, видоизмененного Прауэницем с сотр. <sup>35</sup> для смесей воды и неполярных компонентов. Это уравнение, по-видимому, пригодно для описания объемов газовых смесей неполярных компонентов с водяным паром и при температурах выше критической температуры воды, если давление не превосходит 200—250 кгс/см<sup>2</sup>.

Уравнение Редлиха — Квонга имеет вид

$$P = \frac{RT}{v - \epsilon} - \frac{a}{v(v + \epsilon) T^{0,5}} \quad (1)$$

Обычно коэффициент уравнения (1) для смеси выражают через коэффициенты составляющих смесь компонентов и их мольные доли с помощью уравнений:

$$b = \sum_i b_i N_i, a = \sum_i \sum_j a_{ij} N_i N_j, \quad (2)$$

$$b_i = 0,0867 \cdot RT_{K_i}/P_{K_i}, a_{ii} = 0,4278 \cdot R^2 T_{K_i}^{3/2}/P_{K_i}, \quad (3)$$

$$a_{ij} = a_{ii}^{0,5} a_{jj}^{0,5}$$

здесь  $p$  — давление,  $v$  — мольный объем,  $N$  — мольная доля,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

Уравнения (2) и (3) мало пригодны и для воды, и для смесей воды и неполярных веществ. В работе<sup>35</sup> в уравнения (3) введены два изменения. Во-первых, принято во внимание, что коэффициент  $a$  для воды не является постоянным, а заметно уменьшается с температурой. Это вызвано тем, что взаимодействие между молекулами воды в значительной степени определяется водородными связями и диполь-дипольными взаимодействиями. Указанные взаимодействия весьма чувствительны к взаимной ориентации молекул воды, и поэтому резко уменьшаются с температурой. Величина коэффициента  $a_{11}$  для воды (в дальнейшем вода обозначается индексом 1, неполярное вещество — 2) для различных температур определена из уравнения (1) на основании данных по зависимости объема водяного пара от давления; соответствующие значения  $a_{11}$  в зависимости от температуры табулированы<sup>35</sup>.

Необходимость введения в (3) второго изменения вызвана тем обстоятельством, что при взаимодействии молекул воды с неполярными молекулами не реализуются ни водородные связи, ни диполь-дипольное взаимодействие, играющие основную роль при взаимодействии молекул воды друг с другом. Коэффициент  $a_{11}$  был разделен на две части:

$$a_{11}(T) = a_{11}' + a_{11}''(T). \quad (4)$$

Величина  $a_{11}'$ , не зависящая от температуры, определяется дисперсионными силами взаимодействия,  $a_{11}''$  — водородными связями и диполь-дипольными взаимодействиями. При вычислении смешанного коэффициента воды и неполярного вещества  $a_{1j}$  по последнему из уравнений (3) учитывают не всю величину коэффициента  $a_{11}$ , а только ту часть, которая дает вклад во взаимодействие вода — неполярное вещество ( $a_{11}'$ )\*:

$$a_{1j} = (a_{11}' \cdot a_{jj})^{0,5}. \quad (5)$$

Согласно<sup>35</sup>,  $a_{11}' = 35 \text{ кг} \cdot \text{град}^{1/2} \cdot \text{л}^2/\text{моль}^2$ .

Непригодность метода<sup>35</sup> для описания  $p$  —  $V$  —  $T$  —  $N$ -данных смесей с преобладающим содержанием водяного пара при температурах выше критической температуры воды и при давлениях более  $200 \text{ кг/см}^2$  связана с тем, что коэффициент  $a_{11}$  уравнения Редлиха — Квонга для чистого водяного пара при давлениях выше  $200$ — $300 \text{ кг/см}^2$  начинает заметно зависеть от давления.

Уравнение Редлиха — Квонга с описанными изменениями было проверено не только для объемов газовых смесей, но и в отношении фазовых равновесий. Уравнению состояния (1) соответствует уравнение, с

\* Аналогичный подход предложен М. И. Темкиным<sup>36</sup>.

помощью которого определяется химический потенциал (летучесть) компонента смеси  $f_i$ :

$$\ln f_i = \ln \frac{N_i RT}{v-b} + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2 \sum_j N_j a_{ij}}{RT^{3/2} b} \ln \frac{v+b}{v} + \frac{ab_i}{RT^{3/2} b^2} \left[ \ln \frac{v+b}{v} - \frac{b}{v+b} \right]. \quad (6)$$

Проверка уравнения (6) была осуществлена с помощью данных по фазовым равновесиям между водой и газом. Поскольку растворимость неполярных веществ в воде, как правило, очень мала, то летучесть воды в водной жидкости можно приравнять табличному значению летучести чистой воды, умноженному на близкую к единице мольную долю воды в жидкости и на поправку Пойнтинга, которая учитывает превышение давления над давлением пара воды. Подставив это значение в уравнение (6), из уравнений (6) и (1) находят концентрацию паров воды в газе, насыщенном водой при данном давлении.

ТАБЛИЦА 3

**Погрешности расчета содержания водяного пара в газе, находящемся в равновесии с водой (средние для исследованных давлений)**

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{макс}}, \text{кгс/см}^2$	Погрешность, %	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{макс}}, \text{кгс/см}^2$	Погрешность, %
<b>Метан</b>			<b>н-Гексан</b>		
150	400	2,7	200	37	1,8
200	400	3,6	220	53	2,2
250	400	3,4	235	150	3,1
300	400	2,8	250	150	3,7
			275	150	4,5
<b>н-Бутан</b>			<b>н-Декан</b>		
171,4	562	2,4	300	100	8,9
204,4	562	2,3	310	100	9,2
237,8	421	2,9			

В табл. 3<sup>37</sup> приведены системы, для которых расчет содержания водяного пара в газе, находящемся в равновесии с водой, оказался удовлетворительным в определенной области температур и давлений.

Следует обратить внимание на то, что в ряде случаев расчет содержания водяного пара в неполярном газе с помощью уравнений (1) и (6) приводит к удовлетворительным результатам и при тех значениях температур и давлений, при которых уравнение (1) непригодно для вычисления объема чистого водяного пара. Причина такого несоответствия заключается в том, что область применимости уравнения (1) к неполярным газам шире области применимости его к водяному пару. При малом содержании водяного пара в газовой смеси уравнение (1) описывает объемы смеси при таких давлениях, при которых оно непригодно для смесей с большим содержанием водяного пара.

Применимость (в определенных областях параметров состояния) уравнения состояния для газовых смесей водяного пара и неполярных компонентов позволяет рассчитывать химический потенциал компонентов указанных систем, его зависимость от давления и состава, т. е. все данные, необходимые для расчетов фазовых равновесий. Большинство



расчетов по уравнению состояния выполняется с помощью ЭВМ; эти расчеты могут дать сведения о поведении конкретных систем. Однако общий анализ поведения систем в зависимости от характеристик неполярного вещества при применении ЭВМ затруднителен. В связи с этим представляет интерес описываемый ниже приближенный способ оценки объемного поведения смесей. Объемы смесей часто описывают с помощью величины, называемой избыточным объемом:

$$v_{изб} = v - v_1^0 N_1 - v_2^0 N_2; \quad (7)$$

здесь  $v_1^0$  и  $v_2^0$  — мольные объемы чистых компонентов,  $v$  — мольный объем смеси.

На рис. 9 и 10 представлены избыточные объемы в системах вода — метан<sup>31, 32</sup> и вода — октан<sup>33</sup>. При низких и умеренных давлениях избыточный объем положителен во всех изученных системах; в отдельных

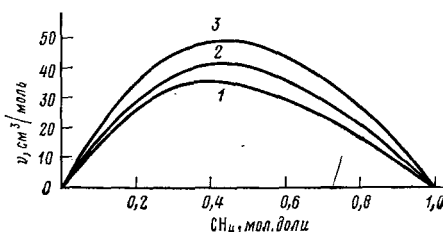


Рис. 9

Рис. 9. Избыточные мольные объемы в системе метан — вода при 350° С и давлениях 60 (1), 100 (2) и 140 кгс/см² (3)

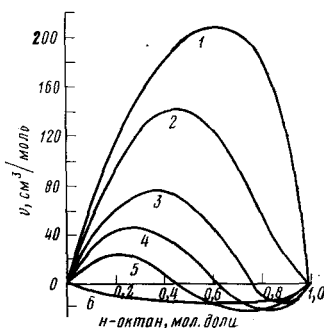


Рис. 10

Рис. 10. Избыточные мольные объемы в системе октан — вода при 350° и давлениях 40 (1), 60 (2), 80 (3), 100 (4), 120 (5) и 140 кгс/см² (6)

случаях объем на 20—30% превосходит аддитивный объем компонентов. С ростом давления избыточный объем ведет себя в ряде случаев достаточно сложно. Так, для системы вода — октан (рис. 10) смеси с преобладанием воды по-прежнему характеризуются увеличением объема сверх аддитивного, а смеси с преобладанием углеводорода, наоборот, имеют объем меньше аддитивного, т. е. кривая избыточного объема имеет максимум и минимум. При дальнейшем повышении давления избыточный объем становится отрицательным во всем диапазоне изменения состава.

Расчеты объемов по уравнению Редлиха — Квонга с видоизменениями Прауэница передают представленные на рис. 10 различные виды зависимости избыточного объема от состава. В предположении применимости этого уравнения к описанию избыточных объемов в газовых растворах можно дать общий анализ объемного поведения исследуемых систем в зависимости от природы неполярного вещества, определяемого значением коэффициентов  $a_{22}$  и  $b_2$ .

Так как уравнение состояния (1) решено относительно давления, то анализ значительно упрощается при использовании избыточного давления вместо избыточного объема. Избыточное давление есть разность между действительным давлением смеси и давлением, рассчитанным по закону Дальтона, т. е. полученным суммированием давлений чистых

компонентов ( $p_1^0$  и  $p_2^0$ ), образующих смесь и занимающих тот же объем, что и смесь:

$$p_{изб} = p - p_1^0 N_1 - p_2^0 N_2. \quad (8)$$

С качественной стороны избыточное давление и избыточный объем ведут себя сходным образом, поэтому для приближенной оценки поведения избыточного объема можно использовать данные о поведении избыточного давления.

Форма зависимости избыточного давления от состава определяется прежде всего знаком производных  $(\partial p_{изб}/\partial N_1)$  в конечных точках оси составов, т. е. при  $N_1=0$  и  $N_1=1$ . Для наличия максимума избыточного давления необходимо, чтобы

$$(\partial p_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1=0} > 0 \text{ и } (\partial p_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1=1} < 0. \quad (9)$$

Для одновременного наличия минимума избыточного давления в смесях, богатых неполярным веществом, и максимума избыточного давления в смесях, богатых водяным паром, необходимо, чтобы

$$(\partial p_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1=0} < 0 \text{ и } (\partial p_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1=1} < 0. \quad (10)$$

Наконец, для наличия минимума избыточного давления необходимо, чтобы

$$(\partial p_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1=0} < 0 \text{ и } (\partial p_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1} > 0. \quad (11)$$

Для приближенного анализа вопроса можно вместо уравнения Редлиха — Квонга (1) использовать уравнение ван-дер-Ваальса:

$$p = RT/(v-b) - a/v^2. \quad (12)$$

Уравнение (12) для условий постоянной температуры и не очень высоких давлений мало отличается от уравнения (1). Следует отметить, что, несмотря на одинаковое обозначение коэффициентов уравнений (1) и (12), численные значения их различны. Используя уравнения (12), (2) и (5), можно получить уравнения:

$$\begin{aligned} (\partial P_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1=0} = & \frac{RT(b_1-b_2)}{(v-b_2)^2} - \frac{RT}{v-b_1} + \frac{RT}{v-b_2} + \\ & + \frac{a_{11} + a_{22} - 2a_{12}}{v^2}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} (\partial P_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1=1} = & \frac{RT(b_1-b_2)}{(v-b_1)^2} - \frac{RT}{v-b_1} + \frac{RT}{v-b_2} + \\ & + \frac{2a_{12} - a_{11} - a_{22}}{v^2}. \end{aligned} \quad (14)$$

При больших значениях  $v$  (т. е. при низких давлениях) суммой первых трех членов уравнений (13) и (14) можно пренебречь по сравнению с четвертым членом. Так как в рассматриваемых системах  $a_{12} < (a_{11} + a_{22})/2$ , то при низких давлениях выполняются условия (9). При уменьшении  $v$  первые члены уравнений (13) и (14) начинают резко возрастать по абсолютной величине; знак отрицательный для случая  $b_2 > b_1$ . При этом первый член уравнения (13) возрастает быстрее, чем первый член уравнения (14); поэтому при переходе к малым объемам (т. е. большим давлениям) производная  $(\partial p_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1=0}$  изменит знак раньше, чем  $(\partial p_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1=1}$ , будут наблюдаться два экстремума (условие (10)); наконец, при дальнейшем росте давления изменит знак и

$(\partial p_{изб}/\partial N_1)_{v,T,N_1=1}$  и будет наблюдаться минимум избыточного давления (условие (11)).

Таким образом, при условии превышения объема молекулы неполярного вещества над объемом молекулы воды ( $b_2 > b_1$ ) по мере роста давления должны последовательно осуществляться условия (9), (10) и (11). Чем больше объем молекулы неполярного вещества, тем при более низких давлениях совершаются упомянутые изменения избыточного объема (давления). Следует напомнить, что описанное поведение наблюдается лишь в области применимости принятого уравнения состояния.

Следует отметить, что основной спецификой газовых растворов воды и неполярного вещества является существование весьма слабого взаимодействия между разнородными молекулами. Эта особенность проявляется как при низких, так и при высоких температурах. Структурная упорядоченность, характерная для жидкой воды, не имеет существенного значения в газовых растворах при невысоких плотностях. С этим обстоятельством, по-видимому, следует связать неприменимость простых двухпараметрических уравнений состояния к водяному пару высокой плотности.

#### IV. ЖИДКИЕ РАСТВОРЫ НЕПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ

Для растворов неполярных веществ в воде имеется весьма мало данных, на основе которых можно было бы получить сведения о термодинамических свойствах растворов в широкой области температур и давлений. Наиболее изучен раствор метана в воде. Данные о растворимости метана в воде и об объемах растворов при низких и умеренных температурах известны сравнительно давно<sup>38, 39</sup>, для 200—350°С — были получены позже<sup>7, 40, 41</sup>.

Из данных по растворимости находят коэффициент Генри  $H_i$ , который по определению<sup>42</sup> связан с разностью между химическим потенциалом компонента  $i$  в состоянии бесконечного разведения, экстраполированного к чистому веществу, и химическим потенциалом компонента в состоянии идеального газа при  $p=1$ :

$$RT \ln H_i = \mu_i(p, T) - \mu_i(\text{ид. газ}, T, p=1). \quad (15)$$

Здесь  $H_i$  — коэффициент Генри,  $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ , точка под величиной означает, что эта величина относится к состоянию бесконечного разбавления. Зная зависимость коэффициента Генри от температуры, можно с помощью известного термодинамического соотношения из (15) получить величину изменения энтальпии при переходе компонента  $i$  из состояния идеального газа в состояние бесконечно-разбавленного раствора:

$$\left( \frac{\partial \ln H_i}{\partial T} \right)_p = - \frac{(h_i - h_{i, \text{ид. газ}})}{RT^2}, \quad (16)$$

где  $h_i$  — парциальная мольная энтальпия компонента  $i$ .

Растворы метана, как и большинства других неполярных веществ, в воде при невысоких температурах характеризуются двумя особенностями: во-первых, при образовании этих растворов из идеального газа и воды происходит уменьшение энтальпии (выделение тепла), и, во-вторых, коэффициент Генри растворенного в воде неполярного вещества очень велик (соответственно, растворимость весьма мала).

Особенности растворимости неполярных веществ в воде при низких температурах связывают с представлениями о строении жидкой воды. Известно, что при низких температурах жидкая вода в пределах ближнего порядка в значительной степени сохраняет структуру льда. В структуре льда молекулы воды расположены относительно друг друга так, что каждая из них участвует в максимально возможном числе водородных связей (в четырех). Благодаря значительной энергии водородных связей лед является достаточно устойчивым несмотря на малое координационное число; малое координационное число определяет весьма рыхлую упаковку, характеризующуюся наличием сравнительно больших пустот. В жидкой воде при невысоких температурах часть пустот заполнена молекулами воды<sup>43</sup>, которые связаны с молекулами, обрамляющими пустоты, дисперсионными силами взаимодействия.

По-видимому, при низких температурах внедряющиеся в воду молекулы неполярных веществ в малой степени разрывают существующие между молекулами воды водородные связи, но преобразуют вокруг себя структуру воды таким образом, что в ней возникают полости, в которых могут поместиться неполярные молекулы. При этом выделение тепла (уменьшение энтальпии) при образовании жидкого раствора из неполярного вещества в состоянии идеального газа и воды связано с отсутствием существенных затрат энергии на разрыв водородных связей и с выигрышем энергии дисперсионного взаимодействия молекул неполярного вещества. Некоторое количество энергии выделяется также за счет того, что вытесняемые неполярным веществом из полостей молекулы воды образуют между собой водородные связи<sup>44-46</sup>.

Вторая особенность растворов неполярных веществ в воде при низких температурах — малая растворимость этих веществ в воде — не имеет пока общепринятого объяснения<sup>46, 47</sup>. Попытки объяснить малую растворимость неполярных веществ в воде даны в работах<sup>48, 49</sup>. В<sup>49</sup> предполагается, что процесс образования в воде полостей, объем которых позволяет разместить в них молекулы неполярных веществ, превосходящих по размерам атомы гелия, неона и молекулы водорода\*, не сопровождается изменением энтальпии, но идет с уменьшением энтропии. Уменьшение энтропии связано с увеличением коэффициента Генри в соответствии с термодинамическим уравнением

$$RT \ln H_i = \Delta h_i - T \Delta S_i; \quad (17)$$

здесь  $\Delta h_i$  и  $\Delta S_i$  — изменение энтальпии и энтропии при переходе неполярного вещества из состояния идеального газа при  $p=1$  в гипотетическое состояние растворенного компонента, экстраполированное на чистое вещество.

При высоких температурах (начиная с  $\sim 100^\circ\text{C}$ ) растворимость метана в воде все сильнее увеличивается с температурой<sup>41</sup>. Согласно уравнению (16), это соответствует отрицательному тепловому эффекту процесса растворения, т. е. поглощению тепла. Указанный факт согласуется с данными о том, что при интенсивном тепловом движении упорядоченные структуры в воде теряют свое значение. В пределе при достаточно высокой температуре как молекулы воды, так и молекулы метана в растворах будут распределены полностью беспорядочно, и в процессе растворения будет происходить замсна взаимодействия вода — вода на взаимодействие вода — метан. Такая замена, как уже было отмечено,

\* Молекулы, превосходящие эти размеры, не помещаются в пустотах решетки льда<sup>50, 51</sup>.

должна происходить с затратой энергии. Внутренняя энергия межмолекулярного взаимодействия идеального газа равна нулю. Таким образом, при высоких температурах изменение мольной внутренней энергии  $e$  при растворении будет больше нуля ( $e_i - e_{i, \text{ид. газ}} > 0$ ). Работа, связанная с уменьшением объема газа при переходе его в раствор, также положительна; следовательно, положительным будет и изменение энтальпии ( $h = e + pv$ ).

О различии природы растворимости неполярных веществ в воде при низких и высоких температурах свидетельствует также величина парциального мольного объема растворенного в воде вещества. Так, например, парциальный мольный объем растворенного в воде метана при 0 и 50°С<sup>40</sup> значительно ниже этой величины для метана, растворенного в других растворителях<sup>48</sup>.

Парциальные мольные объемы метана, растворенного в воде, при 400 кгс/см<sup>2</sup> и различных температурах приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	0	50	100	150	200	250	300	350
$v, \text{см}^3$	36	38	40	43	49	60	96	141

Из приведенных данных видно, что, начиная с 250°С, и далее при 300 и 350°С парциальный мольный объем растворенного в воде метана резко увеличивается. Этот факт находится в согласии с представлением о том, что при высоких температурах при растворении метана происходит замена взаимодействия вода — вода на взаимодействие вода — метан, что должно сопровождаться значительным уменьшением сил притяжения между молекулами.

Резкое различие механизмов растворения метана в воде будет, по-видимому, наблюдаться при сильно различающихся температурах. Для промежуточных температур возможен, вероятно, смешанный механизм растворения, при котором будет происходить как внедрение молекул метана в пустоты, так и замена метаном молекул воды в квазикристаллической решетке жидкости («пустотный» и «сольватационный» механизмы, по<sup>52</sup>).

Используя данные о растворимости метана в воде, уравнения состояния для газовой фазы (правило Льюиса — Рендала для малых концентраций водяного пара, уравнение Редлиха — Квонга для больших концентраций) и данные по изменению объема воды при растворении метана в воде, можно определить закономерности изменения летучести метана от его концентрации в растворе. Для интервала 25—171°С установлено, что раствор метана в воде при давлениях до 700 кгс/см<sup>2</sup> подчиняется закону Генри в термодинамической формулировке<sup>53</sup>:

$$f_2 = H_2(p, T) N_2, \quad (18)$$

$$H_2(p, T) = H_2(p_1^0, T) \cdot 10^{\frac{v_2(p-p_1^0)}{2,303 RT}}; \quad (19)$$

здесь метану соответствует индекс 2, воде 1. При выполнении уравнения (18) и независимости от давления величины  $v_2$  должна соблюдаться линейная зависимость между  $\lg(f_2/N_2)$  и  $(p-p_1^0)$ .

Для 300 и 350°С линейная зависимость между  $\lg(f_2/N_2)$  и  $(p-p_1^0)$  не выполняется, что может быть связано как с уменьшением величины парциального мольного объема метана с давлением при высоких температурах, так и с нарушением закона Генри (или с обоими причинами одновременно). В случае нарушения закона Генри в уравнение (18)

вводят дополнительный множитель — коэффициент активности  $\gamma$ , определяющий степень отклонения от закона Генри:

$$f_2 = H_2(p, T) N_2 \gamma_2^\infty, \quad (20)$$

индекс  $\infty$  относится к бесконечному разбавлению. Коэффициент активности  $\gamma_2^\infty$  близок к единице в области малых концентраций метана, но по мере роста концентрации будет, по-видимому, уменьшаться. Предположение об уменьшении коэффициента активности с ростом концентраций связано с тем, что при температурах, превосходящих температуру минимума критической температуры в системе вода—метан ( $352^\circ\text{C}$ ), может быть достигнуто критическое состояние; в критической точке смеси летучесть компонента не меняется с концентрацией:

$$(\partial \ln f_i / \partial N_i)_{p, T} = 0. \quad (21)$$

На рис. 11 показано изменение летучести в зависимости от мольной доли для случая соблюдения закона Генри (пунктирная линия) и изменение летучести в окрестности критической точки, связанное с обя-

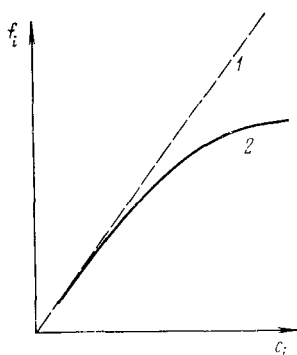


Рис. 11

Рис. 11. Изменение летучести компонента в растворе в зависимости от его концентрации; 1 — закон Генри, 2 — реальная зависимость

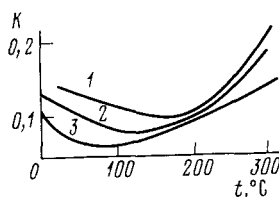


Рис. 12

Рис. 12. Зависимость коэффициента Сеченова ( $K$ ) газов, растворенных в водных растворах солей, от температуры; 1 — метан в растворе  $\text{NaCl}$ ; 2 — двуокись углерода в растворе  $\text{CaCl}_2$ ; 3 — двуокись углерода в растворе  $\text{NaCl}$

зательным для критической точки двойной системы условием (21). Из рис. 11 видно, что при приближении к критической точке величина летучести отстает от того значения, которое было бы при соблюдении закона Генри. Это означает, что коэффициент активности должен стать меньше единицы.

Весьма интересным является вопрос об изменении свойств раствора неполярного вещества в воде под влиянием добавления к воде соли. Принимая во внимание, что растворимость неполярных веществ в воде очень мала, в большинстве случаев можно принять химический потенциал воды в водно-солевом растворе неполярного вещества такими же, как в водно-солевом растворе, не содержащем неполярного вещества. Соответствующие значения химического потенциала воды могут быть найдены из давления пара воды над солевым раствором. При необходимости вводят поправку на отличие давления пара от летучести и по-

правку на эффект Пойнтинга при превышении внешнего давления над давлением пара.

Значительно сложнее влияние растворенной в воде соли на химический потенциал растворенного неполярного вещества. Растворимость неполярных веществ в воде в большинстве случаев уменьшается под влиянием солей. Изменение растворимости обычно описывают с помощью уравнения Сеченова

$$N_i^* = N_i \cdot 10^{-K_i n}, \quad (22)$$

индекс \* относится к раствору электролита.

Уравнение (22) выполняется достаточно точно только при низких концентрациях солей. При концентрациях солей более 0,5—1 М коэффициент Сеченова  $K_i$  обычно падает с ростом концентрации.

Из уравнения (22) и определения коэффициента Генри получают выражение для коэффициента Генри неполярного компонента, растворенного в растворе соли в воде:

$$H_i^* = H_i \cdot 10^{K_i n}$$

Обычно полагают, что пределы применимости закона Генри (уравнения (18) и (19)) к неполярным газам, растворенным в водных растворах солей, существенно не отличаются от пределов применимости этого закона к растворам газов в воде, не содержащей солей.

Зависимость коэффициента Сеченова от температуры исследовалась преимущественно в интервале 0—70° С. При высоких температурах влияние солей на растворимость неполярных газов исследовалось только для двуокиси углерода<sup>54, 55</sup> и метана<sup>56</sup>, и было отмечено прохождение коэффициента Сеченова через минимум в зависимости от температуры. Для объяснения этого явления следует связать величину коэффициента Сеченова с термодинамическими функциями растворенного в воде компонента  $i$ <sup>57</sup>.

Рассмотрим равновесие компонента  $i$  в состоянии газа как с чистой водой, так с солевым раствором воды в области применимости закона Генри:

$$\mu_i(\text{газ}) = \mu_i + RT \ln N_i = \mu_i^* + RT \ln N_i^*. \quad (23)$$

Из (22) и (23) следует, что

$$\mu_i^* - \mu_i = 2,303 RT n K_i. \quad (24)$$

Согласно (24), коэффициент Сеченова связан с разностью химических потенциалов компонента  $i$  в чистой воде и в солевом растворе. Дифференцированием (24) по температуре получают (25)

$$\frac{h_i - h_i^*}{RT^2} = 2,303 n \frac{\partial K_i}{\partial T}, \quad (25)$$

По-видимому, наличие минимума на графике зависимости коэффициента Сеченова от температуры связано с различной природой растворов неполярных веществ в воде при низких и при высоких температурах. Если при низких температурах в растворе в воде молекулы неполярных веществ находятся в пустотах, то, согласно уравнению (25), изменение коэффициента Сеченова с температурой определяется разностью внутренних энергий неполярного вещества в чистой воде и в

растворе соли. Внутренняя энергия межмолекулярного взаимодействия неполярного вещества с каркасом решетки воды относительно мала, и тем более мало изменение этого взаимодействия под влиянием соли.

При высокой температуре<sup>57</sup> при образовании раствора в основном происходит замена молекулы воды на молекулы неполярного газа в квазикристаллической решетке. При этом энтальпию образования раствора из неполярного газа в состоянии идеального газа и из жидкой воды можно представить состоящей из двух частей: из положительной основной части — энтальпии отрыва молекул воды друг от друга при образовании полости для внедрения молекул неполярного вещества ( $e_1$ ) и из отрицательной незначительной части — энтальпии внедрения молекулы неполярного вещества в узел квазикристаллической решетки воды ( $e_{\text{внедр.}}$ ).

Пренебрегая энтальпией внедрения неполярного вещества по сравнению с энтальпией образования полости в решетке воды, получим для условия малого отличия размеров молекулы воды и молекулы неполярного вещества:

$$\left( \frac{\partial K_i}{\partial T} \right)_p \approx \frac{h_1 - h_1^*}{2,3n RT^2}; \quad (26)$$

здесь  $n$  моляльность электролита в растворе. Можно показать, что

$$\frac{h_1 - h_1^*}{2,3 \cdot RT^2 n} = \left( \frac{\partial \lg (f_1^*/f_1^0)}{\partial T} \right), \quad (27)$$

где  $f_1^0$  и  $f_1^*$  — летучести чистой воды и воды в растворе соли.

Расчеты, проведенные на основании экспериментальных данных по давлению пара воды над растворами солей<sup>58</sup>, свидетельствуют о том, что  $h_1 - h_1^* > 0$  и растет с температурой. Из этого факта вытекает, что в соответствии с уравнением (26) коэффициент Сеченова в области высоких температур должен сильнее увеличиваться с температурой. Имеющиеся данные по изменению коэффициентов Сеченова приближенно подтверждают уравнение (26)<sup>54-56</sup> (см. рис. 12).

В целом следует отметить, что природа растворов неполярных веществ в воде при низких температурах определяется размещением молекул неполярного вещества в пустотах структуры. При высоких температурах специфика растворения связана с замещением молекулами растворенного вещества молекул воды. Различие природы процесса растворения в зависимости от температуры приводит к существованию минимумов в зависимостях от температуры коэффициентов Генри и коэффициентов Сеченова неполярных веществ, растворенных в воде.

## V. РАСТВОРЫ ВОДЫ В НЕПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВАХ

Выше отмечалось, что вода как растворитель неполярных веществ резко отличается от других растворителей: коэффициенты Генри растворенных в ней неполярных веществ на 2—3 порядка (и более) превосходят коэффициенты Генри этих веществ в большинстве других растворителей\*. Вода же, как растворенное в неполярных растворителях вещество, не выделяется среди других растворенных веществ. Это связано с тем, что специфика воды проявляется во взаимодействии ее молекул друг с другом — в основном в образовании водородных связей. Разобщенные же друг от друга молекулы воды, растворенной в непо-

\* Исключение составляют некоторые ароматические углеводороды.



лярном растворителе, не проявляют особенностей, свойственных коллективу молекул воды. Если свойства воды в ее жидких разбавленных растворах в неэлектролитах экстраполировать на гипотетическое чистое вещество, то такое вещество должно иметь свойства, близкие к свойствам неполярных веществ с небольшими размерами молекул — например метана или азота, т. е. веществ, критическая температура которых на сотни градусов ниже критической температуры воды.

Коэффициенты Генри, $\text{кгс}\cdot\text{см}^2$ , воды и метана в различных растворителях 59–62 приведены ниже:			
Растворитель	<i>n</i> -бутан	<i>n</i> -декан	<i>n</i> -гексадекан
<i>t</i> , °C	37,7	237,8	250
Вода	140	150	190
Метан	190	250	200

Видно, что коэффициенты Генри воды и метана в различных неполярных растворителях — величины одного и того же порядка.

В настоящее время имеется значительное количество данных по исследованию фазовых равновесий жидкие неполярные вещества — газовые смеси, содержащие водяной пар и жидкие неполярные вещества —

жидкие водные растворы. Из этих данных могут быть получены сведения относительно некоторых термодинамических свойств растворов воды в неполярных веществах. Так, например, учитывая возможность расчета летучестей компонентов в газовых растворах по уравнению состояния (см. гл. III), можно находить летучести компонентов в равновесных с газовой фазой жидких растворах на линии насыщения. Меньше данных по измерению объемов растворов воды в жидких неполярных веществах.

Относительно подробные сведения как по фазовым равновесиям, так и по объемам имеются для раствора воды в декане при 275° С<sup>34</sup>. Из этих данных получена зависимость летучести воды от ее мольной доли в жидком растворе воды при 275° С и давлении 73,2  $\text{кгс}/\text{см}^2$  (рис. 13). Как видно из рис. 13, при концентрациях, не превосходящих 0,1 мол. доли воды, в пределах точности опыта соблюдается линейная зависимость между летучестью и

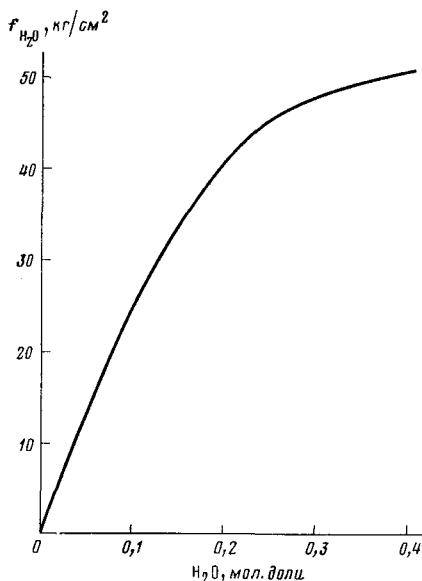


Рис. 13. Зависимость летучести воды от ее концентрации в растворе декан — вода при 275° С и давлении 73,2  $\text{кгс}/\text{см}^2$

концентрацией (термодинамическая формулировка закона Генри); при концентрациях больше 0,1 мол. доли рост летучести замедляется. Коэффициент активности  $\gamma_1^\infty$  в уравнении (20) при 0,4 мол. доли заметно меньше единицы (0,48). Уменьшение коэффициента активности связано, по-видимому, с приближением к критическому состоянию (см. уравнение (27)).

Приведенные в работе<sup>34</sup> данные свидетельствуют о том, что при 275° С и 69,5  $\text{кгс}/\text{см}^2$  мольный объем жидкого раствора воды в декане

линейно зависит от концентрации при ее изменении от 0,1 до 0,35 *мол. доли* воды. Из этого следует, что парциальный мольный объем воды в указанной области концентрации постоянен. Величина парциального мольного объема в этих условиях составляет 119 *см³/моль*, что значительно больше мольного объема чистой воды при тех же условиях (23,6 *см³/моль*).

Измерения объемов растворов воды в различных неполярных веществах при единственной для каждого углеводорода концентрации <sup>63</sup> позволили рассчитать кажущийся мольный объем растворенной воды как отношение приращения объема при растворении воды в неполярном веществе к числу молей растворенной воды:

$$v_1^{\text{каж}} = [v - v_2^0(1 - N_1)]/N_1 \quad (28)$$

Соответствующие величины (табл. 4) в несколько раз превосходят мольные объемы чистой воды, которые для данных условий меняются от 21,4 до 28,1 *см³/моль*.

ТАБЛИЦА 4

Кажущиеся мольные объемы воды ( $v_{\text{эфф}}$ ), растворенной в углеводородах

Углеводород	$t$ , °C	$p$ , кгс/см²	$v_{\text{эфф}}$ , см³/моль	мол. доли
н-Гексан	220	48	641	0,185
н-Декан	285	67	146	0,319
н-Гексадекан	275	56	86	0,338
	300	81	99	0,428
	330	125	110	0,531

Парциальные мольные объемы воды, растворенной в углеводородах, по-видимому, сильно уменьшаются с возрастанием давления. Используя данные по фазовым равновесиям между жидкими водой и деканом при 275° С и давлениях до 800 кгс/см² <sup>34</sup>, пренебрегая растворимостью декана в воде и полагая (как это отмечалось выше), что при концентрациях менее 0,1 *мол. доли* воды в углеводороде выполняется закон Генри, из дифференциального уравнения фазового равновесия

$$\left( \frac{\partial N_1^{\text{н}}}{\partial p} \right)_T = \frac{v_1^{\text{в}} - \bar{v}_1^{\text{н}}}{RT (\partial \ln N_1^{\text{н}} / \partial N_1^{\text{н}})} \quad (29)$$

(здесь индексы «н» и «в» относятся к неполярной жидкой фазе и к водной фазе) можно найти парциальный мольный объем воды в декане. Оказалось, что при давлении 700 кгс/см² он значительно меньше экспериментально измеренного парциального объема воды при 70 кгс/см².

## VI. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАССМАТРИВАЕМЫХ СИСТЕМАХ

Знание термодинамических свойств отдельных фаз, существующих в системе вода — неполярное вещество, дает возможность объяснить особенности фазовых равновесий в этих системах. Остановимся на отдельных видах фазовых равновесий.

Равновесия водная жидкость — неполярная жидкость. Эти равновесия для систем первого типа (см. гл. II) существуют в области температур и давлений, расположенных на  $p$ — $T$ -диа-

грамме (рис. 7) выше трехфазной кривой. Для систем второго типа указанные равновесия наблюдаются в области, лежащей выше критической кривой жидкость—жидкость или выше трехфазной кривой на рис. 2.

Пока температура не очень высокая и взаимная растворимость рассматриваемых жидкостей мала, растворы являются разбавленными и растворимость неполярного компонента в водной фазе  $N_2^a$  так же как и растворимость воды в неполярной жидкости  $N_1^a$  подчиняются закону Генри:

$$\begin{aligned} N_2^b &= \frac{1}{H_2^b(p, T)} f_2^h, \\ N_1^h &= \frac{1}{H_1^h(p, T)} f_1^b. \end{aligned} \quad (30)$$

Коэффициенты Генри неполярных веществ в воде при невысоких температурах имеют обычно аномально большое значение, что обуславливает низкую растворимость неполярных веществ в воде; коэффициенты Генри воды в неполярных веществах не представляют аномалии. Однако помимо коэффициентов Генри компонента, растворенного в данной фазе, растворимость определяется величиной летучести компонента в фазе, равновесной с данной (уравнения (30)). Эта летучесть при равновесии двух разбавленных жидких растворов близка к летучести компонента в состоянии чистой жидкости. Как чистая вода, так и неполярные жидкости при низких температурах имеют в большинстве случаев малые давления пара и, следовательно, малые летучести. Данный факт в соответствии с уравнением (30) является одной из причин малой взаимной растворимости рассматриваемых фаз при низких температурах. При увеличении температуры происходит увеличение давления паров чистых жидкостей, что ведет к росту их взаимной растворимости. При этом следует иметь в виду, что вследствие большого значения коэффициента Генри растворенных в воде веществ растворимость их в воде в большинстве случаев остается малой, а растворимость воды в неполярных веществах, характеризующаяся сравнительно малыми коэффициентами Генри, становится значительной. Указанное обстоятельство обуславливает определенную асимметрию взаимной растворимости воды и неполярного вещества.

Увеличение давления вызывает уменьшение растворимости воды в неполярной жидкости. В области применимости закона Генри это уменьшение определяется уравнением (29) и объясняется тем, что мольный объем чистой воды значительно меньше парциального мольного объема воды растворенной в неполярном веществе. Эффект уменьшается с ростом давления из-за уменьшения парциального мольного объема воды с давлением. При приближении к критическому состоянию уменьшение растворимости воды в неполярной жидкости под действием давления усиливается, так как знаменатель выражения (29) в этом случае следует заменить на величину  $RT \partial \ln f_1^a / \partial N_1^a$ , которая в критической точке стремится к нулю (и соответственно  $(\partial N_1^a / \partial p)$  стремится к бесконечности).

Экспериментальные данные, относящиеся как к первому, так и ко второму типу систем вода — неполярное вещество, подтверждают указанные обстоятельства. Так, на рис. 14 представлена зависимость от давления содержания воды в декане, находящемся в равновесии с жидкой водой<sup>64</sup>. Чем ближе состояние системы к конечной критической точке (см. рис. 4), тем резче уменьшается с ростом давления содержа-

ние воды в неполярной жидкости. На рис. 15 представлена взаимная растворимость в системе тетрагидронафталин — вода<sup>30</sup> (второй тип систем); и в этом случае влияние давления на растворимость воды в тетрагидронафталине резко возрастает по мере приближения к критической точке.

Растворимость неполярных жидкостей в воде при низких и умеренных температурах увеличивается с ростом давления. Это определяется тем, что при низких температурах велика роль пустотного механизма растворимости<sup>52</sup> неполярных веществ в воде. При данном механизме

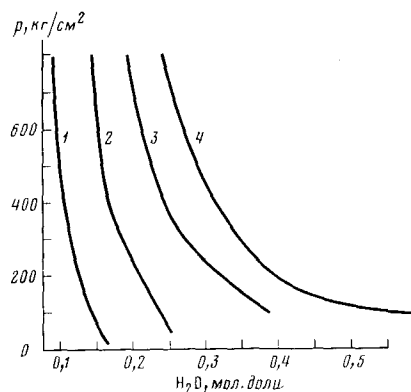


Рис. 14

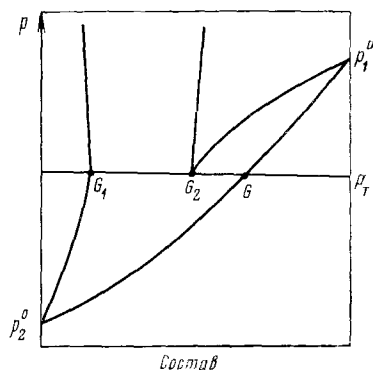


Рис. 16

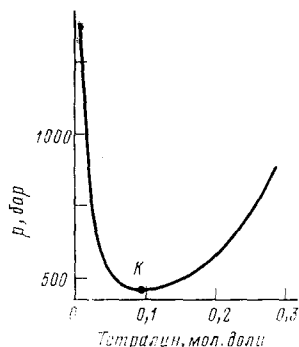


Рис. 15

Рис. 14. Влияние давления на содержание воды в жидком декане, находящемся в равновесии с жидкой водой, при различных температурах: 1 — 225, 2 — 250, 3 — 275, 4 — 290° С

Рис. 15. Влияние давления на составы равновесных жидких фаз в системе тетрагидронафталин — вода при 350° С; К — критическая точка равновесия жидкость — жидкость

Рис. 16. Трехфазное равновесие второго типа;  $L_1, L_2, I$  — составы сосуществующих жидких и газовой фаз

растворения парциальный мольный объем растворенного в воде неполярного вещества аномально мал и меньше мольного объема чистого жидкого неполярного вещества. В этом случае растворение жидкого неполярного вещества в воде сопровождается уменьшением объема, и в соответствии с требованиями термодинамики увеличение давления должно способствовать увеличению растворимости. В качестве примера можно привести данные для системы вода — *n*-бутан<sup>65</sup>. При высоких температурах пустотный механизм растворения теряет свое значение, парциальные мольные объемы неполярных веществ в воде резко возрастают (см. гл. IV) и увеличение давления приводит к уменьшению растворимости неполярных веществ в воде.

Таким образом, при высоких температурах растворимости воды и неполярного вещества друг в друге уменьшаются с давлением.

Трехфазное равновесие: неполярная жидкость — водная жидкость — газовая фаза. Если жидкости очень

мало растворимы друг в друге, то летучесть каждого компонента в газовой фазе, равновесной с двумя жидкостями, почти равна летучести этого компонента в состоянии чистой жидкости. При выполнении закона Дальтона давление в газовой фазе трехфазного состояния в данном случае почти равно сумме давлений пара обоих компонентов и, следовательно, выше давления пара каждого компонента; состав газовой фазы находится между составами двух жидких фаз. Фазовая диаграмма при этом имеет вид, изображенный на рис. 3.

По мере роста температуры имеются следующие возможности эволюции трехфазного состояния.

а) Растворы воды в неполярной жидкости сближаются по своим свойствам с газовой фазой и образуется конечная критическая точка (см. рис. 4). Поскольку давление трехфазного равновесия выше давления пара чистой неполярной жидкости, то и давление в конечной критической точке, которая принадлежит к трехфазному равновесию, выше давления пара неполярной жидкости. Температура конечной критической точки обязательно ниже критической точки неполярного вещества. По этой причине ветвь критической кривой, начинающаяся в критической точке чистого неполярного вещества, должна быть направлена на  $p$ — $T$ -диаграмме в сторону повышения давления и понижения температуры независимо от того, превосходит критическая температура неполярного вещества критическую температуру воды или нет. Такой характер фазовых равновесий свойствен первому типу равновесий вода — неполярное вещество.

б) Конечная критическая точка образуется в результате сближения свойств раствора неполярного вещества в воде и газовой фазы. Такой тип равновесий в настоящее время неизвестен.

в) В системе появляется азеотроп, и трехфазное равновесие из типа, показанного на рис. 3, переходит в тип, изображенный на рис. 16\*. Для этого трехфазного равновесия характерно, что содержание воды в газовом растворе больше, чем в жидком водном растворе. В данном случае возможно образование конечной критической точки в результате сближения свойств двух жидких фаз. Образование конечной критической точки возможно при температуре ниже критической температуры как воды, так и неполярного вещества. Такие особенности свойственны второму типу систем вода — неполярное вещество (рис. 2).

Для того, чтобы существовал указанный тип равновесий необходимо, чтобы содержание неполярного вещества в газовой фазе было бы меньше, чем в водном растворе. Для грубой оценки возможности реализации этого условия примем, что содержание неполярного вещества в газовой фазе  $N_2^r$  определяется законом Дальтона как отношение парциального давления неполярного вещества к сумме давлений паров воды  $p_1^0$  и неполярного вещества  $p_2^0$ :

$$N_2^r = p_2^0 / (p_2^0 + p_1^0),$$

а мольная доля неполярного компонента в водной фазе определяется законом Генри:  $N_2^v = p_2^0 / H_2^v$ . Из условия  $N_2^r < N_2^v$  получим  $H_2^v < p_1^0 + p_2^0$ , что требует относительно малых значений коэффициента Генри, т. е. большой растворимости неполярного вещества в воде. Так как большая растворимость неполярного вещества в воде возможна при весьма высокой температуре, то обсуждаемый тип трехфазных равно-

\* Если неполярное вещество переходит из твердого состояния в жидкое при весьма высокой температуре, то может существовать только трехфазное равновесие типа изображенного на рис. 16.

весий, по-видимому, возможен в системах, включающих неполярную жидкость с высокой критической температурой и с повышенной способностью растворяться в воде.

Равновесие водная жидкость — газовая фаза. Область равновесий водная жидкость — газовая фаза в системах первого типа обозначена буквой *Б* на рис. 3, относящемуся к температуре ниже температуры конечной критической точки. При температурах выше температуры конечной критической точки (рис. 4) равновесие водная жидкость — газовая фаза часто простирается до весьма высоких давлений. Так, в системах вода—этан, вода—бензол, вода—двуокись углерода, вода—ксенон указанный вид равновесия был прослежен до давлений в  $3\text{--}3,5 \cdot 10^3 \text{ кг/см}^2$ .

Такое поведение рассматриваемого равновесия наблюдается в диапазоне температур между конечной критической точкой и точкой минимума критической температуры. Оно сходно с поведением рассмотренного выше равновесия водная жидкость — неполярная жидкость, что является закономерным, поскольку в конечной критической точке систем первого типа неполярная жидкость и газовая фаза становятся идентичными и возникающая фаза «наследует» свойства обеих фаз. При высоких давлениях и низких температурах в большей степени проявляются свойства жидкой фазы, при низких давлениях и высокой температуре — газовой. Как указывалось, в равновесии водная жидкость — неполярная жидкость давление не способствует сближению свойств фаз. И в равновесии между водной жидкостью и газовой фазой при высоких давлениях не наблюдается сближения состава фаз при повышении давления.

В системах первого типа при температурах, превосходящих температуру минимума критической температуры, если давления низки, то при определенных условиях возникает критическое состояние между газом и водной жидкостью. Если при этом в изотермических условиях повышать давление, то система в некоторой области значений давления остается гомогенной, а затем при достаточно высоком давлении расслаивается на две фазы; дальнейший рост давления увеличивает состояние, как это свойственно равновесию неполярная жидкость — водная жидкость. Такое поведение характерно для расслоения газовых смесей второго вида (рис. 1а). Большинство исследованных систем вода — неполярное вещество относится к этому виду. В системах вида, описываемого рис. 1б, критических состояний газ — водная жидкость вообще не существует, и начиная с критической точки воды и при более высоких температурах существуют критические состояния, относящиеся к так называемому равновесию газ — газ.

Критические явления газ — жидкость, начинающиеся в критической точке чистой воды в системах вода — неполярное вещество первого типа, в большинстве случаев возможны в небольшой области температур между критической температурой воды и точкой минимума критической температуры. Для парафиновых углеводородов эта точка не спускается ниже  $350^\circ \text{C}$ , для смесей воды с ароматическими углеводородами она имеет более низкую температуру ( $294^\circ \text{C}$  в случае бензола).

\* \*

\*

Простые двухпараметрические уравнения состояния (Ван-дер-Ваальса и Редлиха — Квонга) качественным образом передают особенности фазовых равновесий в системах вода — неполярное вещество<sup>66</sup>. Количественное совпадение расчетов с опытом неудовлетворительное, в особенности для уравнения Ван-дер-Ваальса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Schneider, Phase Behaviour of Aqueous Solutions at High Pressures, Water Comprehensive Treatise, v. 2, Ch. 6, N. Y.—London, 1973.
2. А. Ю. Намиот, В. Г. Скрипка, Тр. Всесоюзн. нефтегаз. н.-и. ин-та, сб. Разработка нефтяных месторождений и гидродинамика пласта, «Недра», М., вып. 60, 1974, стр. 155.
3. G. M. Schneider, Adv. Chem. Phys., 17, 1 (1970).
4. Д. С. Циклис, Расслоение газовых смесей, «Химия», М., 1969, стр. 160.
5. А. Ю. Намиот, Фазовые равновесия в добыче нефти, «Недра», М., 1976, стр. 184.
6. Р. Г. Султанов, В. Г. Скрипка, А. Ю. Намиот, Газ. пром-сть, 1971, № 4, 6.
7. Р. Г. Султанов, В. Г. Скрипка, А. Ю. Намиот, Ж. физ. химии, 46, 2160 (1972).
8. A. Danneil, K. Tödde, E. U. Franck, Chem. Eng. Technik, 39, 816 (1967).
9. R. Kobayashi, D. L. Katz, Ind. Eng. Chem., 45, 440 (1953).
10. J. G. Roof, J. Chem. Eng. Data, 15, 301 (1970).
11. H. H. Reamer, R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem., 36, 381 (1944).
12. Д. С. Циклис, В. Я. Масленникова, ДАН СССР, 157, 417 (1964).
13. J. F. Connolly, J. Chem. Eng. Data, 11, 13 (1966).
14. F. E. Scheffer, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 16, 404 (1913).
15. Ю. И. Филяс, В сб. Исследования в области разработки нефтяных месторождений и гидродинамики пласта, вып. 38, 1971, стр. 135.
16. В. Г. Скрипка, Тр. Всесоюзн. нефтегаз. н.-и. ин-та, сб. Разработка нефтяных месторождений и гидродинамика пласта, «Недра», М., вып. 61, 1976, стр. 139.
17. В. Г. Скрипка, Г. Ф. Губкина, О. А. Бокша, Ж. физ. химии, 48, 781 (1974).
18. Р. Г. Султанов, В. Г. Скрипка, А. Ю. Намиот, Нефтяное хозяйство, 1972, № 2, 57.
19. F. E. Scheffer, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 17, 834 (1914).
20. C. T. Rebert, W. B. Kay, A. I. Ch. E. Journal, 5, 285 (1959).
21. Z. Alwani, G. Schneider, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 73, 294 (1969).
22. C. T. Rebert, K. E. Hayworth A. I. Ch. E. Journal, 13, 118 (1967).
23. M. Sanchez, H. Lentz, High Temperatures — High Pressures, 5, 689 (1973).
24. H. Lentz, E. U. Franck, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 73, 28 (1969).
25. Д. С. Циклис, В. М. Прохоров, Ж. физ. химии, 40, 2335 (1966).
26. E. U. Franck, H. Lentz, H. Welsch, Z. für. Phys. Chemie Neue Folge, 93, 95 (1974).
27. Д. С. Циклис, В. Я. Масленникова, ДАН СССР, 161, 645 (1965).
28. А. Ю. Намиот, В. Г. Скрипка, Тр. Всесоюзн. нефтегаз. н.-и. ин-та, сб. Разработка нефтяных месторождений и гидродинамика пласта, «Недра», М., вып. 61, 1976, стр. 125.
29. В. Г. Скрипка, А. Ю. Намиот, Ж. физ. химии, 48, 782 (1974).
30. R. Yockers, R. Paas, G. M. Schneider, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 81, 1093 (1977).
31. А. Р. Базаев, В. Г. Скрипка, А. Ю. Намиот, Реферативный научно-технический сб. Нефтепромысловое дело, М., № 10, 1974, стр. 35.
32. А. Р. Базаев, В. Г. Скрипка, А. Ю. Намиот, Ж. физ. химии, 48, 2392 (1974).
33. А. Р. Базаев, В. Г. Скрипка, А. Ю. Намиот, Там же, 49, 1339 (1975).
34. Ю. Г. Лоттер, К. Д. Ашмян, В. Г. Скрипка, Там же, 50, 2171 (1976).
35. R. Santis, G. J. F. Breedveld, J. M. Prausnitz, Ind. Eng. Chem., Process Des. Development, 13, 374 (1974).
36. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 33, 2040 (1959).
37. А. Ю. Намиот, Ю. Г. Лоттер, Тр. Всесоюзн. нефтегаз. н.-и. ин-та, сб. Совершенствование проектирования разработки нефтяных месторождений, вып. 64, 1978, стр. 34, М.
38. O. L. Culberson, J. J. McKetta, Trans. AIME, 192, 223 (1951).
39. И. Р. Кричевский, А. А. Ильинская, Ж. физ. химии, 19, 621 (1945).
40. Р. Г. Султанов, В. Г. Скрипка, А. Ю. Намиот, Газ. пром-сть, № 5, 6, 1972.
41. А. Р. Базаев, В. Г. Скрипка, А. Ю. Намиот, Там же, 1977, № 2, 39.
42. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, М.—Л., 1951, стр. 166.
43. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов, «Наука», М., 1957, стр. 180.
44. A. Ben-Naim, J. Phys. Chem., 69, 3240 (1965).
45. H. S. Frank, A. S. Quist, J. Chem. Phys., 34, 604 (1961).
46. В. А. Михайлов, Ж. структ. химии, 9, 397 (1969).
47. A. Ben-Naim, in Book Water and Aqueous Solutions, 1972, p. 11.
48. А. Ю. Намиот, Ж. структ. химии, 2, 408 (1961).
49. А. Ю. Намиот, Там же, 8, 408 (1967).
50. А. Ю. Намиот, Э. Б. Бухгалтер, Там же, 6, 911 (1965).
51. А. Ю. Намиот, Л. Е. Городецкая, ДАН СССР, 190, 604 (1970).
52. А. Ф. Борова, О. Я. Самойлов, Ж. структ. химии, 15, 395 (1974).
53. А. Ю. Намиот, М. М. Бондарева, Растворимость газов в воде под давлением, Гостоптехиздат, М., 1963, стр. 145.

54. С. Д. Малинин, В сб. Геохимические исследования в области повышенных давлений и температур, «Наука», М., 1965, стр. 40.
55. A. J. Ellis, R. M. Golding, Amer. J. Sci., 1963, p. 261.
56. А. Ю. Намиот, В. Г. Скрипка, К. Д. Ашмян, Геохимия, № 1, 1979.
57. А. Ю. Намиот, Ж. физ. химии, 53, 3027 (1979).
58. В. П. Машовец, В. И. Зарембо, М. К. Федоров, Ж. прикл. химии, 46, 650 (1973).
59. B. H. Sage, W. N. Lacey, Some Properties of the Lighter Hydrocarbons, Hydrogen, Sulfide and Carbon Dioxide, American Petroleum Institute, N. Y., 1955.
60. B. H. Sage, W. N. Lacey, Thermodynamic Properties of the Lighter Paraffin Hydrocarbons and Nitrogen, American Petroleum Institute, N. Y., 1950.
61. Р. Г. Султанов, В. С. Скрипка, А. Ю. Намиот, Реферативный научно-технический сб. Газовое дело, № 10, 1972, стр. 43.
62. В. Г. Скрипка, О. А. Бокша, Тр. Всесоюз. нефтегаз. н.-и. ин-та, сб. Разработка нефтяных месторождений и гидродинамика пласта, «Недра», М., вып. 61, 1976, стр. 96.
63. А. Р. Базаев, В. Г. Скрипка, Тр. Всесоюз. нефтегаз. н.-и. ин-та, В сб. Исследования в области разработки нефтяных месторождений и гидродинамика пласта М., вып. 52, 1975, стр. 299.
64. Р. Г. Султанов, В. Г. Скрипка, Ж. физ. химии, 46, 2170 (1972).
65. H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem., 44, 609 (1952).
66. А. Ю. Намиот, В. Г. Скрипка, Г. Ф. Губкина, О. А. Бокша, Ж. физ. химии, 50, 854 (1976).

Всесоюзный нефтегазовый  
научно-исследовательский институт,  
Москва

---