

PKTC-14



XIV

РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ

XIV

РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)
ПО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

ТОМ 2

ТОМ 2



КАЗАНЬ

15 - 17 октября 2014

КАЗАНЬ



ОРГАНИЗАТОРЫ



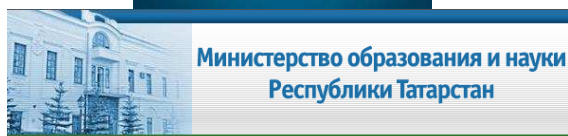
Российская академия наук



Академия наук Республики Татарстан



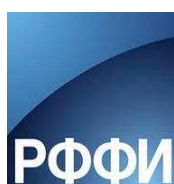
Министерство образования и науки РФ



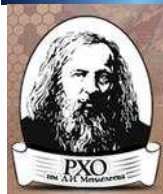
Министерство образования и науки РТ



Национальный комитет по
теплофизическим свойствам веществ
ФГБУН «Объединенный институт
высоких температур РАН»



Российский фонд фундаментальных
исследований (РФФИ)



Общественная организация
«Республиканское химическое
общество им. Д.И. Менделеева
Татарстана»



Технопарк промышленных технологий
«Инновационно-технологический
центр «КНИАТ»



ФГАОУ ВПО «Московский физико-
технический институт
(государственный университет)»



ФГБОУ ВПО «Казанский
национальный исследовательский
технологический университет»

СПОНСОР КОНФЕРЕНЦИИ



**XIV РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)
ПО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ВЕЩЕСТВ
(РКТС- 14)**

**МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ
в 2-х томах**

ТОМ 2

Стендовые доклады и доклады заочных участников

15 – 17 октября 2014 года

**ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»**

г. Казань

УДК 544.33(06)
ББК 24.532я431(2)
Р 76

Редакционная коллегия:

Дьяконов Г.С. – ректор ФГБОУ ВПО «КНИТУ», председатель
Аляев В.А. – проректор по ЭИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Клинов А.В. – заведующий кафедрой ПАХТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Гумеров Ф.М. – заведующий кафедрой ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Максудов Р.Н. – профессор кафедры ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Габитов Ф.Р. – профессор кафедры ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Зарипов З.И. – профессор кафедры ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Сабирзянов А.Н. – профессор кафедры ТОТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»
Минибаева Л.Р. – доцент кафедры ПАХТ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»

Р 76 Материалы XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС- 14): в 2 т. – Казань: Изд-во «Отечество», 2014.

ISBN 978-5-9222-0895-6

Т.2: Стендовые докладов и доклады заочных участников. – 2014. – 428 с.

ISBN 978-5-9222-0897-0

Содержит материалы стендовых докладов и докладов заочных участников XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС- 14).

Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ (РКТС) является одним из четырех основных титульных теплофизических форумов, проводимых в мире, в число которых входят: Европейская конференция по теплофизическим свойствам; Азиатская конференция по теплофизическим свойствам и Симпозиум по теплофизическим свойствам, проводимый в США. Предыдущие конференции РКТС проводились в городах России и странах СНГ.

Мероприятие проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

УДК 544.33(06)
ББК 24.532я431(2)

ISBN 978-5-9222-0897-0 (т.1)
ISBN 978-5-9222-0895-6

© ООО ПК «Астор и Я», 2014
© Изд-во «Отечество», 2014

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

СЕКЦИЯ 1

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МОНОЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Ахметлатыпова Д.Д., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Теляков Э.Ш.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, РФ, Казань,
ул. К.Маркса 68. E-mail: daminija@mail.ru*

В связи с увеличением интереса к сверхкритическим технологиям в области нефтехимических производств, все чаще возникает проблема математического описания некоторых веществ, связанное с отсутствием или малым количеством экспериментальных данных. К таким веществам относится моноэтиленгликоль. Его растворимость в пределах температур от 313,15 до 353,15 К и давлений от 70 до 190 бар была изучена авторами статьи [1]. Однако при решении задачи экстракции оксида этилен из его водного раствора сверхкритическим диоксидом углерода, где моноэтиленгликоль является побочным продуктом, данной информации оказалось недостаточно. В связи с этим было проведено дополнительное экспериментальное исследование растворимости на статической экспериментальной установке, представленной на рис. 1.

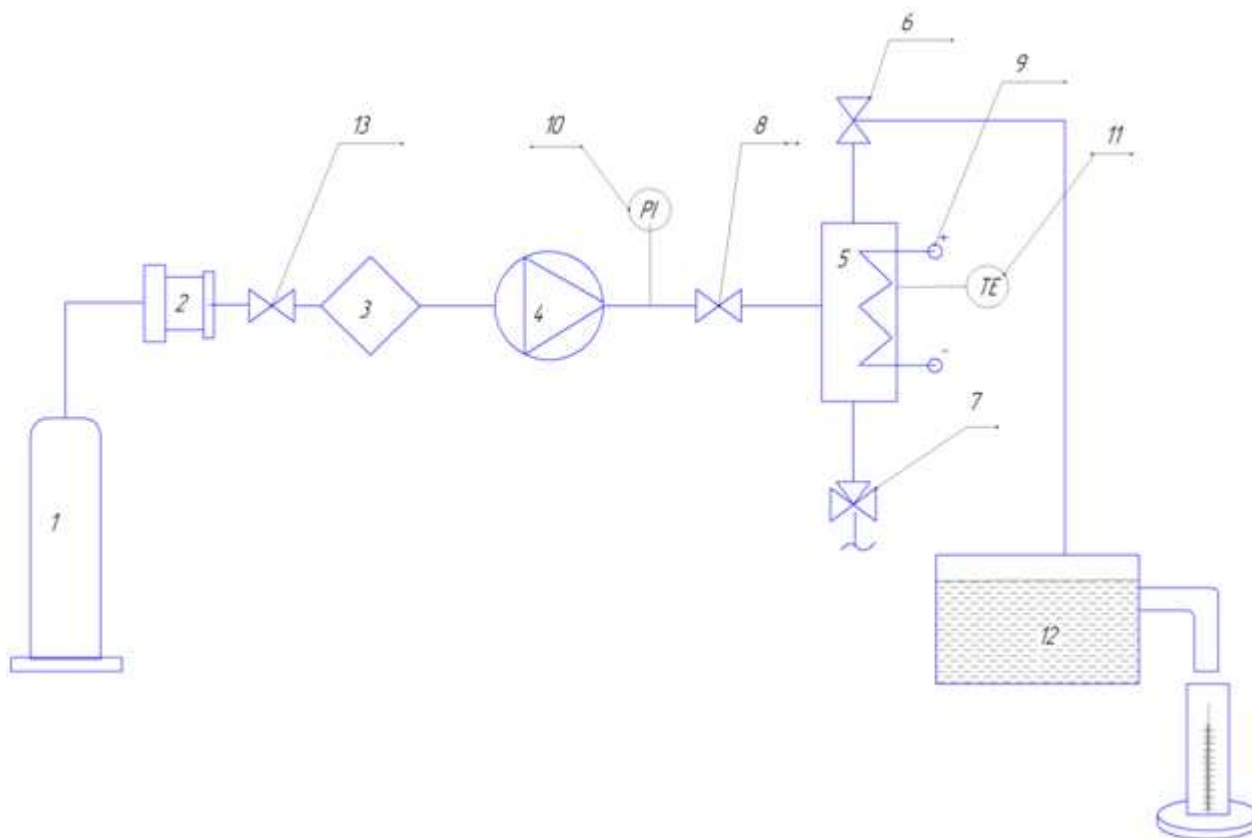


Рис.1. Схема экспериментальной установки по исследованию растворимости. 1 – баллон с диоксидом углерода, 2 – фильтр, 3 – хладоагрегат, 4 – насос, 5 – сосуд равновесия, 6,7,8 – вентили высокого давления, 9 – электронагреватель, 10 – манометр, 11 – термопара, 12 – система отбора пробы

Диоксид углерода из баллона 1 охлаждается и конденсируется в хладоагрегате 3. Затем он нагнетается насосом 4 высокого давления в ячейку равновесия 5, предварительно нагреваясь до необходимой температуры. После достижения необходимых параметров, ячейка отсекается от системы подачи газа, и происходит интенсивное перемешивание обеих фаз, перемешивание производится качанием сосуда равновесия 5. Время перемешивания,

необходимое для достижения состояния насыщения, определяется по изменению давления в сосуде равновесия 5. После завершения процедуры перемешивания сосуд равновесия закрепляется в вертикальном положении и газо-жидкостная смесь в целях сепарации сосуществующих фаз, как правило, отстаивается 2 часа. И, наконец, осуществляется отбор пробы, производимый при постоянном давлении, что в свою очередь обеспечивается за счет подачи в сосуд равновесия дополнительной порции газа через насос. В итоге, проба отбирается в, так называемую, аналитическую часть пробоотборника.

Полученные результаты были использованы для определения коэффициентов бинарного взаимодействия. При математическом описании были использованы уравнения состояния Пенга-Робинсона и Соаве-Ридлих-Квонга, а так же несколько правил смешивания, для возможности последующего выбора оптимального описания с наименьшей погрешностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chun-yue Jian, Zhi-juan Sun, Qin-min Pan, Jiao-biao Pi. *J. Chem. Eng. data.* **57** (2012) 1794.

КАЛОРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОПИСАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА ТРИАМИНОТРИНITРОБЕНЗОЛА

Бадретдинова Л.Х.¹, Костицын О.В.², Смирнов Е.Б.², Станкевич А.В.^{2,1},
Тен К.А.³, Толочко Б.П.⁴, Шакиров И.Р.²

¹ ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68.

² РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина, Россия, Снежинск.

³ ИГиЛ СО РАН, Россия, Новосибирск

⁴ ИХТТМ СО РАН, Россия, Новосибирск

Термодинамические функции, реалистично описывающие характеристики веществ в широком диапазоне изменения термодинамических параметров, являются фундаментальными характеристиками среды. Потребность в подобных функциях состояния вещества всегда была актуальной и постоянно увеличивается в связи с возрастающими возможностями расчетного моделирования. До настоящего времени малоизученной остается область высокомолекулярных органических соединений и особенно метаустойчивых химических соединений, каковыми являются взрывчатые вещества (ВВ).

Предложена простая калорическая модель уравнения состояния в форме Ми-Грюнайзена для описания термодинамических свойств взрывчатых материалов без учета фазовых переходов. При построении уравнения состояния исходили из определения свободной энергии Гельмгольца $F(V, T)$, которая наиболее простым образом связана с моделью строения вещества в предположении, что давление и энергия могут быть представлены в виде тепловой и потенциальной (упругой) составляющих. Вид потенциальной составляющей зависит от типа твердого тела. Кристаллические взрывчатые вещества по характеру межатомных сил взаимодействия относятся к классу молекулярных кристаллов. Силами притяжения в кристаллах данного типа являются силы Ван-дер-Ваальса, а силы отталкивания, как и в ионных кристаллах, обусловлены перекрыванием электронных оболочек. Такой характер сил взаимодействия описывается потенциалом Борна-Майера. Тепловая составляющая определяется колебательным движением молекул, входящих в состав кристалла, и описывается приближением Дебая. Ввиду того, что область статических экспериментов не выходит за области низких и умеренных температур (до 1000 К), в данной

работе ограничивались рассмотрением фононной составляющей тепловой энергии и давления. Зависимость коэффициента Грюнайзена $\Gamma(V)$ от удельного объема, являющаяся связующей между тепловой и потенциальной составляющими уравнения состояния, описывается в приближении Ландау-Слейтера.

Получено полуэмпирическое уравнение состояния взрывчатого вещества триаминотринитробензол (ТАТБ), представляющего интерес из-за уникально низкой чувствительности к внешним тепловым и механическим воздействиям. Высокая стойкость по сравнению с большинством известных взрывчатых материалов позволяет расширить диапазон изменения термодинамических параметров (давления, температуры и т.д.) при проведении экспериментальных исследований, необходимых для построения уравнения состояния. Вместе с тем ВВ ТАТБ чрезвычайно привлекательно для научных исследований благодаря своей сложной кристаллической структуре. Обладая триклинной сингонией, кристаллы ТАТБ характеризуются высокой анизотропией и низкой симметрией, представляющей значительные трудности для рентгеноструктурного анализа.

Параметры уравнения состояния определялись на основании рентгеноструктурных исследований ТАТБ в изотермических и изобарических условиях. Кривая изотермического сжатия при температуре $T_0=293$ К была получена на ускорительном комплексе ИЯФ СО РАН с использованием метода порошковой дифракции при сжатии ТАТБ в алмазных наковальнях до давлений 6 ГПа. Кривая изобарического нагрева при давлении 0.1 МПа была получена дифрактометрическим методом во РФЯЦ-ВНИИТФ в диапазоне температур от 200 до 500 К.

Корректность уравнения состояния подтверждена хорошим описанием экспериментов по ударному сжатию, термическому расширению и теплоемкости, полученным для макроструктурных прессованных деталей из ВВ ТАТБ. Можно ожидать, что использование предложенного уравнения состояния позволит повысить точность описания термодинамических параметров непрореагировавшего ВВ ТАТБ при численном моделировании ударно-волновых и детонационных процессов.

ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СИСТЕМЫ Н-ГЕКСАН+ВОДА В ОКРЕСТНОСТИ ВЕРХНЕЙ КОНЕЧНОЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Безгомонова Е.И., Саидов С.М., Степанов Г.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики
им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Россия, Махачкала, Ярагского, 94.*

E-mail: Bezgomonova_lena@mail.ru

Изохорная теплоемкость C_v является одной из важнейших теплофизических характеристик вещества. Исследования изохорной теплоемкости необходимы при разработке ряда технологических процессов в нефтехимическом производстве, а также с точки зрения теории – для изучения поведения фазовых диаграмм, составления уравнений состояния.

В нашем исследовании в качестве измерительной ячейки был использован сферический калориметр Х.И. Амирханова, изготовленный из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т, конструктивные особенности которого подробно описаны в [1]. Основная идея калориметра состоит в использовании между внешней и внутренней оболочками калориметра слоя окиси меди, что позволяет с высокой точностью контролировать адиабатичность в системе.

Исследуемые изохоры приготавливали на основе бидистиллята воды и н-гексана марки «хч» взвешиванием компонентов на аналитических весах с точностью 0,005%. Погрешность определения плотности не превышала 0,15 %.

Температуру измеряли платиновым термометром сопротивления с погрешностью 0,01 К.

Погрешность измерения теплоемкости с учетом ошибок отнесения и поправок на нестрогую изохоричность составила 0,5 - 2%.

Для исследования использовался калориметр объемом $432,61 \pm 0,02 \text{ см}^3$ при комнатной температуре. Объем калориметра определен из известных P, V, T данных воды с погрешностью 0,013%.

На высокотемпературном адиабатном калориметре Х.И. Амирханова проведены исследования изохорной теплоемкости составов 0,121; 0,166; 0,200; 0,234; 0,256; 0,301; 0,345 мольных долей H_2O по различным изохорам в зависимости от температуры в интервале плотностей 245 – 500 кг/м^3 .

Измерения начинали из области трехфазного равновесия жидкость-жидкость-пар и продолжали в направлении повышения температуры по изохорам. Точность определения температуры фазового перехода составляет 0,1 К.

Эксперимент [2-4] и визуальные исследования на оптической ячейке высокого давления [5] показали, что при исследовании смеси по изохорам и постоянной концентрации на температурной зависимости C_v имеют место два скачка теплоемкости, обусловленных фазовыми переходами жидкость – пар и жидкость – жидкость (растворение). На рис. 1 представлена зависимость C_v от температуры по изохоре $v=4,0035 \text{ см}^3/\text{г}$ для концентрации 4,0 % (вес) H_2O .

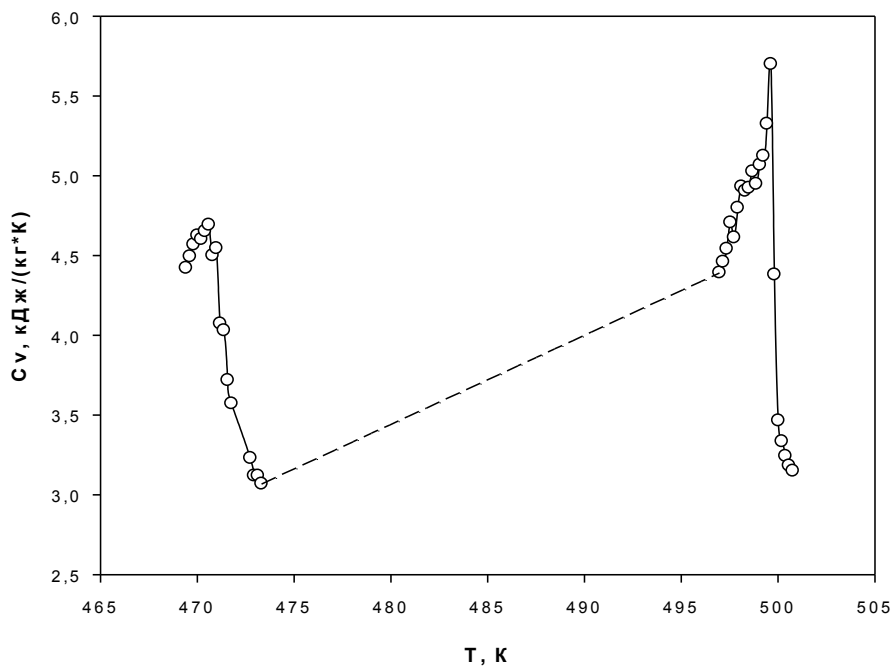


Рис.1. Зависимость изохорной теплоемкости от температуры для концентрации 4,0 % (вес) H_2O по изохоре $v=4,0035 \text{ см}^3/\text{г}$

Первый фазовый переход соответствовал переходу жидкость – жидкость, который имел пологую форму и происходил в некотором температурном интервале (рис.1). Второй фазовый переход резкий, происходил при более высокой температуре и соответствовал переходу жидкость – газ (более летучего компонента).

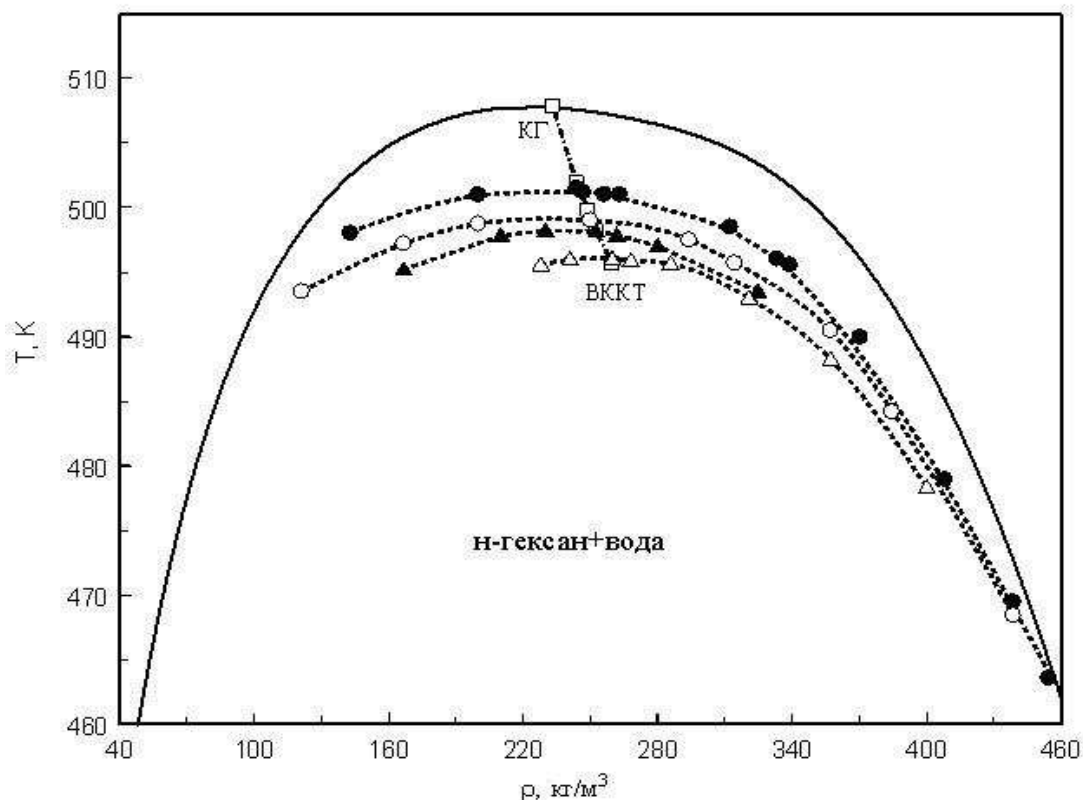


Рис.2. Экспериментальные значения плотности насыщения жидкости и парамеси н-гексан+вода и чистого н-гексана [6] в критической области: ●- $x=0.1195$ м. д. H_2O ; ○- $x=0.1662$ м. д. H_2O ; ▲- $x=0.1998$ м. д. H_2O ; △- $x=0.2566$ м. д. H_2O ; □ – критические точки смеси; КГ - критическая точка чистого н-гексана; ВККТ-верхняя конечная критическая точка

По скачкам теплоемкости были определены кривые фазового равновесия жидкость-газ для составов 0,120; 0,166; 0,200 и 0,256 мольных долей H_2O , которые представлены на рис. 2.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В. Степанов, Н.Г. Полихрониди, В.А. Мирская. *Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов* Методика ГСССД, зарегистрирована ВНИЦ СМВ, № ГСССД МЭ 115-03, 87 (2003).
2. I.K. Kamilov, G.V. Stepanov, I.M. Abdulagatov, A.R. Rasulov, E.I. Milikhina. *J. Chem. Eng. Data.* **6** (2001) 1556.
3. Е.И. Безгомонова, С.М. Оракова, Г.В. Степанов, К.А. Шахбанов. *ЖФХ.* **12** (2007) 2150.
4. Е.И. Bezgomonova, I.M. Abdulagatov, G.V. Stepanov. *Journal of Molecular Liquids.* **175** (2012) 12.
5. Г.В. Степанов, А.Р. Расулов, Е.И. Милихина, Г.М. Атаев. *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* **10** (2002) 58.
6. I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, J.W. Magee, S.B. Kiselev, J.F. Ely. *Ind.Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 1967.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЕЛИЧИНЫ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО ПОРОШКА НА ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТРЁХКОМПОНЕНТНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Будейко В.М., Григорьев Б.А., Истомин В.А.
 ООО «ГазпромВНИИГАЗ», Россия, 142717, Развилка, Московская область.
 E-mail: V_Buleiko@vniigaz.gazprom.ru

Для исследования влияния величины удельной поверхности кварцевого порошка на фазовое поведение углеводородов использован метод прецизионной адиабатической калориметрии [1]. Этот метод реализован в экспериментальном комплексе, состоящем из двух адиабатических калориметров. Первый калориметр предназначен для проведения исследования в объёме. Второй - для исследования в пористых средах. Измерены термические и калорические параметры состояния трёхкомпонентных углеводородных смесей в кварцевых порошках со средним размером зёрен 2.3 и 31.5 мкм и с удельной поверхностью $1.160 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и $0.104 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$ соответственно, в температурном диапазоне 200 – 430 К и давлении до 40 МПа. Составы углеводородных смесей представлены в таблице.

Компо- ненты	№ смеси (молярная доля/массовая доля)						
	1	2	3	4	5	6	7
CH ₄	<u>79.79</u>	<u>75.99</u>	<u>77.41</u>	<u>78.21</u>	<u>79.83</u>	<u>91.23</u>	<u>93.61</u>
	54.65	38.64	44.49	48.55	59.01	79.10	84.20
C ₃ H ₈	<u>17.16</u>	<u>19.20</u>	<u>19.56</u>	<u>19.76</u>	<u>20.17</u>	<u>8.77</u>	<u>6.39</u>
	32.30	26.84	30.90	33.71	40.99	20.90	15.80
C ₇ H ₁₆	<u>3.05</u>	-	-	-	-	-	-
	13.05						
C ₁₆ H ₃₄	-	<u>4.81</u>	<u>3.03</u>	<u>2.03</u>	-	-	-
		34.52	24.61	17.74			
М.в.эф.	23.777	31.550	27.905	27.274	21.701	18.503	17.836

На основе измеренных зависимостей давления, термодинамической производной $(\partial p / \partial T)_v$ и изохорной теплоёмкости от температуры построены фазовые диаграммы этих смесей в объёме и в кварцевых порошках. Параметры кривых равновесия определялись по экстремальным значениям термодинамической производной и теплоёмкости в области аномального поведения термодинамической системы при фазовых переходах [1].

На рис.1 приведены фазовые диаграммы одной и той же трёхкомпонентной углеводородной смеси (1) в объёме и в кварцевых порошках.

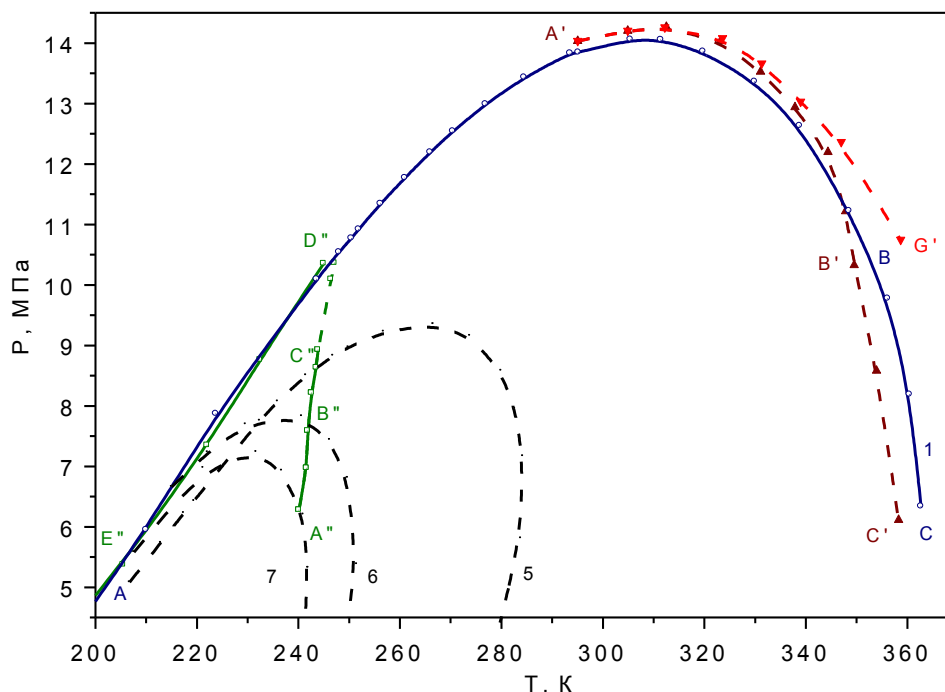


Рис.1. Фазовые диаграммы трёхкомпонентной углеводородной смеси в объёме и в кварцевых порошках: ABC – объём, $A'B'C'$ – 31.5 мкм кварцевый порошок (ввод УВ смеси); $A''G''$ – 31.5 мкм кварцевый порошок (отбор УВ смеси); $A'''B'''C'''D'''E'''$ – 2.3 мкм кварцевый порошок (ввод УВ смеси). Цифрами обозначены номера смесей, представленных в таблице

Как видно из рисунка, фазовое поведение углеводородной смеси в кварцевом порошке со средними размерами зёрен 31,5 мкм заметно отличается от фазового поведения этой смеси в объёме. Вследствие адсорбционно-десорбционных процессов, имеет место количественная трансформация фазовой диаграммы. В результате адсорбции 12 – 13% гептана, при давлении 6.1 МПа, происходит смещение пограничной кривой исходной смеси в сторону пониженных температур на величину 5-6 град.

Выполненные ранее нами исследования индивидуальных углеводородных компонентов свидетельствуют, что величина адсорбции метана, также как и пропана, кварцевым порошком очень мала. Однако, если эти компоненты находятся в смеси с более высококипящими углеводородами, например, гептаном, то, благодаря адсорбции последнего, сорбция метана и особенно пропана возрастает (происходит растворение - абсорбция этих компонентов в сорбированной плёнке гептана). Именно сорбцией пропана можно объяснить тот факт, что пограничная кривая в кварцевом порошке при температуре ниже 347,5 К проходит выше соответствующей пограничной кривой в объёме.

Наиболее отчётливо влияние кварцевого порошка на фазовое поведение трёхкомпонентной смеси проявляется в экспериментах с вводом и отбором вещества (рис. 1). Ввод вещества начинается с плотности, соответствующей фазовому переходу в точке C' , и заканчивается при плотности, соответствующей фазовому переходу в точке A' . Отбор вещества начинается с плотности, соответствующей фазовому переходу в точке A' , и заканчивается при плотности, соответствующей фазовому переходу в точке G' . Так как отбираемая смесь обогащена метаном и пропаном (вследствие преобладающей адсорбции гептана), то, по мере снижения давления и повышения температуры, в результате десорбции адсорбированного гептана, концентрация последнего в паровой фазе возрастает.

Исследования в кварцевом порошке со средним размером зёрен 2,3 мкм, имеющего большую удельную поверхность и, как следствие, большую сорбционную способность показали, что в поровом пространстве последнего происходит значительное изменение

состава углеводородной смеси. В результате наблюдается не только количественная трансформация фазовой диаграммы углеводородной смеси по сравнению с фазовой диаграммой в объёме (изменение формы пограничной кривой: ветвь ABC трансформируется в ветвь $A'B'C'$), но также и качественная трансформация фазовой диаграммы. Участок $A''B''C''D''$, соответствует относительно небольшим плотностям углеводородной смеси (менее 230 кг/м^3). В этом случае адсорбционной ёмкости кварцевого порошка достаточно, чтобы сорбировать практически весь гептан и, частично, пропан. В паровой фазе остаются только метан и пропан. Каждой точке (A'' , B'' , C'') соответствует пограничная кривая бинарной смеси метан – пропан, представленной в таблице (смеси 5, 6 и 7 соответственно).

Участок $D''E''$ соответствует большей плотности (более 300 кг/м^3). В этом случае сорбционной ёмкости кварцевого порошка не хватает, для сорбирования всего гептана. В паровой фазе остаётся трёхкомпонентная смесь метан – пропан - гептан, обеднённая гептаном и пропаном по сравнению с исходной смесью.

Влияние молекулярной массы компонентов на фазовое поведение насыщающих кварцевый порошок углеводородных смесей исследовано посредством представления последних как псевдобинарные [2]. При сохранении неизменным мольного отношения метан/пропан, в исходной трёхкомпонентной смеси 1 гептан заменён гексадеканом. Исследования выполнены в кварцевом порошке со средним размером зёрен $31,5 \text{ мкм}$. Составы утяжелённых псевдобинарных смесей приведены в таблице (смеси 2,3,4). На рис.2 представлены фазовые диаграммы этих смесей. Из рисунка видно, что для смеси 2, также как и для смеси 1, в пористой среде по сравнению с объёмом имеет место количественная трансформация фазовой диаграммы. В поровом объёме кварцевого порошка происходит смещение пограничной кривой в сторону более низких давлений.

Определение количества и состава адсорбированной и паровой фаз осуществлялось на основе измерения калорических и термических параметров трёхкомпонентных смесей, представленных в виде псевдобинарных, по методике, описанной в [2].

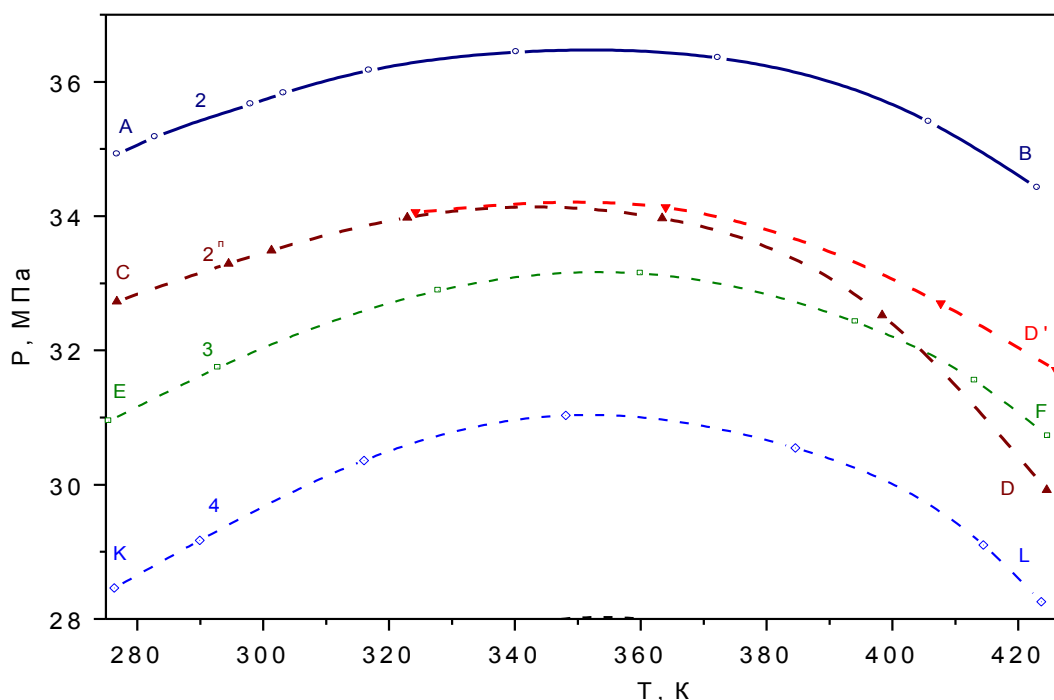


Рис. 2. Фазовые диаграммы трёхкомпонентных углеводородных смесей 2, 3 и 4 в свободном объёме и в кварцевом порошке: AB - объём, смесь 2; CD - $31,5 \text{ мкм}$ кварцевый порошок, смесь 2 (ввод УВ смеси); CD' - $31,5 \text{ мкм}$ кварцевый порошок, смесь 2 (отбор УВ смеси); EF и KL - объём, смеси 3 и 4). Цифрами обозначены номера смесей, представленных в таблице

ЛИТЕРАТУРА

1. В.П. Воронов, П.В. Попов, В.М. Булейко. *Методика ГСССД МЭ 118 - 05. Методика экспериментального исследования пограничных кривых и изохорной теплоемкости углеводородных смесей в диапазоне температур 110...420 К и давлений до 60 МПа. Российский научно-технический центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия.* М., 2005.
 2. В.М. Булейко, В.В. Булейко. *Известия ВУЗ.* 5 (2011) 40.
-

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ ПРИ РОСТЕ АТОМНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Воронцов А.Г.

ФГБОУ ВПО Южно-Уральский Государственный Университет (НИУ), Россия, 454080,
Челябинск, пр. Ленина 76. E-mail: sas@physics.susu.ac.ru

Описание процесса конденсации пара в рамках классической термодинамики основано на представлении о существовании жидкости в виде капель с непрерывной линейкой размеров, начинающейся от 0 [1]. При этом капли разных размеров обладают одинаковыми свойствами, характерными для объемной фазы. Это положение противоречит атомарной природе вещества, которая должна учитываться на начальных стадиях конденсации. Существующие методы коррекции аналитических результатов (использование эффективного радиуса капель, коррекция коэффициента поверхностного натяжения и т.д. [2]) не вполне решают проблему т.к. в них не учитывается дискретность строения атомных комплексов – мельчайших элементов конденсированной фазы. Основанный на дискретной модели строения вещества статистический подход [3] кажется более оправданным на начальных стадиях конденсации. Однако вероятностные параметры, определяющие динамику процесса, практически не поддаются прямому определению. Они зависят от большого числа факторов (размера и формы атомных комплексов, от их энергетического состояния и т.д.), что делает любые спекуляции относительно их значений сомнительными. В связи с этим ведутся многочисленные работы по атомистическому моделированию начальной стадии конденсации и выявлению ключевых параметров для управления ей. При конденсации пара металла в среде буферного газа найдено [4], что тепло и массоперенос в парогазовой системе удовлетворительно описывается в рамках классической молекулярно-кинетической теории, а процесс перехода атомов в конденсированную фазу происходит по сценарию отличному от традиционных представлений. Малые комплексы конденсированной фазы при присоединении дополнительных атомов испытывают значительный перегрев, который сохраняется при их росте. Для понимания механизмов, определяющих вероятности роста атомных комплексов при столкновениях, необходимо уточнение их структурных характеристик. Основным интересом представляются комплексы малых размеров, которые нельзя рассматривать как объемную фазу, и комплексы, находящиеся в перегретом (сильно возбужденном) состоянии, т.к. это соответствует росту внутренней энергии при конденсации.

В настоящей работе рассмотрены серии моделей каждая из которых представляла собой кластер Cu, находящийся в среде буферного газа Ag с некоторой постоянной температурой в интервале 1000 ... 2700 К. Было проведено моделирование кластеров разных размеров, имеющих разные значения внутренней энергии (разные температуры). Параметры потенциалов взаимодействия атомов и детали моделирования приведены в работе [4].

Анализ структуры возбужденных комплексов затруднен тем, что взаимное расположение атомов постоянно меняется, т.е. термин «структура» в данном случае имеет статистическое значение. При этом размер комплексов относительно мал, т.е. методика описания структуры должна использовать локальные характеристики расположения атомов. При заданных ограничениях традиционные методики исследования атомной плотности оказываются малоинформативными, а наиболее подходящим подходом для анализа структуры является разбиение Делоне [5]. Если форму каждого симплекса Делоне соотнести с определенным типом структуры, то можно получить статистически надежные результаты для самых малых комплексов.

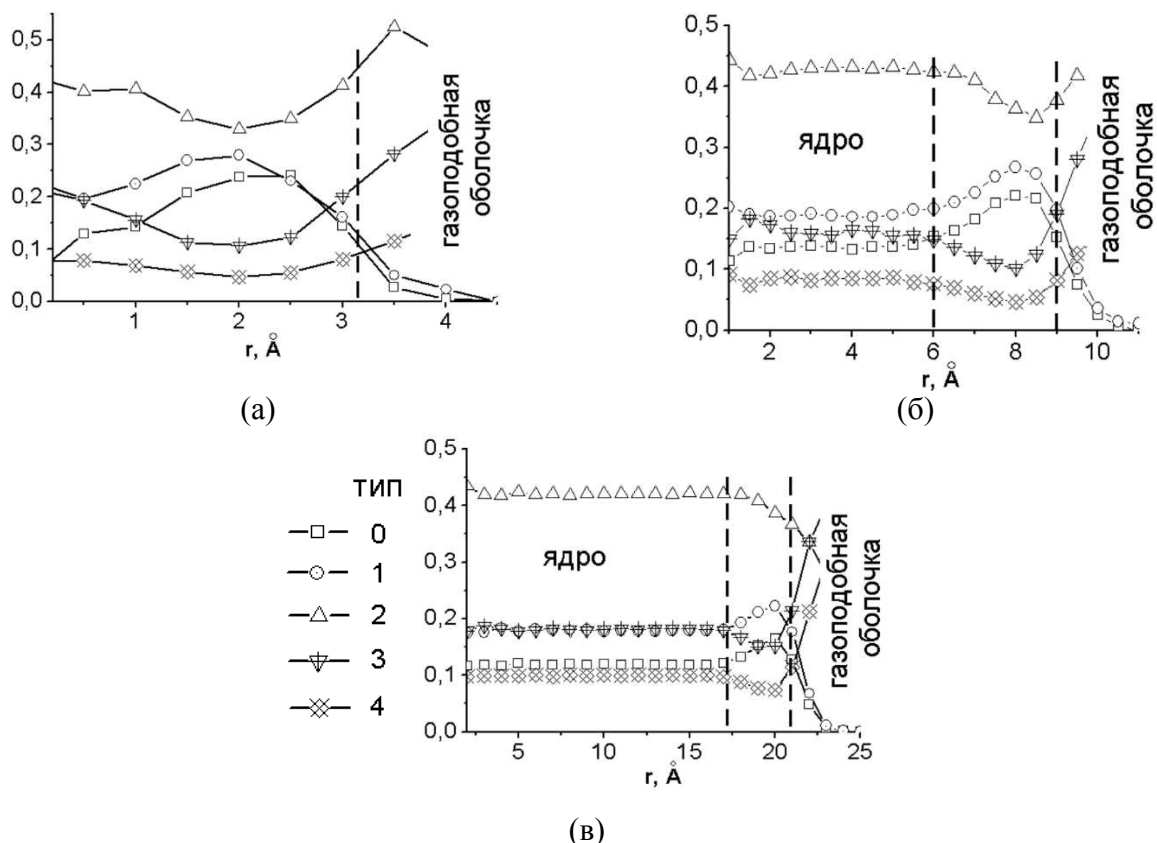


Рис.1. Доля симплексов разного типа в кластерах в зависимости от расстояния до центра масс. а - кластер 21 атомов, б - кластер 290 атомов, в - кластер 3200 атомов. Температура 1150 – 1540 К

Геометрическая структура кластеров анализировалась статистико-геометрическим методом [6], основанным на разбиении Делоне. В использованном методе структура характеризуется долей симплексов определенного типа. Тип симплекса – это число от 0 до 4, которое показывает на сколько плотно выбранная четверка атомов примыкают друг к другу. Симплексы типа 0 и 1 – тетраэдры близкие к правильным, симплексы типа 2 – фрагмент плотноупакованной структуры кристаллов (части октаэдров), 3 и 4 – фрагменты рыхлых структур [6]. Т.к. симплекс Делоне является наименьшим элементом структуры, оказывается возможным изучать зависимость структуры от расстояния до центра кластера. Обработка статистических данных, содержащих более 10^5 состояний кластера позволило установить его послойную структуру. На рис. 1 приведены зависимости доли симплексов разного типа 0...4 для сферических слоев, находящихся на разном расстоянии от его центра масс. Показаны распределения только внутренних симплексов (имеющих полное число соседей).

Из рис.1б, 1в видно, что в структуре сформировавшегося кластера можно выделить 3-и

слоя: ядро кластера, наружная псевдогазовая оболочка с уменьшающейся плотностью и разделительный слой, отделяющий центральную часть кластера от его псевдогазовой оболочки. Ядро кластера имеет одинаковую структуру во всем объеме. Его можно считать объемной фазой вещества. Промежуточный слой имеет толщину 3-4 Å, и отличается от ядра кластера повышенным содержанием правильных тетраэдрических элементов. Этот слой определяет положение межфазной границы. При изменении размера кластера уплотнённый слой сохраняет свою толщину даже для кластеров из нескольких десятков атомов. В этом случае он заменяет ядро кластера (рис. 1а). При этом процент правильных тетраэдров (типа 0 и 1 в сумме) становится настолько высок, что получающаяся структура соответствует икосаэдрическому типу упорядочения, в отличие от таковой для большого кластера (рис. 1 в) для которого доминируют симплексы типа 2, являющиеся элементами ГЦК структуры и структуры объемной жидкости. Моделирование не позволило выявить зависимость структура кластеров малых размеров от температуры т.к. они быстро теряют стабильность при нагревании. Для кластеров имеющих сформированное ядро при повышении температуры соотношение типов симплексов в ядре кластера и разделительном слое меняется. Интенсивное испарение кластера наблюдается, когда структура разделительного слоя приближается к структуре его центральной части.

Таким образом формирование атомной структуры конденсированной фазы начинается с образования атомного комплекса у которого в центре псевдогазового облака находится уплотнение. При увеличении числа атомов указанное уплотнение раздвигается, формируя оболочку, внутри которой находится вещество со структурой близкой к структуре объемной фазы. Центральная часть кластера наблюдается у частиц с размером более 4-5 Å, а ее структура мало отличается от структуры объемной жидкости для кластеров более 10 Å.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.И. Петров. *Кластеры и малые частицы*. Наука, М., 1986.
2. S.M. Thompson, et.al. *The Journal of Chemical Physics*. **81** (1984) 530.
3. Я.Б. Зельдович. *ЖЭТФ*. **12** (1942) 525.
4. А. Г. Воронцов, Б. Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко. *ЖЭТФ*. **142** (2012) 897.
5. Н.Н. Медведев. *Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем*. Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2000.
6. А.Г. Воронцов, Д.А. Куц. *Расплавы*. **3** (2008) 83.

ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА РАВНОВЕСИЕ ПАР-ЖИДКОСТЬ АЗЕОТРОПНЫХ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ

Хайруллина А.Р., Минибаева Л.Р., Малыгин А.В., Клинов А.В.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
420097, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, E-mail: alklin@kstu.ru

В рамках разработанной методики исследования равновесия пар-жидкость на основе процесса открытого испарения жидкой смеси в изобарных условиях [1], проведены исследования влияния ионных жидкостей на условия фазового равновесия пар- жидкость.

В качестве объекта исследования выступали водно-спиртовые системы, склонные к азеотропии. На рисунке 1, в качестве примера, представлены результаты исследования влияние ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазол хлорид [EMIM][Cl] на условия фазового равновесия пар-жидкость этанол-вода.

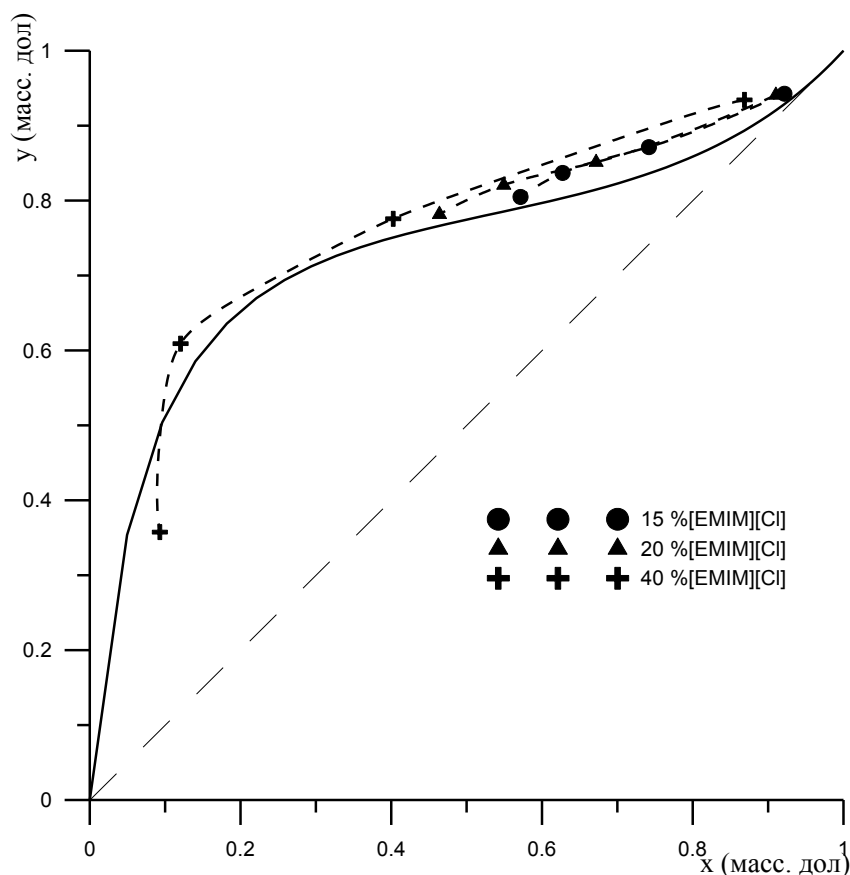


Рис. 1. Равновесные составы пара и жидкости в тройной системе этанол-вода-[EMIM][Cl]. Непрерывная линия – данные в отсутствии [EMIM][Cl].

Из графика видно, что добавление [EMIM][Cl] смещает азеотропную точку в область больших концентраций этанола. При содержании [EMIM][Cl] в смеси в количестве 15% массовых и более наблюдается исчезновение азеотропии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00251 а.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Клинов, Л.Р. Минибаева, А.В. Малыгин, А.Р. Габдрахманова. *Вестник Казанского технологического университета*. **13** (2014) 165.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР ОТ СОСТАВА СМЕСЕЙ Н-АЛКАНОВ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР НЕИЗУЧЕННЫХ СИСТЕМ

Трунова А.Н., Гаркушин И.К., Назмутдинов А.Г., Гаркушин А.И.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус. E-mail: Chemsstu@mail.ru

Важное значение в изучении н-алканов в нефтяных флюидах имеют данные по критическим параметрам. В настоящее время известен метод расчета температур эвтектик в рядах систем $CCl_4-C_nH_{2n+2}$ и $C_2Cl_4-C_nH_{2n+2}$, где $n = 9...24$ в формуле н-алкана[1], целью которого является определение температур эвтектик для неизвестных систем. Сущность

метода заключается в выборе систем с постоянным рядообразующим компонентом. Целью данного исследования является разработка метода расчета критических температур неизученных систем при постоянных составах (изоцентрах) в ряду систем $C_3H_8 - C_nH_{2n+2}$, где $n = 4 \dots 10$. В ходе аналитического обзора справочной литературы [2-3] было установлено, что таким рядом может быть ряд смесей $C_3H_8 - C_nH_{2n+2}$, где $n = 4 \dots 8, 10$, в котором неизученной является система $C_3H_8 - C_9H_{20}$, а постоянным (рядообразующим) веществом является пропан.

В ходе аналитического описания был разработан алгоритм расчета согласно предложенному методу. Используя справочные данные [2-3], построены графические зависимости в различных системах координат. Аналитическое описание с построением графических зависимостей проводили на ПЭВМ с использованием пакета программ TableCurve 2D; выбор оптимальной математической модели осуществлялся по методу наименьших квадратов [4-6]. Полученные в результате расчетов недостающие значения критических температур приведены в таблице.

Расчитанные в результате работы значения критических температур

Концентрация пропана, мольная доля	Система						
	$C_3H_8 - C_4H_{10}$	$C_3H_8 - C_5H_{12}$	$C_3H_8 - C_6H_{14}$	$C_3H_8 - C_7H_{16}$	$C_3H_8 - C_8H_{18}$	$C_3H_8 - C_9H_{20}$	$C_3H_8 - C_{10}H_{22}$
0,20	416,7	455,7	492,3	523,1	551,8	584,4	613,4
0,40	407,3	439,0	472,5	499,2	532,5	562,5	592,7
0,60	396,3	419,4	447,1	468,5	498,8	522,7	548,6
0,80	383,7	396,7	414,0	427,9	447,2	460,7	475,8

В результате использования предложенного метода, как видно из таблицы, были дополнены сведения по критическим температурам для изученных ранее систем, а также впервые получены значения T_c для системы с нонаном. Однако предложенная методика теоретически может быть применима и для систем с большим числом атомов углерода, в ходе экспериментального исследования которых в области критических температур наблюдается крекинг.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.К. Гаркушин, А.В. Колядо, Е.В. Дорохина. *Расчет и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ*. УрО РАН, Екатеринбург, 2011.
2. D. Ambrose, C. Tsonopoulos. *J. Chem. Eng.* **40** (1995) 531.
3. C.P. Hicks, C.L. Young. *Chem. Rev.* **2, 75** (1975) 119.
4. Ч. Лоусон, Р. Хенсон. *Численное решение задач метода наименьших квадратов*. Статистика, М., 1979.
5. Е.С. Вентцель. *Теория вероятностей*. Наука, М., 1969.
6. А.К. Чарыков. *Математическая обработка результатов химического анализа*. Химия, Л., 1984.

ВЛИЯНИЕ ИНДИФФЕРЕНТНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ДИМЕРИЗАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ В МОДЕЛИ ТВЕРДЫХ СФЕР

Давыдов А.Г.¹, Пешкина К.Г.², Ткачев Н.К.²

¹УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Россия, 620002,
Екатеринбург, ул. Мира, 19,

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Россия, 620219,
Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, 22. E-mail: alex_davydov@mail.ru

Проблема расчета химических равновесий в неидеальных системах является одной из наиболее сложных в физической химии, так как активности участников реакции зависят от сил, действующих между частицами на микроскопическом уровне. Задачу о димеризации в системе твердых сфер можно отнести к наиболее простой, если иметь ввиду парные взаимодействия между частицами. Однако следствия модели до сих пор недостаточно изучены с точки зрения приложений статистико-термодинамической теории к химическим реакциям. В [1] были рассмотрены особенности димеризационного равновесия в однокомпонентной системе твердых сфер при заданной энергии диссоциации и различных длинах связи в димере в рамках упрощенной сферической модели. В [2] предложен метод учета гантелеобразной формы димера и показано, что такая модель, в целом, не меняет качественную картину, описанную в [1], а уточняет расчет их концентрации в области низких температур.

Если говорить о задаче димеризации в индифферентном растворителе, то здесь наиболее интересными вопросами, конечно, являются следующие: каким образом изменение диаметра частиц растворителя влияет на положение химического равновесия, каковы отклонения концентрации димеров от идеального случая вдоль концентрации, или каких типов концентрационных зависимостей среднего коэффициента активности можно ожидать?

Цель настоящего сообщения – представить результаты расчета характеристик димеризационного равновесия в присутствии индифферентного растворителя, частицы которого также полагаются твердыми сферами со своим собственным значением диаметра, но не вступают в какие-либо химические реакции.

В работе рассматривается простейшая геометрическая модель димерной молекулы в бинарной системе $A_c B_{1-c}$, где частицы компонента А могут димеризоваться в результате протекания самопроизвольной реакции $2A_1 = A_2$. Такая бинарная система состоит из N атомов, в которой при заданной температуре и давлении сосуществуют N_1 атомов A_1 , N_2 димеров A_2 и N_B атомов индифферентного растворителя В. Компоненты А и В представляются твердыми сферами различных диаметров ($d_A = d$, $d_B = \xi d$). Очевидно, что числа частиц должны быть связаны условием материального баланса: $N = N_1 + 2N_2 + N_B$.

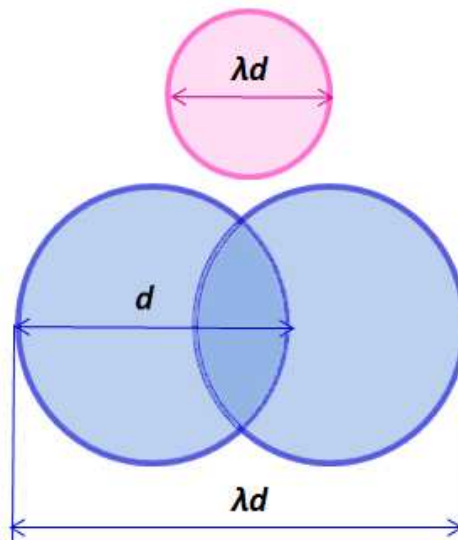


Рис.1. Простейшая модель для учета эффектов исключенного объема при образовании димерной молекулы с перекрытием или частичным слиянием частиц

На рис.1 показано приближение, учитывающее слияние (fusion) или перекрытие электронных оболочек атомов при формировании химической связи в димере. Величина параметра λ описывает слияние атомов в димерной молекуле. Очевидно, что изменение объема в результате элементарного акта химической реакции будет равно $\pi d^3 / 6 (\lambda^3 - 2)$.

Для вывода условий равновесия при постоянном давлении и температуре запишем свободную энергию Гиббса в виде суммы трех вкладов: идеального газа (id), твердосферных взаимодействий (hs) и работы против внешних сил:

$$G = F + P_0 V = F_{id} + F_{hs} + P_0 V$$

Положение равновесия системы при постоянных давлении и температуре или минимум свободной энергии Гиббса должен быть найден в данном случае и по концентрации димеров и по атомной плотности ввиду того, что всякое смещение химического равновесия приводит к изменениям мольного объема и наоборот. Это приводит к системе двух уравнений, состоящей из закона действующих масс (ЗДМ) и уравнения состояния (УС).

Для простоты рассмотрим простейшую аппроксимацию для вклада твердосферных взаимодействий в приближении ван-дер-ваальсовского типа, пренебрегая слабым притяжением (лондоновские силы) частиц на расстояниях больших твердосферных диаметров.

Уравнение состояния, в рассматриваемом случае запишется следующим образом:

$$\frac{P_0^{vdv} d^3}{kT} = \frac{1}{1+x} \frac{\rho}{\left(1 - \rho \left[\frac{c(1+x) - 2x}{1+x} + \lambda^3 \frac{x}{1+x} + \zeta^3 (1-c) \right] \right)}$$

Здесь $\rho = N d^3 / V$ – безразмерная плотность атомов, h и k – постоянные Планка и Больцмана, соответственно, P_0^{vdv} – внешнее давление, c – содержание компонента A , x – концентрация димера, T – абсолютная температура.

Уравнение ЗДМ имеет следующий вид: $\frac{x}{[c(1+x) - 2x]^2} = K \cdot \gamma$.

Определим константу равновесия и средний коэффициент активности:

$$K = \frac{h^3 Z_{vib} Z_{rot} P_0^{v_{dV}}}{(\pi m_A kT)^{3/2} kT} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right) - \text{константа равновесия}$$

$$\gamma^{v_{dV}} = \exp\left((2 - \lambda^3) \frac{P_0^{v_{dV}} d^3}{kT}\right) - \text{средний коэффициент активности.}$$

Здесь Z_{vib} и Z_{rot} – колебательная и вращательная статистические суммы димера, соответственно, m_A – масса атомов А.

Нетрудно решить выписанную систему уравнений аналитически, замечая, что уравнение состояния является линейным относительно плотности, а уравнение ЗДМ – квадратным относительно концентрации димеров.

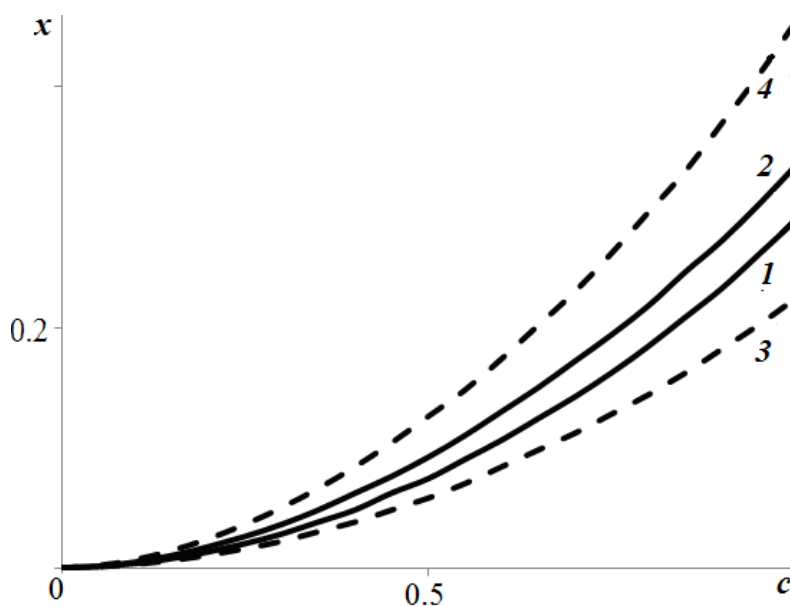


Рис.2. Концентрационная зависимость содержания димеров в смеси $A_c B_{(1-c)}$. Кривые 1 и 3 соответствуют значению $\lambda = 1.1$, а кривые 2 и 4 при $\lambda = 1.8$. Размер частиц индифферентного растворителя составлял $\zeta = 1.1$

На рис.2 представлены результаты расчетов концентрации димеров в зависимости от содержания компонента А (сплошные кривые 1 и 2) в сравнении с идеальным случаем (пунктирные кривые 3 и 4) при различных значениях длины связи в димере. При больших концентрациях компонента А ($c \rightarrow 1$) доля димеров стремится к максимально возможной при данной температуре. Видно, что имеют место и положительные и отрицательные отклонения от идеального поведения при, соответственно, отрицательном и положительном изменении объема в результате элементарного акта димеризации. Таким образом, простая модель димеризации в индифферентном растворителе при учете только твердосферных взаимодействий в приближении ван-дер-ваальсовского типа дает аналитический способ оценки отклонения химического равновесия от идеальности.

Работа выполнена при поддержке целевой программы УрО РАН (№ 12-У-3-1011).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.К. Ткачев, А.Р. Зинатулина. *ЖФХ*. **9** (2013) 1471.
2. Н.К. Ткачев. *Расплавы*. **2** (2014) 87.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ

Крупин А.С., Карякин М.Е., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: krupin_91@mail.ru

Введение в молекулу жидкого кристалла (ЖК) иона лантаноида позволяет объединить ориентационное поведение жидкокристаллических мезофаз с высокой магнитной анизотропией и люминесцентными свойствами ряда ионов лантаноидов и подойти к созданию мультифункциональных материалов с необычными магнитными и оптическими свойствами. Ориентирование лантаноидсодержащих ЖК позволяют получить среды, обладающие линейно поляризованной люминесценции. Такие материалы могут быть использованы в новых типах светоизлучающих диодов и гибких дисплеев.

В данной работе проведено исследование фазовых превращений лантаноидсодержащих ЖК. Изучена возможность получения на их основе ориентированных сред с помощью ориентирующей подложки. В качестве исследуемых соединений были использованы аддукты лантаноидов $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17}$ (рис. 1), где Ln – Eu(III) и Tb(III), проявляющие жидкокристаллические свойства.

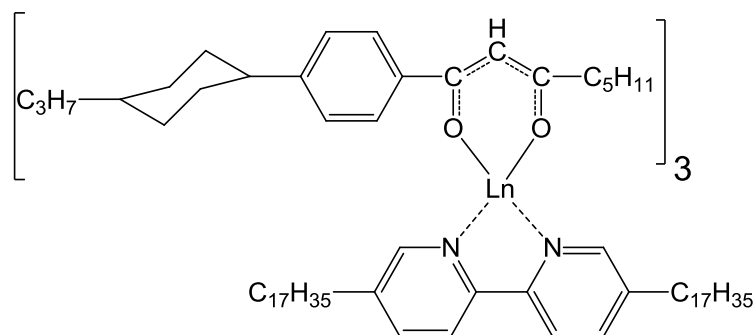


Рис.1. Структурная формула $\text{Ln}(\text{CPDK}_{3-5})_3\text{bpy}_{17}$

Термодинамические параметры фазовых переходов лантаноид содержащих ЖК определялись по данным дифференциальной сканирующей калориметрии. Температуры фазовых переходов и типы мезофаз были найдены по данным поляризационной оптической микроскопии. Было показано, что комплексы при охлаждении из изотропного состояния стеклуются с сохранением упаковки мезофазы и заданной в мезофазе ориентации молекул.

Ориентированные пленки комплексов Ln(III) были получены с помощью нанесенного на кварцевую подложку ориентанта – полимера нейлона-6 при нагревании до перехода в изотропную жидкость и дальнейшем медленном охлаждении до комнатной температуры. Данные среды были изучены с помощью люминесцентной спектроскопии. Было обнаружено 1,5 кратное увеличение интенсивности излучения ориентированной пленки комплекса Eu(III) по сравнению с неориентированной пленкой (рис.2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00136-а.

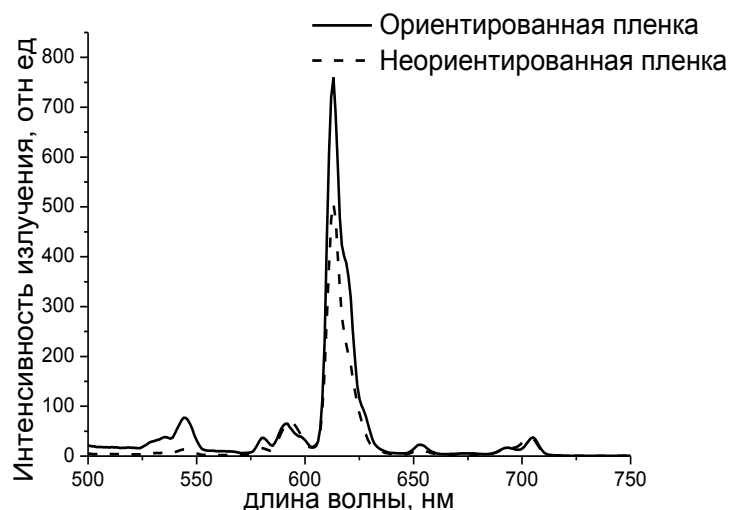


Рис.2 – Сравнение интенсивности излучения ориентированной и неориентированной пленки комплекса Eu(III)

КОНЦЕНТРАТОРЫ ТЕРМИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В МАТРИЧНЫХ СИСТЕМАХ С КРУГЛЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Куанышев В.Г.¹, Сачков И.Н.², Алтарев В.А.², Коробов И.С.²

¹Уральский технический институт связи и информатики, Россия, Екатеринбург, 620109, ул. Репина, 15. E-mail: kuan06@mail.ru

²Уральский федеральный университет, Россия, Екатеринбург

К числу важнейших теплофизических характеристик конструкционных материалов можно отнести термическую прочность. В случае однородных систем она определяется прочностными характеристиками материала. Однако для неоднородных, в частности, многофазных, необходимо учитывать характер микроструктуры.

Рассмотрим слоистые структур, изображенные на рис.1, ⊥. При распространении теплового потока перпендикулярно слоям возникает существенная неоднородность распределения градиента температуры $g = |\text{grad}T|$. При этом отношение значений градиентов, фиксируемых в компонентах, $(g_1/g_2)_{\perp} = \sigma_2/\sigma_1$, определяется соотношением величин теплопроводности σ_k материалов слоев.

В ситуации же, когда поток ориентирован параллельно слоям (рис.1, ||), градиент температуры одинаков по всему микрообъему, то есть $(g_1/g_2)_{\parallel} = 1$. Можно ожидать, что обсуждаемые значения отношений градиентов образуют своеобразную вилку для произвольных регулярных матричных двухфазных структур. Для слоистых двухфазных систем спектр значений градиентов температуры, реализующихся в образце, имеет вид дельта-образных функций. Ранее было показано [1, 2], что в случае матричных двухфазных регулярных структур подобные спектры характеризуются сложной формой.

Цель настоящей работы – оценить закономерности формирования пространственных распределений термических напряжений в матричных системах круглых включений, характеризующихся различным взаимным расположением. Схемы соответствующих структур представлены на рис.1. Структуры слева и справа – дуальны друг другу, то есть получаются перестановкой материалов фаз и включений и поворотом на 90° . Стрелка – направление потока. Рассматриваем стационарные процессы теплопроводности. Считаем, что упругие модули включения и матрицы мало отличаются друг от друга. В подобных

условиях локальные значения величин термических напряжений пропорциональны величине градиента температуры в данной точке.

Для расчета распределения температуры в рассматриваемых пространственно неоднородных системах применялся метод конечных элементов, использовавшийся в работах [1, 2]. Использовались программы, составленные авторами на языке Фортран. В расчетах рассматривается двумерный плоский процесс распространения тепла в прямоугольной элементарной ячейке, содержащей четверти включений [1]. На границах прямоугольной расчетной области принимаем изотермические и адиабатические граничные условия.

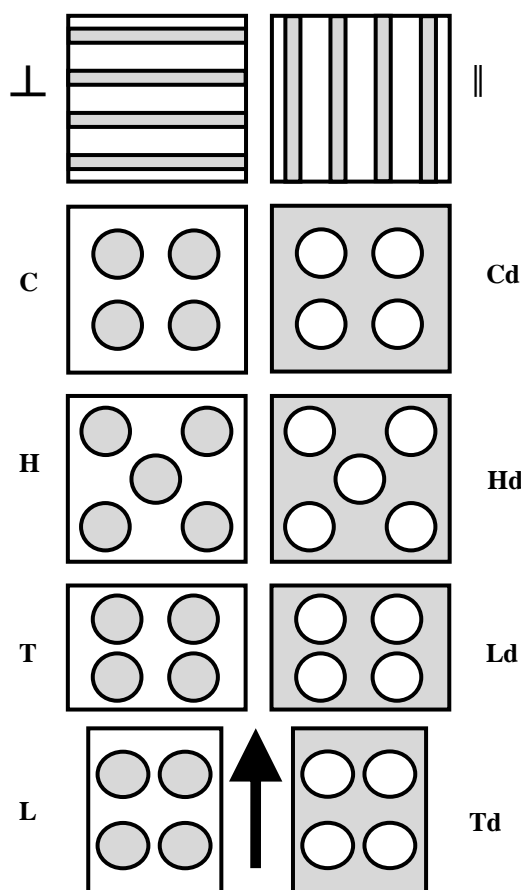


Рис.1. Схемы структур, темным цветом выделены фазы с большей проводимостью

В результате расчетов были установлены значения относительного градиента температуры $\gamma = g/g_0$, где g_0 – значение градиента, фиксируемое в однородной системе. Рассмотрены системы, схемы которых представлены на рис.1, при варьируемых значениях концентрации включений и соотношениях проводимостей матрицы и включения σ_2/σ_1 .

Для рассматриваемых систем обнаружена существенная неоднородность распределения $\gamma(x, y)$. В различных точках материала реализовывались области с пониженным $\gamma < 1$ и повышенным $\gamma > 1$, в сравнении с однородным случаем, значениями термических напряжений. Анализ результатов расчетов показал, что картина распределения термических напряжений существенно зависит от типа структуры и различается для взаимно-дуальных структур. Наблюдаются различные точки локализации напряжений их величины. На рис.2 представлены типичные картины пространственных распределений $\gamma(x, y)$ систем С и Сd. Линии около включений ограничивают области, отличающиеся значениями γ в два раза.

Анализ результатов расчетов показал, что для системы С («проводящие включения») линии теплового потока стягиваются в проводящие частицы, при этом термические

напряжения концентрируются в промежутке между частицами и направлены «параллельно» общему направлению распространения потока (рис.2). Для дуальной системы C_d линии тока располагаются предпочтительно в проводящей матрице, огибая включения, а термические напряжения максимальны в поперечном направлении. В случае проводящих включений, система C , максимальные значения градиента γ_{\max} достигали нескольких десятков величины (при $\sigma_2 / \sigma_1 = 100$). В то же время для системы C_d эти значения составляли несколько единиц.

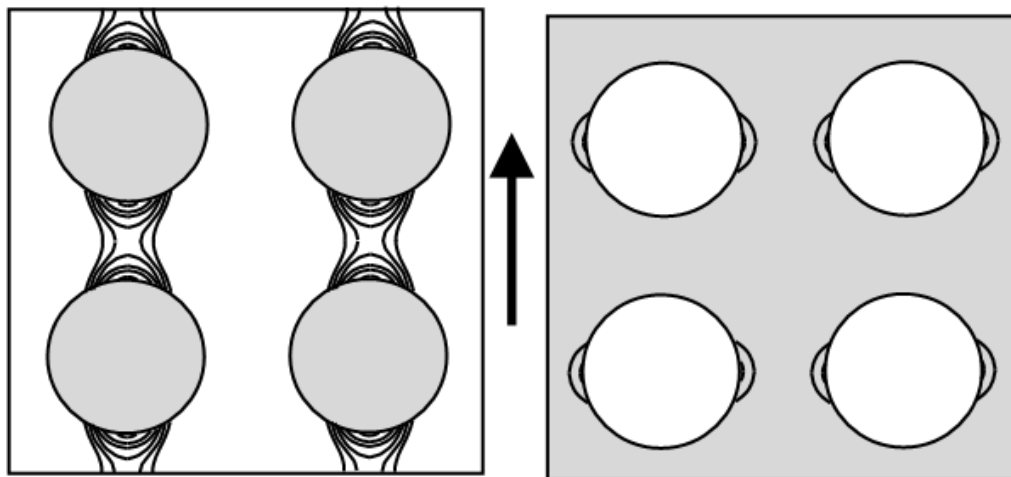


Рис.2. Конфигурации областей концентрации термических напряжений в системе C , темный цвет – высокопроводящая фаза

В случае шахматного порядка частиц H напряжения сосредоточены в промежутках между включениями, а в H_d – расположены внутри слабопроводящих частиц.

Для анизотропной системы L характерно усиление эффектов концентрации, в сравнении с изотропной конфигурацией C . В случае же дуальной ей структуры L_d – имеет место обратное явление, эффект концентрации ослабевает. Анизотропные же системы T и T_d демонстрируют противоположные явления ослабления и усиления.

Для обсуждаемых систем характерно также значительное различие величин градиентов температуры. Систематизация результатов расчетов позволяет предложить следующую иерархию величин напряжений:

$$L > C > H > T_d > C_d > H_d > T > L_d.$$

Величина градиента увеличивается при росте концентрации частиц, достигая максимума, когда включения начинают касаться друг друга.

Исследование закономерностей формирования термических напряжений в неоднородных материалах требует дальнейшей работы. Систематизируя полученные к настоящему времени данные, можно прийти к следующим выводам.

1) В обсуждаемых ситуациях величины термических напряжений зависят от соотношения проводимостей фаз, их концентраций и геометрических факторов микроструктуры. Значения концентрации могут достигать десятков величин.

2) При возникновении стационарных термических напряжений наиболее опасна ситуация, когда слабопроводящая фаза образует матрицу, а высокопроводящая компонента сосредоточена во включениях.

3) При анализе термопрочности необходимо учитывать особенности комплексов включений, поскольку они могут существенно взаимно усиливать свое влияние.

4) Эффекты влияния геометрии могут иметь существенное значение для прогнозирования механизмов формирования трещин и сценариев термического разрушения двухфазного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Н. Сачков. *Журнал технической физики*. **66 (12)** (1996) 48.
2. В.Т. Куанышев, И.Н. Сачков. *Наука и технологии. Секция 1: Неоднородные материалы и конструкции. Краткие сообщения XXVIII Российской школы по проблемам науки и технологий*. Миасс (2008) 100.

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИТРОЙНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА ИЗ МЕТАВАНАДАТОВ ЛИТИЯ, КАЛИЯ И БРОМИДА НАТРИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,Na,K||Br,VO₃

Мамедова Н. А., Губанова Т.В., Самсонова И.Н., Гаркушин И.К.

*Самарский государственный технический университет, Россия, 443100, Самара,
ул. Молодогвардейская, 244. E-mail: nurlana2007@gmail.com*

Изучение многокомпонентных систем из солей щелочных металлов представляет интерес для использования в химической и металлургической промышленности, где применяются солевые смеси в качестве расплавленных электролитов и теплоносителей. Наибольшее значение для практического применения имеют эвтектические составы, так как позволяют достичь заданной температуры плавления, обладая при этом высокой удельной энтальпией плавления.

В качестве объекта исследования в работе выбрана взаимная система на основе галогенидов и ванадатов s¹-элементов. Для экспериментального исследования выбрана ранее не изученная квазитройная система LiVO₃-NaBr-KVO₃, треугольник состава которого представлен на рис. 1.

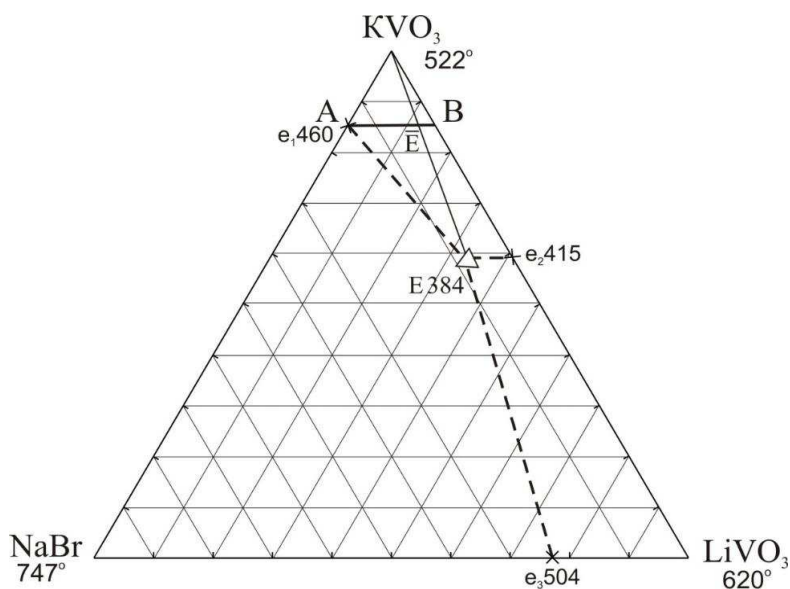
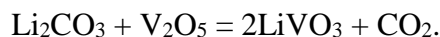


Рис. 1. Квазитройная система LiVO₃-NaBr-KVO₃

Квазитройная система LiVO₃-NaBr-KVO₃ исследована методом дифференциального термического анализа (ДТА) в интервале температур 350...800 °С. Температура измерялась при помощи платина - платинородиевых термопар, сигнал дифференциальной термопары усиливался фотоусилителем Ф-116. Кривые охлаждения регистрировались при помощи автоматического потенциометра КСП-4. Скорость охлаждения составляла 12...15 °С/мин,

масса навесок - 0,2 г. Составы в исследованной системе выражены в мольных процентах. Исходные реактивы были предварительно прокалены. Метаванадат лития был синтезирован авторами по реакции:



Исходные порошкообразные реагенты, гомогенизированные в агатовой ступке, взятые в стехиометрическом соотношении, нагревались в платиновом тигле до температуры 580 °С и выдерживались при этой температуре в течение 6 часов. Температура синтеза определена исходя из данных [1] по системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ и кривой ДТА нагревания стехиометрической смеси порошков Li_2CO_3 и V_2O_5 . Контроль чистоты реактивов осуществлялся методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3.0, излучение $\text{CuK}\alpha$.

Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [2, 3], все двухкомпонентные системы, входящие в квазитройную, были исследованы ранее в различных работах [4-6] и характеризуются эвтектическим типом плавления.

Планирование эксперимента в изученной системе проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [7]. Для экспериментального изучения методом ДТА в системе $\text{LiVO}_3\text{-NaBr-KVO}_3$ выбран и исследован политермический разрез AB (A – 15% LiVO_3 + 85% KVO_3 ; B – 15% NaBr + 85% KVO_3 , рис. 1, 2) в поле кристаллизации метаванадата калия.

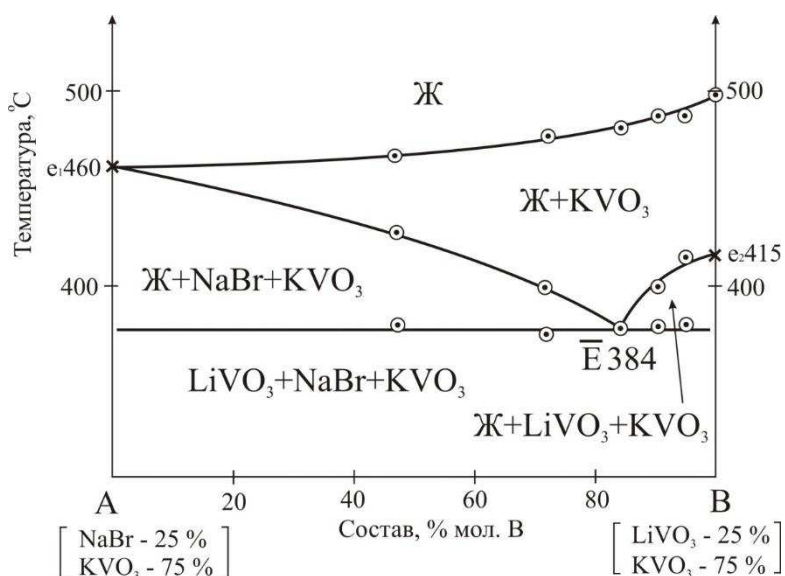


Рис.2. Т-х диаграмма политермического сечения AB квазитройной системы $\text{LiVO}_3\text{-NaBr-KVO}_3$

Из диаграмм состояния политермического разреза определена проекция квазитройной эвтектической точки \bar{E} на плоскости разреза и соотношение концентраций компонентов NaBr и LiVO_3 в тройной эвтектике. Исследованием невариантного разреза (рис. 3), соединяющего вершину компонента KVO_3 с проекцией трехкомпонентной эвтектики \bar{E} , определены состав и температура (384 °С) квазитройной эвтектической точки.

Выявленный состав может использоваться в качестве электролита для химического источника тока.

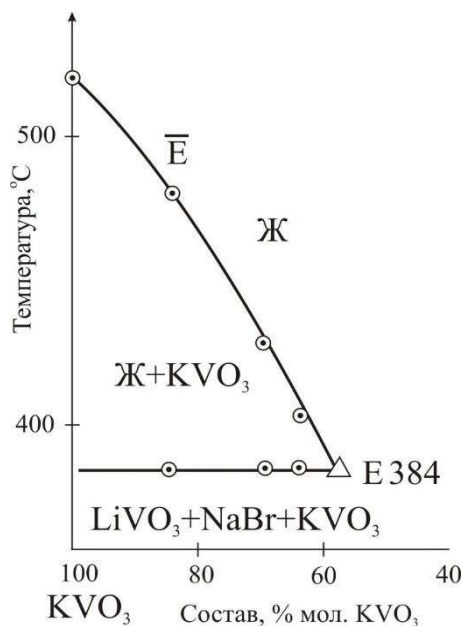


Рис.3. Т-х диаграмма невариантного разреза KVO_3 -E -E

Работа выполнена в рамках государственного задания СамГТУ на 2014 год, код проекта 1285.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. *Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства*. Наука, М., 1988.
2. В.П. Глушко. *Термические константы веществ Вып. X. Ч. 1*. ВИНТИ, М., 1981.
3. В.П. Глушко. *Термические константы веществ Вып. X, Ч. 2*. ВИНТИ, М., 1981.
4. Е.В. Золотухина, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин. *Журн. неорган. хим.* **7, 58** (2013) 965.
5. И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, А.С. Петров, Б.В. Анипченко. *Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. Машиностроение-1*, М., 2005.
6. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева и др. *Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III Двойные системы с общим катионом. Справочник*. Металлургия, М., 1979.
7. А.С. Трунин, Д.Г. Петрова. *Визуально-политермический метод*. Куйбышев, 1977. 93 с. Деп. в ВИНТИ 20.02.78, № 584-78.

ABOUT MELTING CURVE AND NONCONGRUENCE OF COLLOIDAL AND DUSTY PLASMAS MODELS

Martynova I.A., Iosilevskiy I.L.

MIPT(SU), Russia, 141701, Moscow, Institutskiy, 9

IIT RAS, Russia, 125412, Moscow, Izhorskaya Street, 13/2.

E-mail: martina1204@yandex.ru

The base for a consideration is a well-known and widely used dusty plasmas phase diagram [1] for an equilibrium charged system with the Yukawa potential in its standard representation in the coordinates: Γ - κ (Γ is the Coulomb non-ideality parameter, κ is the dimensionless Debye screening parameter). The phase regions for the three states of the system (fluid vs. bcc and fcc crystals) from

the Hamaguchi diagram are reconstructed in the density-temperature coordinates. Two simplified variants of dusty plasmas models are considered as a thermodynamically equilibrium combination of classical Coulomb particles: (i) a two -component electroneutral system of macro- and microions (+Z,-1), and (ii) a 3- component electroneutral mixture of macroions and two kinds of microions(+Z,-1,+1). The resulting phase diagram in the logarithmic coordinates $\ln T$ - $\ln N$ has the form of a linear combination of crystalline and fluid zones separated by the boundaries $\Gamma = \text{const}$. Parameters and locations of these zones are analyzed in dependence on the intrinsic parameter of the model - macroion charge number Z . Parameters of a splitting the one-dimensional melting boundaries of the Hamaguchi diagram (i.e. hypothetical melting density gap between separate freezing liquid line (*liquidus*) and melting crystal line (*solidus*)) are discussed. Additional splitting of all phase boundaries in the three-component model (+Z,-1,+1) because of so-called non-congruency of all phase transitions are also under consideration.

REFERENCES

1. S. Hamaguchi, R.T. Farouki, D. Dubin, Phys. Rev. E. **56** (1997) 4671.

КРИТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Никитин Е.Д., Попов А.П.

*Институт теплофизики УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 107а.
E-mail: e-nikitin@mail.ru*

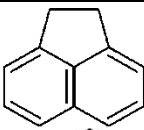
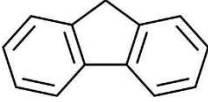
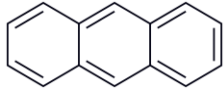
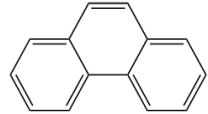
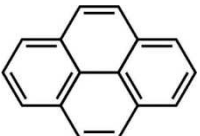
Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – это соединения, молекулы которых содержат не менее двух бензольных колец, расположенных в разнообразных конфигурациях. ПАУ содержатся в нефти и угле; сведения о теплофизических свойствах ПАУ представляют интерес для отраслей промышленности, связанных с переработкой нефти и угля. Кроме того, ПАУ образуются в результате неполного сгорания различных топлив. ПАУ являются сильными загрязнителями окружающей среды, т.к. обладают мутагенными, канцерогенными и тератогенными свойствами [1,2]. Критические параметры – важные характеристики чистых веществ. Они используются во многих корреляциях теплофизических свойств газов и жидкостей.

В докладе приведены результаты измерений критической температуры и критического давления пяти ПАУ: аценафтена, флуорена, антрацена, фенантрена и пирена. Исследованные соединения начинают разлагаться при температурах ниже критической температуры, поэтому измерения проведены методом импульсного нагрева, который позволяет определять критические параметры широкого круга термонестабильных веществ [3,4]. Метод состоит в измерении зависимости температуры достижимого перегрева жидкости от давления (линии достижимого перегрева) с помощью проволочного зонда, помещенного в жидкость и разогреваемого импульсами электрического тока. С ростом давления линия достижимого перегрева приходит в критическую точку. Длительность греющих импульсов составляла в разных опытах от (0.06 до 0.85) мс.

Образцы ПАУ были куплены у компании AlfaAesar и использовались без дальнейшей очистки. Содержание основного вещества согласно сертификату производителя составляло от (98.0 до 99.5) мол.%. Погрешность измерения критического давления p_c и критической температуры T_c оценивается нами в $0.03 \cdot p_c$ и $0.01 \cdot T_c$, где T_c - абсолютная температура.

Результаты измерений критических параметров ПАУ приведены в Таблице. Таблица показывает, что критические свойства изомеров – антрацена и фенантрена весьма близки и лежат в пределах погрешности измерений. Экспериментальные значения критических параметров сравниваются в докладе с расчетными значениями, которые были получены различными методами. Три использованных расчетных метода являются методами групповых вкладов, предложенных Вилсоном и Джасперсоном [5], Маррео и Гани [6], Аволле и соавторами [7]. Четвертый метод, развитый Вакехамом и соавторами, относится к методам «структура-свойство» (QSPR) [8].

Таблица. Критические параметры полициклических ароматических углеводородов

ПАУ	Структурная формула	T_c /К	p_c /МПа
Аценафтен		820 ± 8	3.70 ± 0.11
Флуорен		836 ± 8	3.18 ± 0.10
Антрацен		894 ± 9	3.17 ± 0.10
Фенантрен		893 ± 9	3.25 ± 0.10
Пирен		974 ± 10	3.03 ± 0.09

Работа выполнена в рамках Программы № 2 Президиума РАН при поддержке УрО РАН (Проект 12-П-2-1008) и при финансовой поддержке РФФИ (Проект 14-08-00242).

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Nikolaou, P. Masclet, G. Mouvier. *Sci. Total Environ.* **32** (1984) 103.
2. K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken. *Atmos. Environ.* **42** (2008) 2895.
3. E.D. Nikitin, P.A. Pavlov, P.V. Skripov. *J. Chem. Thermodyn.* **25** (1993) 869.
4. Е.Д. НИКИТИН, П.А. ПАВЛОВ. *Методика экспериментального определения критической температуры и критического давления индивидуальных веществ. Методика ГСССДМЭ 163-2010*. Росс. научно-техн. центр информации по стандартизации, метрологии и оценке соответствия. М., 2010. Деп. в ФГУП «Стандартинформ» 16.06.2010. №865а-2010кк.
5. В.Е. Poling, J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, 2000.
6. J. Marrero, R. Gani. *Fluid Phase Equilib.* **183-184** (2001) 183.
7. L. Avaullee, L. Trassy, E. Neau, J.N. Jaubert. *Fluid Phase Equilib.* **139** (1997) 155.
8. W.A. Wakeham, G.St. Cholakov, R.P. Stateva. *J. Chem. Eng. Data.* **47** (2002) 559.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

Расулов С.М., Оракова С.М., Исаев И.А.

*Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Россия, 367003, РД, Махачкала,
ул. М. Ярагского, 94. E-mail:suleiman1@rambler.ru*

Бинарные расслаивающие смеси n-алканов, содержащие полярный компонент - воду представляют не только практический интерес в разработке и оптимизации процессов для нефтяной и нефтехимической промышленности, энергетики, химических технологий, но и теоретический, т.е. в изучении фазового поведения несмешивающихся при обычных условиях системы [1-6]. Фазовые диаграммы таких смесей имеют сложный характер и разнообразную форму, что также является стимулом для интенсивных исследований теплофизических свойств подобных систем.

В данной работе приведены результаты исследования фазовых равновесий бинарных несмешивающихся при нормальных условиях систем (н.гексан-вода, н.пентан-вода) на основе измерения PVTx – свойств в температурном интервале 300 – 680К, давлениях до 60МПа и в широком интервале плотностей на пьезометре постоянного объема. Подробное описание установки приведено в [7]. Термические свойства системы н.гексан-вода получены для десяти значений концентрации воды (в мольных долях): 0,166; 0,201; 0,234; 0,257; 0,347; 0,615; 0,827; 0,918; 0,935; 0,964, и системы н.пентан-вода получены для пятнадцати значений концентрации воды: 0,110; 0,143; 0,174; 0,203; 0,209; 0,214; 0,5717; 0,800; 0,862; 0,881; 0,903; 0,925; 0,942; 0,973 и 0,987. Для каждой концентрации измерения проведены по десяти-одиннадцати изохорам, охватывающие широкий интервал паровых и жидкостных изохор. Для большинства измеренных изохор наблюдаются два перегиба или излома. Точки перегиба на P-T диаграмме соответствуют фазовым переходам, происходящих в этих бинарных смесях (см.рис.1). Первый фазовый переход (при более низких температурах) соответствует растворению углеводорода в воде [(ж₁- г) г] или трехфазному расслаиванию (г-ж₁-ж₂) в двухфазное равновесие [ж₁/г - ж₂], а второй - фазовому переходу жидкость-газ раствора (водный раствор углеводорода - ж₂) в пар [(ж₂- ж₁)→г] или двухфазному равновесию (г - ж₂ или г₁-г₂) в гомогенный сверхкритический флюид (фл) [(ж₂- г) или (г₁-г₂) →фл]. Соединение точек излома дает линии фазового равновесия, отделяющие трехфазную область от двухфазной и двухфазную область от однофазной. Линии фазовых переходов ж.-ж. и ж.-г. и их критические параметры по мере увеличения содержания воды в смеси приближаются друг другу. При концентрации, равном 0,257 для системы н.гексан-вода и 0,209 для системы н.пентан-вода, линии фазового равновесия ж.-ж. и ж.-г. имеют общую точку касания и критические параметры их совпадают.

Эта точка называется верхней конечной критической точкой (ВККТ) и является точкой азеотропа так как в этой точке сосуществуют все три фазы: углеводородная жидкость, водная жидкость и газ. Критические параметры этой точки для системы н.пентан-вода имеют значения $T_k = 463,8$ К и $P_k = 4,57$ МПа, а для системы н.гексан-вода – $T_k = 495,3$ К и $P_k = 5,28$ МПа, которые хорошо согласуются с литературными данными [1-4]. Выше концентрации, соответствующей ВККТ, по изохоре вначале происходит переход углеводородной жидкости в пар, а дальше переход водной жидкости в пар. Критические давления и температуры перехода углеводородной жидкости в пар такие же как для ВККТ вплоть до больших концентраций воды в смеси, хотя критические плотности отличаются. Выше концентрации, соответствующей ВККТ, зависимость P(T) является гладкой и монотонной, без каких-либо особенностей. Для этих концентраций на фазовых диаграммах критические условия не реализуются. Снова критические точки появляются для концентраций выше 0,882 м.д.. На изоплетах проявляются локальный температурный максимум и локальный температурный минимум. С увеличением концентрации разность между экстремумами увеличиваются. В

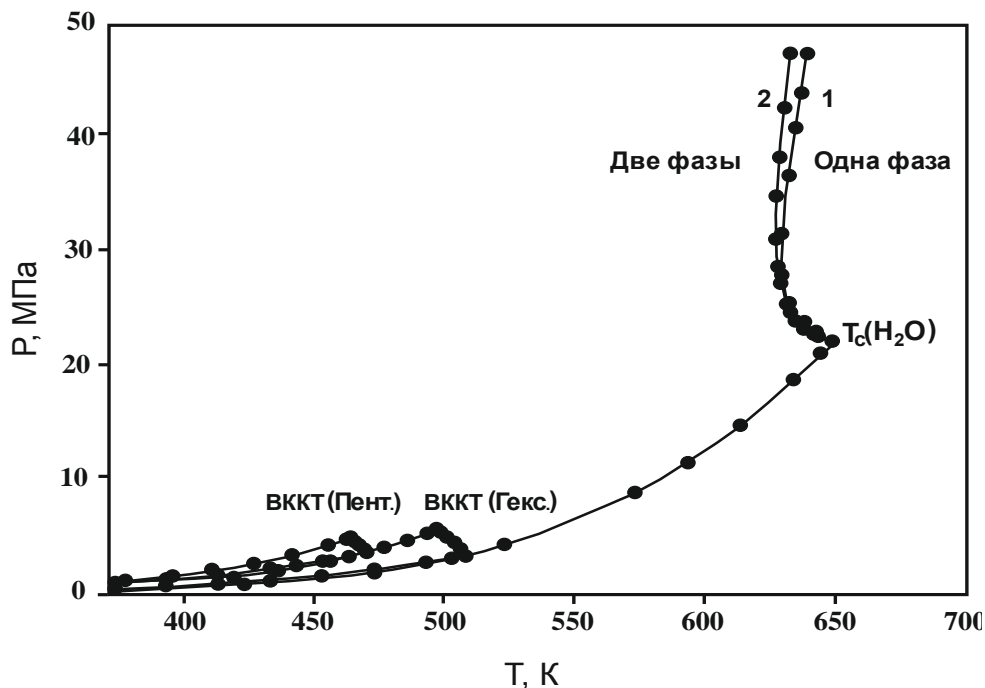


Рис.1. P-T критическая диаграмма н.гексан-вода и н.пентан-вода. 1 и 2 -верхние области критической линии, соответственно, для пентана и гексана

области высокого давления все изоплеты показывают крутой подъем. На верхнем локусе критических точек обнаружен температурный минимум, соответствующий концентрации 0,935 и 0,925 м.д. Точка, соответствующая минимуму температуры, разделяет двухфазную область на две части. Правая часть соответствует равновесию г-ж₂ и при повышении температуры смыкается с критической точкой воды, а левая часть двухфазной области соответствует равновесию г₁-г₂ второго типа и продолжает выше критической температуры воды. Точка, где смыкаются кривые г₁-г₂ и г-ж₂ называется двойной критической точкой (ДКТ). На P-T диаграмме область фазового равновесия г₁-г₂ ограничена кривой, идущей от ДКТ в сторону более высоких T и P, и изотермой, идущей от ДКТ в сторону более высоких давлений. С увеличением числа атомов углерода в углеводороде критическая кривая сдвинута к низким давлениям и к высоким значениям концентрации воды. Для ДКТ систем н.пентан-вода и н.гексан-вода получены параметры T_c=625,5K, P_c=33,7МПа и T_c=627,7K, P_c=30,9МПа соответственно.

На рис.2. приведена фазовая диаграмма бинарной системы н.пентан-вода в T-x координатах, построенная на основе наших экспериментальных работ и данных работ [2,3]. Согласно классификации фазовых диаграмм Скотта и Ван Кониненбурга [8] исследуемые системы относятся к III типу и характеризуется отсутствием непрерывной критической кривой, соединяющей критические точки чистых компонентов. Фазовая диаграмма III типа разбивается на 3 температурные области: область нижней ветви критических точек (ж₁-г), область отсутствия критических точек и область верхней ветви критических точек (г₁-г₂, г-ж₂).

Термодинамическое поведение бесконечно разбавленных смесей вблизи критической точки растворителя можно целиком описать параметром Кричевского. На основе прямых измерений PVTx свойств для системы н.гексан-водаи используя различные методы определен параметр Кричевского $\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{v_c T_c}^{\infty}$ в окрестности чистого растворителя (н.гексан) и (вода) [9,10]. Определены значения параметра Кричевского вблизи критической точки

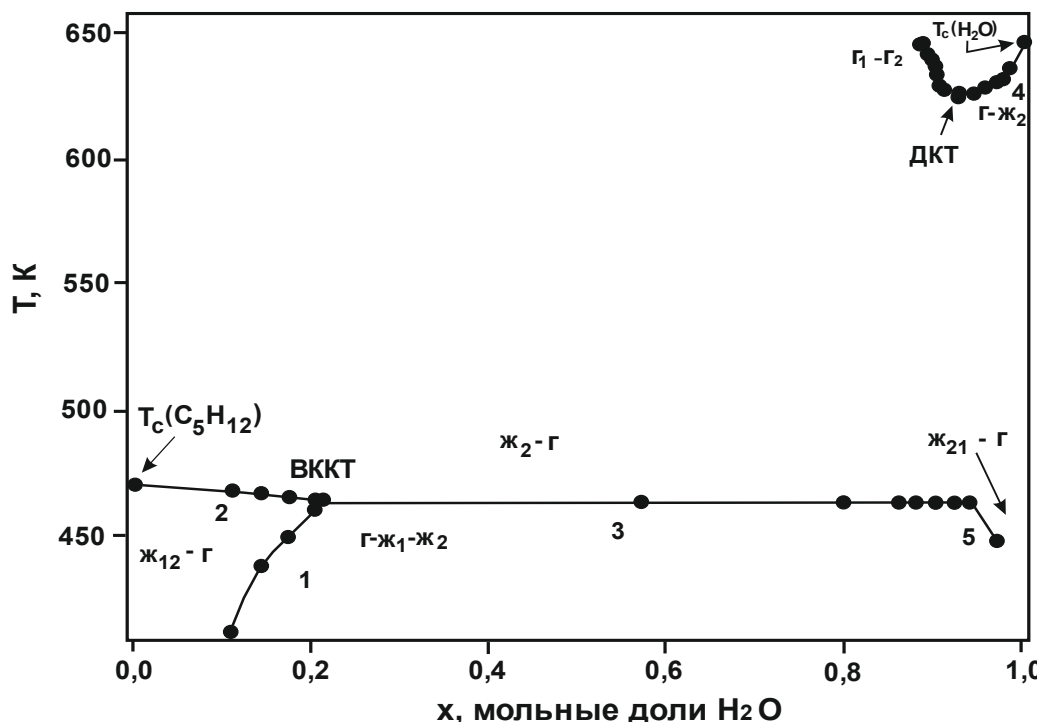


Рис.2. T-x критическая диаграмма системы н.пентан-вода. 1; 3 и 5-трехфазные линии равновесия; 2 и 4 - нижняя и верхняя, соответственно, области критической линии

чистого н.гексана (10.5 ± 2 МПа н.гексан как растворитель) и вблизи критической точки чистой воды (161.51 ± 40 МПа). Полученные значения параметра Кривежского хорошо согласуются со значениями, полученными из начальных наклонов верхних и нижних критических линий 11.72 ± 2 МПа (н.гексан как растворитель) и 159.36 ± 40 МПа (вода как растворитель). Также определены термодинамические ($\bar{V}_2^\infty, \bar{H}_2^\infty, \bar{C}_{p,2}^\infty, K_D, B_{12}$) и структурные ($c_{ij}, H_{ij}, N_{exc}^\infty$) свойства при бесконечном разбавлении бинарной системы н.гексан-вода, которые непосредственно связаны с параметром Кривежского. Парциальный молярный объем при бесконечном разбавлении, \bar{V}_2^∞ , является основным свойством раствора [11] и расходится в критической точке чистого растворителя (н.гексана или воды). Такую же аномалию, что и \bar{V}_2^∞ , имеет парциальная энтальпия.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Yiling, Th. M. Berger, E.U. Franck. *J. Chem. Thermodyn.* **23** (1991) 105.
2. E. Brunner. *J. Chem. Thermodyn.* **22** (1990) 335.
3. Th. W. De Loos, W.G. Penders, R.N. Lichtenthaler. *J. Chem. Thermodyn.* **10** (1983) 279.
4. I.K. Kamilov, G.V. Stepanov, L.V. Malysheva, A.R. Rasulov, S.M. Rasulov, K.A. Shakhbanov. *High Temperatuers - High Pressures.* **29** (1997) 491.
5. С.М. Расулов, С.М. Оракова. *ТВТ.* **51.1**(2013) 60.
6. С.М. Расулов, И.А. Исаев. *ТВТ.* **44.** 1 (2006) 847.
7. С.М. Расулов, М.М. Хамидов. *ИТЭ.* 1 (1999) 148.
8. P.H. Van Konynenburg, R.L. Scott. *Phil. Trans. Roy. Soc. London.* **298.** A1442 (1980) 495.
9. S.M. Orakova, S.M. Rasulov, I.M. Abdulagatov. *J.MolecularLiquids.* **187** (2013) 7
10. S.M. Orakova, S.M. Rasulov, I.M. Abdulagatov. *J.Phys. Chem. Liquids.* **52.** 1(2014) 130.
11. A.A .Chialvo, P.T. Cummings. *Mol. Physics.* **84** (1995). 41.

ЯНГ-ЯНГ АНОМАЛИЯ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И СИНГУЛЯРНОГО ДИАМЕТРА КРИВОЙ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ЖИДКОСТЬ-ГАЗ БУТИЛОВЫХ СПИРТОВ В БЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Раджабова Л.М.,¹ Абдулагатов И.М.^{1,2}

¹Институт физики ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

E-mail: radzhabova.l@mail.ru

²National Institute of Standards and Technology,

325 Broadway, Boulder, Colorado 80305, U.S.A. E-mail: ilmutdin@boulder.nist.gov

Изохорная теплоемкость является одним из ключевых свойств для исследования фазовых переходов и критических явлений в жидкостях и газах. Это очень чувствительный параметр даже для малых структурных изменений в системе. Благодаря измерениям изохорной теплоемкости вблизи критической точки можно определить поведение формы кривой сосуществования фаз вблизи КТ, природу асимметрии кривой сосуществования, определить универсальные критические показатели и соотношения между асимптотическими и неасимптотическими критическими амплитудами. Надежные измерения двухфазной изохорной теплоемкости чистых веществ необходимы для проверки точности предсказания теории “завершенного” скейлинга и для определения параметра Янг-Янг аномалии, который определяет вклад вторых производных давления насыщенных паров и химического потенциала в расходимость изохорной теплоемкости вблизи критической точки.

Исследования проведены для бутиловых спиртов - н-бутанола и его изомеров (изо-, втор-, и трет-бутанол) с химической формулой (C₄H₉OH). Чистота образцов согласно их сертификатам составляла 99.92-99.95 масс %. Бутиловые спирты относятся к алифатическим веществам и являются технически важными. Они находят широкое применение в нефтехимии, химической технологии и пищевой промышленности, а также могут быть использованы как косольвенты в сверхкритический растворитель, например, в углекислый газ или воду, для повышения эффективности сверхкритической флюидной технологии. В сверхкритическом состоянии бутиловые спирты используются для трансэстерификации растительного масла в биотопливо.

Известно, что одно- и двухфазные теплоемкости на линии насыщения со стороны жидкости и пара стремятся к бесконечности при приближении к критической точке [1]. Для описания неасимптотического поведения теплоемкости C_V бутиловых спиртов использованы скейлинговые уравнения:

$$\frac{C_V T_c}{VP_c} = \frac{A_0^+}{\alpha} t^{-\alpha} [1 + A_1^+ t^\Delta + A_2^+ t^{2\Delta} + \dots] - B_{cr} \text{ для } \rho = \rho_c, T \geq, \text{ (однофазное)}, \quad (1)$$

$$\frac{C_V T_c}{VP_c} = \frac{A_0^-}{\alpha} t^{-\alpha} [1 + A_1^- t^\Delta + A_2^- t^{2\Delta} + \dots] - B_{cr} \text{ для } \rho = \rho_c, T \leq T_c, \text{ (двухфазное)}, \quad (2)$$

где $t = (T_c - T)/T_c$; $\alpha = 0.11$, универсальный критический показатель теплоемкости; A_0^\pm - системно-зависимая (неуниверсальная) асимптотическая критическая амплитуда; B_{cr} “критический регулярный член” индуцированный критическими флуктуациями, A_i^\pm ($i = 1, 2, \dots$) критические амплитуды неасимптотических поправок Вегнеровского разложения, $\Delta = 0.52$ универсальный критический показатель Вегнера.

На рис.1 представлены экспериментальные значения одно- и двухфазных изохорных теплоемкостей н-бутанола как функции температуры вдоль критической изохоры ($\rho_c = 270.00 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$) вместе со значениями, рассчитанными из скейлинговых соотношений (1) и (2).

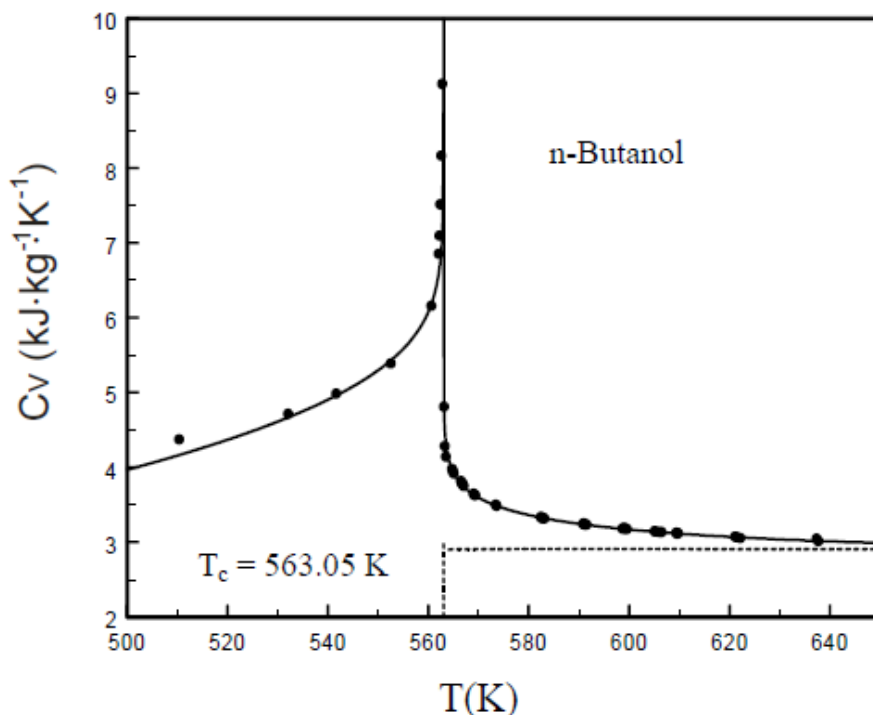


Рис.1. Экспериментальные значения c_v н-бутанола как функция температуры вдоль критической изохоры (данные авторов): ● – экспериментальные значения; (----), расчет по аналитическому (классического типа) уравнению состояния (Huber and Ely [2]); (—), расчет по скейлинговым уравнениям (1) и (2)

С поведением C_v вдоль критической изохоры связаны значение критического показателя (α), значения асимптотических критических амплитуд (A_0^\pm) и связанные с ними универсальные соотношения ($A_0^- / A_0^+, A_0^+ \Gamma_0^+ B_0^2$), предсказываемые теорией скейлинга. Скейлинговые законы играют очень важную роль в описании критической аномалии термодинамических свойств жидкостей в широкой окрестности критической точки.

На основе экспериментальных данных о двухфазных теплоемкостях (C'_{v2}, C''_{v2}) и параметров кривой сосуществования (T_s, ρ'_s, ρ''_s) рассчитаны вторые производные химического потенциала ($d^2 \mu / dT^2$) и давления насыщенных паров ($d^2 P_s / dT^2$) н-бутанола и его изомеров вблизи КТ, используя соотношения [3]

$$\frac{d^2 P_s}{dT^2} = \frac{C''_{v2} - C'_{v2}}{T(v'' - v')} \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \mu}{dT^2} = \frac{v'' C'_{v2} - v' C''_{v2}}{T(v' - v'')}, \quad (3)$$

где v'' и v' - паровые и жидкие удельные объемы при насыщении, соответствующие данной температуре T .

Согласно хорошо известному Янг-Янг соотношению [4]

$$C_{v2} = -T \frac{d^2 \mu}{dT^2} + vT \frac{d^2 P_s}{dT^2} \quad (4)$$

двухфазная теплоемкость C_{v2} есть линейная функция удельного объема V вдоль фиксированных изотерм, наклон которых определяет значение производной $T(d^2 P_s / dT^2)$, в то время как точка пересечения с осью Y-ов при $V=0$ связана с производной химического потенциала, $-T(d^2 \mu / dT^2)$.

Согласно соотношению(4) расходимость двухфазной изохорной теплоемкости C_{v_2} определяется расходимостью вторых производных химического потенциала и давления насыщенных паров, величина вклада которых в расходимость C_{v_2} может быть оценена параметром Янг-Янг критической аномалии R_μ вблизи критической точки [5,6]. Величина R_μ была впервые теоретически введена Фишером [5,6] как $R_\mu = A_\mu / (A_\mu + A_P)$, где A_μ и A_P - асимптотические критические амплитуды сингулярности $T(d^2\mu/dT^2) \approx A_\mu t^{-\alpha}$ и $TV_c(d^2P_s/dT^2) \approx A_P t^{-\alpha}$. Для н-бутанола и его изомеров получены значения параметров Янг-Янг аномалии: для н-бутанола $R_\mu = 0.474$; для втор-бутанола $R_\mu = -0.502$; для изо-бутанола $R_\mu = 0.071$; для трет-бутанола $R_\mu = -0.036$. Маленькое значение R_μ означает, что вклад химического потенциала в расходимость C_{v_2} вблизи критической точки незначительный, а значение R_μ равное 0.5, как в случае втор-бутанола, означает одинаковый вклад вторых производных химического потенциала и давления насыщенных паров в расходимость C_{v_2} .

Современная теория “завершенного скейлинга” [5,6] предсказывает “ 2β ” аномалию сингулярного диаметра кривой сосуществования в виде $(d\rho_d/dT) \propto t^{2\beta-1}$, то есть, плотности на кривой сосуществования могут быть представлены в виде

$$\Delta\rho = \pm B_0 t^\beta \pm B_1 t^{\beta+\Delta} + B_2 t^{1-\alpha} - B_3 t + B_4 t^{2\beta}, \quad (5)$$

где $\Delta = (\rho - \rho_c) / \rho_c$, $t = (T_c - T) / T_c$, $\alpha = 0.11$, $\beta = 0.324$, $\Delta = 0.52$ и B_i ($i=0,4$) регулируемые системно-зависимые критические амплитуды. В соотношении (5), $\pm B_0 t^\beta$ - это асимптотический (симметричный) член, $\pm B_1 t^{\beta+\Delta}$ - неасимптотический член (симметричная поправка Вегнера), $B_2 t^{1-\alpha}$ - “сингулярный диаметр” (первый неаналитический вклад в жидкость-газ асимметрию, предсказанный “незавершенным скейлингом”), $B_4 t^{2\beta}$ - новый неаналитический вклад жидкость-газ асимметрии (“завершенный скейлинг”), и $B_3 t$ - прямолинейный диаметр.

Предсказанное из метода “сингулярного диаметра” значение критической плотности отличается от значения, предсказанного из метода “прямолинейного диаметра” на 3 % - 5 %. Поэтому очень важно правильно оценить вклад каждого из сингулярных составляющих “завершенного” и “незавершенного” скейлингов в диаметр кривой сосуществования.

Диаметр кривой сосуществования согласно теории “завершенного скейлинга” может быть, представлен как [7]

$$\rho_d - 1 = \frac{a_3}{1 + a_3} B_0^2 t^{2\beta} - b_2 \left[\frac{A_0^-}{(1 - \alpha)} t^{1-\alpha} - \frac{B_{cr}}{k_B} t \right], \quad (6)$$

где a_3 и b_2 - системно-зависимые коэффициенты асимметрии кривой сосуществования, которые определены особенностями межмолекулярных взаимодействий [7]. В уравнении (6) в отличие от (5), амплитуды “завершенного” и “незавершенного” скейлингов, определяются параметрами, a_3 , b_2 , A_0^- и B_0 , то есть непосредственно связаны с аномалией изохорной теплоемкости и параметром Янг-Янг аномалии. Для всех исследованных спиртов были определены значения параметров “асимметрии” a_3 и b_2 кривой сосуществования по измеренным данным плотностей на линии насыщения при фиксированных A_0^- и B_{cr} , которые были определены по данным C_{v_2} измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х.И. Амирханов, Г.В. Степанов, И.М. Абдулагатов, О.А. Буй. *Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов*. Академия наук СССР, Махачкала, 1989.
2. M.L. Huber and J.F. Ely. *Int. J. Refrigeration*. **17** (1994) 18.
3. L.M. Radzhabova, G.V. Stepanov, I.M. Abdulagatov. *Fluid Phase Equilibria*. **309** (2011) 128-144.
4. C.N. Yang, C.P. Yang. *Phys. Rev. Lett.* **13** (1969) 303.
5. M.E. Fisher, G. Orkoulas. *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 696.
6. G. Orkoulas, M.E. Fisher, C. Ustün. *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 7530.
7. J. Wang, M.A. Anisimov. *Phys. Rev. E*. **75** (2007) 051107-1.

МЕТОД ОПИСАНИЯ ЛИНИИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ ОТ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ ДО КРИТИЧЕСКОЙ

Кудрявцев Д.А.¹, Рыков С.В.¹, Устюжанин Е.Е.²

¹Университет ИТМО, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49.

E-mail: rykov-vladimir@rambler.ru

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, 111250, Москва, Красноказарменная, 14. E-mail: evgust@gmail.com

Рассмотрена система взаимосогласованных уравнений качественно верно, т.е. в соответствии с требованиями современной физики критических явлений, описывающая линию фазового равновесия индивидуальных веществ от тройной точки до критической [1].

Для описания паровой ветви линии фазового равновесия использовано уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{r^*(t)}{T(dp_s(t)/dt)}, \quad (1)$$

в котором давление на линии упругости от тройной точки T_t до критической точки T_c рассчитывается по уравнению:

$$p_s = p_c \exp(-a_0/t\tau^2) \left(1 + a_1\tau + a_2|\tau|^{2-\alpha} + a_3|\tau|^{2-\alpha+\Delta} + \sum_{i=4}^{n_1} a_i\tau^{n(i)} \right), \quad (2)$$

где a_i – постоянные коэффициенты; p_c – критическое давление; α – критический индекс изобарной теплоемкости; Δ – «неасимптотический» критический индекс; $n(i)$ – массив из натуральных чисел, а функция $r^*(t)$ имеет физический смысл «кажущейся» теплоты парообразования; $t = T/T_c$; $\tau = t - 1$; T_c – критическая температура.

Рассмотрены два варианта.

Первый вариант.

Функция $r^*(t)$ описывается выражением:

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c} \left(d_0 + d_1|\tau|^\beta + d_2|\tau|^{\beta+\Delta} + d_3|\tau|^{1-\alpha} + \sum_{i=4}^{n_2} d_i\tau^{m(i)} \right). \quad (3)$$

где d_i – постоянные коэффициенты; ρ_c – критическая плотность; β – критический индекс кривой сосуществования; $m(i)$ – массив из натуральных чисел.

При этом жидкостная линия насыщения имеет вид:

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + \frac{d_1}{d_0} |\tau|^\beta + \frac{d_2}{d_0} |\tau|^{\beta+\Delta} - \left(\frac{d_1}{d_0} \right)^2 |\tau|^{2\beta} + A_3 |\tau|^{1-\alpha} + A_4 \tau + \sum_{i=5}^{n_3} A_i \tau^{s(i)} \quad (4)$$

В этом случае, т.е. (1)–(4), в окрестности критической точки справедливы соотношения:

$$\frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c} = A_1 |\tau|^\beta + A_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + A_2 |\tau|^{\beta+\Delta_1} + \dots \quad (5)$$

$$\frac{\rho^+ + \rho^-}{2\rho_c} - 1 = A_1 |\tau|^{2\beta} + A_1 |\tau| + A_2 |\tau|^{2\beta+\Delta} + A_3 |\tau|^{2\beta+\Delta_1} + \dots \quad (6)$$

То есть имеет место модель Янга-Янга [2].

Второй вариант.

Функция $r^*(t)$ описывается выражением:

$$r^*(t) = \frac{p_c}{\rho_c} \cdot \left(d_0 + d_1 |\tau|^\beta + \frac{d_1^2}{a_1} d_1^2 |\tau|^{2\beta} + d_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + d_3 |\tau|^{1-\alpha} - \frac{d_1^3}{a_1} |\tau|^{\beta} + \sum_{i=4}^{n_4} d_i \tau^{i-2} \right). \quad (7)$$

где d_i – постоянные коэффициенты.

В случае (7) жидкостная линия насыщения имеет вид:

$$\frac{\rho^+}{\rho_c} = 1 + d_1 |\tau|^\beta + d_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + A_3 |\tau|^{1-\alpha} + A_4 \tau + \sum_{i=5}^{n_5} A_i \tau^{i-3}. \quad (8)$$

Согласно (1), (2) и (7), (8) в окрестности критической точки справедливы соотношения:

$$\frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c} = A_1 |\tau|^\beta + A_2 |\tau|^{\beta+\Delta} + o(|\tau|^{\beta+\Delta_1}) \quad (9)$$

$$\frac{\rho^+ + \rho^-}{2\rho_c} - 1 = A^{(1)} |\tau|^{1-\alpha} + A^{(2)} |\tau|^{1-\alpha+\Delta} + A^{(3)} \tau + o(|\tau|^{1-\alpha}). \quad (10)$$

То есть имеет место модель Вегнера.

Обе системы взаимосогласованных уравнений соответственно (1)–(4) и (1), (2), (7), (8) апробированы на примере описания линии фазового равновесия диоксида углерода, аргона, аммиака, хладагентов R23, R1234yf, R134a, R218.

Показано, что как в первом, так и во втором варианте удается описать экспериментальную информацию о $p_s, \rho^+, \rho^-, r^*, p'_s, p''_s$ в пределах экспериментальной погрешности. В качестве примера на рис. 1–2 представлены отклонения описания экспериментальных и табличных данных [3–5] о p_s, ρ^+, ρ^- диоксида углерода. Заметим, что в этом случае использована модель (1)–(4).

Обсуждается также возможность использовать для определения показателей степени модели линии фазового равновесия в критической области:

$$\frac{\rho^- + \rho^+}{2\rho_c} - 1 = A_1 |\tau|^{\epsilon_1} + A_2 |\tau|^{\epsilon_2} + A_3 |\tau|^{\epsilon_3} + o(|\tau|), \quad (10)$$

$$\frac{\rho^+ - \rho^-}{2\rho_c} = B_1 |\tau|^{\epsilon_1} + B_2 |\tau|^{\epsilon_1} + B_3 |\tau|^{\epsilon_1} + o(|\tau|), \quad (11)$$

феноменологическую теорию критических явлений [6]. Полученные результаты говорят в пользу модели Янга-Янга (5), (6).

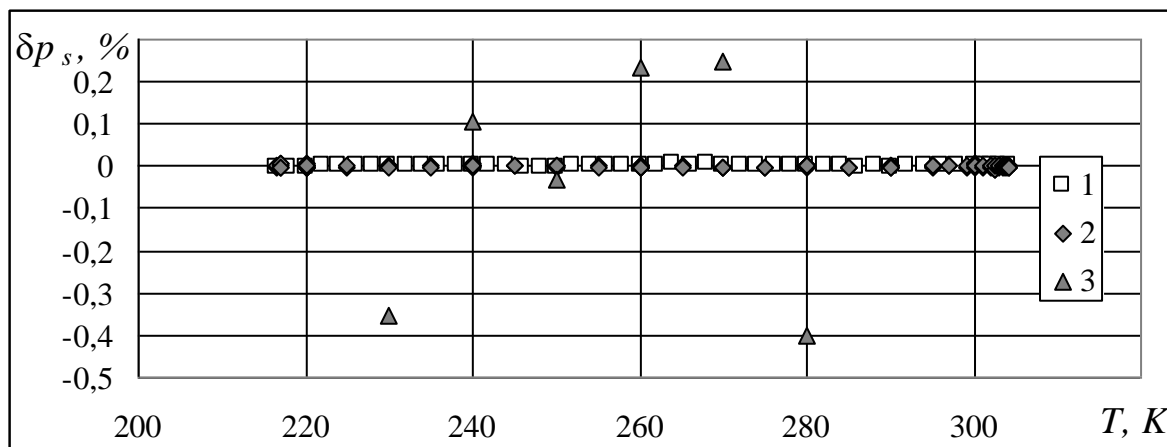


Рис.1. Отклонения $\delta p_s = (p_s^e - p_s^r) / p_s^e \cdot 100\%$ давления p_s^r , рассчитанного по уравнению (5) отданных: 1 – Span R. at all [3]; 2 – Duschek W. at all [4]; 3 – Magee J.W. at all [5]

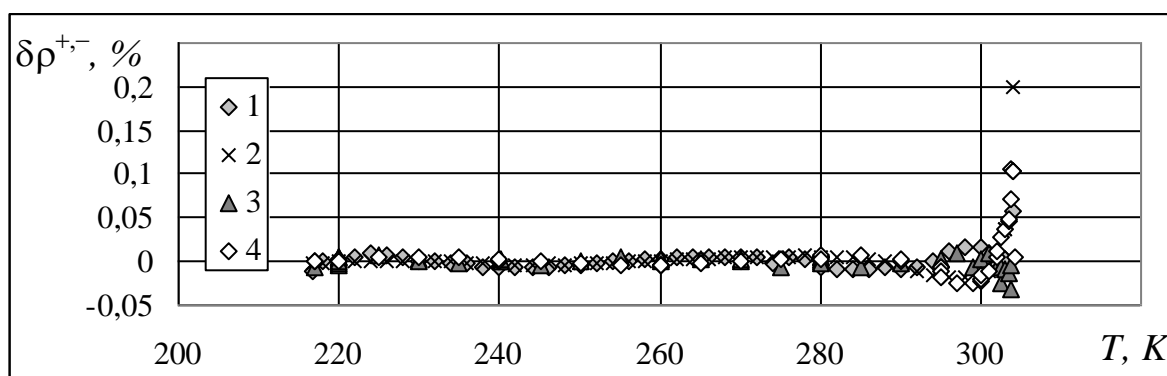


Рис.2. Отклонения $\delta \rho^{\pm} = (\rho_e^{\pm} - \rho_r^{\pm}) / \rho_e^{\pm} \cdot 100\%$ плотности пара ρ_r^{\pm} – 1, 3 и жидкости ρ_r^{\pm} – 2, 4 на линии насыщения, рассчитанных по уравнению (3), (4), (7) отданных ρ_e^{\pm} : 1, 2 – Span R. at all [3]; 3, 4 – Duschek W. at all [4]

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Рыков. *Единое неаналитическое уравнение состояния газа и жидкости и таблицы термодинамических свойств аргона и хладагентов R134a, R218, R134a*. Дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. СПбГУНИИПТ, СПб., 2000.
2. C.N Yang, C.P. Yang. *Phys. Rev. Lett.* **13** (1969) 303.
3. R. Span, W. Wagner. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **25**, **6** (1996) 1509.
4. W. Duschek, R. Kleinrahm, W. Wagner. *J. Chem. Thermodynamics.* **22** (1990) 841.
5. J.W. Magee, J.F. Ely. *Int. J. of Thermophysics.* **7**, **6** (1986) 1163.
6. А.А. Мигдал. *ЖЭТФ*. 1072. **62**, **4**, 1559.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ NaF - LaPO₄

Делицын Л.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А.

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук.
ул. Ижорская 13 стр. 2, Москва 125412, Россия. E-mail: sinelshchikov@mail.ru*

Интерес к фазовым диаграммам во фторидно-фосфатных системах обусловлен созданием технологии переработки редкоземельного минерального сырья методом ликвационной плавки [1]. В состав перерабатываемого сырья входят различные силикаты и фосфаты. Среди фосфатов особое значение имеет монацит, как основной носитель редкоземельных элементов. Содержание редкоземельных элементов в монаците колеблется от 45 до 60%; при этом основное количество (до 90%) приходится на долю лантана и церия. Ликвационная плавка осуществляется в присутствии третьего компонента, в качестве которого используется фторид натрия. Роль фторида натрия заключается в снижении температуры плавления всех тугоплавких компонентов системы. Фторид натрия является тем компонентом, который вызывает образование двух несмешивающихся расплавов: силикатного и фосфатно-солевого. Он же играет роль растворителя редкоземельных фосфатов, экстрагируя их из перерабатываемого сырья в солевой расплав. Таким образом, исследование системы NaF–LaPO₄ направлено на моделирование поведения лантаноидов в процессе ликвационной плавки и определение количества фосфатов редких земель, которые могут раствориться в расплаве фторида натрия.

Исследования системы NaF–LaPO₄ проводились на термоанализаторе SDTQ600, который позволял одновременно проводить термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализ. В экспериментах использовался ортофосфат лантана, полученный разложением карбоната лантана 20%-м раствором ортофосфорной кислоты, и фторид натрия марки ч.д.а. Анализируемые пробы представляли собой смесь порошков ортофосфата лантана и фторида натрия микронного размера в различном массовом соотношении. Сложность исследования заключалась в большом различии температур плавления компонентов. Температура плавления фторида натрия равна 996°C, температура кипения – 1705°C [2]. Температура плавления ортофосфата лантана точно неизвестна и по разным данным оценивается в 1750°C. В экспериментах с использованием термоанализатора SDTQ600 максимальная температура нагрева составляла 1400°C. Скорость нагрева обычно была равна 10°C/мин. Нагрев исследуемых проб проводился в среде азота особой чистоты. Температура и теплота плавления NaF, определенные в ходе экспериментов, составили 996°C и 41 кДж/моль, соответственно. Таким образом, температура плавления совпала с данными [2]. Теплота плавления оказалась на 20% выше соответствующей величины, приведенной в [2].

На рис.1 приведена фазовая диаграмма, полученная путем анализа ДСК кривых. Из экспериментальных данных следует, что система NaF–LaPO₄ является системой эвтектического типа. Температура образования эвтектики составляет 757°C (среднеквадратичное отклонение 3,4°C), а массовое содержание компонентов в составе эвтектики определяется как 43%NaF+57%LaPO₄. Теплота плавления эвтектики, оцененная из величины эндотермических пиков на ДСК кривых, составляет 50 кДж/моль (среднеквадратичное отклонение 5,9 кДж/моль).

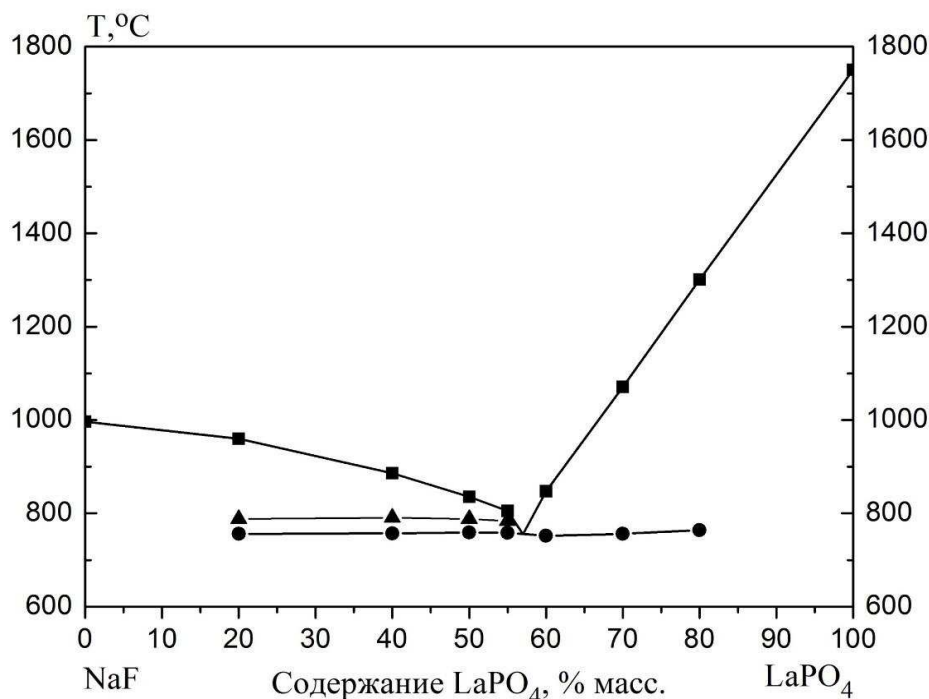


Рис.1. Фазовая диаграмма системы NaF - LaPO₄

В системе наблюдаются две ветви кристаллизации: фторида натрия и ортофосфата лантана при содержании LaPO₄, соответственно, меньше и больше 57%. При содержании LaPO₄ меньше 57% эндотермический эффект на ДСК кривой проявляется в виде дублета. При этом интенсивность пика, сдвинутого в область больших температур (треугольники на фазовой диаграмме рис. 1) заметно меньше интенсивности пика, соответствующего эвтектическому состоянию, и убывает с ростом содержания в смеси LaPO₄. При содержании LaPO₄ больше 57% указанный пик не наблюдается.

Таким образом, экспериментально показано, что в смеси 43%NaF+57%LaPO₄ компоненты системы полностью взаимнорастворимы, а температура плавления ортофосфата лантана снижается почти на 1000°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.М. Делицын. *Ликвационные явления в магматических системах*. ГЕОС, Москва, 2010.
2. А.И. Волков, И.М. Жарский. *Большой химический справочник*. Современная школа, Минск, 2005.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ БРОМИДА, МЕТАВАНАДАТА И ХРОМАТА КАЛИЯ

Синицын Г.Д., Гаркушин И.К., Губанова Т.В.

ФГБОУ ВП «Самарский государственный технический институт», Россия, 443100, Самара, ул. Молодогвардейская, 244. E-mail: prostozhora99@mail.ru, lecome@yandex.ru

В современных технологических процессах непрерывно возрастает практическое использование расплавленных солевых смесей, которые представляют собой, в большинстве случаев, многокомпонентные системы. Определение характеристик, протекающих при

плавлении и кристаллизации сплавов, а так же фаз находящихся в равновесии, при данных термодинамических условиях, возможно при изучении фазовых диаграмм, определяющих зависимость между составом и температурой плавления смесей соответствующих систем.

В качестве объекта исследования выбрана трехкомпонентная система $K||Br, VO_3, CrO_4$ треугольник составов которой представлен на рисунке 1. Данные по индивидуальным солям и двухкомпонентным системам взяты из справочной литературы [1-3]. Обзор справочной литературы выявил, что две двухкомпонентные системы $KBr-K_2CrO_4$ и $KBr-KVO_3$ исследованы ранее [2,3] и относятся к системам с эвтектическим типом плавления. В системе $KBr-K_2CrO_4$ отмечено полиморфное превращение в поле хромата калия. Система $KVO_3-K_2CrO_4$ исследована авторами. В двухкомпонентной системе установлены температуры и составы эвтектики и полиморфного превращения хромата калия (рис.1).

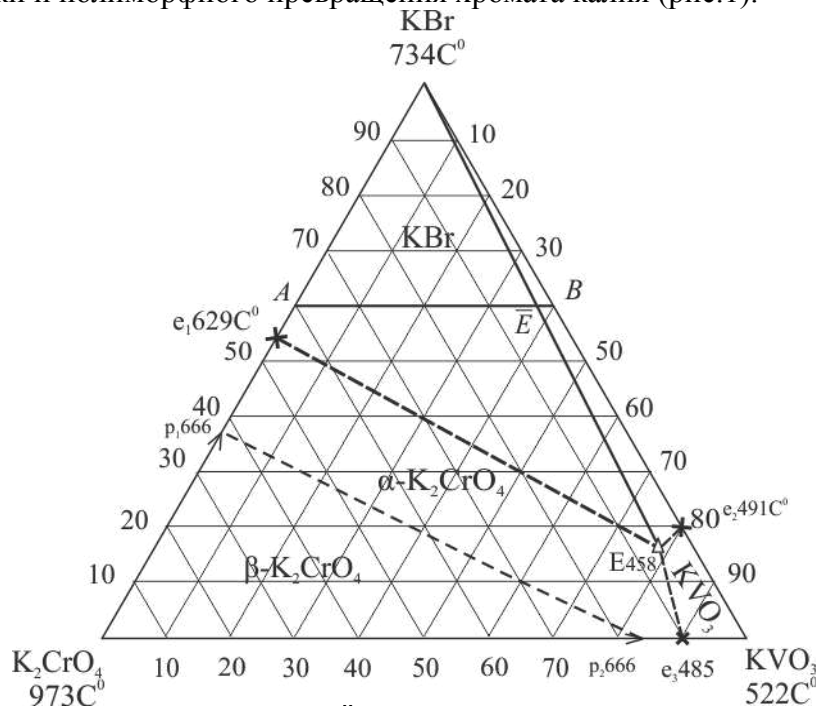


Рис.1. Треугольник составов системы $K||Br, VO_3, CrO_4$ и расположение политермического разреза AB

Для изучения фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $K||Br, VO_3, CrO_4$ использован дифференциальный термический анализ (ДТА). Для регистрации кривых ДТА использовали электронный автоматический потенциометр КСП-4. Датчиком температуры служили платина–платинородиевые термопары. Для усиления термо-э.д.с. дифференциальной термопары использован фотоусилитель Ф–116/1. Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10 – 15 К/мин. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации "чда". Точность измерения температур составляла $\pm 2,5$ °С, при точности взвешивания составов ± 0.0001 г на аналитических весах VIBРАНТ.

В соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [4] в поле бромида калия выбран и исследован политермический разрез AB (A – 60.0% K_2CrO_4 , 40.0% KBr ; B – 60.0% KVO_3 , 40.0% KBr ; рис.1, 2), определена проекция эвтектической точки \bar{E} . Из состава точки проекции \bar{E} , на разрезе AB , рассчитано соотношение концентраций компонентов $KVO_3 : KBr$ в тройной эвтектике.

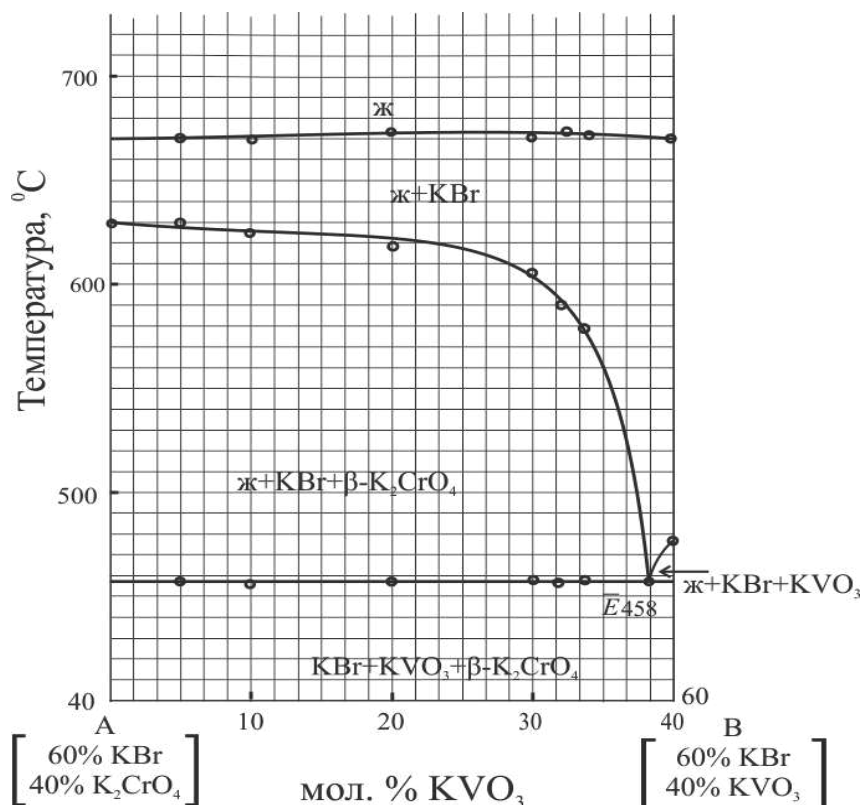


Рис.2. Фазовая диаграмма политермического разреза АВ системы KBr- KVO₃- K₂CrO₄

Дальнейшее изучение системы заключалось в исследовании невариантного разреза KBr → E → E (рис.3.) Эвтектический состав системы KBr-K₂CrO₄-KVO₃ определили по наличию на кривой охлаждения состава невариантного разреза одного симметричного теплового эффекта.

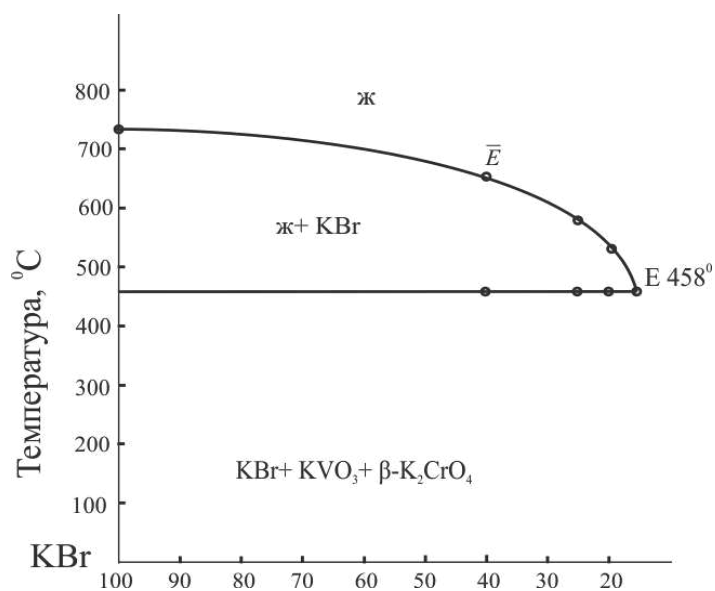


Рис.3. Нонвариантный разрез KBr → E → E

В трехкомпонентной системе K||Br,VO₃, CrO₄ разграничены поля кристаллизации фаз. Поле тугоплавкого хромата калия представлено двумя полиморфными модификациями K₂CrO₄: β- (высоко-) и α- (низкотемпературной).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.П. Глушко. *Термические константы веществ*. ВИНТИ, М., **X, 2** (1981) 300.
2. *Справочник по плавкости солевых систем*. Изд-во АН СССР, М.Л., 1961.
3. И.К. Гаркушин, Е.О. Игнатьева, Е.М. Бехтерева, В.Г. Бамбуров. *Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития, натрия и калия*. РИО УрО РАН, Екатеринбург, 2013.
4. А.С. Трунин, Д.Г. Петрова. *Визуально-политермический метод*. Куйбышев, 1977. Деп. в ВИНТИ 20.02.78, № 584-78.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ KI-K₂CrO₄-K₂MoO₄

Дворянова Е.М., Терентьева Е.В., Краснов М.А.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Россия, 443100,
Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус. E-mail: here.and.now-1@yandex.ru

Смеси, полученные на основе солевых конденсированных систем, широко применяются в разных областях: расплавляемые электролиты для химических источников тока (ХИТ), теплоаккумулирующие материалы, флюсы для сварки и пайки металлов, среды для синтеза монокристаллов [1, 2]. Совершенствование технологий переработки и получения веществ невозможно без изучения диаграмм состояния солевых систем и полученных на их основе составов, которые могут использоваться самостоятельно или в качестве растворителей технологически необходимых неорганических соединений.

С целью выявления фазового комплекса экспериментально исследована трехкомпонентная система KI-K₂CrO₄-K₂MoO₄. Исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве датчика термо-э.д.с. использовали платина–платинородиевые термодпары. Исходные реактивы квалификаций "хч" (KI, K₂CrO₄, K₂MoO₄), были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ соответствовали данным, приведенным в [3]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Индифферентное вещество – свежeproкаленный Al₂O₃. Масса навесок составляла 0,3 г. Составы выражены в экв. %.

Треугольник составов исследованной трехкомпонентной системы KI- K₂MoO₄-K₂CrO₄ представлен на рис. 1. Двойные системы, ограничивающие треугольник составов трехкомпонентной системы, исследованы ранее различными авторами [4, 5]. KI-K₂MoO₄ и KI-K₂CrO₄ – эвтектические системы, K₂CrO₄-K₂MoO₄ – представлена непрерывными рядами твердых растворов. Для исследования выбран политермический разрез KL, находящийся в поле иодида калия: K[KI-70%, K₂MoO₄-30%]L[KI-70%, K₂CrO₄-30%], T-x диаграмма которого представлена на рис. 2.

В результате исследования разреза KL установлено, что отсутствуют термоэффекты, соответствующие эвтектической кристаллизации. Следовательно, поверхность кристаллизации системы KI-K₂CrO₄-K₂MoO₄ представлена двумя полями – йодидом калия и твердых растворов на основе молибдата и хромата калия (рис. 2).

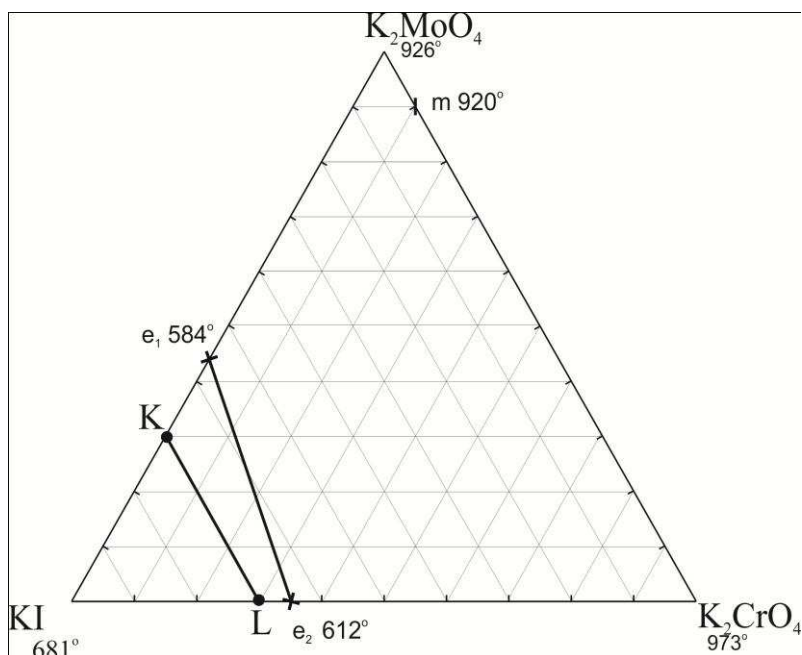


Рис. 1. Треугольник составов системы KI-K₂CrO₄-K₂MoO₄ и расположение политермического разреза KL

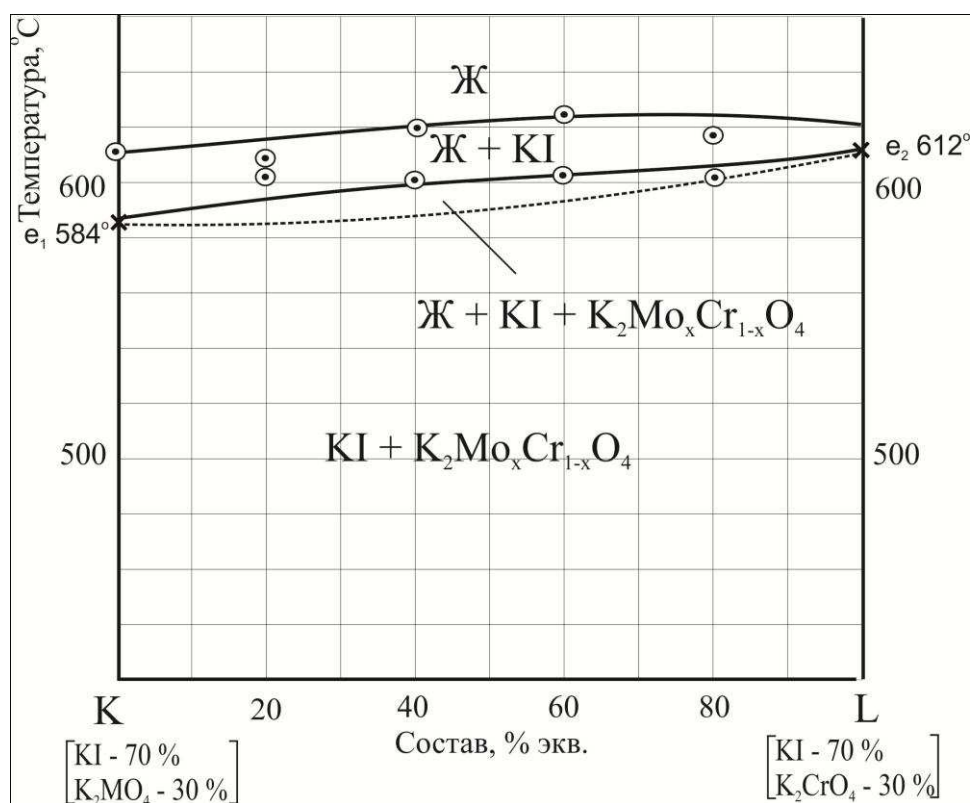


Рис.2. Фазовая диаграмма политермического разреза KL системы KI-K₂CrO₄-K₂MoO₄

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.К. Делимарский. *Химия ионных расплавов*. Наук. думка, Киев, 1980.
2. Н.В. Корвин. *Электрохимическая энергетика*. Энергоатомиздат, М., 1991.

3. *Термические константы веществ: Справочник*. Под ред. Глушко В.П., ВИНТИ. М., X, 1, (1981) 300.
4. Е.О. Игнатьева, Е.М. Дворянова, И.К. Гаркушин. *тез. докл. XX Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 90-летию Урал. гос. ун-та им. А.М. Горького*. Изд-во Урал. ун-та, Екатеринбург, (2010) 291.
5. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева. *Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом*. Металлургия, М., 1979.

О НЕВОЗМОЖНОСТИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ В РАВНОВЕСНОЙ КЛАССИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ. СЛЕДСТВИЯ ДЛЯ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ

Умирзаков И.Х.

Институт теплофизики СО РАН, Россия, Новосибирск. E-mail: tepliza@academ.org

Ключевые слова: отрицательное давление, потенциал взаимодействия, тройная точка, уравнение состояния твердых сфер, уравнение состояния Ван-дер-ваальса, равновесие, взаимодействие со стенкой, зависимость потенциала от объема и/или плотности.

Рассмотрим систему из N взаимодействующих частиц с массами m_a , $a = 1, \dots, N$, в кубе с ребром L , одна вершина которого находится в начале координат, а ребра, выходящие из этой вершины, находятся вдоль осей декартовой системы координат. Будем считать, что движение частиц описывается законами классической механики, массы частиц не зависят от объема $v = L^3$ и/или $v = L^3 / N$, частицы при соударении со стенками куба зеркально отражаются от них как материальные безразмерные точки. Зависимость статистической суммы системы от числа частиц, объема и температуры T после интегрирования по импульсам частиц приобретает вид

$$Z(V, T, N) = (kT / 2\pi\hbar^2)^{3N/2} \prod_{a=1}^N m_a^{3/2} \cdot \int \int \dots \int \prod_{a=1}^N d\vec{r}_a \exp [-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) / kT]. \quad (1)$$

Здесь k – постоянная Больцмана, \hbar – постоянная Планка, и $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ – потенциальная энергия взаимодействия частиц между собой, $\vec{r}_a = (x_a, y_a, z_a)$ – радиус-вектор a -ой частицы. Давление в системе определяется по формуле

$$p(V, T, N) = kT (\partial \ln Z / \partial V)_{T, N}. \quad (2)$$

Будем считать, что потенциальная энергия $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ не зависит от объема $v = L^3$ и/или $v = L^3 / N$. Тогда из (1) и (2) имеем

$$p = kT \left(\frac{\partial \int \int \dots \int \prod_{a=1}^N d\vec{r}_a \exp [-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) / kT] / \partial L}{\int \int \dots \int \prod_{a=1}^N d\vec{r}_a \exp [-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) / kT]} \right)_{T, N} / 3L^2 \int \int \dots \int \prod_{a=1}^N d\vec{r}_a \exp [-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) / kT].$$

Вводя вместо переменных $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ новые переменные t_i , $i = 1, \dots, 3N$ с помощью $t_{3a-2} = x_a$, $t_{3a-1} = y_a$, $t_{3a} = z_a$, $a = 1, \dots, N$ получаем

$$p = kT \left(\frac{\partial \int \int \dots \int \prod_{i=1}^{3N} dt_i \exp [-U(t_1, \dots, t_{3N}) / kT] / \partial L}{\int \int \dots \int \prod_{i=1}^{3N} dt_i \exp [-U(t_1, \dots, t_{3N}) / kT]} \right)_{T, N} / 3L^2 \int \int \dots \int \prod_{i=1}^{3N} dt_i \exp [-U(t_1, \dots, t_{3N}) / kT] \quad (3)$$

Используя правило дифференцирования по параметру можно из (3) получить

$$p = kT \frac{\sum_{i=1}^{3N} \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i \delta(t_i - L) \exp [- U (t_1, \dots, t_{3N}) / kT]}{3L^2 \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i \exp [- U (t_1, \dots, t_{3N}) / kT]} , \quad (4)$$

или

$$p = kT \frac{\sum_{i=1}^{3N} \int_0^L dt_1 \dots \int_0^L dt_{i-1} \int_0^L dt_{i+1} \dots \int_0^L dt_{3N} \exp [- U (t_1, \dots, t_{i-1}, t_i = L, t_{i+1}, \dots, t_{3N}) / kT]}{3L^2 \int_0^L dt_1 \dots \int_0^L dt_{3N} \exp [- U (t_1, \dots, t_{3N}) / kT]} \quad (5)$$

Все функции под интегралами в (5) неотрицательны, поэтому давление положительно при ненулевой температуре для ненулевой плотности:

$$p(V, T, N) > 0 . \quad (6)$$

Очевидно, что неравенство (6) не изменится при переходе к термодинамическому пределу: $V \rightarrow \infty$ $N \rightarrow \infty$ при $v = V / N = const \neq 0$:

$$p(v, T) > 0 . \quad (6')$$

Ясно, что неравенства (6) или (6') можно использовать как критерий физической непротиворечивости уравнения состояния.

Точное уравнение состояния трехмерной системы, в которой потенциал взаимодействия между частицами описывается суммой потенциалов, равных сумме потенциала твердых сфер и потенциала Каца (Penrose, Lebowitz, 1966) имеет вид

$$p(v, T) = kT \cdot [1 + 2\pi d^3 g_{hs}(r = d, v) / 3v] / v - \alpha / v^2 , \quad (*)$$

где d – диаметр твердой сферы, $g_{hs}(r, v)$ – парная корреляционная функция для твердых сфер, α – положительный параметр. При этом потенциал взаимодействия не зависит от объема V и/или v . В силу того, что парная корреляционная функция всегда неотрицательна, легко увидеть, что в этом уравнении функция $k \cdot [1 + 2\pi d^3 g_{hs}(r = d, v) / 3v] / v$ всегда положительна для любого конечного значения v . Условие неотрицательности давления (6') для (*) можно переписать в виде

$$T > \tau(v) = \alpha / \{kv [1 + 2\pi d^3 g_{hs}(r = d, v) / 3v]\} .$$

Легко показать, что $\max \tau(v) > 0$, так как функция $\tau(v)$ в правой части этого неравенства всегда неотрицательна. Следовательно, при $T < \max \tau(v)$ существует интервал значений v , где давление отрицательно, и уравнение (*) не может быть получено в рамках классической статистической механики. Поэтому уравнение (*) не является точным уравнением состояния, и возможно, при его выводе допущена скрытая ошибка и/или потенциал Каца не имеет никакого отношения к физике и природе.

Если потенциал взаимодействия парно-аддитивная со сферически симметричным потенциалом взаимодействия $\varphi(r)$ между любыми двумя частицами, зависящим только от расстояния между частицами r , то уравнение состояния для такой системы имеет вид

$$p(v, T) = kT / v - 2\pi / 3v^2 \cdot \int_0^{\infty} r^3 dr g(r, v, T) d\varphi(r) / dr , \quad (7)$$

где $g(r, v, T)$ – парная корреляционная функция. Из (6') и (7) получаем следующее условие на парную корреляционную функцию

$$2\pi / 3 \int_0^{\infty} r^3 dr g(r, v, T) d\varphi(r) / dr < kTv . \quad (8)$$

Неравенство (8) можно использовать как критерий физической непротиворечивости для точных и приближенных решений уравнений для парной корреляционной функции $g(r, v, T)$.

Из (6') следует, что если попытаться описать рассматриваемую систему с помощью уравнения Ван-дер-ваальса

$$p(v, T) = kT / (v - b) - a / v^2, \quad (9)$$

то мы обязаны принять, что оно верно только для положительных значений давления. Из (6') и (9) легко установить, что давление неотрицательно для любых значений v только при

$$T \geq a / 4kb. \quad (10)$$

В частности, отсюда следует, что жидкое состояние может существовать только при температуре, удовлетворяющей условию (10). Поэтому нижнюю границу температуры в (10) можно отождествлять с температурой тройной точки, ниже которой жидкость не может существовать. Поэтому

$$T_{triple} = a / 4kb. \quad (11)$$

С учетом того, что температура Бойля T_B для уравнения (9) равна a/kb , из (11) имеем,

$$T_{triple} / T_B = 1 / 4 = 0,25. \quad (12)$$

Давление насыщения p_{triple} , объемы $v_{L, triple}$ и $v_{G, triple}$, приходящиеся на одну частицу в сосуществующих жидкой и газовой фазах при температуре тройной точки, соответственно, определяются из условий равенства давлений жидкости и газа, вычисленных по уравнению состояния, давлению p_{triple} , и правила площадей Максвелла. Эти условия для уравнения Ван-дер-ваальса дают $p_{triple} = 0,018 a / b^2$, $v_{L, triple} = 1,645 b$, $v_{G, triple} = 9,723 b$. Для аргона $T_{triple} / T_B = 0,21$. Как видно, уравнение (12) можно использовать для оценки значения температуры тройной точки.

Таким образом, мы показали, что учет условия положительности давления (6') привело к существованию тройной точки в газе Ван-дер-ваальса.

Из изложенного легко понять, что уравнение состояния Ван-дер-ваальса не может быть получено точно в рамках классической статистической механики для систем с независимой от объема и/или плотности потенциальной энергией взаимодействия. Более того, любые известные уравнения состояния, которые допускают нулевые и отрицательные значения давления для ненулевой плотности не могут быть получены точно в системе рассматриваемого нами типа. Если любое уравнение состояния считать полученным приближенно для рассматриваемой систем и это уравнение дает отрицательные значения при ненулевой плотности, то на него должно быть наложено условие неотрицательности (6) или (6'). При этом наибольшую температуру, ниже которой давление может быть отрицательным для ненулевой плотности нужно считать температурой тройной точки. Плотности жидкости и газа, а также давление в тройной точке определяются из условий фазового равновесия.

Отметим, что в случае, когда частицы при столкновении со стенками куба зеркально отражаются от них как сферы с диаметром d , то во всех формулах надо произвести замену L на $L-d/2$ и нижние пределы в интегралах 0 на $d/2$, при этом все сделанные выше выводы остаются в силе.

Вышеприведенные выводы не изменятся и в случае, когда взаимодействие частиц со стенками описывается с помощью потенциальной энергии взаимодействия $U_{wall}(L, N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, что, очевидно, зависит от положения стенки, т.е. от L , поскольку действуя так же, как и выше, получаем:

$$p = kT \frac{\sum_{i=1}^{3N} \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i \delta(t_i - L) \exp[-W/kT]}{3L^2 \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i \exp[-W/kT]} - \frac{\int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i (\partial U_{wall} / \partial L) \exp[-W/kT]}{3L^2 \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i \exp[-W/kT]},$$

где $W = U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + U_{wall}(L, N, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, и в термодинамическом пределе, если взаимодействие частиц со стенками является короткодействующим, имеем

$$p = kT \left[\frac{\sum_{i=1}^{3N} \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i \delta(t_i - L) \exp[-U/kT]}{3L^2 \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i \exp[-U/kT]} \right]_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, N/V = const} > 0.$$

Далее будем считать, что потенциальная энергия $U(v, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ взаимодействия частиц между собой зависит от L и $v = L^3/N$. Тогда действуя так же, как и выше, получаем уравнение состояния в виде

$$p = kT \frac{\sum_{i=1}^{3N} \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i \delta(t_i - L) \exp[-\bar{W}/kT]}{3L^2 \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i \exp[-\bar{W}/kT]} - \frac{\int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i (\partial \bar{W} / \partial L) \exp[-\bar{W}/kT]}{3L^2 \int_0^L \int_0^L \dots \int_0^L \prod_{i=1}^{3N} dt_i \exp[-\bar{W}/kT]},$$

где $\bar{W} = U(L, v, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + U_{wall}(L, v, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$.

В этом случае первый член в правой части уравнения всегда положителен, а второй член может быть, как положительным, так и отрицательным. Этот же вывод остается верным и при переходе к термодинамическому пределу, при этом вклад от взаимодействия со стенкой исчезает и отрицательное давление невозможно, если нет притяжения между частицами. Давление в системе может принимать отрицательные значения, и поэтому возможно предположить, что любое уравнение состояния можно считать выведенным в рамках равновесной статистической механики, если потенциал взаимодействия частиц зависит от их плотности. Отсюда можно сделать вывод о том, что потенциал взаимодействия реальных систем должен зависеть от плотности, так как многие уравнения состояния описывают с хорошей точностью реальные системы и параметры тройной точки этих систем таковы, что около тройной точки и выше ее по температуре движение частиц описывается в рамках классической механики.

СУЩЕСТВОВАНИЕ ЛИНИИ ZENO ДЛЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ЕЕ СВЯЗЬ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ СТРОЕНИЕМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Клинов А.В., Анашкин И.П., Христюбов Н.Р.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
 Россия, 420015, Казань, ул.К.Маркса 68. E-mail: alklin@kstu.ru

Благодаря ряду специфических свойств ионных жидкостей, таких как низкое давление насыщенных паров, высокая растворяющая способность и др., перспективным является их применение как растворителей, катализаторов и теплоносителей. Ионные жидкости обладают достаточной для практического применения температурой разложения. Так, ионные жидкости на основе имидазола разлагаются в диапазоне 240-520 °С. Это не позволяет экспериментально изучить всю фазовую диаграмму. Несмотря на то, что на практике

большинство процессов химической технологии проводятся при температурах ниже температуры разложения ионных жидкостей, информация о свойствах в данной области может быть использована для расчета линии фазового равновесия или нахождения параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

В данной работе для различных ионных жидкостей определено положение линии Zeno на фазовой диаграмме и проведена оценка свойств в критической точке. Для определения положения линии Zeno проведена обработка экспериментальных PVT данных различных ионных жидкостей. Показано что в области, где имеются экспериментальные данные, линия Zeno хорошо аппроксимируется прямой. Экстраполяцией полученных прямых были определены температура и плотность Бойля.

Для вычисления положения критической точки относительно линии Zeno использовались следующие выражения: $T_c = 2S_1T_B - T_B$, $\rho_c = (1 - S_1)\rho_B$. Данные выражения были получены исходя из предположения, что критическая точка находится на пересечении линий $\frac{T_c}{T_B} + \frac{\rho_c}{\rho_B} = S_1$ и $\frac{T}{T_B} + \frac{2\rho}{\rho_B} = 1$. Значение параметра $S_1=0,71$ было найдено минимизацией относительного отклонения от экспериментального значения ряда веществ различного класса и строения.

Как показали результаты расчетов, сила межмолекулярного взаимодействия в большей степени зависит от аниона ионной жидкости. Так, ионные жидкости, анионом которых является бис(трифторметилсульфонил)имид вне зависимости от катиона обладают меньшей температурой Бойля по сравнению с ионными жидкостями на основе других анионов. С увеличением размера катиона и аниона возрастает плотность Бойля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-00251 а.

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ЖИДКОГО ГИДРАЗИНА В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

Сафаров М.М., Давлатов Н.Б., Зарипова М.А., Тиллоева Т.Р.

Филиал НИУ „МЭИ” в г. Душанбе, Таджикистан

Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими, Таджикистан.

E-mail: mahmad1@list.ru

Свойства, применяемых в технологических процессах индивидуальных веществ и их смесей, определяются не только природой и содержанием компонентов в смеси, но и условием протекания процесса. Получение надежных экспериментальных данных о теплофизических свойствах гидразина и их коллоидных растворов (гидразин+фуллерен C₆₀) является важной практической задачей, обеспечивающей дальнейшее развитие прогресса.

Данные по теплопроводности помимо самостоятельной научной и практической ценности, связанной с изучением фазовых переходов, критических явлений ассоциированных соединений, являются критерием оценки точности термодинамических уравнений состояния и показателем внутренней согласованности данных о различных калорических и термических свойствах во всех состояниях, реализуемых экспериментом-гомогенном, гетерогенном, метастабильном.

Цель настоящей работы - исследование теплопроводности (λ , Вт/(м К)) чистого жидкого гидразина и с добавкой фуллерена C₆₀ от 0,1 до 1 г и фазового равновесия критической области. В качестве объекта исследования был взят жидкий гидразин марки (х.ч).

Обобщением исследования теплопроводности исследуемых образцов в широком интервале параметров состояния выявлены закономерности в поведении λ различных

областях диаграммы состояния, на кривой фазового равновесия и в окрестности критической точки.

Для измерения теплопроводности (λ) коллоидной жидкости (гидразин + фуллерен C_{60}) при различных температурах и давлениях нами использован метод цилиндрического бикалориметра регулярного теплового режима первого рода [1]. Данная установка нами была авто-матизирована.

Погрешность измерения теплопроводности оценивается в жидкой фазе 0,9-1,5%, в паровой фазе - 1,6-3,2 % и вблизи критической точки в области с резким изменением λ - в 3,5 - 4,6 % [1].

Особое внимание было обращено на заполнение бикалориметра веществом. После того, как из бикалориметра был полностью откачен воздух вакуумным насосом, вентиль тройника перекрывался и бикалориметр заполнялся коллоидным гидразином, игольчатым вентилем перекрывался капилляр заполнения, что обеспечивало полную герметичность. Масса исследуемого вещества в бикалориметре определялась по разнице взвешивания контейнера до и после заправки на аналитических весах ВЛА-200 ГМ с точностью 0.01г.

Данные по кривой сосуществования жидкого коллоидного гидразина были аппроксимированы с учетом современной теории и использованием новейшей информационной технологии (компьютер, и программы к ним), т.е. компьютерные моделирования.

При обработке результатов эксперимента основными задачами являются проверка адекватности используемой для описания математической модели, определения параметров модели и их доверительных интервалов [1]. Характер изменения теплопроводности коллоидного жидкого гидразина (как у жидких простых эфиров - наши исследования [1]) показал, что она имеет λ -образную закономерность. Известно, что на основе экспериментальных данных по теплофизическим свойствам (теплопроводность, плотность, теплоемкость) можно рассчитать коэффициент активности компонентов (жидкий гидразин и фуллерен C_{60}). Кроме того, для определения теплопроводности исследуемых систем нами использовано уравнение типа Тейта. Данное уравнение также описывает исходные значения по другим параметрам (как плотности, вязкости и теплопроводности) жидкостей и растворов. Уравнения типа Тейта обладает хорошим экстраполяционным качеством по давлению (до 600МПа).

ЛИТЕРАТУРА

1. М.М. Сафаров. *Теплофизические свойства простых эфиров и водных растворов гидразина и фенилгидразина в зависимости от температуры и давления. Диссер.. на соиск. уч. ст. д-ра технических наук, Душанбе, 1993.*

ИССЛЕДОВАНИЕ БИНОДАЛИ НА ОСНОВЕ СКЕЙЛИНГОВЫХ МОДЕЛЕЙ

Апфельбаум Е.М.¹, Воробьев В.С.¹, Устюжанин Е.Е.²

¹ОИВТ РАН, Россия, Москва

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, Москва, 111250,
Красноказарменная 14, e-mail: evgust@gmail.com.

В докладе рассматриваются уравнения, описывающие ряд термодинамических свойств веществ на бинадали (coexistence curve, CC). Эти уравнения имеют форму $Y=F(\tau, D, C)$, здесь Y представляет набор свойств:

- 1) плотностей жидкости и газа (ρ_l, ρ_g);
- 2) параметр порядка- f_s , среднего диаметр - f_d .

В качестве аргументов были выбраны: относительная температура, $\tau = (T_c - T)/T_c$, критические характеристики $D = (\alpha, \beta, T_c \dots)$ и регулируемые коэффициенты C . Модели $Y = F(\tau, D, C)$ следуют теории критических явлений (ST) и включают уравнения Wegner (1985 г.), Anisimov et al. (1990 г.), Rabinovich и Sheludjak (1995 г.), Shimanskaya et al. (1996 г.), Abdulagatov et al. (2007 г.) и другие. Среди них в [1] рассмотрены данные о плотности ряда веществ и предложена следующая форма $F(\tau, D, C)$:

$$\rho_{l,g} = \rho_c + 0.5(\rho_c - \rho_B + 3\rho_B(T_c/T_B)) \tau \pm 1.5(\rho_c - \rho_B - \rho_B(T_c/T_B))\tau^\beta, \quad (1)$$

где ρ_B и T_B – плотность и температура точки Бойля, плюс относится к жидкости, минус относится к газу, $\beta = 0.333$.

Модель (1) предназначена для описания плотности на бинодали в интервале $\tau_{low} \dots \tau_{high} = 0.0001 \dots 0.5$ для веществ, по которым опытные данные являются очень малочисленными.

Еще один вариант $F(\tau, D, C)$, известный как комбинированная модель (CM) [2] и описывающий свойства $Y = (\rho_l, \rho_g)$, обсуждается в докладе. Модель CM включает скейлинговый компонент F_{scale} и регулярный компонент F_{reg} . Структура F_{scale} выбрана в соответствии с ST . F_{scale} передает опытные $(\rho_l, \rho_g, T)_{exp}$ данные в интервале $0 < \tau_{scale} < 0.1$ в рамках погрешности эксперимента.

Подгоночные параметры D и C , входящие в модель CM , были найдены путем статистической обработки исходных (ρ_l, ρ_g, T) данных ряда веществ. Оптимальный вариант D_{opt} включает значения α, β, T_c и ρ_c . Модель CM позволяет описывать плотность жидкости в пределах погрешности эксперимента в интервале $\tau_{low} \dots \tau_{high} = 0.0001 \dots 0.5$, а плотность газа в интервале $\tau = \tau_{low} \dots 0.12$.

В докладе обсуждаются прикладные результаты, связанные с термодинамическими свойствами ряда веществ на бинодали.

ЛИТЕРАТУРА

2. Е.Е. Устюжанин, В.В. Шишаков, П.В. Попов, В.А. Рыков, М.Л. Френкель. *Вестник МЭИ*. 6 (2011) 167.

СКЕЙЛИНГОВЫЕ МОДЕЛИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ *HFO-1234yf* НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ

Устюжанин Е.Е., Рыков В.А., Рыков С.В., Кудрявцев Д.А..

*Национальный исследовательский университет «МЭИ», Россия, Москва, 111250,
Красноказарменная, 14. E-mail: evgust@gmail.com.*

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Россия, Санкт-Петербург, 197101, Кронверкский пр., д. 49

Ряд экспериментальных данных о свойствах, $F = (\rho_l, \rho_g, P_s)$, для эфира 2,3,3,3-Tetrafluoropropane – 1-ene (*HFO-1234yf*) на линии насыщения проанализированы авторами, в том числе (P_s, T) – данные Fedele et al. [1]. Нами рассмотрены уравнения, которые относятся к давлению насыщения P_s и предложены Wagner, 1973 г., Xiang и Tan, 1994 г., Wu et al., 2005 г. И Abdulagatov et al., 2011 г.

Нами предложена аналитическая форма для представления P_s в виде суммы скейлинговой и регулярной частей

$$F(\tau, D, B) = F_{scale}(\tau, D, B_p') + F_{reg}(\tau, D, B_p''), \quad (1)$$

где $\tau = (T_c - T)/T_c$ – относительная температура, $D = (\alpha, P_c, T_c \dots)$ – критические характеристики, $B = (B_p', B_p'')$ – регулируемые коэффициенты.

Скейлинговый компонент $F_{scale}(\tau, D, B_p')$ опирается на теорию критических явлений и представлен в виде [2]

$$F_{scale}(\tau, D, B_p') = \ln(P_s/P_c) = B_{p0}\tau^{2-\alpha} + B_{p1}\tau^{2-\alpha+\Delta} + B_{p2}\tau^{2-\alpha+2\Delta} + B_{p3}\tau, \quad (2)$$

где Δ – неасимптотическая экспонента (aWegner - поправка).

Комбинированная модель (1) записана в форме [3]

$$F(\tau, D, B) = \ln(P_s/P_c) = F_{scale}(\tau, D, B_p') + B_{p4}\tau^5 + B_{p5}\tau^7 + B_{p6}\tau^9, \quad (3)$$

где $B_p'' = (B_{p4}, B_{p5}, B_{p6})$.

Регулируемые коэффициенты $B = (B_p', B_p'')$ и характеристика $D = P_c$ были определены путем нелинейной статистической обработки исходных (P_s, T) – данных и модели СМР.

Скейлинговая комбинированная модель (1), которая применена для описания исходных $(\rho_l, \rho_g, T)_{exp}$ – данных HFO-1234yf, была выбрана в виде, предложенном в [2].

В докладе обсуждаются прикладные результаты, связанные с термодинамическими свойствами HFO-1234yf на линии насыщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Fedele, S. Bobbo, F. Groppo, S.J. Brown, C. Zilio. *J. Chem. Eng. Dada.* 56 (2011) 2608.
 2. Е.Е. Ustjuzhanin, V.F. Utenkov, V.A. Rykov. *Combined models of thermophysical properties along the coexistence curve. In the book: Soft matter under exogenic impact. NATO Science series. Part II, Vol. 242.* Editor Rzoska S. Eddition - Springer, The Netherlands, 2006.
 3. Е.Е. Устюжанин, В.В. Шишаков, И.М. Абдулагатов, В.А. Рыков, П.В. Попов. *Вестник МЭИ.* (2012) 67.
-

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Амерханова Ш.К.¹, Александров В.Д.², Шляпов Р.М.¹, Уали А.С.¹

¹ Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова, Казахстан, 100028,
Караганда, ул. Университетская, 28

² Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Украина, 86123,
Макеевка, ул. Державина, 2. E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru

В настоящее время в связи с разработкой конструкций чувствительных к резкой смене температурного режима возникает необходимость использования в малых масштабах источников тепла, так в литературе рассмотрена конструкция теплового аккумулятора, включающего отдельные металлические емкости, заполненные теплоаккумулирующим материалом. Причем основной принцип, заложенный в их работе, заключается в накоплении теплоаккумулирующим материалом (ацетат натрия трехводный с добавками солей и стабилизатора) в процессе работы строительной машины тепловой энергии и дальнейшей ее передачи в процессе межсменной стоянки [1]. Поэтому в работе были изучены теплоаккумулирующие свойства смесей на основе тиосульфата натрия. Образцы ТАМ в количестве 5,5 г готовили механическим смешением составных частей в фарфоровой ступке при соотношении основная соль: добавка (10:1). В качестве второго компонента были использованы теллурат натрия и селенат натрия. Исследования проведены визуально-термическим методом с фиксацией температуры хромель-алюмелевой термопарой. Функцией отклика служила величина термо-э.д.с. Расчет удельной теплоты плавления проводили по методике [2].

Показано, что пентагидрат тиосульфата натрия является растворителем по отношению к добавке, поскольку температура плавления второго компонента существенно выше. В связи с этим расплав смеси является раствором, теплоемкость которого отличается от теплоемкости растворителя (основной соли) [3]. Также впервые методом Ландия были определены коэффициенты температурной зависимости теплоемкости для селената и теллурата натрия в интервале 298 К – $T_{пл}$ [4].

Таблица 1. Коэффициенты температурной зависимости теплоемкости селената и теллурата натрия

Соединение	C_p , кал/моль·К			298 - $T_{пл}$
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^5$	
Na_2SeO_4	35.60	5,33	0,35	298 – 1003 К
Na_2TeO_4	36.04	4,84	0,37	298 – 1009 К

Далее на основании кинетических кривых охлаждения были рассчитаны температуры плавления смеси и удельные теплоты плавления смесей пентагидрата тиосульфата натрия с селенатом и теллуратом натрия.

Из данных таблицы 2 следует, что введение селената натрия приводит к снижению удельной теплоты плавления. Более низкая температура плавления смеси по сравнению с основной солью пентагидрата тиосульфата натрия связана с координацией селенат-ионов тиосульфат-ионами и молекулами воды. С другой стороны, добавление теллурата натрия повышает не только температуру плавления, но и удельную теплоту плавления, за счет образования эвтектической смеси при удалении воды [5]. Таким образом, смесь состава 90,9% тиосульфата натрия, 9,1% теллурата натрия может быть использована в качестве теплоаккумулирующего материала.

Таблица 2. Термодинамические характеристики процесса плавления смесей пентагидрата тиосульфата натрия с селенатом и теллуратом натрия

Смесь	$T_{пл}$, К	$C_p(тв)$, Дж/кг·К	$C_p(расплав)$, Дж/кг·К	λ , кДж/кг
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2TeO_4$	326	669,45	72,63	238,47
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2SeO_4$	313	832,98	87,42	44,15
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	321	1451,61	12,94	94,00

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Яркин, И.А. Пустовалов. *ВЕСТНИК ОГУ*. **10** (2011)129.
2. А.Ф. Волков, Т.П. Лумпиева. *Лабораторный практикум по физике*. ДонНТУ, Донецк, 2011.
3. А.Н. Плановский. *Процессы и аппараты химической технологии*. Госхимиздат, М., 1968.
4. Б.К. Касенов, М.К. Алдабергенов, А.С. Пашинкин. *Термодинамические методы в химии и металлургии*. Алматы, Рауан, 1994.
5. Пат. Рюдигер Книп, Ханс Кляйн, Петер Крешелл. *Теплоаккумулирующая смесь для накопления и использования тепла фазового превращения и способ ее получения*. № 2104291, 1998.

О ВЫБОРЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ В ЖРД И В ДИЗЕЛЬНОМ ДВИГАТЕЛЕ

Белов Г.В.

*Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, 125412, Москва,
ул. Ижорская, д.13, стр.2*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1. E-mail: gbelov@yandex.ru*

Вычислительные методы гидрогазодинамики (Computational fluid dynamics) все шире применяются для моделирования процессов течения газов и жидкостей. При этом достоверность результатов вычислений существенным образом зависит от качества модели. До сих пор во многих случаях для описания газовой фазы применяется уравнение состояния идеального газа. Однако возможны ситуации, когда такое допущение может привести к существенным ошибкам. В частности, большой практический интерес представляет задача моделирования процесса впрыска топлива в камеру сгорания ЖРД и в цилиндр дизельного двигателя. Особенностью этого процесса является то, что впрыск осуществляется в области параметров, отвечающей сверхкритическому состоянию топлива. При этом возможна ситуация, когда силы поверхностного натяжения флюида уменьшаются и течение жидкости становится аномальным [1]. Для описания p - V - T свойств в этих условиях применяют обычно либо кубическое уравнение состояния типа Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона или модифицированное уравнение Бенедикта-Вебба-Рубина (мБВР) [2]. В качестве уравнения состояния мБВР в большинстве работ, посвященных данной тематике, выбирается уравнение состояния азота, предложенное в [3]. При этом, азот выступает в качестве вещества сравнения, а для вычисления свойств флюида используется расширенный принцип соответственных состояний, предложенный в [4]. Если рабочее тело представляет собой смесь веществ, то для расчета ее свойств рекомендуется использовать правила смешения, описанные в [5].

Сравнительно недавно для описания свойств углеводородов было предложено использовать коллекцию уравнений состояния вириального типа [6,7]. Данный подход представляется неудобным, поскольку для его применения нужно знать уравнение состояния

каждого компонента смеси. Кроме того, предлагаемый авторами статьи способ определения параметров смеси реальных газов может привести к существенным погрешностям при расчете ее свойств.

В работе [8] приводится анализ возможностей использования нескольких уравнений состояния кубического типа для моделирования процессов горения в ЖРД. Авторы сравнили результаты расчетов, получаемые с использованием уравнений Соаве-Редлиха-Квонга, Пенга-Робинсона и уравнения RK-PR, предложенного в [9]. По мнению авторов [8] уравнение состояния RK-PR наилучшим образом описывает имеющиеся данные о свойствах кислорода и трехкомпонентного суррогатного топлива, которое моделирует поведение керосина.

В рамках нашего исследования было проведено сравнение возможностей описания уравнений состояния RK-PR и мБВР для описания свойств углеводородов в сверхкритической области. Установлено, что в широком диапазоне параметров кубическое уравнение состояния с приемлемой точностью (не хуже 5%) описывает экспериментальные p - V - T данные. Однако в окрестности критической точки, видимо, часто целесообразно использовать более точное уравнение состояния типа мБВР.

Работа выполнена при финансовой поддержке по Программе фундаментальных исследований ПРАН по стратегическим направлениям развития науки №1 "Фундаментальные проблемы математического моделирования" (коорд. ак. Бетелин В.Б.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rainer N. Dahms, Julien Manin, Lyle M. Pickett, Joseph C. Oefelein. *Proceedings of the Combustion Institute*. **34** (2013) 1667.
2. J. C. Oefelein, T. G. Drozda and V. Sankaran. *Journal of Physics: Conference Series*. **46** (2006) 16.
3. R. T. Jacobsen, and R. B. J. Stewart. *Journal Phys. Chem. Ref. Data*. **2** (1973) 757.
4. J. S. Rowlinson and I. D. Watson. *Chem. Eng. Sci.* **24** (1969) 1565.
5. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. *Свойства газов и жидкостей*. Химия, Л., 1982.
6. С.М. Фролов, Н.М. Кузнецов, С. Крюгер. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. **3** (2009) 56.
7. С.М. Фролов, Н.М. Кузнецов, С. Крюгер. *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. **4** (2009) 3.
8. Seong-Ku Kim, Hwan-Seok Choi, Yongmo Kim. *Combustion and Flame*. **159** (2012) 1351.
9. M. Cismondi, J. Mollerup. *Fluid Phase Equilibria*. **232** (2005) 74.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ И ДИФфуЗИИ КОМПОНЕНТОВ ОКСИФТОРИДНОГО РАСПЛАВА.

Дюльдина Э.В., Белашенко Д.К., Коротин А.В.

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Россия,
455000, г. Магнитогорск, пр.Ленина,38. e.dyuldina@mail.ru.*

Национальный университет- МИСиС, Россия, Москва, Ленинский пр.4. E-mail: dkb@mail.ru

В данной работе впервые проведено молекулярно-динамическое моделирование расплава, состоящего из девяти ионов (Si, Ca, Al, Mg, K, Na, Fe, F, O), составляющих восемь компонентов (SiO₂-CaO-Al₂O₃-MgO-CaF₂-Na₂O-K₂O-FeO).

Построение моделей 8 компонентного расплава ШОС размером 2001 атом в основном кубе с периодическими граничными условиями вели для четырех температур при

фиксированном объеме. Шаг по времени равнялся $0.05t_0$, где t_0 – внутренняя единица времени, равная $7.6 \cdot 10^{-14}$ с. Длина одного прогона – 1000 шагов. Для получения зависимостей средних квадратов смещения частиц от времени просчитывали до 50000–60000 шагов. Плотность системы брали из собственных экспериментальных данных [1]. Температурная зависимость плотности, а также расчетные длины ребра основного куба приведены в табл. 1.

Таблица 1. Температурная зависимость плотности и длины ребра основного куба

№	Температура, К	Плотность, г/см ³	Длина ребра L, А
1	1523	2,600	31,345
2	1573	2,568	31,424
3	1673	2,550	31,491
4	1773	2,515	31,620

Потенциалы межчастичного взаимодействия в оксидах.

Потенциалы межчастичного взаимодействия были выбраны в форме Борна–Майера:

$$u_{ij}(r) = Z_i Z_j e^2 / r + V_{ij} \exp(-r/\rho_{ij}) + C_{ij}/r^6,$$

здесь r – расстояние между центрами ионов; Z_i – заряд i -го иона в единицах элементарного заряда e ; V_{ij} и ρ_{ij} – параметры отталкивания ионных оболочек частиц i и j ; C_{ij} – параметры эффективного диполь-дипольного взаимодействия.

Параметры V_{ij} для различных пар ионов одинакового знака, кроме пар О–О, приняли равными нулю, поскольку эти пары из-за кулоновского отталкивания находятся на большом расстоянии. Для пар О–О значение V_{ij} взяли из работ [2,3]. Остальные параметры V_{ij} приведены в обзоре [4]. Все коэффициенты $\rho_{ij} = 0.29$ [4]. Расчеты проводили с помощью алгоритма Верле. Кулоновское взаимодействие учитывали методом Эвальда–Хансена [4].

Результаты моделирования.

Основными структурными характеристиками некристаллических многокомпонентных систем являются парциальные парные корреляционные функции (ППКФ) $g_{ij}(r)$. Они нормированы так, что при $r \rightarrow \infty$ все $g_{ij}(r) \rightarrow 1$. Эти функции непосредственно рассчитываются в методе молекулярной динамики (МД). Введем обозначения: $R_1(ij)$, $g_1(ij)$ – координата и высота первого пика ППКФ для пар ij . Для всех типов частиц в зависимости от состава получены парциальные парные корреляционные функции (ППКФ), а также интегральная ПКФ от всего расплава. Следует отметить, что для изученного диапазона 1523–1773 К температурная зависимость ПКФ крайне незначительна. Положения пиков при всех температурах практически совпадают, а различия по их высоте невелики. В связи с этим для анализа особенностей атомной структуры в дальнейшем можно остановиться на какой-либо одной температуре, например $T = 1773$ К.

Рассмотрим корреляцию интегральной ПКФ и ППКФ оксидов, имеющих наибольший массовый процент в исследуемой системе, а именно Me–O, где Me = Si, Ca, Al, Mg (см. рисунок). Хорошо видно, что парциальные ПКФ достаточно четко структурированы по трем группам и положения пиков в этих группах коррелируют с указанными на рисунке положениями пиков R_1 , R_2 и R_3 , выявленных на интегральной ПКФ. Все парциальные ПКФ имеют четко выраженные первые пики. Максимальная высота пиков парциальных ПКФ наблюдается для пар Si–O (~14), а также Al–O и Mg–O; положение этих пиков соответствует расстоянию R_1 . С расстоянием R_2 коррелируют пики, характерные для связей Ca–O и O–O, имеющие значительно меньшую высоту – порядка 2.5–3.0. Для остальных пар Me–O и Me–Me первые пики также явно выражены, но имеют большой разброс по высоте (от 1.5 до 5.0). Они формируют атомную структуру, дающую вклад в третий пик интегральной ПКФ, характеризуемый расстоянием R_3 . Пики этих парциальных ПКФ более широкие, чем первые,

их полуширина составляет 0.5. Все это свидетельствует о слабой корреляции расположения ионов этой группы. Можно полагать, что ионы металла хаотически движутся внутри расплава, находясь преимущественно в кислородном окружении.

Следует отметить, что положение и высота пиков ППКФ для ряда оксидов, дающих основной вклад в интегральную ПКФ, например, SiO_2 , FeO , MgO , CaO , Al_2O_3 и Na_2O , хорошо согласуются с данными дифракционного эксперимента для соответствующих расплавов [5].

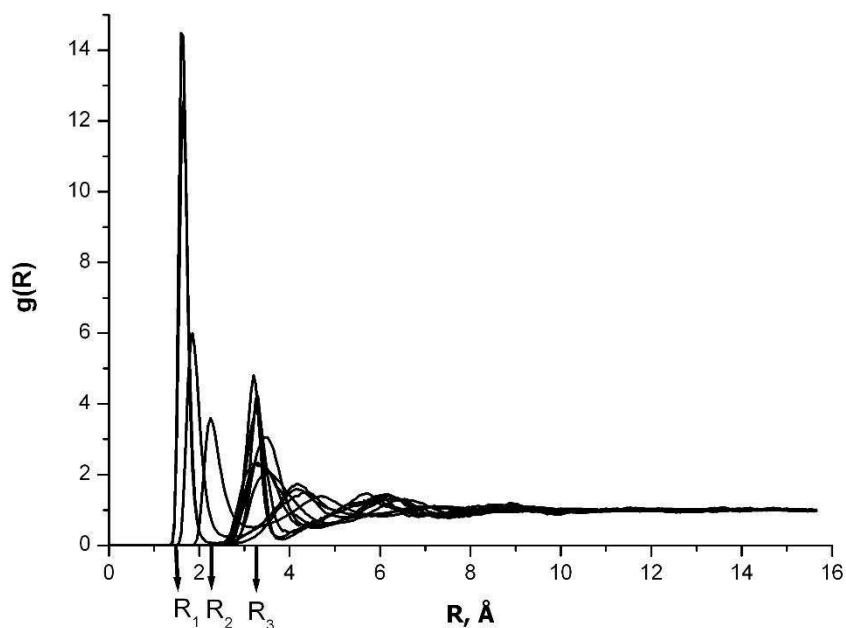


Рисунок. Парциальные ПКФ, для оксидов Me-O , где $\text{Me} = \text{Si}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Mg}$

Существует ряд других важных свойств, которые часто исследуются на моделях. Сюда относится, например, расчет коэффициентов самодиффузии частиц, вязкости, автокорреляционных функций скоростей, потоков и т. д., которые позволяют определить колебательные спектры системы и провести сопоставление с экспериментальными данными по упругому и неупругому рассеянию излучения. Нами определена диффузионная подвижность частиц в модели, которая оказалась очень малой, что затрудняет их количественную оценку. Надежные данные для коэффициента самодиффузии можно получить только для ионов натрия и фтора, в меньшей степени, для ионов калия, для которых наблюдаются заметные перемещения частиц в МД прогоне.

Интересно отметить, что хотя концентрация фторида CaF_2 сопоставима с таковой для оксидов железа, их ППКФ существенно отличаются как по высоте, так и по положению пиков и их полуширине. По виду ППКФ для системы Ca-F и оксидов щелочных металлов можно полагать, что в этих системах довольно слабая корреляция в расположении ионов, как следствие более слабого межчастичного взаимодействия по сравнению с оксидами, дающими основной вклад в интегральную ПКФ. Это вполне может быть причиной повышенной диффузионной подвижности ионов фтора, натрия и калия.

Заключение.

Основываясь на экспериментальных данных о плотности, в приближении модели ионной связи проведено молекулярно-динамическое моделирование расплава многокомпонентной оксидно-фторидной смеси при нескольких температурах. Полученная модель

свидетельствует о слабой температурной зависимости структуры расплава. Показано, что компьютерная модель позволяет получить достаточно реалистичную картину атомной структуры сложного расплава, которая по основным параметрам (положение и высота пиков парциальных ПКФ) хорошо согласуется с данными дифракционного эксперимента. Обнаружена повышенная диффузионная подвижность ионов фтора и натрия (несколько меньше ионов калия) по сравнению с другими элементами, которая коррелирует с видом ППКФ соответствующих оксидов и фторидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.В. Дюльдина, В.Н. Селиванов, Е.П. Лозовский и др. *Расплавы*. **6** (2009) 3.
2. Д.К. Белашенко, О.И. Островский. *Металлы*. **2** (1997) 41.
3. Д.К. Белашенко, С.Ю. Сапожникова. *Журнал физической химии*. **71** (1997) 1036.
4. Д.К. Белашенко. *Успехи химии*. **66** (1997) 811.
5. Э.А. Пастухов, Н.А. Ватолин, В.Л. Лисин и др. *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов*. УрО РАН, Екатеринбург, 2003.

ОПИСАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АЦЕТОФЕНОНА И МЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПЕНГА – РОБИНСОНА И ТРЕХ ПОДГОНОЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Галимова А.Т.¹, Сагдеев А.А.¹, Гумеров Ф.М.²

¹ Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 423570, Нижнекамск, пр. Строителей, д. 47,

² ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: tukhvatova-albinka@mail.ru

Процесс каталитической дегидратации метилфенилкарбинола в стирол проводится в адиабатических реакторах в присутствии катализатора оксид алюминия активный. По мере протекания реакции катализатор загрязняется продуктами реакции, в результате происходит снижение его активности [1].

Хроматографический анализ экстракта катализатора оксид алюминия активный показал состав дезактивирующих веществ (табл. 1).

Таблица 1. Состав веществ, дезактивирующих катализатор

Наименование	Содержание, % масс
стирол	19,63
метилстирол	16,44
ацетофенон	6,54
метилфенилкарбинол	28,22
фенол	16,89
прочее	12,28

Авторами ранее уже было проведено исследование растворимости стирола в сверхкритическом диоксиде углерода (СК CO₂) [2]. Предметом данного исследования является измерение растворимости ацетофенона и метилфенилкарбинола при изотермах

320 К, 325 К, 330 К в диапазоне давлений $12 \div 26$ МПа, а также описание растворимости с использованием уравнения состояния Пенга – Робинсона и трех подгоночных параметров.

Исследование растворимости осуществлялось на экспериментальной установке, представленной на рис. 1, которая защищена патентом РФ на полезную модель [3].

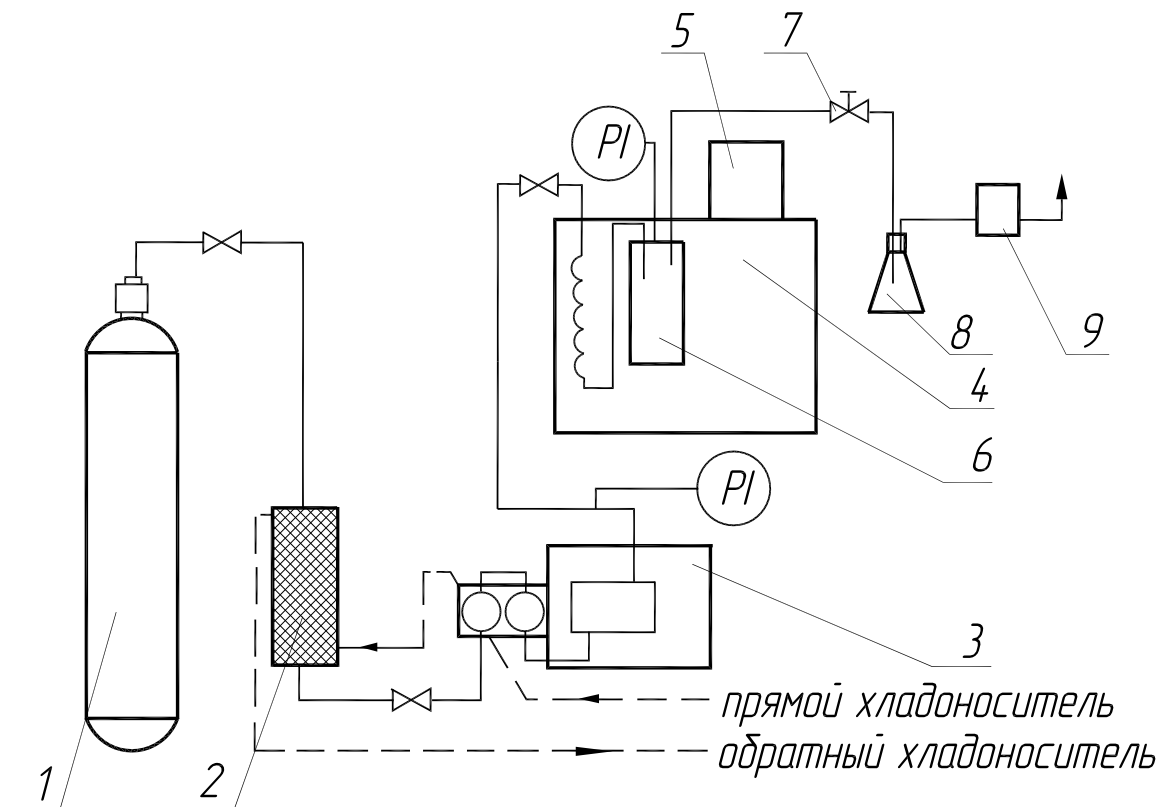


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования растворимости веществ в сверхкритическом CO_2 : 1 – баллон с углекислотой; 2 – низкотемпературный теплообменник; 3 – жидкостной насос; 4 – термостатическая ванна; 5 – нагреватель; 6 – экстракционная ячейка; 7 – дросселирующее устройство; 8 – сборник экстракта; 9 – газовый расходомер

Результаты экспериментального измерения растворимости ацетофенона и метилфенилкарбинола представлены в табл. 2.

Кроме того, проведено описание растворимости ацетофенона и метилфенилкарбинола согласно уравнению состояния Пенга – Робинсона, приведенного в работе [4].

В табл. 3 представлены параметры бинарного взаимодействия (σ_{ij} , β_{ij} , γ_{ij}) и среднеквадратичная погрешность (Δ) при различных температурах. На рис. 2 – 3 приведены зависимости растворимости ацетофенона и метилфенилкарбинола в сверхкритическом диоксиде углерода от давления при изотермах 320 К, 325 К, 330 К.

Получены новые данные растворимости ацетофенона и метилфенилкарбинола в сверхкритическом диоксиде углерода при изотермах 320 К, 325 К, 330 К в диапазоне давлений $12 \div 26$ МПа. Определены параметры бинарного взаимодействия. Проведено описание растворимости с использованием уравнения Пенга – Робинсона и трех подгоночных параметров.

Таблица 2. Растворимость ацетофенона и метилфенилкарбинола

Ацетофенон			
P, МПа	T = 320 К	T = 325 К	T = 330 К
	y, мол. доли	y, мол. доли	y, мол. доли
12	0,0814	0,0842	0,0871
15	0,0851	0,0884	0,0900
18	0,0893	0,0941	0,1004
20	0,0950	0,1043	0,1161
22	0,1011	0,1174	0,1236
24	0,1093	0,1200	0,1263
26	0,1151	0,1271	0,1302
Метилфенилкарбинол			
P, МПа	T = 320 К	T = 325 К	T = 330 К
	y, мол. доли	y, мол. доли	y, мол. доли
12	0,0172	0,0072	0,0014
15	0,0205	0,0125	0,0079
18	0,0293	0,0265	0,0225
20	0,0386	0,0433	0,0531
22	0,0497	0,0652	0,0803
24	0,0600	0,0803	0,0943
26	0,0684	0,0979	0,1205

Таблица 3. Параметры бинарного взаимодействия

Ацетофенон					
T = 320 К		T = 325 К		T = 330 К	
$\sigma_{i,j}$	1,1874	$\sigma_{i,j}$	1,7499	$\sigma_{i,j}$	1,4999
$\beta_{i,j}$	1,0585	$\beta_{i,j}$	1,2512	$\beta_{i,j}$	1,2547
$\gamma_{i,j}$	1,0809	$\gamma_{i,j}$	1,6542	$\gamma_{i,j}$	1,7030
Δ	0,0131	Δ	0,0062	Δ	0,0256
Метилфенилкарбинол					
T = 320 К		T = 325 К		T = 330 К	
$\sigma_{i,j}$	0,4126	$\sigma_{i,j}$	1,0386	$\sigma_{i,j}$	1,3622
$\beta_{i,j}$	0,6670	$\beta_{i,j}$	1,8831	$\beta_{i,j}$	0,8675
$\gamma_{i,j}$	0,0000	$\gamma_{i,j}$	0,0027	$\gamma_{i,j}$	0,0039
Δ	0,0073	Δ	0,1091	Δ	0,0428

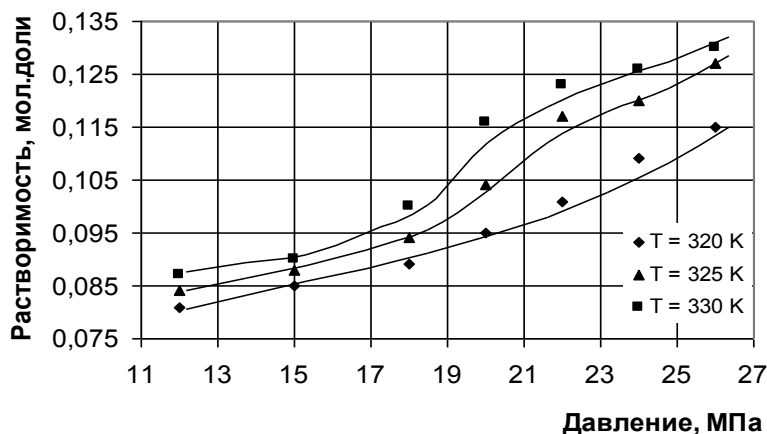


Рис. 2. Растворимость ацетофенона в СК CO₂ по результатам экспериментальных исследований и описания растворимости согласно уравнению состояния Пенга – Робинсона

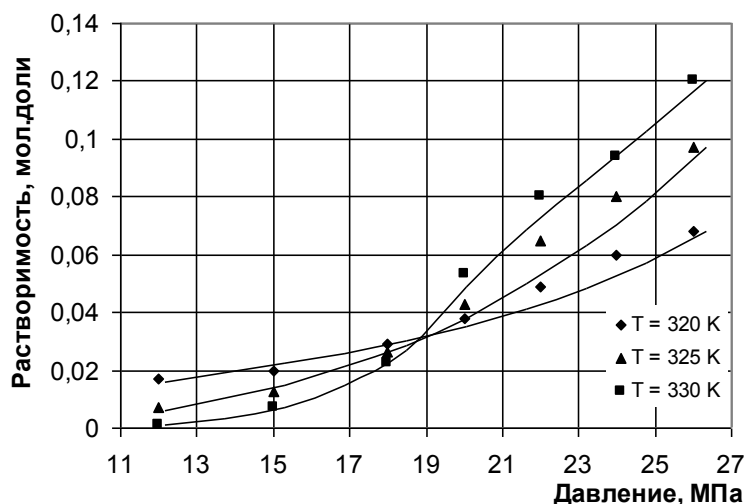


Рис. 3. Растворимость метилфенилкарбинола в СК СО₂ по результатам экспериментальных исследований и описания растворимости согласно уравнению состояния Пенга – Робинсона

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Т. Галимова, А.А. Сагдеев, В.З. Кузьмин, Ф.М. Гумеров. *Вестник Казан. технолог. ун-та.* **1** (2013). 44.
2. А.Т. Галимова (Тухватова), А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров. *Вестник Казан. технолог. ун-та.* **8** (2010)51.
3. Патент на полезную модель РФ № 99340 опубл. 20.11.2010
4. А.Т. Галимова (Тухватова), Р.А.Каюмов, Н.Н. Саримов, В.Ф. Хайрутдинов, А.А. Сагдеев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, С.И. Вольфсон. *Сверхкритические флюиды: теория и практика.* **4** (2010) 43.

ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ СПЛАВОВ Ni-V ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУР УПОРЯДОЧЕНИЯ

Ахтямов Э.Р., Горбатов В.И., Полев В.Ф., Куриченко А.А., Коршунов И.Г.

*Уральский государственный горный университет, Россия, 620144, Екатеринбург,
ул. Куйбышева, 30. E-mail: gorbatov@ursmu.ru.*

*Институт теплофизики УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 107.
E-mail: igk@cnct.ursmu.ru*

Сплавы системы никель – ванадий обладают высокой механической прочностью, жаропрочностью, коррозионностойкостью и достаточно высокой пластичностью при растворении в твердом состоянии значительного количества ванадия, что делает их перспективными как реакторные материалы [1]. Особый интерес в этом плане представляют концентрационные области упорядочивающегося твердого раствора на основе никеля, в которых при высоких температурах происходят сложные, иногда труднообъяснимые структурные изменения, наблюдаемые после различных режимов термообработки.

Известно, что даже небольшие изменения в структурно-фазовом составе материалов могут привести к резкому изменению их свойств. Поэтому для прогнозирования эксплуатационных характеристик этих сплавов в различных температурных режимах важно знать поведение их теплофизических свойств. Наиболее чувствительной к фазовым переходам порядок-беспорядок является температуропроводность. Это обстоятельство

обусловлено тем, что на ее поведение влияют изменения, как в электронной, так и фононной подсистемах, что позволяет обнаружить даже слабые изменения, связанные с упорядочением [2].

В данной работе приводятся результаты измерения температурных зависимостей температуропроводности сплавов системы Ni-V от 800 до 1400 К, которые подвергались предварительной закалке от температуры 1400 К.

Измерения температуропроводности проводились методом плоских температурных волн на автоматизированных установках, реализующих квазистационарный [3] и динамический режимы [4] с погрешностью не более 3%. В первом случае температурные волны создавались модулированным лазерным излучением, а во втором – модулированным пучком электронов. Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные диски диаметром 10 мм и толщиной от 0,5 до 1 мм, которые вырезались из заготовок электроискровым способом и затем доводились шлифовкой до нужного размера. Температура отнесения измерялась с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР5/ВР20, которая без спая приваривалась в центре образца.

Получены температурные зависимости температуропроводности четырех образцов сплава Ni-V с содержанием ванадия 15,58 ат.%, 33 ат.%, 40 ат.% и 49 ат.%.

На рисунке представлены результаты измерения для сплава Ni-40% V, которые получены нами в квазистационарном режиме.

Данный сплав, согласно равновесной фазовой диаграмме, может находиться как в упорядоченном двухфазном ($Ni_2V + \sigma$) состоянии так и в состоянии, представляющем собой равновесную смесь неупорядоченного твердого раствора на основе Ni и высокотемпературной сигма-фазы σ' . Температура упорядочения составляет ~1160 К. Видно, что поведение температурных зависимостей характерны для необратимого перехода из неупорядоченного неравновесного в упорядоченное равновесное состояние (1160 К) с последующим разупорядочением при $T > 1190$ К (кривая 1) и для равновесного обратимого перехода порядок-беспорядок (кривые 2,3). Небольшой прогиб температурной зависимости при нагреве вблизи 1060 К связывается нами с полиморфным превращением в тетрагональной σ -фазе. Похожие зависимости наблюдаются и для образцов состава 33 ат.% и 49 ат.%.

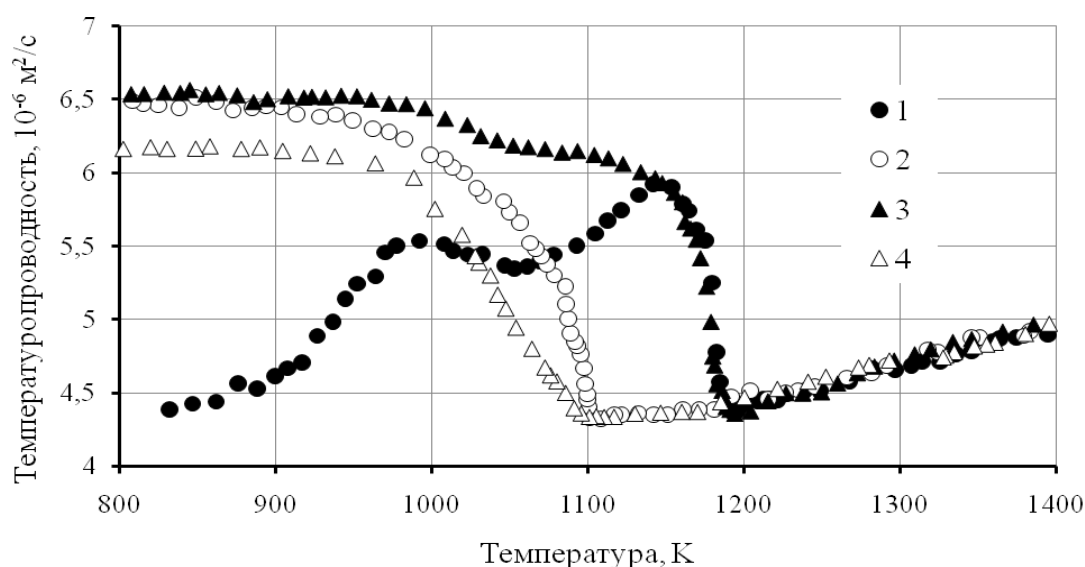


Рис. Зависимость температуропроводности сплава Ni-40% V от температуры: 1 – первый нагрев; 2 – охлаждение; 3 – повторный нагрев; 4 – охлаждение

Обнаружено также, что при увеличении скорости охлаждения процесс упорядочения в данном сплаве не доходит до конца (кривая 4). Измерения, выполненные в динамическом режиме плоских температурных волн, показывают, что при быстром охлаждении от температур выше 1200 К высокотемпературная неупорядоченная фаза твердого раствора закаляется. При быстром нагреве ход температурной зависимости в области фазового перехода имеет волнообразный вид с небольшим максимумом при 1000 К и минимумом вблизи 1200 К.

Наблюдаемый гистерезис и практически скачкообразное изменение температуропроводности свидетельствует о том, что переход порядок-беспорядок является размытым фазовым переходом 1-рода.

Обнаружено также, что с ростом концентрации ванадия в измеряемом интервале температур, уменьшается диапазон изменения температуропроводности.

Для сплава с содержанием ванадия 15,58ат.%, который в рассматриваемом диапазоне температур находится в неупорядоченной фазе твердого раствора, температурная зависимость также носит волнообразный характер, независящий (в пределах погрешности измерений) от скоростей охлаждения и нагрева.

ЛИТЕРАТУРА

1. С.Н. Вотинов, А.И. Дедюрин, Л.И. Иванов и др. *ВАНТ, сер. Термоядерный синтез*. **2** (2000) 3.
2. А.Н. Емельянов. *ТВТ*. **28** (1995) 269.
3. И.М. Векшин, О.А. Векшина, А.А. Куриченко, А.Д. Ивлиев. *Измерительная техника*. **11** (2012) 26.
4. В.И. Горбатов, В.Ф. Полев, И.Г. Коршунов, С.Г. Талуц. *ТВТ*. **50** (2012) 313.

ПОСТРОЕНИЕ ЕДИНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ВИРИАЛЬНОГО ТИПА ОКТАФТОРПРОПАНА

Кузнецов К.И., Сухих А.А., Утенков В.Ф.

ФБГОУ ВПО «НИУ «МЭИ», Россия, 117250, Москва, ул. Красноказарменная, 14.

E-mail: KuznetsovKI@mpei.ru

Интерес к теплофизическим свойствам рабочих тел фторуглеродного состава возник в связи с поиском путей совершенствования атомных и парогазовых установок. Одним из перспективных рабочих тел является октафторпропан. До настоящего времени его термодинамические свойства можно было рассчитать только до 200°C [1], поэтому возникла необходимость экспериментального определения РVT – зависимости октафторпропана до 500°C и построения нового единого уравнения состояния.

Экспериментальному определению плотности октафторпропана посвящены три публикации [1,2,3]. В работе МЭИ [3] измерения плотности октафторпропана проводились методом пьезометра постоянного объема. Погрешность измерения плотности оценена авторами 0,1-0,25 % в интервале давлений 4-10 МПа во всем диапазоне температур (100-500 °C) и 0,25-0,3 % при давлениях 1...3 МПа.

Таким образом, имеющиеся в литературе экспериментальные величины плотности [1,2,3] позволяют построить единое уравнение состояния C₃F₈ на основе статистической обработки согласующихся измерений, с возможностью оптимизации числа эмпирических коэффициентов в форме (1).

$$z = 1 + \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{s_i} b_{ij} \omega^i \tau^{-j}, \quad (1)$$

где $z = p v / RT$; $\omega = \rho / \rho_{кр}$ – приведенная плотность; $\tau = T / T_{кр}$ – приведенная температура. Задача определения констант (b_{ij}) единого уравнения состояния по экспериментальным термическим данным сводится к применению обобщенного метода наименьших квадратов. С математической точки зрения задача состоит в минимизации квадратичного функционала:

$$S = \sum_{k=1}^n W_k \left(Z_k - 1 - \sum_{i=1}^r \sum_{j=0}^{s_i} b_{ij} \frac{\omega_k^i}{\tau_k^j} \right)^2, \quad (2)$$

где W_k - весовая функция; n - число опытных точек.

Введение весов опытных данных существенно влияет на точность аппроксимации. Поскольку для расчета весов опытных значений сжимаемости z , необходимы производные $(\partial z / \partial \rho)_T$ и $(\partial z / \partial T)_\rho$, определяемые из уравнения состояния, процедура его составления состоит из трех этапов. На первом этапе веса всех опытных точек принимались равными $WF(K) = 1.0D0$. При этом условия рассчитывались производные $(\partial z / \partial \rho)_T$ и $(\partial z / \partial T)_\rho$, WF , а также отклонения $\delta \rho$, δZ для каждой экспериментальной точки. Степени уравнения (1) по плотности и температуре варьировались от 4 до 7. Из полученных уравнений в качестве начального приближения выбрано уравнение с матрицей индексов суммирования 5 4 4 4 4 со средней квадратической погрешностью аппроксимации плотности $sk = 2,72\%$.

На втором этапе построения единого уравнения состояния октафторпропана в массив исходных данных добавлялись веса каждой точки, определенные на первом шаге. Изменяя степени по плотности и температуре получаем уравнения с разными sk -отклонениями экспериментальных плотностей от расчетных. Наиболее оптимальным вариантом уравнения состояния с точки зрения минимального sk -отклонения по плотности явилось уравнение с матрицей индексов суммирования 6 6 6 6 6 5 и $sk = 0.252\%$. Изменяя весовую функцию были получены 11 эквивалентных уравнений состояния с sk -отклонением по плотности 0.252%. Сложив соответствующие коэффициенты и поделив на 11 получили коэффициенты усредненного единого уравнения состояния (1), представленные в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты усредненного единого уравнения состояния (1) октафторпропана

$b_{10} = .1217522541D+01$	$b_{30} = -.3002339991D+02$	
$b_{11} = -.1972602219D+02$	$b_{31} = .1688701105D+03$	$b_{50} = -.3742562559D+01$
$b_{12} = .9814302115D+02$	$b_{32} = -.3386147251D+03$	$b_{51} = .2270602691D+02$
$b_{13} = -.2168183235D+03$	$b_{33} = .3050271258D+03$	$b_{52} = -.4001611443D+02$
$b_{14} = .2344561721D+03$	$b_{34} = -.1333194187D+03$	$b_{53} = .1959877374D+02$
$b_{15} = -.1237110121D+03$	$b_{35} = .4165753067D+02$	$b_{54} = .8053091997D+01$
$b_{16} = .2531620723D+02$	$b_{36} = -.1238269508D+02$	$b_{55} = -.5372285912D+01$
$b_{20} = .2385793659D+02$	$b_{40} = .1356670301D+02$	$b_{56} = -.9076106923D+00$
$b_{21} = -.1252551467D+03$	$b_{41} = -.7749966512D+02$	$b_{60} = .3258215810D+00$
$b_{22} = .4486387939D+02$	$b_{42} = .1414909594D+03$	$b_{61} = -.2611985545D+01$
$b_{23} = .2311095185D+03$	$b_{43} = -.9327302229D+02$	$b_{62} = .5279457715D+01$
$b_{24} = -.1611746761D+03$	$b_{44} = .1175018793D+02$	$b_{63} = -.3159532435D+01$
$b_{25} = -.3427530309D+00$	$b_{45} = -.4271193309D+01$	$b_{64} = -.7094392582D+00$
$b_{26} = -.1314097615D+02$	$b_{46} = .7203840250D+01$	$b_{65} = .8564695238D+00$

В работе [2] представлена экспериментальная ρ, T - зависимость октафторпропана на кривой насыщения, которая была аппроксимирована уравнением по обратным степеням температуры:

$$\ln p = \sum_{j=0}^{j=5} \frac{a_j}{\tau^j}, \quad (3)$$

где $[p] = \text{МПа}$; $\tau = T/T_0$, $T_0 = 345,05 \text{ К}$, а коэффициенты уравнения (3) представлены в табл. 3.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (3)

j	a_j
0	60,85252850
1	-213,13589817
2	313,03019463
3	-235,83844255
4	88,22270470
5	-13,13013776

В табл. 4 приведены экспериментальные и расчетные значения давления насыщения в зависимости от температуры и отклонения в процентах.

Таблица 4. Расчетные значения давления насыщения

T, К	$p_{\text{экс}}$, МПа	$p_{\text{Рэкс}}$, МПа	откл, %
213.00	0,031	0,031	-0,0549
221.12	0,048	0,048	0,048
229.23	0,073	0,073	0,328
243.74	0,139	0,139	-0,398
258.88	0,254	0,253	0,334
270.04	0,375	0,376	-0,346
272.74	0,411	0,412	-0,071
287.73	0,659	0,656	0,406
302.32	0,982	0,983	-0,135
316.81	1,415	1,415	-0,0484
332.91	2,053	2,052	0,0181
340.90	2,445	2,445	-0,0011

Среднеквадратическое отклонение расчетных значений давлений насыщения от экспериментальных составляет 0,34 %.

Для расчета калорических свойств были использованы идеальноегазовые функции октафторпропана C_p^0 , $(h^0 - h^0_0)$, S^0 , рассчитанные в Техасском университете (США) [4], представленные таблицами. Табличные данные были аппроксимированы уравнениями (4), приведенными к единому виду:

$$f(t) = \sum_{j=0}^{j=4} \frac{a_j}{\tau^j},$$

где $\tau = T/T_0$ ($T_0 = 100,0 \text{ К}$). Искомые функции $f(t)$ - это безразмерная идеальноегазовая энтальпия, энтропия и теплоемкость.

Коэффициенты уравнений (4) представлены в табл. 5.

Таблица 5. Коэффициенты уравнений идеально-газовых функций

Октафторпропан (C ₃ F ₈)		
$h^0 - h_0^0$	s^0	c_p^0
a_j	a_j	a_j
30,3141533	117,236608	30,1063625
-125,667275	-577,076596	2,96800308
323,431755	2075,67277	-335,693885
-439,939524	-3787,35213	891,059402
245,536282	2684,53836	-724,047808

Для оценки качества полученного уравнения состояния проведены сравнения расчетных значений калорических величин с экспериментальными. Сравнение рассчитанных значений изохорной теплоемкости с данными прямого эксперимента [5] представлено в табл. 6.

Таблица 6. Сравнение рассчитанных значений изохорной теплоемкости с данными прямого эксперимента

T, К	кг/м ³	C _v , экс	C _v , рас	Δ C _v , %
347,57	377,074	0,968	0,968	-2,68
352,52	376,79	0,955	0,955	-2,12
357,76	376,36	0,944	0,944	-1,48
371,58	376,22	0,925	0,925	-0,49
382,09	376,08	0,918	0,918	-0,54

Приведенные выше сравнения показывают, что полученные в настоящей работе данные о калорических свойствах октафторпропана достаточно надежны во всей области исследований и могут быть использованы в расчетах при проектировании энергетических установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.З. Геллер, Е.Г. Поричанский, В.П. Барышев. *Изв. Вузов.* **6** (1980) 119
2. I.A Brown. *J. Chem. Eng. Data.* **11** (1963) 106.
3. К.И. Кузнецов, С.В. Скородумов, А.А. Сухих, В.Ф. Утенков. *Труды XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ.* 28 июня – 1 июля 2011 г. Новосибирск. ISBN 978-5-89017-030-9
4. TRC Thermodynamic Tables, Non-Hydrocarbons. JANAF Thermochemical Tables 4th floor stacks College Station, TX: Thermodynamics Research Center, Texas A&M University System, QD511 N57 1998, 2985- (QD305 H5 T45) 9 volumes, loose leaf Page s-6520
5. Т.И. Рябушева, Э.И. Гуйго, Е.Б. Петрунина. *Холодильная техника.* **6** (1979) 30.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ CU-IN-PB

Лысенко В.А., Васильев В.П., Митрофанова А.Н., Горленко Л.Е.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1. E-mail: vallys2@yandex.ru

Свинцово-цинковые руды содержат много ценных металлов, включая Cu, Ag, Au, Bi, Ge, In. Для совершенствования технологических процессов выделения и очистки этих металлов

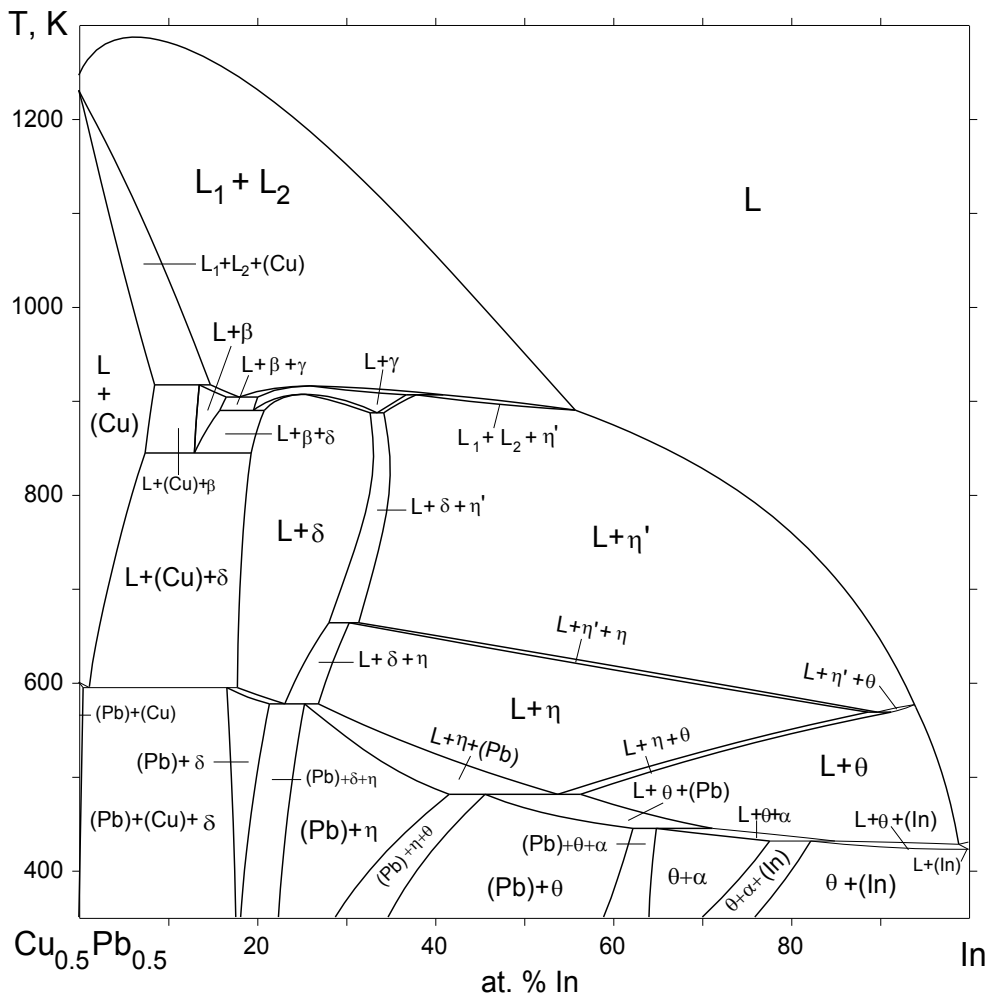
необходимо знание фазовых диаграмм соответствующих многокомпонентных систем. Для построения таких диаграмм в настоящее время эффективно используется метод термодинамического моделирования, который заключается в нахождении на базе всей имеющейся экспериментальной информации (по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз) аналитических выражений для энергий Гиббса всех фаз, что позволяет затем рассчитывать фазовые равновесия в системе путем минимизации ее энергии Гиббса. Цель нашей работы – расчет фазовых равновесий в тройной системе Cu-In-Pb, которая является подсистемой четверной системы Cu-In-Pb-Zn.

Экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системе Cu-In-Pb ограничиваются работой [1], в которой методами ДСК и ДТА определены температуры фазовых переходов для составов политермического сечения $x_{\text{In}}=0.75$, а также установлено отсутствие в этой системе тройных соединений. Сведения о термодинамическом моделировании системы Cu-In-Pb в литературе отсутствуют. Оптимизации бинарных подсистем Cu-In-Pb проведены ранее в работах [2] (Cu-In), [3] (Cu-Pb) и [4] (In-Pb).

В нашей работе на основе найденных в [2-4] термодинамических моделей жидкости в бинарных подсистемах Cu-In-Pb, а также экспериментальных данных [1] о фазовых переходах в этой тройной системе построена термодинамическая модель тройной жидкости и рассчитаны фазовые равновесия в системе Cu-In-Pb путем минимизации ее энергии Гиббса. При этом для термодинамического описания точечных фаз δ ($\text{Cu}_{0.7}\text{In}_{0.3}$), η ($\text{Cu}_{0.64}\text{In}_{0.36}$), θ ($\text{Cu}_{11}\text{In}_9$), а также твердых растворов (α), β , γ , η' в системе Cu-In использовали модели, предложенные в [2]. Для описания твердых растворов α , (In), (Pb) в системе In-Pb использовали термодинамические модели, полученные в [4].

Определены координаты неинвариантных равновесий и проекция поверхности ликвидуса системы Cu-In-Pb. Рассчитаны изотермические сечения фазовой диаграммы этой системы при 373 и 573 К, а также политермические разрезы $\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{-Pb}$, $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{-In}$, $\text{In}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{-Cu}$.

Рассчитанная фазовая диаграмма политермического разреза $\text{Cu}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{-In}$ показана на рисунке.



Рассчитанный политермический разрез системы Cu-In-Pb при $x_{Cu}/x_{Pb}=1$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 14-08-00942 и 14-08-00963)

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bolcavage, C.R. Kao, Y.A. Chang, A.D. Romig, in *Experimental Methods of Phase Diagram Determination*, The Minerals, Metals & Materials Society, TMS, PA, (1994) 21.
2. H.S. Liu, X.J. Liu, Y. Cui, et al. *J. Phase Equilib.*, **23** (2002), 409.
3. I. Vaajamo, H. Johto, P. Taskinen, *Int. J. Mater. Res.*, **104** (2013), 372.
4. N. David, K. El Aissaoui, J.M. Fiorani, et al. *Thermochim. Acta*, **413** (2004), 127.

ОДНОПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ СЕМЕЙСТВА УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ И ИХ УПРАВЛЯЮЩИЕ ПАРАМЕТРЫ

Петрик Г.Г.

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Россия, Махачкала. E-mail: galina_petrik@mail.ru

Введение. Фундаментальной проблемой теплофизики по-прежнему является получение физически обоснованного реалистичного уравнения состояния (УС). Проблема не решена вследствие сложности, поэтому так важен системный подход. Другой аспект проблемы –

выбор наиболее оптимальных уравнений среди известных. Задачи связаны с проблемами моделирования двух уровней: молекулярного (модельные объекты и потенциалы) и термодинамического (уравнения состояния). В работе приведены формулы, связывающие управляющие параметры различных моделей, среди которых: параметры θ и χ уравнения состояния взаимодействующих точечных центров, критический фактор сжимаемости Z_c , определяющий критерий термодинамического подобия A Филиппова, «жесткость» g_s сферической оболочки, степень перекрытия β атомов в молекуле: $\theta \rightarrow (\chi), \gamma \rightarrow Z_c \rightarrow A \rightarrow g_s \rightarrow (\beta_a^m, n)$.

Постановка задачи. Мы работаем в рамках двух моделей – точечных центров и сферических оболочек. Самая простая модель объекта (атома, молекулы) – точечный центр (ТЦ), не имеющий собственных размеров. Энергия притяжения и отталкивания ТЦ зависит только от расстояния между ними и описывается центральными потенциалами. Наиболее известны и широко применяются потенциалы Ми (n-m): $U_{n-m}(r) = a/r^n - b/r^m$. Казалось бы, широчайшему применению центральных потенциалов должно отвечать на термодинамическом уровне множество УС, представляющих модели свойств соответствующих систем. Однако в литературе известно только одно - УС Менделеева - Клапейрона, иначе - УС идеального газа. При этом в системе отсутствует так называемое «конфигурационное» взаимодействие, связанное с наличием у частиц потенциальной энергии (см. потенциал Ми(n-m)).

Более реалистичная модель объекта – это сферическая оболочка (или сфера), которую характеризуют форма и собственный объем. Нам удалось в этой модели получить новые важные результаты. Была выявлена наиболее общая характеристика оболочки g_s и показано, что именно она формирует соответствующую ПК, определяет (получены расчетные формулы) приведенные параметры ПК семейства ПСО. Задача получения УС на основе модели оболочек нами не ставилась и нам неизвестно, ставилась ли она вообще.

В то же время в литературе известно множество УС ван-дер-ваальсового (вдв) типа, считающихся независимыми эмпирическими модификациями знаменитого УС Ван-дер-Ваальса (ВдВ). Принято считать, что в его основе лежит молекулярная модель жестких сфер. Однако модель, предложенная Ван-дер-Ваальсом (объекты - жесткие сферы, между которыми действует настолько слабое притяжение, что оно не изменяет расстояний между их центрами, об отталкивании речь не шла), отражает лишь частный вариант соотношения между действующими силами. Проблема заключается в том, чтобы построить простое УС на основе более общей модели взаимодействия, где будут адекватно отражены реалистичные характеры отталкивания и притяжения.

За прошедшее время предложены сотни мало-параметрических уравнений. Однако эффективная методика выбора наиболее адекватного УС отсутствует. На данном этапе наблюдается тенденция отказа от малопараметрических УС в пользу сложных много-константных (до 100 и более параметров) уравнений. При этом «мало» теперь может означать и 10 и 15 параметров. К тому же простое увеличение числа *подгоночных* параметров уравнений само по себе не ведет к прояснению вопросов, возникающих при анализе даже самых простых двухпараметрических УС, не ведет к новому фундаментальному знанию.

I. Об известных управляющих параметрах термодинамического уровня. Первым управляющим параметром (иначе, определяющим критерием термодинамического подобия (ОКТП, по [1])) является критический фактор сжимаемости (КФС) $Z_c = P_c V_c / R T_c$. Для УС ВдВ $Z_c = 0.375$. На практике Z_c различных веществ отличаются от этого числа. Большая часть экспериментальных значений лежит в интервале 0.25-0.30. Объяснений этому факту в литературе нет. Далее список ОКТП дополнили три величины: ацентрический фактор ω Ридера, критерии α_R Риделя и A Филиппова.

$$A=100\pi \text{ (при } \tau=0.625\text{)}. \quad (1)$$

Филипповым получены [1] формулы, которые связывают все шкалы названных выше ОКТП между собой и КФС. Например, для КФС и A получено:

$$Z_c = 0.2563 + 0.0535 \lg A . \quad (2)$$

«Молекулярный» смысл этих ОКТП, который бы объяснил наблюдаемый интервал значений КФС, авторам найти не удалось. Новую информацию удастся получить на основе системного подхода к моделированию.

II. Уравнение состояния ВТЦ. Управляющие параметры. УС для молекулярной модели взаимодействующих точечных центров (ВТЦ) получено на основе «доваальсовой» информации и исследовано в цикле работ [2-9]. Тот факт, что все параметры УС имеют физический смысл, позволил выявить управляющие параметры модели, определяемые соотношением между проявлением действующих сил. (Важно, что после определенного переформулирования многие УС вдв-типа также могут быть включены в рамки модели ВТЦ, что позволяет рассматривать их не просто как независимые эмпирические модификации известных УС ВдВ или Редлиха - Квонга, но как связанные физически обоснованные модели). УС ВТЦ получено в виде суммы трех вкладов в давление P (для одного моля, обозначения переменных - стандартные): термического (УС идеального газа, т.е. системы невзаимодействующих «потенциально» ТЦ), и двух конфигурационных, связанных с учетом отталкивания и притяжения ТЦ [10,11]:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTd}{V(V-b)} - \frac{a}{V(V+c)} . \quad (3)$$

V – объем системы, полностью доступный для ТЦ, когда между ними нет взаимодействия: $V=V_f(no/int)$. Все 4 параметра определяются проявлением сил взаимодействия. Поясним их смысл, привлекая язык индексов центральных потенциалов $M_i(n-m)$, которые описывают взаимодействие пары точечных центров. Параметры $b=\Delta V_{rep}$ и $c=-\Delta V_{attr}$ фиксируют сам факт проявления в системе сил отталкивания и притяжения, противоположную их направленность, а также неравенство величин (в общем случае), $b \neq c$, $b > 0$, $c > 0$; параметр d фиксирует отличия в характере сил реалистичного отталкивания: ($n \neq \infty$), $d \geq b$ от «жесткосферного» ($n = \infty$), $d = b$; параметр a фиксирует отличие характера сил притяжения ($m \neq n$) от «реалистичного» характера сил отталкивания.

В зависимости от вида управляющего параметра получены два «граничных» однопараметрических семейства уравнений. Т.к. именно они могут быть связаны с отдельными группами УС вдв-типа, мы исследуем их возможности. Подробности можно найти в [2-12]. Здесь же мы кратко коснемся только вопроса, связанного с управляющими параметрами и областью их определения. УС первого семейства отражают жесткий характер сил отталкивания, но оптимизированный - сил притяжения (см. выше). Второе включает уравнения, для которых силы притяжения слабы, как предполагалось в УС ВдВ ($c=0$), но силы отталкивания смягчены (подобно УС Карнахана и Старлинга) ($d > b$).

Однопараметрическое семейство 1. Управляющие параметры χ и θ . В УС три параметра: b, c, a . Параметр $\chi = c/b$ определен через изменения доступного объема, связанные с силами притяжения и отталкивания: $\chi = -\Delta V_f(attr) / \Delta V_f(rep)$. Для случая $\chi = const$ ($\chi \neq 0$) получены [11] выражения для всех приведенных параметров УС ($\beta = b/V_c$, $\sigma = c/V_c$, $\alpha = a/RTcV_c$), включая КФС:

$$Z_c = \frac{\chi}{\sqrt[3]{(\chi + 1)(\chi - 1) + 2\chi + 1}} . \quad (4)$$

Случай $\chi=0$ (УС Ван-дер-Ваальса) рассматривается отдельно.

При этом трехпараметрическое УС превращается в однопараметрическое семейство УС ВТЦ с управляющим параметром χ . В семействе имеется множество УС с «реалистичными» значениями КФС, которые отвечают интервалу значений χ (2.5 – 7). Следующим шагом стал

переход к новому параметру θ и установление его смысла: $\sqrt[3]{1+\chi} = \theta$. Параметры УС семейства 1 в виде функций от θ имеют еще более компактный вид. Например, КФС:

$$Z_c = \frac{1 + \theta + \theta^2}{(1 + \theta)^3}. \quad (5)$$

Управляющий параметр θ модели ВТЦ равен отношению двух характерных размеров [12] - диаметров двух сферических эффективных собственных объемов – один из них (d^{et}) проявляет ТЦ, когда в системе действует только отталкивание и второй (d^{eff}) – результирующий объем, который проявляется у ТЦ в результате действия обеих сил – и отталкивания и притяжения

$$\theta = d^{et} / d^{eff}. \quad (6)$$

Значения КФС (0.25 - 0.3) определяются значениями θ из интервала (2 - 1.5). Удастся ли нам объяснить это, привлекая простые молекулярные представления? Как однозначно найти конкретное значение параметра θ , т.е. выбрать наиболее оптимальное УС ВТЦ в семействе уравнений?

Однопараметрическое семейство 2. Управляющий параметр γ . В УС три параметра: b, d, a . Был введен параметр $\gamma = d/b$. Получено, что определяющей является разность $(\gamma-1)$. Было установлено [11], что она имеет смысл приведенной толщины сферического слоя, образованного «большой» и «малой» эффективной сферой, определенной силами мягкого и жесткого отталкивания ТЦ. Расчеты показывают, что для этого семейства УС с реалистичными значениями КФС не существует. Следовательно, оптимизация отталкивания не ведет к уравнениям с реалистичными значениями Z_c . На этом основании далее мы займемся анализом управляющего параметра θ .

Еще раз подчеркнем, что до сих пор моделью молекулы был точечный центр и, говоря о размерах модели, мы подразумевали ее эффективные размеры, проявленные в результате взаимодействия.

III. Модель оболочек. Управляющий параметр. Более реалистичная модель объекта – это сфера, обладающая формой и собственными размерами. Для модели сферических оболочек нам удалось найти наиболее общую характеристику g_s объекта - жесткость оболочки. Она оказалась управляющим параметром модели [13-16]. Фактор g_s был введен на основании представления многоатомной молекулы в виде свободно вращающейся системы, характеризуемой как минимум двумя размерами: d_g (размер ядерного остова, формируемого конфигурацией точечных ядер) и d_{EH} (размер объекта в целом, включающий электронные оболочки): $g_s = (d_{EH} - d_g) / d_g$. Воспользовавшись представлениями модели молекулы как организованной системы атомов, конкретизировали эту характеристику:

$$g_s = \frac{(d + \sigma) - d}{d} = \frac{\sigma}{d}, \quad (8)$$

где σ – эффективный размер свободного атома (параметр потенциала (12-6), $u(\sigma)=0$), d – удвоенная длина химической связи атома, входящего в молекулу (диаметр соответствующей этому атому сферической оболочки).

Теоретически интервал значений жесткости g_s может меняться от 0 до ∞ . Однако на основе данных из [17] он был нами существенно ограничен: 0.3 - 3.5. Подробности можно найти в [13-16].

IV. О связи управляющих параметров термодинамического (A) и молекулярного (gs) уровней. Критерий подобия A Филиппова был определен в виде (1) (для $A > 1$). На основе анализа массива доступных структурных данных о размерах молекул и атомов им же было эмпирически найдено [1] новое выражение для ОКТП $A (\leq 4)$ и установлено, что значения, полученные двумя способами, совпадают, если молекула не содержит атомов водорода.

После перехода к нашей модели, где объект характеризуется не только размером, но и жесткостью g_s и учета, что Филиппов применяет нестандартное обозначение ($U(\sigma) = -\varepsilon$), получили выражение, связывающее два фактора:

$$A = 4 - \frac{8}{(1 + 1.12 g_s)^2} \quad (9)$$

V. Квантово-механическая модель молекулы из атомов. Управляющий параметр. Известным приближенным квантово-механическим методом расчета молекулярных параметров (размеров молекул) является метод ССП (самосогласованного поля) X- α рассеянных волн Слэтера. Он применяется при расчетах молекул из n атомов. Молекула при этом моделируется большой сферой, каждый атом – малой сферой σ . В качестве подгоночного параметра используется степень перекрытия β атомных оболочек.

Мы показали, что управляющий параметр g_s – фактор, определяющий «межмолекулярные» параметры, связан с фактором β . Получена обобщенная формула, в которой n – число атомов молекулы в том направлении, в котором молекула характеризуется наибольшей длиной. Т.е. при вращении объекта именно этот размер будет определять объем. Области перекрытия считаются одинаковыми, атомные оболочки имеют одинаковые размеры:

$$g_s = \frac{1}{(n-1)(1-\beta)}$$

VI. О связи управляющего параметра УС ВТЦ θ и фактора g_s . Предположим, что степень перекрытия атомных оболочек может меняться от 0 до 50%. Зададим предельные значения $\beta_a^m = (0 - 1/2)$ и оценим для разных значений n , атомов, «формирующих длину», интервалы, в которых могут изменяться факторы g_s М/О и ОКТП вещества A (по (9)). Учтем при этом, что атом, входя в молекулу, меняет свои свойства, в том числе размер σ и жесткость g_s , которые мы можем оценить по полученным нами формулам [18]:

$$g_s = \frac{g_s^* + 0,08}{0,8235}, g_s^* = \frac{1}{(n-1)(1-\beta_a^m)} \quad (10)$$

Применим также эмпирическую формулу (2) Филиппова для оценки интервалов КФС. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1

n	$g_s^*((0)-(1/2))$	g_s	$A(0) - A(1/2)$	$Z_c(0) - Z_c(1/2)$
2	1-2	1.3– 2.5	2.67 -3.45	0.270- 0.285
3	0.5 -1	0.7 -1.3	1.5 – 2.67	0.265-0.279
4	1/3 -2/3	0.5 -0.9	0.7 – 2.02	0.248-0.275

Вывод: В границах весьма простых представлений показано, что наблюдаемый для большинства веществ интервал значений КФС Z_c (0.3-0.25) определен тем, насколько перекрыты в их молекулах атомные оболочки.

Если обратиться к обширной справочной таблице, приводимой в монографии [1], и провести анализ данных по ОКТП A , то можно убедиться, что такое деление веществ на группы имеет место на самом деле. Например, ряд молекул с $n=3$ (CO_2 , $GeCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$, MoF_6 , WF_6 , CF_2Cl_2 , CF_4 , C_2F_4) имеют значения A от 1.62 до 2.26 (см.табл.1). Если проверить имеющиеся значения КФС, то оказывается, что они принадлежат именно прогнозируемому интервалу 0.265-0.279. Тот же результат получен для молекул с $n=4$ (C_2F_6): $A=1.7$; с $n=5$ (C_3F_8): $A=1.43$, что отражает характер взаимодействия атомов.

Результаты расчетов управляющих параметров моделей двух уровней - молекулярного и термодинамического – представлены в таблице 2.

Таблица 2

θ	χ	Z_c	$\lg A$	A	g_s	g_s^*
1	0	0.375				
1.26	1	0.3333				
1.3	1.197	0.328				
1.47	2.1765	0.3073				
1.5	2.375	0.304				
1.6	3.096	0.294				
1.65	3.49	0.2887	0.605	4.032		
1.67	3.66	0.2867	0.568	3.715	3.82	3.06
1.7	3.912	0.284	0.5177	3.294	2.1059	1.654
1.792	4.754	0.276	0.3682	2.334	1.0603	0.7931
1.8	4.834	0.275	0.3495	2.236	1.0053	0.7479
1.9	5.86	0.267	0.200	1.585	0.7298	0.521
2.0	7.00	0.259	0.0505	1.123	0.5941	0.4092
2.2	9.65	0.245	-0.2112	0.615	0.4782	0.3138
2.3	11.17	0.239	-0.3228	0.475	0.4507	0.2911
2.4	12.82	0.233	-0.4533	0.367	0.4307	0.2747
2.5	14.625	0.227	-0.5476	0.2833	0.4157	0.2623

Из данных таблицы 2 следует, что между управляющими параметрами θ и g_s^* имеется однозначная зависимость, вид которой может быть найден (имеются два выражения для КФС). Однако если обратиться к смыслу параметров, то окажется, что сравнивать надо величины g_s^* и $(\theta - 1)$. Весьма интересно, что их значения совпадают для $Z_c=0.276$ – «самого среднего» значения КФС. Рассмотрим конкретное соотношение (оно выделено в таблице 2) между θ и g_s^* , из которого следует, что $\theta - 1 = g_s^*$, ($1.79 - 1=0.79$). Другими словами, для

этого случая: $\theta - 1 = \frac{d^{e1} - d^{eff}}{d^{eff}} = \frac{(d + \sigma^{ef}) - d}{d} = g_s^*$. Обе величины характеризуют приведенное

отличие диаметров двух сферических объектов. Только в одном случае диаметры относятся к молекуле-оболочке и ее характеристикам, а в другом – к молекуле–ТЦ и ее эффективным размерам, которые она приобретает в результате взаимодействия.

Анализ результатов ведет к выводу о возможности однозначно выбрать УС в однопараметрическом семействе (т.е. найти значение управляющего параметра θ , определяющего все приведенные параметры УС), если будет известно значение степени перекрывания β_a^M атомов в молекуле. (На данном этапе мы задаем интервал значений $\beta_a^M=(0 - 1/2)$ и получаем интервал – хотя уже и достаточно узкий - для значений КФС и θ). Очевидно, что следующим шагом в конструировании модели должно стать включение в нее фундаментальной информации об устройстве атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.П. Филиппов. *Подобие свойств веществ*. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1978.
2. Г.Г. Петрик. *Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах*. Тр. между. конф. Россия, Махачкала (2005) 109.

3. Г.Г. Петрик. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*: межвуз. сб. науч. тр. /Тверь: Тверской государственный университет. **2** (2010) 112.
 4. Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский. *Известия ДГПУ. Естественные и точные науки.***2**(2008)104.
 5. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наука и технологии.* **1** (2009) 43.
 6. Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева. *Мониторинг. Наука и технологии.* **1** (2010) 67.
 7. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наука и технологии.* **2** (2010) 79.
 8. Г.Г. Петрик. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*: межвуз. сб. науч. тр. /Тверь: Тверской государственный университет. **3** (2011) 181.
 9. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наука и технологии.* **1** (2011) 87.
 10. Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева. *Вестник ДНЦ РАН.* **27** (2007) 5.
 11. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наука и технологии.* **3** (2010) 84.
 12. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наука и технологии.* **4** (2011) 81.
 13. Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский. *Журн. физ. химии.* **62, 12** (1988) 3257.
 14. Г.Г. Петрик, Б.Г. Алибеков. *Журн. физ. химии.* **61, 5** (1987) 1228.
 15. Б.Г. Алибеков, Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева. *Журн. физ. хим.* **59, 8** (1985) 1974.
 16. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наука и технологии.* **2** (2011) 86.
 17. M.D. Mc Kinley, T.M.III Reed. *J. Chem. Phys.* **42, 11** (1965) 3891.
 18. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наука и технологии.* **1** (2012) 86.
-

МОЛЕКУЛЯРНО-ОБОСНОВАННЫЙ ПРОГНОЗ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЕЩЕСТВ

Петрик Г.Г.

Институт проблем геотермии ДНЦ РАН, Россия, Махачкала. E-mail: galina_petrik@mail.ru

Две связанные фундаментальные проблемы отражены в названии нашей работы. Можно ли выбрать модельный потенциал (МП), адекватно описывающий энергию взаимодействия молекул, на основе только молекулярной информации? Можно ли на основе выбранного потенциала адекватно прогнозировать характеристики вещества, в первую очередь – критические параметры? Мы полагаем, что доля трудностей при решении этих задач связана не только с действительной неполнотой наших знаний о межмолекулярном взаимодействии (ММВ), но частично и нашим неумением использовать уже известную в этой области информацию. В представляемой работе приведены некоторые новые результаты, полученные при попытке реализовать такую возможность. Первые важные результаты мы уже представляли [1] здесь же, в Казани, на X Российской конференции по ТФСВ.

Наше основное допущение: МП должен сохранить фундаментальную информацию о ММВ. В том числе потенциальная кривая (ПК) - об особенностях истинной поверхности потенциальной энергии взаимодействия многоатомных молекул. Если считать, что такая ПК – это адекватная модель ММВ, можно предположить, что описанию формы ПК должно уделяться гораздо больше внимания, чем это имеет место в настоящее время.

В работе представлена часть наших результатов [2-6], относящихся к решению сформулированных проблем в рамках двух молекулярных моделей: взаимодействующих точечных центров (семейство центральных потенциалов $M_i(n-m)$) и сферических оболочек (потенциал СО, ПСО).

Выбор (прогноз) адекватных потенциалов ММВ. Парный потенциал, который был предложен 111 лет назад Георгом Ми в виде $U(r) = a/r^n - b/r^m$, является самым

популярным центральным МП. Коэффициенты a , b обычно связывают с координатами минимума потенциала, находя их из условий: $U(r_m) = -\varepsilon_m$, $U'(r_m) = 0$, $U''(r_m) > 0$. Очевидно, что в форме конкретного потенциала $U = U(r, r_m, \varepsilon_m, n, m)$ с набором параметров - координат r_m, ε_m и индексов n, m - должен однозначно проявляться характер взаимодействия объектов, моделирующих молекулы. В свою очередь, в этом характере должна проявляться наиболее общая характеристика модельного объекта. Однако в случае центральных потенциалов объект – это точечный центр, и он не имеет собственных геометрических характеристик. Следовательно, в этом случае (и только) оправдан стандартный подход к рассмотрению параметров МП как подгоночных. За нахождение одновременно 4-х параметров берутся лишь очень немногие. Большинство считает индексы фиксированными (почти всегда это - (12-6)) и значения параметров r_m, ε_m определяет по данным о свойствах веществ (второй вириальный коэффициент, вязкость газа, свойства кристаллов).

Мы показываем, что адекватную ПК в этом семействе можно выбрать иначе и предлагаем новый подход к однозначному решению задачи, сохраняющей актуальность как в фундаментальном, так и прикладном аспектах. Возможность такого подхода основана на введении в явное описание МП точки перегиба и реализации аналитико-расчетных возможностей модели сферических оболочек.

Точка перегиба и факторы формы ПК

Семейство центральных потенциалов Ми(n-m). Показано [7], что ПК двух рассматриваемых семейств, кроме точек, фиксирующих нуль и минимум, имеют третью особую точку $P(r_p, \varepsilon_p)$, фиксирующую перегиб функции: $U(r_p) = -\varepsilon_p$, $U''(r_p) = 0$, $U'''(r_p) \neq 0$.

Пять координат $r_0, r_m, \varepsilon_m, r_p, \varepsilon_p$ трех особых точек позволяют ввести ряд новых (относительных) параметров, характеризующих форму ПК. Они были названы нами факторами формы (ФФ) ПК [2]: крутизна, кривизна, относительные глубина и ширина потенциальной ямы, степень асимметрии. Этот набор довольно подробно описывает форму любой ПК. Аналитические выражения ФФ в виде функций от индексов n, m были получены легко. Например, для крутизны и кривизны соответственно имеем $(r_0 / r_m)^{n-m} = m / n$ и $(r_p / r_m)^{n-m} = (n+1) / (m+1)$.

Новый подход к прогнозу адекватной ПК. Именно на пути подробного описания формы ПК открывается способ решить задачу на основе молекулярной информации, не обращаясь к макроскопическим свойствам вещества. Если значения ФФ для физически обоснованной модели будут известны, это обеспечит возможность найти ПК-аналог оптимальной, выбрав ее в семействе Ми(n-m) по наилучшему совпадению значений ФФ. Самое важное - найти такую реалистичную модель, выявить управляющий параметр, которым будут определяться параметры МП и ФФ и получить формулы для расчета ФФ.

Модель сферических оболочек. Этот ряд задач удается решить в молекулярной модели сферических оболочек (свободно вращающихся объектов: отдельных оболочек – для связанных в молекуле атомов и молекул-оболочек) [7-10,2,5]. Удалось выявить наиболее общую характеристику g_s , названную жесткостью оболочки, и показать, что все приведенные параметры ПСО (координаты особых точек ПК), а, следовательно, и ФФ определяются единственно значением этого нового управляющего фактора. Получены общие аналитические отношения, по ним проведены расчеты, результаты обработаны методом наименьших квадратов, что позволило получить в виде полиномов формулы для расчета координат и ФФ нового потенциала. (Анализ имеющихся данных о различных молекулах выявил, что значения g_s сферически-симметричных (глобулярных, типа CF_4 , UF_6) молекул близки к 1. Глобулярные молекулы лучше всего соответствуют основному допущению о

свободном вращении молекул. Поэтому интервал изменения g_s был выбран в пределах от 0.8 до 1.2. Именно в нем работают полученные формулы).

Факторы формы ПК семейства ПСО(g) [2]:

крутизна: $r_0/r_m=0.9654 - 0.0339g_s$, кривизна: $r_p/r_m=1.0341+0.0343g_s$.

Переходы между ПК-аналогами двух семейств. Формулы, приводимые ниже, позволяют легко совершать переходы между ПК-аналогами.

Связь индекса n ПК Ми с фактором g_s ПСО:

через крутизну r_0/r_m для $m=6$: $n=51.87158 - 24.41306g_s$;

через кривизну r_p/r_m для $m=6$: $n=50.8262 - 23.91401g_s$.

Связь факторов формы с индексом n :

для $m=6$: $r_0/r_m=0.89336+0.00139n$; $r_p/r_m=1.10709-0.00143n$.

Апробация методики. Предложенная методика выбора МП и перехода между ПК-аналогами была апробирована [3-5]. На примере атомов фтора, входящих в различные фторсодержащие молекулы, показано, что их взаимодействие отличается по форме и описывается различными ПК семейства Ми($n-m$). (Взаимодействие пары свободных атомов фтора описывается, как обычно, потенциалом (12-6)). Дан прогноз индекса n (см. таблицу); значения n , найденные по одному фактору формы (крутизне) изменяются от 26.5 для атома фтора в молекуле CF_4 до 33.3 для атома фтора в молекуле C_2F_6 (при $m=6$).

Таблица

Молекула	CF_4	SiF_4	SF_6	UF_6	C_2F_6
g_s	1.043	0.92	0.88	0.788	0.76
$(n-6)r_0/r_m$	26.4585	29.4117	30.3882	32.6342	33.3177
$(n-6)r_p/r_m$	25.8839	28.8253	29.7819	31.982	32.6516

Кроме того, к анализу были привлечены молекулы фуллерена C_{60} (как молекулы-оболочки). В [10] рассчитаны параметры по предложенной нами методике. Получили для координат минимума: $r_m=10.05 \cdot 10^{-10}$ м, $\varepsilon_m/k_B=3228.34$ К ($\varepsilon_m=3600 \cdot 0.89676$ К, $3600=60 \cdot 60$ – число взаимодействующих пар оболочек, 0.89676 К – рассчитанная глубина ямы ПСО, описывающего взаимодействие пары атомов С, каждый из которых связан в своей молекуле). Дадим прогноз ПК семейства Ми для этих молекул, для них $g_s=0.49$. (Формулы представленной работы получены для другого интервала, но для оценочных расчетов они пригодны). Воспользуемся формулами, связывающими n и g_s , что дает (для $m=6$) $n=39.9$ (по крутизне) и $n=39.10$ (по кривизне). Обращаясь к таблице, видим, что этот результат соответствует имеющемуся тренду – чем меньше значение фактора g_s , тем больше значение n соответствующего потенциала.

В работе [11] потенциал, полученный для молекул фуллерена в работе [12] (собственно это ПСО, без ссылок на пионерские работы [13]), был аппроксимирован ПК из семейства Ми с параметрами $r_m=10.04 \cdot 10^{-10}$ м, $\varepsilon_m/k_B=3218.4$ К, $n=43$, $m=9$. Сравнение этих параметров и индексов ПК и полученных нами, демонстрирует, на наш взгляд, что предлагаемый способ выбора формы ПК (т.е. выбор индекса n), основанный на применении простой расчетной формулы и знании одного числа – молекулярной характеристики объекта (жесткости оболочки g_s), себя вполне оправдывает.

Стандартная проверка прогнозируемых потенциалов (расчеты второго вириального коэффициента) была проведена нами [8] уже на первом этапе.

Однако нестандартная методика выбора МП должна быть и проверена нестандартно. Подобную апробацию мы напрямую связываем именно с возможностью молекулярно-обоснованного прогноза критических параметров.

Прогноз критических параметров вещества. Уже полученные нами на первом этапе работы результаты [7-9,1] явно выделили модель оболочек. Было установлено: выявленная

наиболее общая характеристика оболочки - жесткость g_s -отражает универсальный факт электронно-ядерного устройства молекул. Являясь управляющим параметром модели, именно этот фактор определяет все параметры потенциала, т.е. координаты трех особых точек, для которых получены расчетные формулы. Именно расчет параметров потенциалов ММВ (исходя из минимума информации о взаимодействии атомов и размеров молекул) положен в основу прогноза критических параметров.

Предложены[2,4] два прямых способа определения энергетических ε -координат ($\varepsilon_m, \varepsilon_p$) двух особых точек межмолекулярных ПК: расчет в атом-атомном приближении с учетом факта связанности атомов в молекулах по результирующей ПК и прогноз по методике, основанной на установленном подобии полной энергии ММВ и основного вклада, вносимого энергией взаимодействующих оболочек.

Принципиальной составляющей возможности прогноза стала установленная и физически обоснованная нами однозначная связь координат особых точек моделей двух уровней: точки $P^U (r_p^u, \varepsilon_p^u)$ перегиба ПК ММВ, введенной нами в явное описание, и координат точки K перегиба критической изотермы – критического молярного объема V_c и критической температуры T_c .

Расчеты обнаруживают следующее совпадение значений координаты ε_p точки перегиба ПК сферических оболочек с критической температурой: для CF_4 $-\Delta T_c=1.9\%;7.6\%$, для SF_6 $-\Delta T_c=0.1\%; 1.8\%$; первые числа - расчет по результирующей ПК; вторые - по расчетным формулам.

Получены формулы для расчета координаты r_p^u точки перегиба ПК в виде полиномов от фактора g_s . Корреляция, выявленная между критическим молярным объемом V_c и элементарным критическим молекулярным объемом $(r_p^u)^3$ в виде их равенства, позволяет прогнозировать значения V_c [1,6].

В заключение добавим еще одно подтверждение адекватности предлагаемой модели, связанное с подключением к анализу силовой кривой $F(r) = -dU / dr$ и ее особых точек. Предположительно, координаты их также должны быть связаны с характеристиками вещества. Легко показать, что имеется всего одна новая особая точка P^F с координатами r_p^f, ε_p^f , фиксирующая перегиб силовой кривой. Мы оценили отношение энергий $\varepsilon_p^f / \varepsilon_p^u$ для двух точек перегиба P^U и P^F (для оценки было привлечено семейство потенциалов Ми(n-m), с учетом взаимных переходов по предложенным нами методикам и связи с критической температурой координаты ε_p^f). Весьма интересно, что оно очень близко эмпирически установленному правилу Гульдберга, связывающему температуру кипения и критическую температуру различных веществ $T_b / T_c = 2 / 3$.

Кроме того, найдено [6], что эффективные объемы объектов, разделенных расстоянием r_p^f , связаны с критическим молярным объемом соотношением $V_c = 1.51b(r_p^f)$. Такую форму принимает давно установленное в рамках теории термодинамического подобия Л.П. Филипповым эмпирическое соотношение вида $V_c = 0.793 (d + r^*)^3$ (в скобках - поперечник модельной молекулы, в Å) [14]. Весьма интересно, что найденное соотношение встраивается в установленную иерархию связей между V_c и эффективными собственными объемами b модельных объектов, соответствующих особым точкам ПК (нуль, минимум, перегиб): $V_c=3b(r_0)=2.5b(r_m)=2b(r_p^u)$. (Обращаем внимание на значения коэффициентов – первый и последний фиксируют уравнения состояния Ван-дер-Ваальса и Дитеричи соответственно; среднее значение приводит Б.М. Смирнов на основе модели скейлинга для глобул).(При конкретном прогнозе эти значения варьируются – в зависимости от значения фактора g_s).

Напомним, что подгоночных параметров в модели нет. Мы считаем, что представленные результаты, демонстрируя связь фундаментальных свойств вещества с особыми точками межмолекулярных кривых, в координатах которых проявляется характер взаимодействия, дают положительные ответы на вопросы, сформулированные в начале работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский, З.Р. Гаджиева *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. Спец. выпуск. **10** (2002) 301.
2. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наука и технологии*. **2** (2012) 71.
3. Г.Г. Петрик. *Вестник Новгородского государственного университета*. **73**, (2013) 43.
4. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наука и технологии*. **1** (2013)77.
5. Г.Г. Петрик. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр./Тверь: Тверской государственный университет*. **5** (2013)245.
6. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наука и технологии*. **4 (13)** (2012) 80.
7. Г.Г. Петрик, Б.Е. Тодоровский. *Журн. физ. химии*. **62, 12** (1988) 3257.
8. Г.Г. Петрик., Б.Г. Алибеков. *Журнал физ. химии*. **61, 5** (1987) 1228.
9. Б.Г. Алибеков, Г.Г. Петрик, З.Р. Гаджиева. *ЖФХ*. **59, 8** (1985) 1974.
10. Г.Г. Петрик. *Мониторинг. Наукитехнологии*. **1** (2012)86.
11. Л.Н. Якуб. *Физика низких температур*. **19, 6** (1993)726.
12. L.A. Girifalco. *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 858.
13. A.G. DeRocco, W.G. Hoover. *J. Chem. Phys.* **36, 4** (1962) 916.
14. Л.П. Филиппов. *Методы расчета и прогнозирования свойств веществ*, изд-во Московского университета, 1988.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ "СОСТАВ-ТЕМПЕРАТУРА" ДВОЙНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ СПЛАВОВ

Моценская Е.Ю., Капорцев В.С., Слепушкин В.В.

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Россия, 443100,
Самара, ул. Молодогвардейская 244. E-mail: lmos@rambler.ru

Фазовая диаграмма «состав-температура» двухкомпонентного гетерогенного металлического сплава может быть представлена как зависимость температуры ликвидуса от состава сплава, т.е. может быть представлена следующим уравнением:

$$T_l = \frac{T_i}{1 + \frac{C_j}{C_i} \cdot (a \cdot C_i + b)} \quad (1)$$

где C_i , C_j – содержание компонентов в сплаве в ат. %.

Данное выражение было использовано нами для нахождения температуры и состава эвтектики.

Рассмотрим предложенную модель построения фазовой диаграммы «состав-температура» двухкомпонентного гетерогенного сплава на примере системы Zr-Dy. Для каждой ветви ликвидуса уравнение (1) будет иметь вид:

для Zr:

$$t_l = \frac{t_{Zr}}{1 + \frac{C_{Dy}}{C_{Zr}} \cdot (a_{Zr-Dy}^{Zr-Dy} \cdot C_{Zr} + b_{Zr-Dy}^{Zr-Dy})} \quad (2)$$

и для Dy:

$$t_l = \frac{t_{Dy}}{1 + \frac{C_{Zr}}{C_{Dy}} \cdot (a_{Dy}^{Zr-Dy} \cdot C_{Dy} + b_{Dy}^{Zr-Dy})} \quad (3)$$

Пересечение этих линий соответствует температуре и составу эвтектики. Решая систему двух уравнений (2)-(3) и наложив дополнительное условие: $C_{Me_i} + C_{Me_j} = 100, i \neq j; i, j = 1, 2$ (сумма концентраций в сплаве всегда равна 100%), можно определить состав и температуру эвтектики.

Параметры распределения a и b найдены методом математического моделирования. Разработан соответствующий алгоритм для их определения.

Алгоритм метода.

Шаг 1. Ввод данных: t_i, t_{Me_i}, C_{Me_i} .

{ T_i – температура плавления i -го компонента; (C_{Me_i}, t_{Me_i}) – координаты экспериментальных точек: состав в ат. % и соответствующая температура в °C}

Шаг 2. Вычисление значения функции $f_{Me_i} = \frac{t_{Me_i}}{t_i}, i = 1, 2$

Шаг 3. Вычисление коэффициента рассеивания

$$K_{Me_i} = \frac{1 - f_{Me_i}}{f_{Me_i} \cdot \frac{C_{Me_j}}{C_{Me_i}}}, i \neq j; i, j = 1, 2$$

Шаг 4. Нахождение уравнения прямой регрессии $d: Ax + By + C = 0$, сумма расстояний от которой до точек с координатами $M_i (C_i, K_i)$ – минимальна:

$$\rho(M_i, d) = \frac{|A \cdot C_{Me_i} + B \cdot K_{Me_i} + C|}{\sqrt{A^2 + B^2}} \rightarrow \min$$

Шаг 5. Определение параметров распределения a и b :

$$a = \frac{A}{B}; \quad b = \frac{C}{B}.$$

В табл. 1 представлены параметры a и b , рассчитанные по приведенному алгоритму в зависимости от выбора экспериментальных точек. Кроме того, здесь же приведена относительная погрешность по температуре, а также средняя ошибка аппроксимации

$A = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \cdot 100$, чтобы иметь общее суждение о качестве модели. При A до 5%, можно

говорить о хорошем качестве модели. Данные параметры были использованы в дальнейших расчетах.

В табл. 2 представлены состав и температура эвтектики двухкомпонентных металлических систем сплавов Zr-Dy, которые были найдены по уравнениям Шредера–Ле-Шателье [1] (данные об энтальпиях плавления для расчетов были взяты в справочнике [2]), по уравнению Кордеса [1], а также по предложенным уравнениям (2)-(3). Экспериментальные данные были взяты в справочнике [3]. Очевидно, что предложенный нами способ расчета дает наилучшие результаты.

Таблица 1. Параметры распределения a и b в двухкомпонентном сплаве Zr-Dy для ветвей ликвидуса, соответствующих Zr и Dy, в зависимости от экспериментальных точек для расчета

	x_1	x_2	x_3	x_4	a	b	$\Delta T, \%$	A
Zr	50	80	90	–	-0,0012	0,4088	1,23	0,73
	50	60	80	–	-0,0003	0,3653	0,83	0,48
	50	60	70	–	0,0011	0,2887	0,61	0,41
	70	80	90	–	-0,0041	0,6564	10,93	3,06
	60	70	80	–	-0,0010	0,4233	3,23	0,96
	60	70	80	90	-0,0025	0,5234	6,12	1,71
	50	60	70	80	-0,0001	0,3568	0,84	0,48
Dy	60	70	80	–	-0,0015	0,0023	0,36	0,14
	70	80	90	–	-0,0024	0,2963	1,71	0,48
	60	80	90	–	-0,0019	0,2538	0,76	0,22
	60	70	90	–	-0,0020	0,2633	1,02	0,28
	60	70	80	90	-0,0020	0,2592	0,74	0,23

Таблица 2. Состав и температура эвтектики двухкомпонентной металлической системы сплавов Zr-Dy ($a_{Zr}^{Zr-Dy} = 0,0011$; $b_{Zr}^{Zr-Dy} = 0,2887$; $a_{Dy}^{Zr-Dy} = -0,0150$; $b_{Dy}^{Zr-Dy} = 0,2253$)

Использованные уравнения и экспериментальные данные	Zr, ат. %	$t_e, ^\circ\text{C}$
Расчет по уравнению Шредера–Ле-Шателье	33,62	836,17
Погрешность, абс. по составу, относит. по температуре	9,68	34,67
Расчет по уравнению Кордеса	85,0	838,9
Погрешность, абс. по составу, относит. по температуре	41,7	34,46
Расчет по уравнениям (2)-(3)	42,71	1279,1
Погрешность, абс. по составу, относит. по температуре	0,59	0,07
Экспериментальные данные [3]	43,3	1280

Таблица 3. Расчет точек кривой ликвидуса двухкомпонентных металлических систем сплавов Zr-Dy ($a_{Zr}^{Zr-Dy} = 0,0011$; $b_{Zr}^{Zr-Dy} = 0,2887$; $a_{Dy}^{Zr-Dy} = -0,0150$; $b_{Dy}^{Zr-Dy} = 0,2253$)

Zr, ат. %	Температура ликвидуса, $t_l, ^\circ\text{C}$					
	Данные справочника [3]	Расчет по ур-ю Шредера–Ле-Шателье	Относительная погрешность, %	Расчет по уравнениям (2)-(3)		Относительная погрешность, %
0	1412	1412	0	1412	–	0
10	1400	1213,57	13,32	1397,97	–	0,14
20	1375	1040,63	24,32	1375,78	–	0,06
30	1340	887,57	33,76	1342,77	–	0,21
40	1294	927,83	28,3	1295,18	–	0,09
43,3	1280	974,87	23,84	1275,4	1287,82	0,36/0,61
50	1380	1070,37	22,44	–	1380,52	0,04
60	1497	1214,66	18,86	–	1500,24	0,22
70	1603	1363,24	14,96	–	1603,66	0,04
80	1710	1518,21	11,22	–	1695,34	0,86
90	1798	1681,49	6,48	–	1778,39	1,09
100	1855	1855	0	–	1855	0
Средняя ошибка аппроксимации, A			16,46	–	–	0,14/0,41

Построение кривой ликвидуса можно осуществить по уравнениям (2) - (3) – рис.1, с использованием результатов, представленных в табл.3. В этом случае можно построить всю фазовую диаграмму «состав-температура» - рис.1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены новые уравнения для расчета состава и температуры эвтектики, уравнения для построения кривой ликвидуса системы сплавов.
2. Разработан алгоритм для определения параметров математической модели фазовой диаграммы.

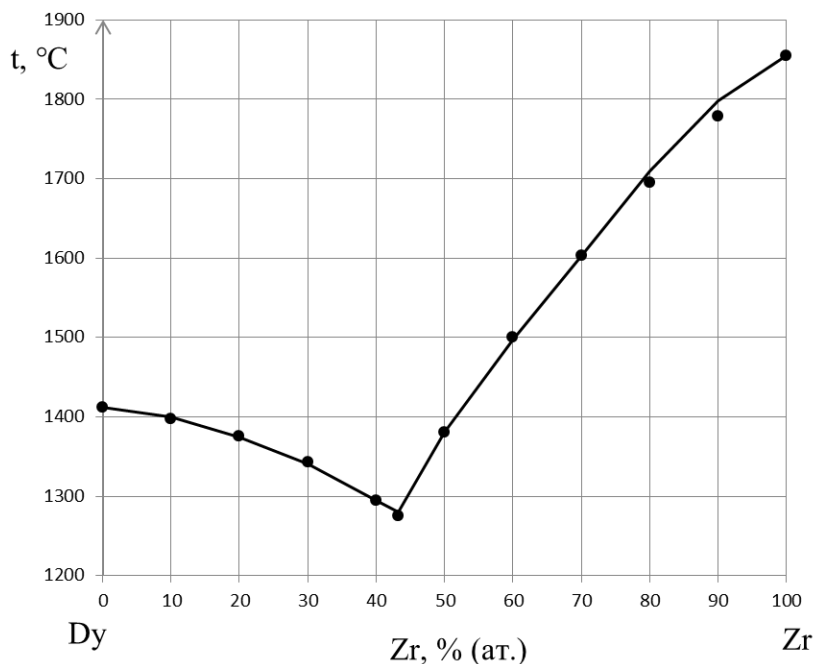


Рис.1. Экспериментальная (—) и расчетная (●) линии ликвидуса для двухкомпонентной системы Zr-Dy, полученные по уравнениям (2)-(3)

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. *Основы физико-химического анализа*. Наука, Москва, 1976.
2. John A. *Dean Lange's Handbook Of Chemistry*. Fifteenth Edition. McGRAW-HILL, INC.1999 ISBN 0-07-016384-7.
3. М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов*. Metallurgizdat, Москва, 1961.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ ОКОЛОЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСПЛАВА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЕГО В КАЧЕСТВЕ РЕПЕРНОЙ ТОЧКИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Прохоренко С.В.¹, Стаднык Б.¹, Мудрый С.²

¹ *Национальный университет «Львовская Политехника», Украина, 79013, Львов, ул. Степана Бандеры, 12. E-mail: siergiej.prokhorenko@gmail.com*

² *Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Украина, 79000, Львов, ул. Университетская, 1.*

Работа посвящена развитию теоретических основ и принципов построения нового класса реперных точек температуры, - с использованием металлических сплавов эвтектической

концентрации в качестве рабочего вещества. Концепция воспроизведения реперных точек в эвтектике основана на разработанной методике двухэтапной реализации реперного фазового перехода. На первом этапе производится энергетическая обработка микрогетерогенного эвтектического расплава, обеспечивающая формирование необходимой структуры в процессе кристаллизации. На втором, рабочем этапе плавления предварительно сформированная высокодисперсная, равнозернистая, энергонасыщенная структура рабочего вещества обеспечивает изотермическое, четко очерченное плато плавления.

Нами были проанализированы причины нестабильности воспроизведения температуры фазовых переходов плавление-кристаллизация. Установлено, что базовыми источниками нестабильности воспроизводимости температуры и неединственности металлических реперных точек ITS-90 являются неоднозначность определения концентрации и природы примесей, а также отсутствие надлежащих унифицированных технологий реализации фазовых переходов кристаллизации. Проведенный структурно-термодинамический анализ свидетельствует о том, что строение каждого расплава, как и способ его трансформации вплоть до начала кристаллизации, - характеризуются индивидуальными особенностями. Из выполненных исследований однозначно следует важный практический вывод: для каждого металла – рабочего вещества репера необходимо разрабатывать индивидуальную методику реализации фазового перехода (как в смысле стартовой температуры вещества, так и скорости её изменения), что будет залогом повышения единственности реперных точек температуры.

На основании энтропийно-кластерного анализа, а также рентгенографических и вискозиметрических исследований показано, что эвтектические расплавы в определенном температурном интервале после плавления сохраняют микронеоднородную структуру. Теоретически доказано и экспериментально подтверждено, что благодаря кластерному строению структура эвтектических расплавов особо чувствительна к наложению физических полей. Разработана методология оценки значений энергетического воздействия на расплав рабочего вещества с целью формообразования мелкодисперсной, равнозернистой энергетически-насыщенной структуры, которая обеспечивает наиболее изотермическое плато плавления. Контроль формирования оптимального уровня однородности и дисперсности кристаллической структуры рабочего вещества при её кристаллизации осуществляется с использованием адаптированного метода акустической эмиссии (АЭ). При плавлении разработанный метод используется для определения начала и завершения фазового перехода.

В качестве примера с применением рентгенографического, вискозиметрического, калориметрического, металлографического, дифференциального термического и АЭ методов анализа исследован прецизионный состав эвтектики системы In-Ga-Sn, необходимый уровень перегрева расплава, параметры его энергетической обработки и условия кристаллизации, оптимальные для получения последующего максимально изотермического плато плавления, а также уровня его длительной стабильности. Ширина обеспечиваемого температурного интервала плато плавления не превышает 0,008°C.

Разработаны и исследованы мобильные реперные точки с использованием в качестве рабочего вещества эвтектических сплавов систем In-Ga-Sn и In-Bi. Обеспечена реализация плато плавления с параметрами (достигнутая стабильность температуры × продолжительность регистрирования плато с соответствующей температурой): (0,02°C × 5 час. 10,58°C); (0,03°C × 1 час 72,73°C). Разработан, изготовлен и исследован мобильный репер температуры с использованием термоэлектрического стабилизатора температуры печи и АЭ-комплекса контроля необходимого уровня стабилизирующей энергетической обработки рабочего вещества.

ВСЕСТОРОННИЙ СКЕЙЛИНГ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ НЕОДНОРОДНОГО И ОДНОРОДНОГО КРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Рудников Е.Г., Алехин А.Д.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,

Украина, 03627, Киев, просп. Глушкова 6.

E-mail: alekhin@univ.kiev.ua, rudnikof@yahoo.com,

веб сайт: <http://criticalfluid.com.ua>

Проблема построения фазовых диаграмм калорических характеристик однородного и неоднородного критического флюида является на сегодняшний день важной, но и достаточно дискуссионной. Ранее в [1,2] с использованием модели системы вблизи критической точки как Ван-дер-Ваальсового газа флуктуаций параметра порядка, значений критических показателей, полученных методом малого параметра [3], в рамках параметрического скейлинга [4], был использован подход [5,6] к нахождению трехмерных поверхностей термических параметров для однородных и неоднородных молекулярных жидкостей.

В настоящей работе для изображения и анализа фазовых диаграмм как термических (механических), так и калорических величин, во флуктуационной окрестности критической точки был разработан новый метод всестороннего скейлинга (comprehensivescaling) на основе уравнений параметрического скейлинга [4] и предложенного систематического метода термодинамических потенциалов. При этом было проанализировано поведение широкого класса однородных и пространственно неоднородных конденсированных систем, относящихся к классу универсальности трехмерной модели Изинга. В качестве критических полей были использованы упорядоченное и неупорядоченное поля.

Построены трехмерные фазовые диаграммы различных термодинамических откликов на тепловые, механические воздействия и воздействия, связанные с активностью системы вблизи критической точки. Проведен их сравнительный термодинамический анализ. Рассмотрены свойства различных термодинамических потенциалов вблизи критической точки.

Сделан вывод, что для критического флюида все плотностные переменные являются сильно флуктуирующими величинами.

Сравнительных анализ свойств крупномасштабных флуктуаций [7-9] параметров порядка и параметров неупорядоченности [10] проведен с использованием предложенного нового варианта алгебры флуктуирующих величин – симметричной алгебры флуктуирующих величин во всем близком окружении критической точки. Получены соотношения симметричной алгебры флуктуирующих величин для различных термодинамических коэффициентов и проведен их анализ для ряда критических термодинамических направлений.

Проведенный анализ фазовых диаграмм показал отличие свойств симметричной системы Изинга и критического флюида. Для этих систем поведение термических (механических) характеристик качественно подобно, существенное отличие имеет место для калорических характеристик, таких как энтропия и теплоемкость.

Построенные на основе предложенного подхода трехмерные фазовые диаграммы во всем близком окружении критической точки для энтропии и теплоемкости находятся в качественном согласии с экспериментальными данными для теплоемкости и прямыми расчетами энтропии на основе P-V-T данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.D. Alekhin. *Proc. Of Educational Institutions, Physics.* **3** (1983) 103.

2. A.D. Alekhin, Yu.L. Ostapchuk, Ye.G. Rudnikov. *Russian Journal of Physical Chemistry.A.* **85** (2011) 537.
3. A.D. Alekhin. *Journal of Molecular Liquids.* **120** (2005) 43.
4. P. Schofield. *Phys. Rev. Lett.* **22**(1969) 606.
5. A.D. Alekhin, O.I. Bilous. *Monitoring. Science and technology.* **1, 10** (2012) 68.
6. A.D. Alekhin, O.I. Bilous, Ye.G. Rudnikov. *Monitoring. Science and technology.* **3, 12** (2012) 82.
7. A.D. Alekhin, Ye.G. Rudnikov. *Ukr. J. Phys.* **47** (2002) 745.
8. A.D. Alekhin, B.Zh. Abdikarimov, Ye.G. Rudnikov. *Thermophysics and Aeromechanics.* **17** (2010) 113.
9. A.D. Alekhin, A.K. Dorosh, Ye.G. Rudnikov *Critical State of Substance under Gravity of the Earth.* Politehnika, Kiev, 2013.
10. M.A. Anisimov and J. Wang. *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 025703.

ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Алехин А.Д., Билоус О.И., Рудников Е.Г.

Физический факультет национального университета им. Тараса Шевченко,

Украина, 03627, Киев, просп. Глушкова 6.

E-mail: alekhin@univ.kiev.ua, rudnikof@yahoo.com,

веб сайт: <http://criticalfluid.com.ua>

В настоящее время значительно возрос интерес к исследованиям различных равновесных и кинетических свойств веществ а вблизи критической точки [1]. Многие авторы это состояние вещества называют сверхкритическим (СКФ) или критическим флюидом (КФ). Возросший интерес к этому состоянию вещества в первую очередь связан с широким практическим применением его уникальных свойств в современных технологиях [2]. Для эффективного использования этих свойств критического состояния вещества (КФ) необходимо знать его уравнение состояния, а, следовательно, универсальные критические показатели и неуниверсальные критические амплитуды.

Таковыми параметрами являются величины амплитуд Γ_0 , D_0 , B_0 вдоль граничных критических термодинамических направлений соответственно: критической изохоры, критической изотермы, границы раздела фаз:

$$\Delta\rho = \frac{\rho - \rho_k}{\rho_k} = \Gamma_0 \Delta\mu \cdot t^{-\gamma}; \quad \Delta\rho = D_0 \Delta\mu^{\frac{1}{\delta}}; \quad \Delta\rho = B_0 |t|^{\beta}. \quad (1)$$

А также амплитуды a и k , уравнение состояния вещества в параметрическом виде, которое описывает все близкое окружение КТ [3]:

$$h = \Delta\mu = ar^{\beta\delta} \theta (1 - \theta^2); \quad t = r(1 - b^2 \theta^2); \quad \varphi = \Delta\rho = kr^{\beta} \theta; \quad (2)$$
$$\frac{d\varphi}{dh} = \frac{d\rho}{d\mu} = \frac{k}{a} r^{-\gamma} [1 + (2\gamma b^2 - 3)\theta^2]^{-1}.$$

Здесь $b^2 = (\gamma - 2\beta) / \gamma(1 - 2\beta) = (\delta - 3) / (\delta - 1)(1 - 2\beta)$ - универсальная постоянная, связанная с критическими показателями ФТФП [1].

В настоящей работе на основе экспериментальных данных PVT - измерений широкого класса жидкостей [4, 5], используя величины критических показателей [6], определены величины амплитуд B_0 , Γ_0 , D_0 и a , k уравнений (1) и (2).

Исходя из этих данных найдена взаимосвязь амплитуд B_0 , Γ_0 , D_0 и a , k с факторами сжимаемости вещества $Z_c = P_c V_c / RT_c$. и $Z_c^* = \left(\frac{0.5 - Z_c}{0.5} \right)$ в виде:

$$B_0(Z_k^*) = 3,935 Z_k^*, D_0(Z_k^*) = 0,427 [B_0(Z_k^*)]^{\frac{\delta-1}{\delta}} = 1,25 (Z_k^*)^{\frac{\delta-1}{\delta}},$$

$$\Gamma_0 = \frac{k(Z_k)}{a(Z_k)_0} = 0,055 \pm 0,005 \approx const \quad (3)$$

$$a(Z_k) = 12,5 B_0(Z_k) = 49,2 Z_k^*,$$

$$k(Z_k) = (b^2 - 1)^{\beta} B_0(Z_k) = 0,727 B_0(Z_k) = 2,86 \cdot Z_k^*, \quad (4)$$

Полученные соотношения (3), (4) полностью удовлетворяют фундаментальному соотношению ФТФП [1]

$$\frac{\Gamma_0 B_0^{\delta-1}}{D_0^{\delta}} = \frac{b^{\delta-3}}{(b^2 - 1)^{\gamma-1}} = 1,63 \quad (5)$$

Используя значения параметров a , k и b , на основе (2) были построены трехмерные поверхности параметров $\theta(\Delta\mu, t)$ (рис.1), $r(\Delta\mu, t)$ (рис.2) во флуктуационной критической области параметров $\Delta\mu_0 \leq 10^{-2}$, $t_0 \leq 10^{-2}$, $\Delta\rho_0 \leq 10^{-1}$.

На следующем этапе используя вид этих поверхностей были построены трехмерные поверхности радиуса корреляции $R_c(\Delta\mu, t)$ и вида флуктуационной части термодинамического потенциала $F_f(\Delta\mu, t)$.

Вид этих поверхностей подтверждается экспериментальными данными высотной и температурной зависимости радиуса корреляции $R_c(h, t)$ и $F_f \approx R_h^{-3}(h, t)$, рассчитанными по данным интенсивности рассеянного света в н-пентане в поле гравитации Земли ($h = \rho_c g z / P_c$) [7].

Используя вид $F_f = \tilde{N}_0 R_h^{-3}(\Delta\mu, t)$ (рис.4) во всей флуктуационной области параметров вблизи КТ можно рассчитать термические: $(\Delta\rho = \frac{dF_\phi}{d\mu}; \frac{d\rho}{d\mu} = \frac{d^2 F_\phi}{d\mu^2})$, каллорические $(\Delta S = \frac{dF_\phi}{dt};$

$C_v = \frac{d^2 F_\phi}{dt^2})$ и кинетические характеристики КФ: коэффициент диффузии $D \approx R_c^{-1}$,

динамическую вязкость $\eta \approx R_c^z$ и время жизни флуктуаций параметра порядка $\tau \approx R_c^3$ широкого класса критических флюидов. Именно эти уникальные свойства критического флюида являются основой их практического использования в современных технологиях [2].

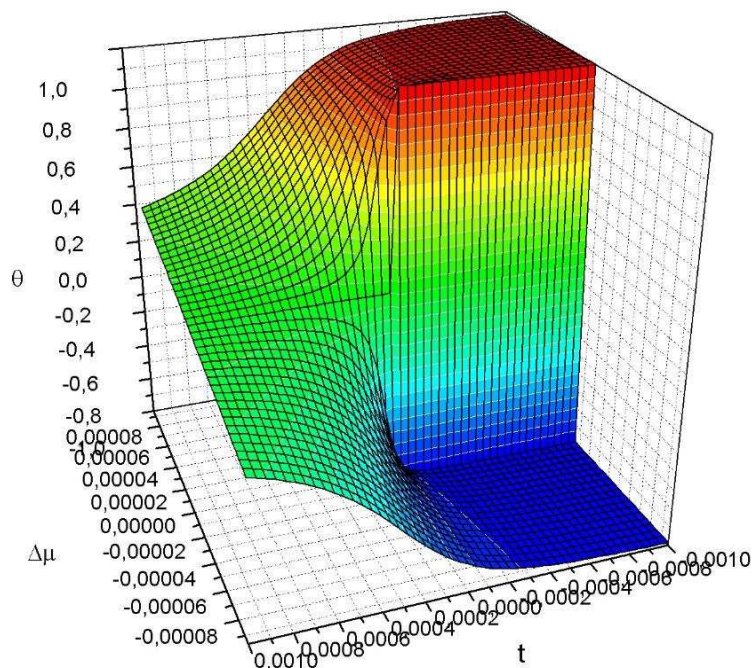


Рис.1. Полевая и температурная зависимость параметра $\theta(\Delta\mu, t)$ уравнения (3) для КФ H_2O

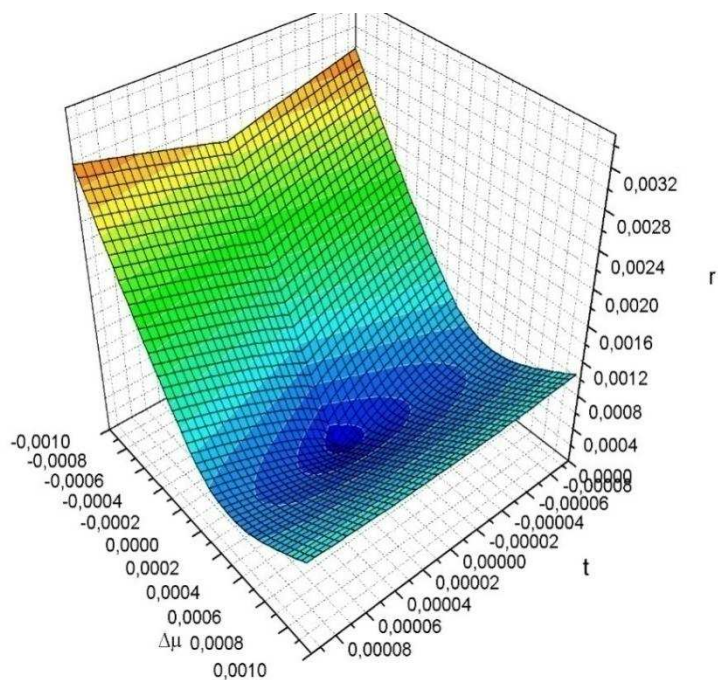


Рис.2. Полевая и температурная зависимости параметра $\gamma(\Delta\mu, t)$ для КФ H_2O

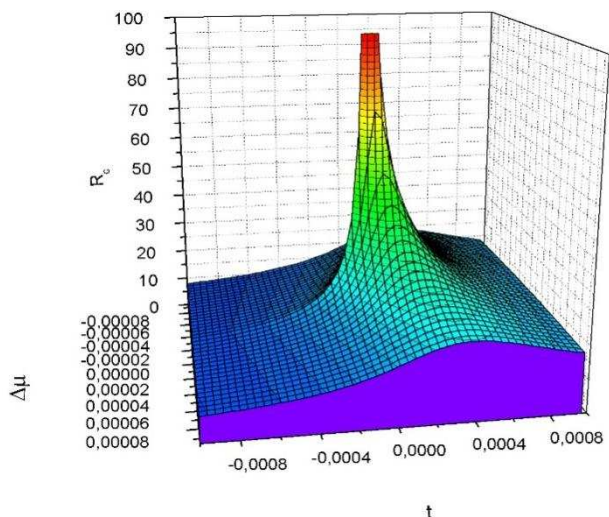


Рис. 3.

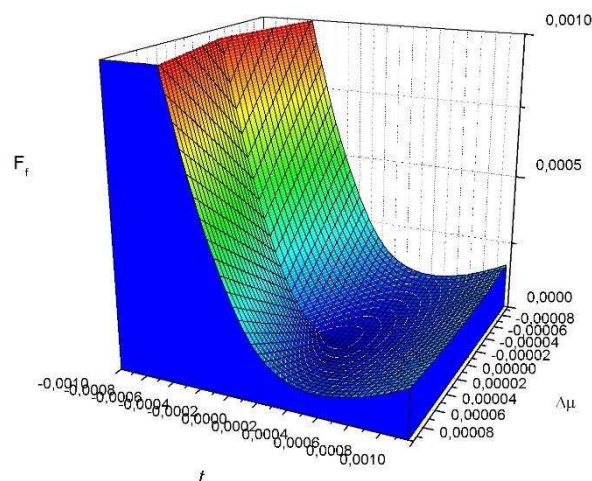


Рис. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.З. Паташинский. *Флуктуационная теория фазовых переходов*. Наука, Москва, 1982.
2. Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. **1** (2006) 27.
3. P. Schofield *Phys. Rev. Lett.* **22** (1969) 606.
4. W. Wagner, A. Pruss. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **31** (2002) 387.
5. L. A. Weber *Phys. Rev. A*. **2** (1970) 2379.
6. A.D. Alekhin *Journal of Molecular Liquids*. **120** (2005)43.
7. Ю.И. Шиманский, Е.Т. Шиманская. *Молекулярная физика*. 2007.

ФЛУКТУАЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

Алехин А.Д., Билоус О.И.

Физический факультет национального университета им. Тараса Шевченко,

Украина, 03627, Киев, просп. Глушкова 6.

E-mail: alekhin@univ.kiev.ua, o_bilous@ua.fm,

веб сайт: <http://criticalfluid.com.ua>

В работе предложен механизм физических процессов, лежащих в основе широкого практического использования уникальных свойств вещества в критическом состоянии: критического флюида (КФ) в новейших технологиях [1, 2].

К ним относятся:

- Возобновление и сохранение национальных ресурсов, в частности использование КФ с целью очистки окружающей среды от радиационных, химических, биологических загрязнений.
- Производство экстрактов из природного сырья для фармацевтической, пищевой, косметической, парфюмерной промышленности.

- КФ –источник экологически чистой энергии, альтернативных видов топлива для двигателей будущего.
- Эффективный способ для повышения добычи нефти и угля, их переработки.
- Надежный способ получения наночастиц с заданными свойствами, разработке новых технологических материалов.

Согласно флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [3], этот механизм связан со структурными характеристиками критического флюида, определяющими его равновесные и кинетические свойства. Флуктуационная часть термодинамического потенциала такой системы вблизи КТ ($T \Rightarrow T_k$, $P \Rightarrow P_k$, $\rho \Rightarrow \rho_k$) определяется соотношением, подобным уравнению энергии идеального газа.

$$F_{\phi}^* = \frac{F_{\phi}}{P_k V_k} = \frac{N_{\phi} k_B T_k}{P_k V_k} = \frac{RT_k}{P_k V_k} \frac{N_{\phi}}{N_A} = \frac{N_{\phi}}{Z_k N_A} = C_0 R_c^{-3}, \quad C_0 = \frac{\rho_k}{\rho_{\phi}} \cdot \frac{V_k}{4/3 \pi} (Z_k N_A)^{-1} \quad (1)$$

В этой формуле $N_{\phi} \sim R_c^{-3}$ – не число молекул вещества, а количество флуктуаций параметра порядка в одном моле системы, N_A – число Авогадро, $Z_k = P_k V_k / RT_k$ – критический фактор сжимаемости вещества, ρ_{ϕ} – плотность вещества внутри флуктуации параметра порядка; P_k , V_k , T_k , ρ_k , соответственно критические значения давления, объема, температуры и плотности вещества.

Исходя из (1) к структурным характеристикам КФ необходимо отнести полевые и температурные зависимости радиуса корреляции КФ $R_c(\Delta\mu, t)$, который характеризует линейные размеры флуктуаций параметра порядка; количество этих флуктуаций в одном моле вещества $N_{\phi} \sim R_c^{-3}$; плотность вещества ρ_{ϕ} внутри флуктуационного объема $v_{\phi} = 4/3 \cdot \pi R_c^3$, работу образования флуктуаций параметра порядка, связанную с флуктуационной частью термодинамического потенциала $A_{\phi} = F_{\phi} = N_{\phi} k_B T = C_0 R_c^{-3}$.

В настоящей работе указанные характеристики КФ были рассчитаны, на основании анализа экспериментальных данных, полученных методом молекулярного рассеяния света. При этом было использовано явление гравитационного эффекта.

Так по экспериментальным данным высотных и температурных зависимостей интенсивности рассеянного света $I(z, t)$ величина радиуса корреляции $R_c(z, t)$ вещества рассчитывается с помощью известного соотношения [3]:

$$R_c(z, t) = \frac{1}{q} \left[\left(\frac{I_k}{I(z, t)} \right)^{1 + \frac{z}{2}} - 1 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Полученные результаты представлены на рис.1.

В области высот $z = (0 \div 10)$ см, $h = \rho_c g z / P_c$ ($0 \div 10^{-4}$) и температур $t = (T - T_c) / T_c = (10^{-2} \div 10^{-4})$, $R_c = 1 \div 100$ нм.

Используя эти данные $R_c(h, t)$ (рис. 1.) найдена величина флуктуационной части термодинамического потенциала $F_{\phi}^*(t, h) = C_0 R_c^{-3}(t, h)$ [4].

Исходя из вида поверхности $F_{\phi}^*(t, h)$, можно рассчитать различные термические и калорические свойства неоднородного КФ: плотность $\Delta\rho = dF_{\phi}^* / d\mu$; сжимаемость $\beta_T = d^2 F_{\phi}^* / d\mu^2$; энтропию $\Delta s = dF_{\phi}^* / dt$; теплоемкость $C_v = d^2 F_{\phi}^* / dt^2$.

Используя вид поверхности $F_{\phi}^* = \frac{N_{\phi} k_B T_k}{P_k V_k} = C_0 R_c^{-3}$, можно определить число флуктуаций параметра порядка в одном моле вещества $N_{\phi} = N_A Z_k C_0 R_c^{-3} = N_A \cdot Z_k \cdot F_{\phi}^*$. Полученные результаты показаны на рис.2.

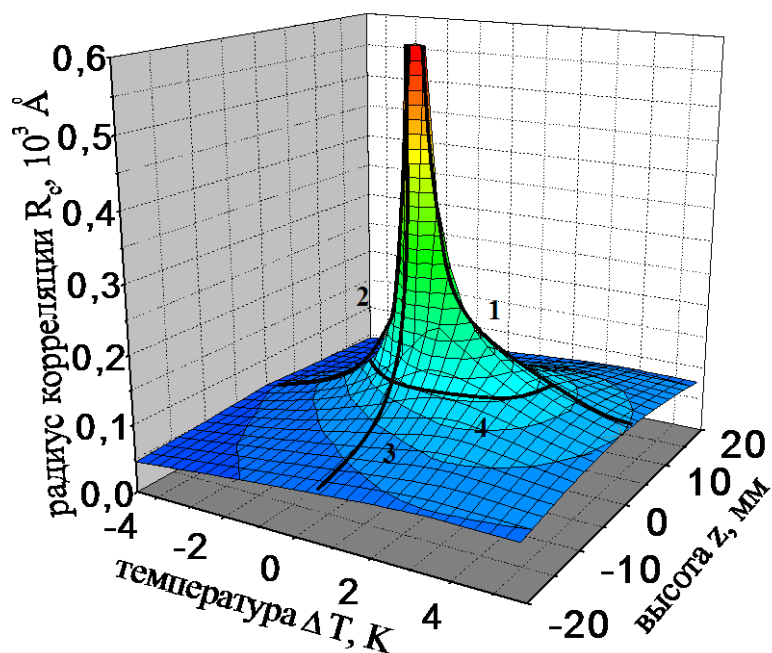


Рис. 1. Вид трехмерной поверхности радиуса корреляции $R_c(z,t)$ неоднородного вещества н-пентана как функция высоты z и температуры $\Delta T = T - T_k$

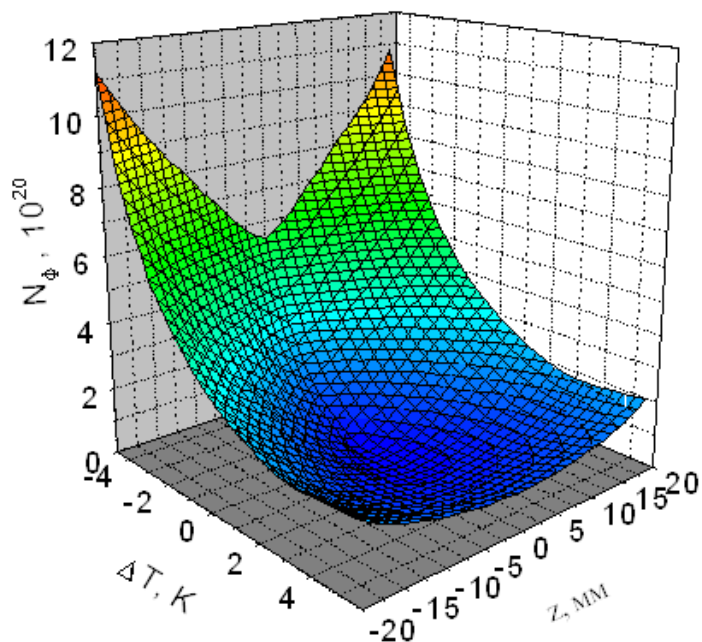


Рис. 2. Вид трехмерной поверхности количества флуктуаций параметра порядка N_ϕ в одном моле вещества н-пентана как функция высоты z и температуры $\Delta T = T - T_k$

Данная характеристика КФ н-пентана вдоль предельных термодинамических направлений критической изохоры, границы раздела фаз, критической изотермы представляется соответственно в виде:

$$N_\phi = 2,9 \cdot 10^{23} \cdot t^{3\nu} ; N_\phi = 2 \cdot 10^{24} \cdot |t|^{3\nu} ; N_\phi = 2 \cdot 10^{25} \cdot h^{3\xi} \quad (3)$$

Исходя из соотношения (1) и вида постоянной $C_0 = \rho_k / \rho_F \cdot V_c (4 / 3 \pi Z_k N_A)^{-1}$ плотность вещества в объеме флуктуаций параметра порядка $v_\phi = 4 / 3 \pi R_c^3$ определяется соотношением

$$\bar{\rho}_\phi = \rho_k \frac{V_k}{V_{\phi k}} = \rho_k \frac{V_k}{v_\phi \cdot N_\phi} = \frac{V_k}{4 \pi N_A Z_k C_0} \quad (4)$$

Используя значения критических параметров различных критических флюидов: H₂O, CO₂, фреон-113 рассчитаны величины плотностей этих веществ внутри флуктуационного объема $v_\phi : \rho_\phi \geq 3\rho_k$ [5]. Как видим, такая плотность ρ_ϕ близка плотности жидкой фазы $\rho_c \approx 3\rho_k$ вдали от критической точки. Полученный результат подтверждается экспериментальными данными нейтронной и оптической спектроскопии в критическом состоянии вещества [6, 7].

На основании проведенных расчетов можно сделать вывод, что при таких значениях плотностей $\rho_\phi \geq 3\rho_k$ внутри флуктуационного объема $v_\phi = 4 / 3 \pi R_c^3$ энергия межмолекулярного взаимодействия может быть весьма велика ($\epsilon_1 \gg k_B T_k$) [5]. После определенного времени жизни $\tau_\phi \sim R_c^3$ флуктуация параметра порядка разрушается [5]. При этом молекулы вещества должны разлетаться со скоростями v_ϕ , значительно превышающими скорость теплового движения молекул $v_\phi \gg v_T = (3k_B T_k / 2m)^{1/2} = 10^5$ см/с. Для оценок конкретных величин таких скоростей движения молекул КФ-H₂O в работе использованы данные [8], в которых изучаются процессы образования наночастиц Al₂O₃ с помощью КФ-H₂O. Эти расчеты показали, что в таких процессах кинетическая энергия молекулы воды $W = mv^2/2$ при распаде флуктуации параметра порядка должна быть больше, чем энергия сублимации одной молекулы Al. Исходя из энергии сублимации одного моля Al $E_c = 301,7$ кДж/моль [8], скорость движения молекул КФ-H₂O должна составлять величину $v_\phi \geq 10^6$ см/с значительно превышающую скорость теплового движения молекул $v_T = 10^5$ см/с.

Исходя из полученного результата можно предположить, что именно такие большие энергии и скорости движения молекул вещества $v \geq 10^6$ см/с являются основной причиной проявления уникальных свойств КФ при его практическом использовании [1, 2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.Ю. Залепугин, Н.А. Тилькунова, И.В. Чернышова, В.С. Поляков *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. **1** (2006) 27.
2. А.А. Востриков, О.Н. Федяева, И.И. Фадеева, М.Я. Сокол *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. **5** (2010) 12.
3. А.З. Паташинский *Флуктуационная теория фазовых переходов*. Наука, Москва, 1982.
4. А.Д. Алехин, А.К. Дорош, Е.Г. Рудников *Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли*. Политехника, Киев, 2013.
5. А.Д. Алехин, О.И. Билоус *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. **9** (2014) 74.
6. Ю.В. Лисичкин, А.Г. Новиков, Н.К. Фомичев. *ФЖС*. **61** (1987) 250.
7. Г.В. Бондаренко, Ю.Э. Горбатый *Очерки физико-химической петрологии*. **6** (1977) 46.
8. А.А. Востриков, О.Н. Федяева, И.И. Фадеева, М.Я. Сокол *Сверхкритические флюиды: Теория и практика*. **5** (2010) 12.

**СДВИГОВАЯ ВЯЗКОСТЬ ДВОЙНЫХ РАСТВОРОВ
ВДОЛЬ КРИТИЧЕСКОЙ ИЗОКОНЦЕНТРАТЫ, ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФАЗ,
КРИТИЧЕСКОЙ ИЗОТЕРМЫ**

Алехин А.Д., Войтешенко А.В., Рудников Е.Г.,
Остапчук Ю.Л., Абдикаримов Б.Ж.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Украина, 03627, Киев, просп. Глушкова 6.*

E-mail: alekhin@univ.kiev.ua, rudnikof@yahoo.com,

веб сайт: <http://criticalfluid.com.ua>

Экспериментальные и теоретические исследования вблизи критической точки кинетических характеристик вещества - вязкости, коэффициента диффузии, теплопроводности являются актуальными задачами физики конденсированного состояния вещества [1-3].

Многочисленные экспериментальные исследования вязкости жидкостей показывают, что вблизи критической точки (КТ) эту кинетическую характеристику системы необходимо представлять в виде двух слагаемых:

$$\eta(t) = \eta_r(t) + \eta_f(t) = \eta_r(q_1 R_c)^{z_\eta} = \eta_r(q_1 r_0)^{z_\eta} (t)^{-\nu z_\eta} \quad (1)$$

Здесь $\eta_r(t) = A \exp(B/T)$ – соответственно регулярная и η_f [2, 3] – флуктуационная части вязкости; ν и z_η – критические показатели радиуса корреляции системы $R_c = r_0 t^{-\nu}$ [1] и вязкости [2, 3]; $t = (T - T_c) / T_c$, q_1 – параметр, имеющий размерность волнового вектора.

Как видно из (1), при подходе к критической температуре ($t \rightarrow 0$) отношение η / η_r неограниченно возрастает. Однако анализ большинства экспериментальных данных $\eta(t)$ [4] свидетельствует о конечной величине вязкости в критическом состоянии вещества. Конечное значение сдвиговой вязкости также следует из теоретической работы М. Фиксмана [5].

В рамках классической теории критических явлений [6] в работе [5] показано, что лишь в гидродинамическом приближении ($q R_c \rightarrow 0$) вязкость системы $\eta(t)$, обусловленная сжимаемостью $\beta(t)$ и радиусом корреляции вещества ($\eta_f(t) \sim \beta^{1/2} \sim R_c \sim t^{-1/2} \Rightarrow \infty$), неограниченно возрастает при подходе к КТ ($t \rightarrow 0$).

В работе [7], по аналогии с [5], на основе флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [1] предлагается уравнение критической части вязкости $\eta_f(t)$, которое также учитывает пространственную дисперсию системы:

$$\eta_f = A R_c \left[1 + (q_2 R_c)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

В данной работе при анализе результатов одновременно были использованы два качественно различных уравнения (1) и (2). Экспериментальные исследования вязкости двойного раствора вода - изомаляная кислота проведены в широкой области температур $10^{-4} < t < 10^{-1}$ для различных концентраций, включая критическую.

Измерения вязкости проводились методом капиллярного вискозиметра вдоль термодинамических направлений: критической изоконцентрации, границы раздела фаз, критической изотермы.

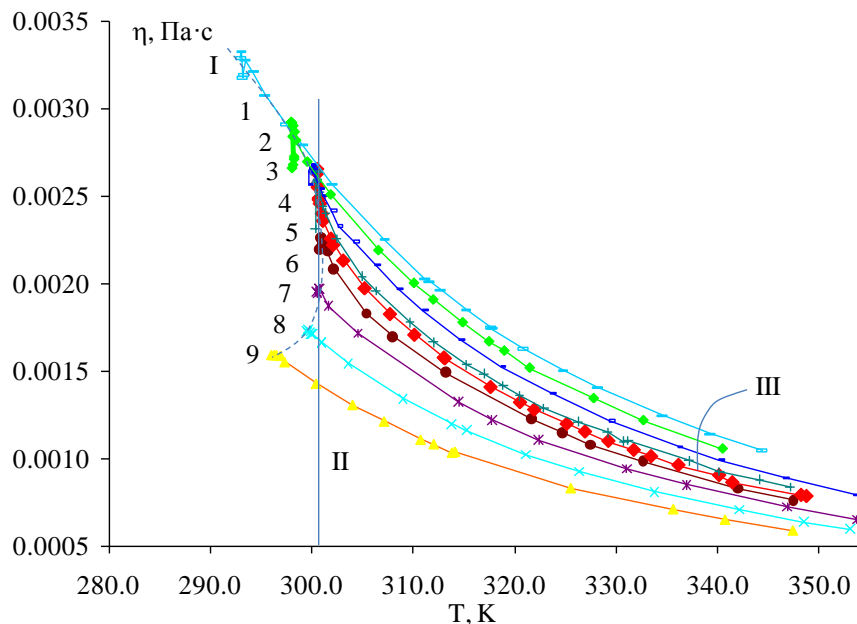


Рис. 1. Вязкость раствора изомасляная кислота-вода в широком диапазоне температур вблизи критической температуры расслоения для различных концентраций раствора

Из этих данных (рис. 1.) следует, что вдоль термодинамического направления критической изотермы при концентрации $\Delta c \rightarrow 0$ ($c \rightarrow c_k$) величина η_{fk}^{-1} принимает конечное значение. При этом величина $\Delta \eta^{-1} = \eta_f^{-1} - \eta_{fk}^{-1}$ описывается, согласно (2) и ФТФП [1], степенной зависимостью: $\Delta \eta^{-1} = \eta_f^{-1} - \eta_{fk}^{-1} \sim R_c^{-1} \sim (\Delta c)^{\xi} \sim (\Delta c)^2$ ($\xi=0,405$; $\delta=4,63$) [1]. Вдоль критической изоконцентрации и границы раздела фаз соответственно: $\Delta \eta^{-1}(t) = \eta_f^{-1} - \eta_{fk}^{-1} \sim t^n$ и $\eta_f^{-1}(\Delta c \rightarrow 0, t \rightarrow 0) = \eta_{fk}^{-1} = q / C$.

Для анализа полученных экспериментальных данных $\eta(T, c)$ рис. 1., при помощи экспоненциальной формулы $\eta_r(T) = A \exp B/T$ первоначально была исследована регулярная часть вязкости $\eta_r(T, c) = A(T, c) \exp B(T, c)/T$. Для этого исследования была использована область температур $\Delta T = T - T_k \geq 10$ К, далеких от критической. В этом диапазоне температур исследованы концентрационные зависимости величин параметров A и B регулярной части вязкости. Как показали проведенные расчеты (рис. 2.), вдоль термодинамического направления кривой сосуществования параметр $A(c)$ линейно уменьшается при увеличении концентрации раствора c ; параметр $B(c)$ наоборот, линейно увеличивается при увеличении концентрации раствора c .

Наличие экспериментальных данных для температурных зависимостей регулярных частей вязкости при различных концентрациях, которые оканчиваются на кривой сосуществования (рис. 1.), позволило в работе впервые предложить метод определения вязкости на отдельных ветвях кривой сосуществования.

Используя значения регулярной части вязкости η_r найдена флуктуационная часть вязкости $\eta_f = \eta - \eta_r$.

Было проведено сравнение зависимостей флуктуационной части вязкости от концентрации на границе раздела фаз и на критической изотерме. Как следует из полученных результатов, концентрационная зависимость флуктуационной части вязкости на границе раздела фаз и критической изотерме описывается степенными законами с одинаковыми критическими показателями, но с разными амплитудами. Получено, что амплитуда

концентрационной зависимости обратного значения сдвиговой вязкости для границы раздела фаз меньше амплитуды на критической изотерме.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. *Флуктуационная теория фазовых переходов*. Наука, Москва, 1982.
2. P.C. Hohenberg, V.I. Halperin. *Rev. Mod. Phys.* **49**(1977) 435.
3. R. Perl, R.A. Ferrell. *Phys. Rev. A.* **6** (1972) 2358.
4. М.А. Анисимов *Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах*. Наука, Москва, 1987.
5. M. Fixman, *J. Chem. Phys.* **36** (1962) 310.
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика. 3-е изд. доп.* Наука, Москва, 1976.
7. А.Д. Алехин, О.И. Билоус. *Укр. Физ. Журн.* **52**, 8 (2007) 795.

ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО РАЗНООБРАЗИЯ ИЗОМЕРОВ $\text{CH}_3\text{-CSOH}$

Русакова Н.П.¹, Туровцев В.В.^{1,2}, Котомкин А.В.¹, Орлов Ю.Д.¹

¹*Кафедра общей физики, ФБГОУ ВПО Тверского государственного университета
Министерства образования и науки РФ, 170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33.*

E-mail: d002186@tversu.ru, Yurij.Orlov@tversu.ru

²*Кафедра физики, математики и медицинской информатики Тверской государственной
медицинской академии Росздрава РФ, 170100, Россия, Тверь, ул. Советская, 4.*

E-mail: turtsma@tversu.ru

Большинство химических процессов протекает через стадию образования промежуточных веществ с коротким временем жизни, реагирующих затем до конечных продуктов. Высокая активность интермедиатов приводит к тому, что их доля в реагирующей смеси незначительна. Тем не менее, именно свойства и структура таких коротко живущих соединений определяют весь ход сложных процессов, в том числе взаимодействие и распад биологически активных веществ. Образование интермедиатов либо обнаруживают при помощи современных физико-химических методов анализа, либо теоретически постулируют, исходя из механизмов преобразований.

Проведённый конформационный поиск химических структур, отвечающих формуле CSOH_2 , показал для них возможность реализации 8 изомеров, содержащих поливалентную серу [1]. При этом, существование $\text{HC}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ и $\text{HC}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ на данный момент с достоверностью не установлено и подтверждено только квантово-химическим моделированием.

Сравнение геометрий и полных энергий (E_{total}) органических сульфидов $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ и $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ [рис. 1 а)-с)] позволило предположить вероятность перехода атома Н (с низким активационным барьером превращений) внутри группировки CSOH от S в $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ к С в $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, от S в $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ к О в $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ и от О в $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ к С в $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$. Что требует существования интермедиатов [рис. 1].

Нами проведён анализ конформационных переходов между равновесными структурами $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ и $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ с использованием программы GAUSSIAN 03 [2] методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd). Ранее эти соединения и их гомологи уже рассматривались в работах [3-5], однако конформационный анализ не проводился.

Конформационный переход от $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ [рис. 1 - а)] к $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ [рис. 1 - б)] осуществляется через переходное состояние TS-1 [рис. 1 - д), рис. 2]; от $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ [рис. 1 - б)] к $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ [рис. 1 - с)] через состояния TS-3 [рис. 1 - е), рис. 2], а так же от $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$ [рис. 1 - а)] к $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ [рис. 1 - с)] через состояния TS-2 [рис. 1 - ф), рис. 2].

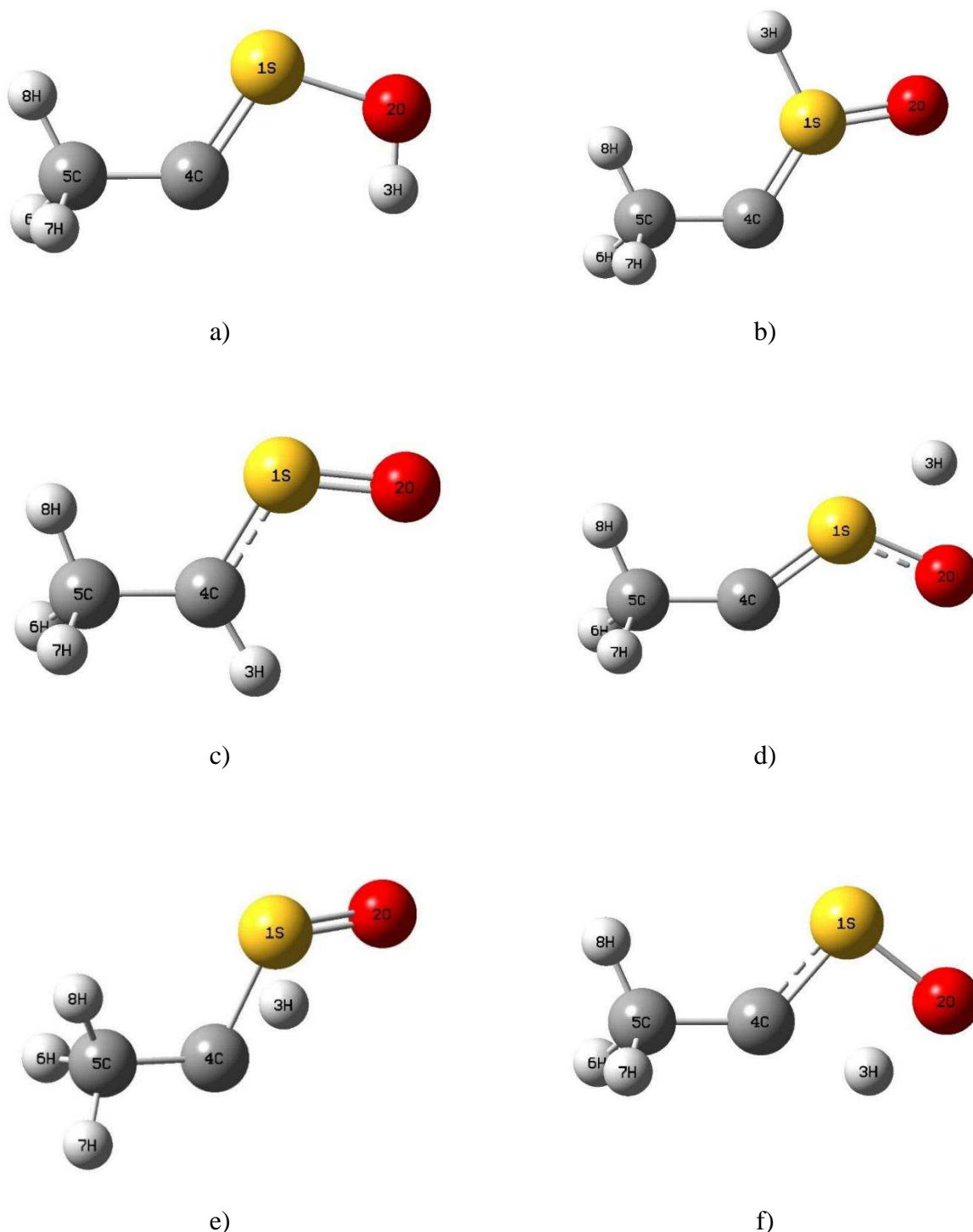


Рис. 1. Равновесные состояния: а) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, б) $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$, с) $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$, и переходные состояния: д) TS-1 е) TS-3 и ф) TS-2

Полная энергия $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ была принята за нуль. Пересчёт E_{total} всех конформеров и переходных состояний был проведён по отношению к этой величине.

Разница E_{total} основных и переходных состояний (E_a - активационные барьеры превращений [рис. 2]) составляет:

$$E_{a1} = 124.3 \text{ КДж/моль, где } E_{a1} = E_{total}(\text{TS-1}) - E_{total}(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O})$$

$$E_{a2} = 289.4 \text{ КДж/моль, где } E_{a2} = E_{total}(\text{TS-1}) - E_{total}(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH})$$

$$E_{a3} = 87.8 \text{ КДж/моль, где } E_{a3} = E_{total}(\text{TS-2}) - E_{total}(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH})$$

$$E_{a4} = 224.8 \text{ КДж/моль, где } E_{a4} = E_{total}(\text{TS-2}) - E_{total}(\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O})$$

$$E_{a5} = 39.1 \text{ КДж/моль, где } E_{a5} = E_{total}(\text{TS-3}) - E_{total}(\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O})$$

$$E_{a6} = 341.1 \text{ КДж/моль, где } E_{a6} = E_{total}(\text{TS-3}) - E_{total}(\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O})$$

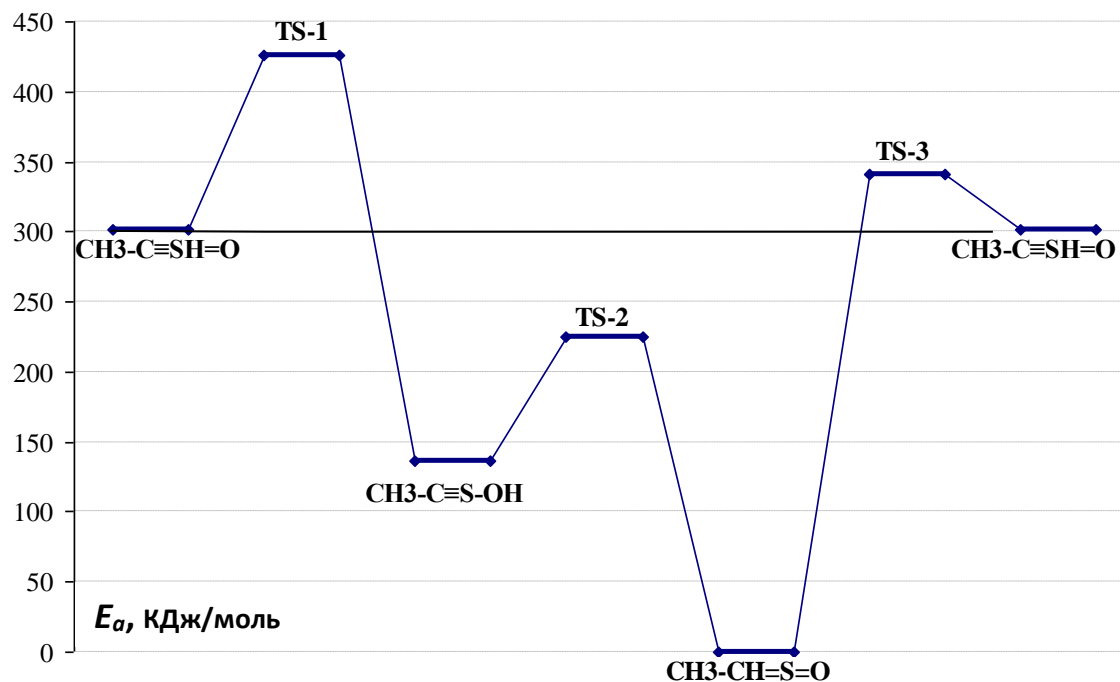


Рис. 2: Энергия переходных состояний и высоты активационных барьеров превращений молекул $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ и $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$

В данной работе проведён анализ конформационных переходов между изомерами CSOH_2 , рассмотрены переходные состояния между структурами $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{IV}}\text{-OH}$, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{S}^{\text{VI}}\text{H=O}$ и $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$ и получены энергии активационных барьеров. Величины барьеров указывают на существование равновесных структур в виде отдельных фаз

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов. *Вестник Новгородского государственного университета. Серия «Физико-математические науки»*. **73** (2013) 110.
2. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, *Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP*. Pople et al Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
3. Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов. *Журн. прикл. Химии*. **9** (2011) 1578.
4. Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов. *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. **10** (2010) 4.
5. Н.П. Русакова, В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов. *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*. **16** (2013) 170.

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Гавашели Ю.О., Савинцев А.П.

Кабардино-Балкарский государственный университет,
Россия, 360004, Нальчик, ул. Чернышевского 173. E-mail: yu-pakhunova@mail.ru

Анализ теплофизических явлений, которые возникают в случае облучения материалов ультракороткими лазерными импульсами, можно проводить на основе высокотемпературных фазовых диаграмм. Так рассмотрены, например, тепловые процессы, индуцированные воздействием фемтосекундных лазерных импульсов на алюминий [1] и золото [2].

В представленной работе проведено построение и последующее изучение высокотемпературной фазовой диаграммы хлорида натрия.

Для построения фазовой диаграммы необходима информация о критических параметрах исследуемого материала: p_k – критическом давлении, T_k – критической температуре, ρ_k – критической плотности и $V_{\mu k}$ – критическом мольном объеме. При этом: $\rho_k = \mu / V_{\mu k}$, где μ – молярная масса вещества.

В литературе приводятся обширные данные по критическим параметрам ряда металлов [3] и соединений [4], но немного надежной информации о критических параметрах хлористого натрия. В качестве примера можно привести сведения из [5].

Нами была построена высокотемпературная фазовая диаграмма на базе набора критических параметров [6]:

$$T_k = 4700 \text{ K}, \quad p_k = 136 \text{ МПа}, \quad V_{\mu k} = 0.108 \text{ м}^3/\text{кмоль}, \quad \rho_k = 540 \text{ кг/м}^3. \quad (1)$$

Значения критических параметров (1) находятся в той же области, что и критические параметры других материалов [3].

Построение было выполнено в соответствии с физическими характеристиками и тепловыми параметрами различных фаз хлорида натрия, которые определялись согласно данным, указанным в [4, 7-10].

В качестве опорных точек использовалась плотность кристаллов при нормальном атмосферном давлении 2165 кг/м^3 [4] и плотность жидкого хлорида натрия при температуре плавления для нормального атмосферного давления 1516 кг/м^3 [10]. Эти данные позволяют вычертить на фазовой диаграмме кривую плавления и изменения плотности кристалла с температурой.

Для построения бинодали и спинодали на фазовой диаграмме проводился анализ решений уравнения Ван-дер-Ваальса [11] (определялось, в частности, $\rho_{\text{бин}}$ – положение бинодали и $\rho_{\text{сп}}$ – положение спинодали) для ряда выбранных температур.

Расчет для набора критических параметров (1), с помощью полученных нами параметров уравнения Ван-дер-Ваальса ($a = 4.92 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{кмоль}^2$, $b = 36.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кмоль}$), позволяет уверенно вычислить значения $\rho_{\text{бин}}$. Однако определение $\rho_{\text{сп}}$ требует длительных расчетов по достаточно сложной схеме с учетом правила Максвелла [11].

Согласно правилу Максвелла, если точка, отражающая кривую $\rho_{\text{сп}}$ (в области малых плотностей), для некоторой T может быть найдена напрямую, то $\rho_{\text{сп}}$, симметричная ей, на фазовой диаграмме жидкость-газ (в области больших плотностей), построить не так просто, поскольку это значение в данной области соответствует значительно более высокой температуре.

Высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия позволяет рассмотреть быстропротекающие процессы, индуцированные воздействием на ионный кристалл ультракоротких лазерных импульсов, в том числе: фазовые переходы, интенсивное поглощении падающего лазерного излучения, прогрев решетки в поверхностном слое и др.

Работа поддержана в рамках базовой части госзадания Минобрнауки России КБГУ на 2014-2016 годы (проект 2014/54-2228).

ЛИТЕРАТУРА

1. V.E. Povarnitsyn, T.E. Itina, K.V. Khishchtnko, P.R. Levashov. *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 195002.
2. V.E. Povarnitsyn, K.V. Khishchtnko, P.R. Levashov. *Appl. Surf. Sci.* **255** (2009) 5120.
3. Г.И. Канель, С.А. Разоренов, А.В. Уткин, В.Е. Фортов. *Ударно-волновые явления в конденсированных средах*. Янус-К, М., 1996.
4. *Таблицы физических величин*. Атомиздат, М., 1976.
5. Ю.Н. Вершинин. *Электронно-тепловые и детонационные процессы при электрическом пробое твердых диэлектриков*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2000.
6. А.П. Савинцев, Ю.О. Гавашели. *Письма в ЖТФ*. **37** (2011) 82.
7. А.В. Рабинович, З.Я. Хавин. *Краткий справочник химика*. Химия, М., 1978.
8. А.А. Воробьев. *Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков*. Кн. 1. Изд-во Томск. ун-та, Томск, 1960.
9. Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. *Константы неорганических веществ*. Дрофа, М., 2006.
10. А.Н. Барабошкин. *Электрокристаллизация из расплавленных солей*. Наука, М., 1976.
11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика. Ч.1*. ФИЗМАТЛИТ, М., 2002.

ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ИОДИД КАЛИЯ–ВОДА–ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Ильин К.К., Черкасов Д.Г.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83. E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Изучение влияния природы соли и температуры на равновесие жидкость–жидкость в тройных системах соль–бинарный растворитель имеет большое значение для развития теории всаливания–высаливания и разработки практических рекомендаций при проведении процессов селективной экстракции и ректификации. Такие исследования позволяют выявить картину топологической трансформации фазовой диаграммы системы, установить температуру образования критической ноды монотектического состояния (температуру начала расслаивания) и зависимость эффекта всаливания или высаливания от природы соли и температуры [1].

Ранее [2] подробно исследованы растворимость, фазовые равновесия и критические явления в тройных системах хлорид (бромид) калия – вода – изопропиловый спирт в широком температурном интервале. Обе соли оказывают высаливающее действие на двойную систему вода–изопропиловый спирт, причем эффект высаливания спирта из водных растворов хлоридом калия выше, чем бромидом. Коэффициенты распределения изопропилового спирта в обеих системах увеличиваются с повышением температуры, т.е. усиливается эффект высаливания.

В работе [3] определена растворимость иодида калия в смесях воды и изопропилового спирта при 25°C; обнаружено, что растворимость соли монотонно уменьшается при увеличении содержания спирта в бинарном растворителе, а расслаивания не происходит. Поэтому представлялось интересным изучить фазовые равновесия и критические явления в тройной системе иодид калия – вода – изопропиловый спирт в широком интервале

температур с целью определения температуры образования критической ноды монотектики и коэффициентов распределения спирта между равновесными жидкими фазами монотектического состояния.

В системе иодид калия – вода – изопропиловый спирт визуально-политермическим методом в интервале 10-120°C изучены смеси компонентов, составы которых изменялись по восьми сечениям концентрационного треугольника. Смеси компонентов по сечениям I-VII характеризовались переменным содержанием иодида калия и постоянным соотношением масс изопропилового спирта и воды: 15:85 (I), 30:70 (II), 38:62 (III), 50:50 (IV), 62:38 (V), 74:26 (VI), 86:14 (VII). Смеси компонентов по сечению VIII характеризовались постоянным содержанием соли (70 мас.%) и переменным соотношением масс изопропилового спирта и воды. Политермы фазовых состояний системы по сечениям I-VII не приводятся.

Политерма фазовых состояний по сечению VIII (рис.1) состоит из двух кривых, разделяющих поля кристаллизации ℓ_1+S , ℓ_2+S и монотектического состояния $\ell_1+\ell_2+S$ (ℓ_1 – органическая фаза, ℓ_2 – водная фаза, S – иодид калия). Кривые соединяются в критической точке KS, отвечающей смеси с равными объемами двух жидких фаз, находящихся в равновесии с кристаллами иодида калия при 97.0°C. Очевидно, точка KS принадлежит критической ноде монотектики.

Составы критических растворов определяли методом отношения объемов жидких фаз для смесей компонентов четырех дополнительных сечений, которые характеризовались переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс изопропилового спирта и воды: 42.51:57.49, 43.96:56.04, 45.08:54.92, 45.33:54.67. Критические кривые, представляющие собой зависимости содержания иодида калия и изопропилового спирта от температуры, начинаются при 120°C и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектики (97.0°C) в критической конечной точке.

Известно, что галогениды щелочных металлов в водно-органических смесях подвергаются гомоселективной сольватации, т.е. катион и анион соли гидратируются [4]. Такие соли обладают высаливающим действием, повышают ВКТР или понижают НКТР двойных жидкостных систем. На основании полученных результатов можно заключить, что система вода–изопропиловый спирт ведет себя как система с высоко расположенной НКТР, поскольку введение в нее иодида калия приводит к понижению критической температуры растворения до 97.0°C.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые использовали для построения изотермических фазовых диаграмм (рис. 2). Это позволило выявить картину топологической трансформации фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры. В интервале 10.0-97.0°C диаграмма системы характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния ℓ и кристаллизации $\ell+S$ (например, линии 1, 2, 3 при 10.0, 25.0 и 50.0°C, соответственно). При 97.0°C на линии растворимости появляется критическая точка K, соответствующая смеси с идентичными по составу и свойствам жидкими фазами ℓ_1 и ℓ_2 , находящимися в равновесии с твердой фазой S (KI). Возникает критическая нода KS монотектического состояния. Состав критической жидкой фазы K (51.6 мас.% KI, 28.4 мас.% H₂O, 20.0 мас.% i-C₃H₇OH) определили графически по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 97.0°C.

С повышением температуры, как видно из изотермы при 100.0°C (рис.2), критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник $\ell_1+\ell_2+S$ с примыкающими к нему полями кристаллизации ℓ_1+S , ℓ_2+S и небольшим полем расслоения $\ell_1+\ell_2$ с критической точкой K. С дальнейшим повышением температуры качественных изменений на изотермах фазовых состояний системы не происходит (изотерма при 120.0°C), но размеры полей расслоения и монотектики увеличиваются, а полей кристаллизации соли уменьшаются.

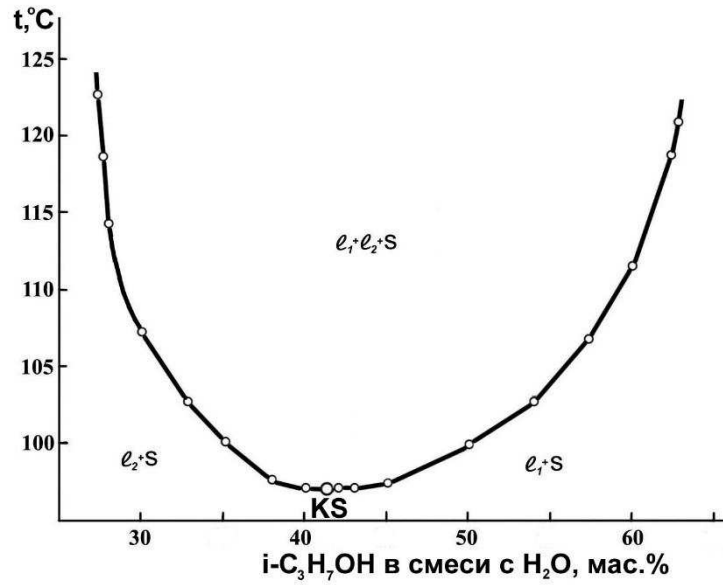


Рис. 1. Политерма фазовых состояний системы иодид калия–вода–изопропиловый спирт по сечению VIII треугольника состава

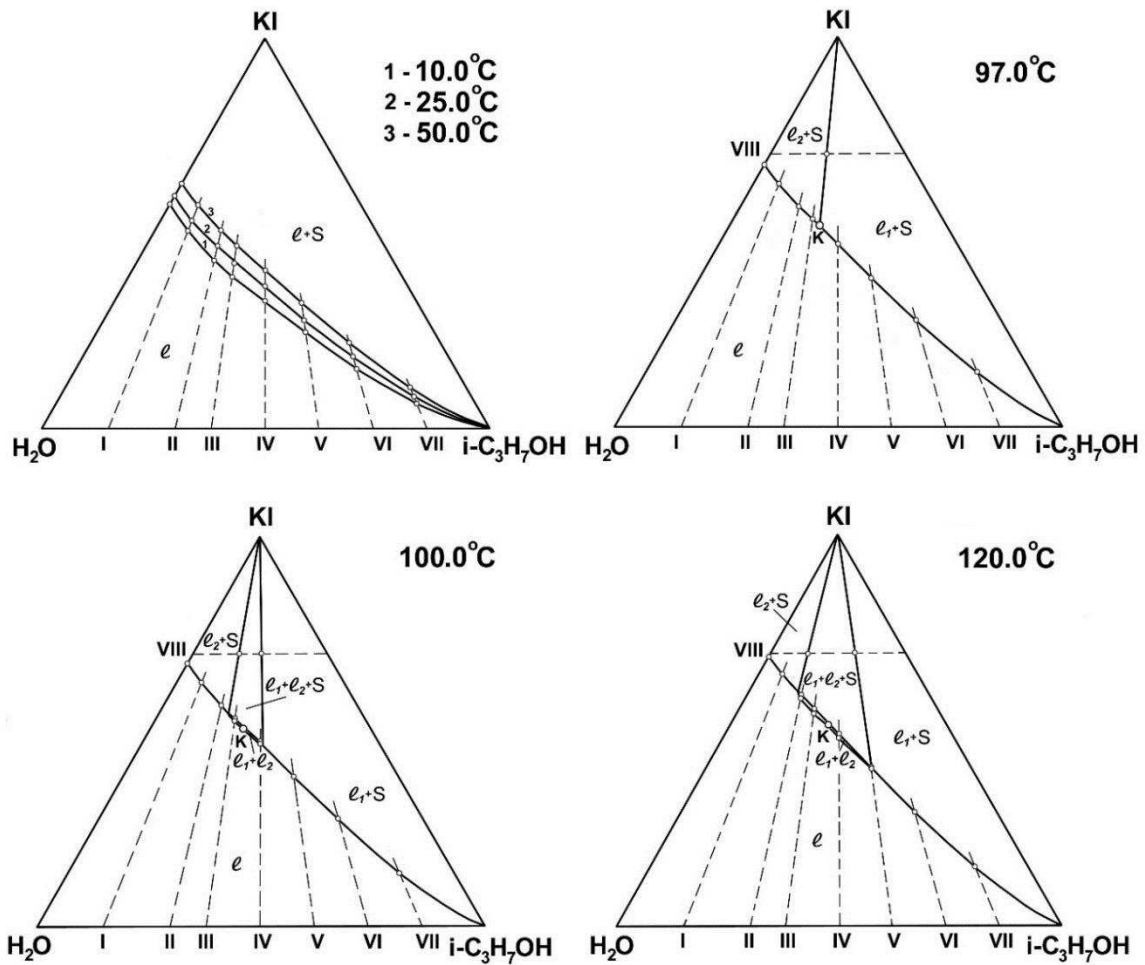


Рис. 2. Изотермы фазовых состояний (мас.%) системы иодид калия–вода–изопропиловый спирт при 10.0, 25.0, 50.0, 97.0, 100.0 и 120.0°C

Рассчитаны коэффициенты распределения K_p изопрропилового спирта между органической и водной фазами монотектического состояния при 100.0, 110.0 и 120.0°C. При каждой температуре K_p имеет небольшое значение (1.8, 2.9, 3.4, соответственно), что свидетельствует о слабом высаливающем действии этой соли. Незначительное возрастание K_p с повышением температуры свидетельствует об усилении эффекта высаливания спирта из водных растворов иодида калия, что, очевидно, связано с разрушением гидратов изопрропилового спирта и увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния.

Таким образом, при высоких температурах и концентрациях иодид калия, несмотря на большие размеры радиусов катиона и аниона, оказывает высаливающее действие на растворы изопрропилового спирта в воде и, начиная с 97.0°C, в тройной системе KI–H₂O–i-C₃H₇OH наблюдается расслаивание. Анализ изотерм фазовых состояний этой системы (рис.2) подтвердил фрагмент варианта схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–бинарный растворитель с всаливанием–высаливанием [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.Г. Черкасов, К.К. Ильин. *X Междунар. совещ. по физ.-хим. анализу: сб. тр. в 2 томах. Т.1.* Самар. гос. техн. ун-т, Самара, 2013.
2. К.К. Ильин, Д.Г. Черкасов, С.А. Якушев. *Журн. общ. химии.* **68** (1998) 250.
3. Т.М. Варламова, Г.В. Герасимова, Е.В. Антонова и др. *Химические науки. Сб. науч. тр. Вып. 3.* Научная книга, Саратов, 2006.
4. Дж. Гордон. *Органическая химия растворов электролитов.* Мир, Москва, 1979.

ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ НИТРАТ КАЛИЯ – ВОДА – ПИРИДИН – МАСЛЯНАЯ КИСЛОТА

Чепурина З.В., Черкасов Д.Г.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83. E-mail: zina-chepurina@rambler.ru

Экстракционные методы концентрирования, разделения и извлечения широко используются в технологической практике. Введение солей часто способствует более полному разделению жидких фаз. Решить задачу об оптимальной концентрации вводимой соли, границах области расслоения и характере взаимодействия компонентов можно путем построения и анализа фазовых диаграмм. Однако вопрос о влиянии различных солей на топологическую трансформацию фазовых диаграмм остается пока малоизученным.

Настоящая работа посвящена политермическому исследованию фазовых равновесий и критических явлений в разрезе тетраэдра четверной системы нитрат калия– вода – пиридин – масляная кислота в интервале 5-90°C с целью выявления закономерностей топологической трансформации фазовых диаграмм четверных систем, включающей тройную жидкостную систему с замкнутой областью расслоения.

Изучение проводилось визуально-политермическим методом в смесях компонентов одного разреза тетраэдра состава указанной системы в интервале температур от 5 до 90°C. Разрез был проведен через ребро тетраэдра состава нитрат калия – вода и точку ребра соответствующего системе пиридин – масляная кислота, отвечающую 43 мас.% пиридина. Выбор положения разреза определялся тем, чтобы он пересекал объемы фазовых состояний в области жидкофазных равновесий, а также фазовых состояний с наличием твердой фазы. Кроме того, разрез был проведен через точку на треугольнике состава тройной системы вода

– пиридин –масляная кислота, отвечающую максимальной температуре существования двухжидкофазного равновесия в этой системе[1] и пересекал линию критических точек указанной тройной системы (рис. 1).

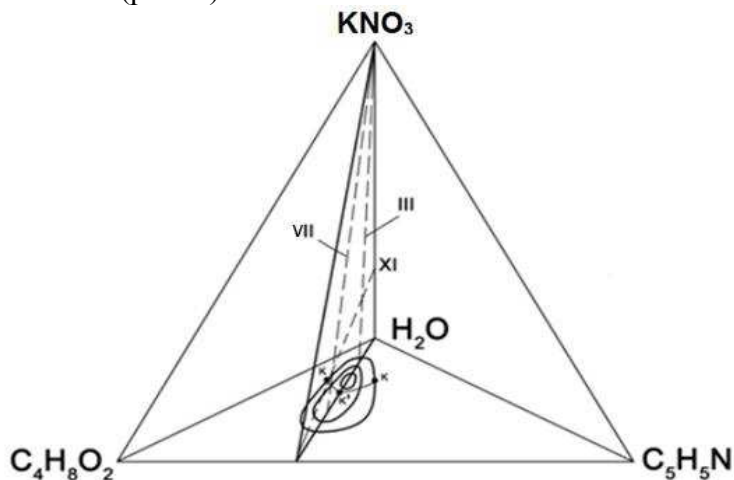


Рис.1. Схематическое положение разреза и сечений на плоскости разреза тетраэдра состава в системе нитрат калия – вода – пиридин – масляная кислота

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов были изучены по одиннадцати сечениям треугольника разреза. Смеси компонентов сечений I - VII характеризовались переменным содержанием нитрата калия и постоянным для каждого сечения соотношением масс воды и смеси пиридина с масляной кислотой: 8.00:92.00(I), 18.00:82.00(II), 30.00:70.00(III), 43.00:57.00(IV), 58.00:42.00(V), 73.00:27.00(VI), 86.00:14.00(VII). Смеси компонентов по сечениям VIII - XI характеризовались переменным содержанием смеси пиридина с масляной кислотой и постоянным соотношением масс воды и нитрата калия: 1.00:99.00(VIII), 5.00:95.00(IX), 45.00:55.00(X), 68.00:32.00(XI).

Для определения зависимости состава критического от температуры (рис.2), были исследованы смеси четырех дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием нитрата калия и постоянным соотношением масс воды и смеси пиридина с масляной кислотой: 49.00:51.00, 49.29:50.71, 49.49:50.51, 49.55:50.45. С повышением температуры содержание нитрата калия и смеси ($C_5H_5N + C_4H_8O_2$) в критических растворах монотонно возрастает. Критические кривые начинаются при $90.4^\circ C$ и заканчиваются при $53.5^\circ C$ в точке K' , отвечающей максимальной температуре существования критических растворов в тройной системе вода – пиридин – масляная кислота [1].

Результаты политермических исследований использовали для построения изотерм фазовых состояний системы на треугольнике разреза при шести температурах: 5.0, 39.0, 53.5, 54.0, 54.5, 90.0 (рис. 3).

На изотерме при $5.0^\circ C$ существует поле монотектического равновесия $l_1+l_2+S_c$ примыкающими к нему полями насыщенных растворов l_1+S , l_2+S и полем расслоения l_1+l_2 . При температуре $5.0^\circ C$ в тройной системе вода – пиридин – масляная кислота существует достаточно большая по размеру область расслоения [1], поэтому диаграмма разреза при этой температуре характеризуется высаливанием псевдодвойной гетерогенной системы вода – смесь ($C_5H_5N + C_4H_8O_2$). Бинодальная кривая на изотерме разреза состоит из двух отдельных ветвей.

Изотермическая фазовая диаграмма при $39.0^\circ C$ аналогична изотерме при $5.0^\circ C$. Особенностью диаграммы является наличие экстремумов на линиях, разделяющих поля расслоения l_1+l_2 и гомогенных растворов l_1 и l_2 . Такой ход линий растворимости свидетельствует о том, что нитрат калия при небольших концентрациях оказывает всаливающее действие на гетерогенные трехкомпонентные водно-органические растворы.

Например, введение нитрата калия в гетерогенные смеси тройной системы вода – пиридин – масляная кислота по сечению III (изотерма при 39.0°C) приводит в начале к их гомогенизации при концентрациях соли около 1 мас.%, а при ее содержании выше 5 мас.% снова наблюдается расслаивание в системе.

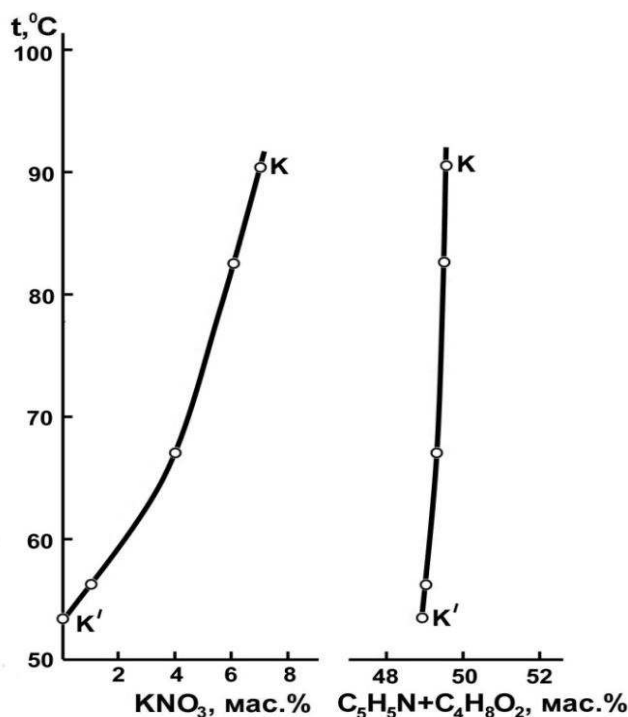


Рис. 2. Зависимости состава критического раствора от температуры в разрезе концентрационного тетраэдра четверной системы нитрат калия – вода – пиридин – масляная кислота

На изотерме разреза при 53.5°C на стороне треугольника состава, отвечающей псевдодвойной расслаивающейся системе вода – смесь ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), появляется критическая точка растворимости K' . При указанной температуре в тройной системе вода – пиридин – масляная кислота [1] происходит объединение двух критических точек на замкнутой бинадальной кривой в единственную точку K' . Очевидно, при этой температуре в тетраэдре состава происходит объединение двух линий критических точек растворимости с образованием единой линии, пересечение которой плоскостью разреза дает критическую точку K' .

При более высоких температурах, например, на изотерме при 54.0°C (рис. 3), критическая точка уже не касается стороны псевдодвойной расслаивающейся системы вода – смесь ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$). Таким образом, линия критических точек, проходящая по поверхности объема двух жидких фаз, не соприкасается стороны тетраэдра состава, отвечающей тройной системе вода – пиридин – масляная кислота.

Дальнейшее повышение температуры ведет к увеличению взаимной растворимости компонентов в тройной системе вода – пиридин – масляная кислота и при температуре 54.5°C поле двух жидких фаз сжимается в точку (обозначена max на диаграмме системы). Эта температура является максимальной температурой существования двухжидкофазного состояния в данной тройной системе. Поскольку разрез проведен через эту точку, на его фазовой диаграмме при указанной температуре поле двухжидкофазного состояния касается стороны треугольника состава разреза, отвечающей псевдодвойной системе вода – смесь ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) в одной точке (на изотерме обозначена max).

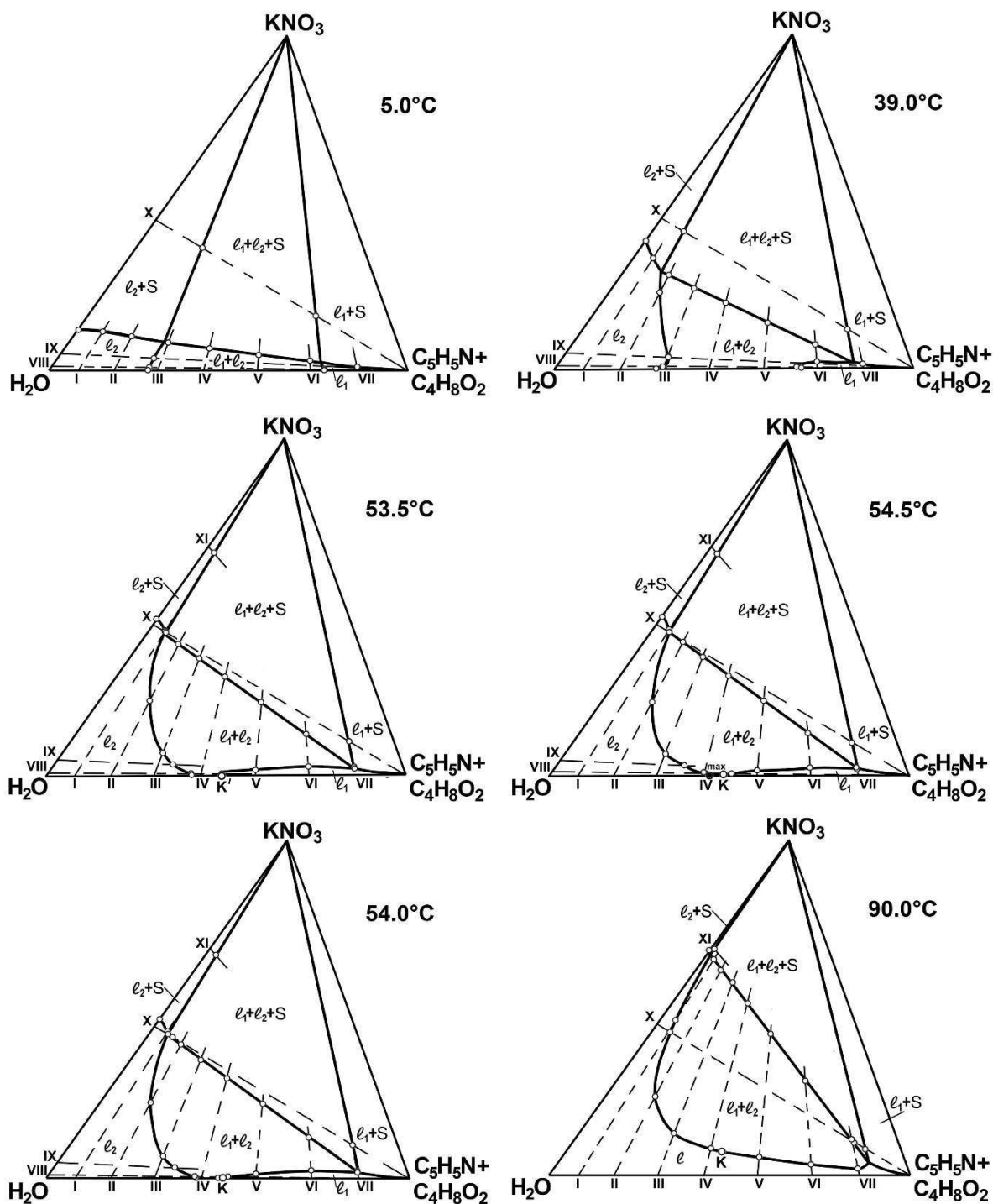


Рис. 3. Изотермические фазовые диаграммы (мас.%) разреза тетраэдра состава четверной системы нитрат калия – вода – пиридин – масляная кислота при 5,0, 39,0, 53,0, 54,0, 54,5 и 90,0 °С

При температуре выше 54,5°C тройная система вода – пиридин –масляная кислота является гомогенной. На изотерме разреза при 90°C существует единая кривая фазового перехода с критической точкой К. Изотерма разреза при этой температуре отвечает высаливанию гомогенной псевдодвойной системы вода – смесь (C₅H₅N + C₄H₈O₂).

Таким образом, построение и анализ изотермических фазовых диаграмм разреза тетраэдра состава системы нитрат калия – вода – пиридин – масляная кислота позволили выявить закономерности топологической трансформации объемов фазовых состояний с

наличием твердой фазы и частично прояснить фазовое поведение объема двухжидкофазного состояния и линий критических точек с изменением температуры. В нашей работе впервые было обнаружено, что повышение концентрации нитрата калия в смесях компонентов приводит к переходу всаливающего действия соли к высаливающему.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.Г. Черкасов, М.П. Смотров, К.К. Ильин. *Журн. прикл. химии*. **81** (2008) 229.

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСАЛИВАНИЯ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НИТРАТОМ ЦЕЗИЯ

Черкасов Д.Г., Чепурина З.В., Дьяченко Е.О.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии, Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83. E-mail: dgcherkasov@mail.ru

Масляная кислота и ее водные растворы находят широкое применение в качестве экстрагента ионов различных металлов, в синтезе душистых веществ и ароматических добавок, пластификаторов для лаков, в производстве лекарственных веществ. Влияние солей на фазовое поведение двойной системы вода-масляная кислота изучено лишь на примере хлоридов некоторых щелочных и щелочно-земельных металлов [1-3]. В тоже время в промышленной практике при проведении процессов селективной экстракции и высаливания из водных растворов, используют добавки различных солей-высаливателей. Представляет интерес выявить влияние других солей, например, нитратов на растворимость компонентов системы вода – масляная кислота.

В ранее неисследованной тройной системе нитрат цезия – вода – масляная кислота визуально-политермическим методом нами изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по семи сечениям концентрационного треугольника в интервале 5-100°C. Составы смесей изменялись по семи сечениям концентрационного треугольника (рис. 1). Смеси компонентов I – VI сечений характеризовались переменным содержанием нитрата цезия и постоянным соотношением масс масляной кислоты и воды: 13.00:87.00 (I), 27.00:73.00 (II), 41.00:59.00 (III), 53.00:47.00 (IV), 68.00:32.00 (V), 83.00:17.00 (VI) (рисунки не приводятся). Смеси компонентов по сечению VII характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс нитрата цезия и воды – 67.00:33.00 (VII). Исследование смесей компонентов по сечению VII (рис. 2) позволило установить, что температура образования критической ноды KS монотектического равновесия (температура начала расслаивания) для изученной системы равна 96.2°C.

Для определения зависимости состава критической точки растворимости области расслоения от температуры были исследованы смеси компонентов двух дополнительных сечений, которые характеризовались переменным содержанием нитрата цезия и постоянным для каждого сечения соотношением масс масляной кислоты и воды: 40.50:59.50, 41.00:59.00. Критические кривые начинаются при 104.1°C и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (96.2°C) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS. С повышением температуры содержание нитрата цезия и масляной кислоты в критических растворах возрастает незначительно.

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при выбранных температурах и построения изотермических фазовых диаграмм. На рис. 1

изображены изотермы фазовых состояний, позволившие выявить топологическую трансформацию фазовой диаграммы тройной системы с изменением температуры.

В интервале 5.0 – 96.2°C диаграмма системы характеризуется наличием линии растворимости, разделяющей поля гомогенно-жидкого состояния l и насыщенных растворов $l+S$. При 96.2°C на линии растворимости появляется критическая точка К, соответствующая смеси, в которой две жидкие фазы (органическая l_1 и водная l_2) идентичны по составу и свойствам. Так как критическая жидкая фаза К находится в равновесии с твердой фазой S (CsNO_3), возникает критическая нода KS монотектического равновесия. Состав критической жидкой фазы К (47.5 мас.% CsNO_3 , 32.0 мас.% H_2O , 20.5 мас.% $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) определили графически на концентрационном треугольнике по точке пересечения критической ноды с линией растворимости при 96.2°C. С повышением температуры (изотерма при 100.0°C, рис.1), критическая нода KS трансформируется в монотектический треугольник l_1+l_2+S с примыкающими к нему полями насыщенных растворов l_1+S , l_2+S и небольшим полем расслоения l_1+l_2 с критической точкой К.

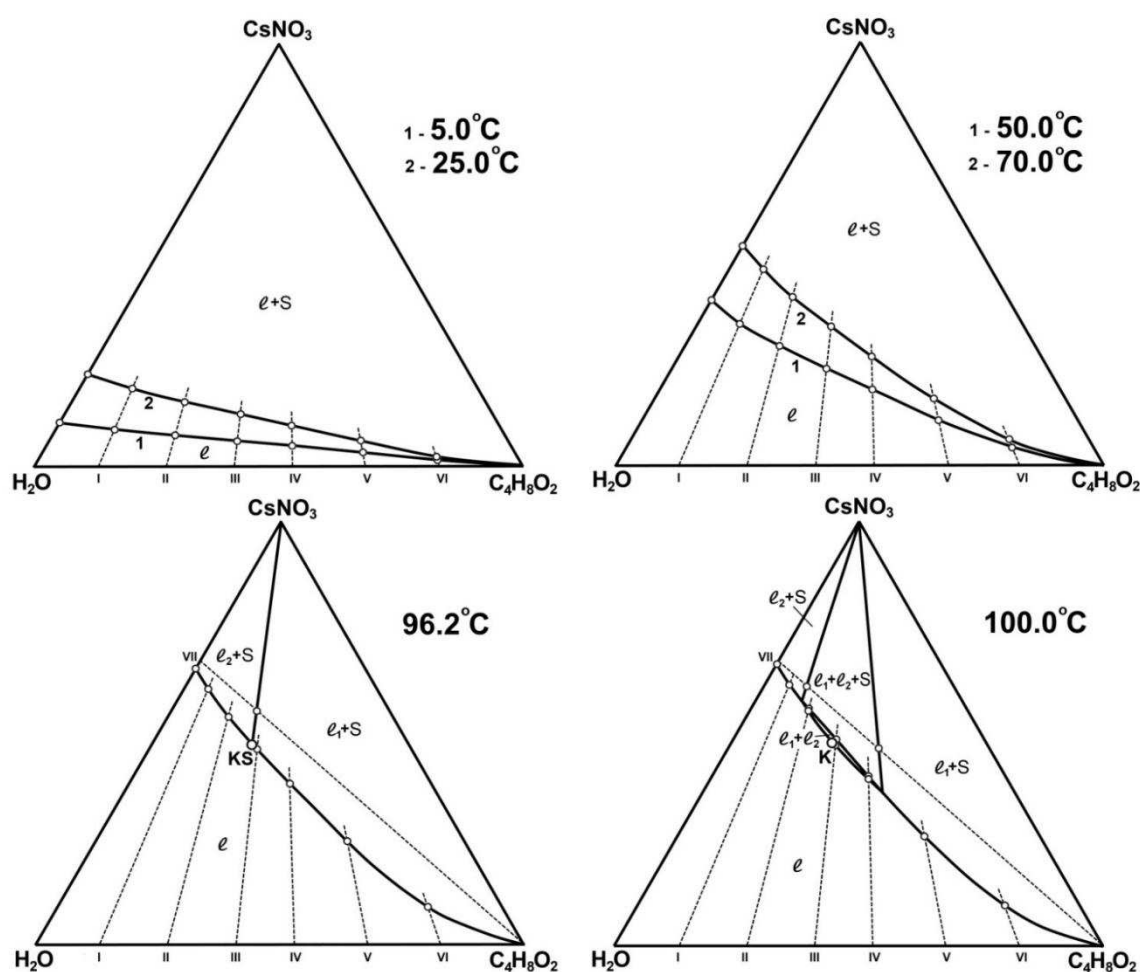


Рис. 1. Изотермы фазовых состояний (мас. %) системы нитрат цезия – вода – масляная кислота при 5.0, 25.0, 50.0, 70.0, 96.2 и 100.0°C

Нами определен коэффициент распределения масляной кислоты между жидкими фазами монотектического состояния, который характеризует эффект ее высаливания из водного раствора нитратом цезия. Его значение рассчитывали как соотношение концентраций кислоты в органической и водной фазах монотектического состояния при данной температуре. При 100°C коэффициент распределения имеет небольшое значение (3.9).

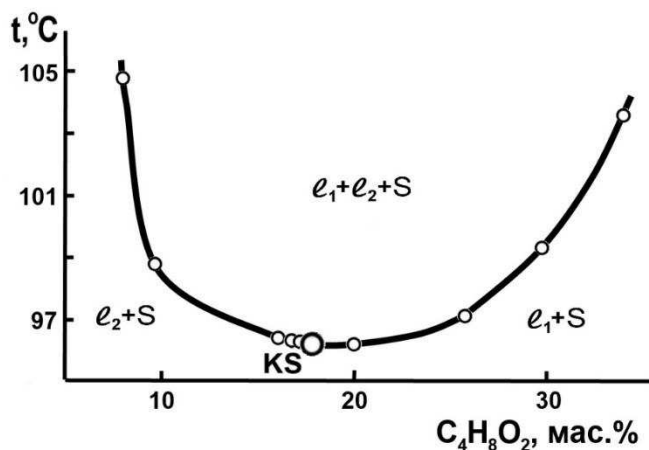


Рис. 2. Политерма фазовых состояний системы нитрат цезия – вода – масляная кислота по сечению VII треугольника состава

Таким образом, изучение фазовых равновесий в широком интервале температур и проведенный анализ построенных изотермических фазовых диаграмм изученных систем позволили определить растворимость компонентов, выявить зависимость эффекта высаливания масляной кислоты из водных растворов под действием нитрата цезия от температуры.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания №4.1212.2014/К Минобрнауки России

ЛИТЕРАТУРА

1. И.Л. Крупаткин, Е.П. Роженцова. *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* **14** (1971) 1196.
2. Д.Г. Черкасов, К.К. Ильин. *Журн. прикл. химии.* **82** (2009) 864.
3. Wu Dan, Chen Hao, Jiang Ling, Cai Jin, Xu Zhinan, Cen Peilin. *Chin. J. Chem. Eng.* **18** (2010) 533.

ЭФФЕКТЫ ВСАЛИВАНИЯ-ВЫСАЛИВАНИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ НИТРАТ ЛИТИЯ–ВОДА–АЦЕТОНИТРИЛ В ИНТЕРВАЛЕ $-19-1^\circ\text{C}$

Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Курский В.Ф., Ильин К.К.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Институт химии,
Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: maxim-smotrov@yandex.ru

Поведение солей в водных растворах неэлектролитов является сложным, поскольку в системе вода–электролит–неэлектролит имеют место различные взаимодействия. Вследствие этого, универсальная теория всаливания–высаливания неэлектролитов пока не разработана. Кроме того, большинство исследований тройных систем соль–бинарный растворитель проведено при одной температуре или же в узком температурном интервале. В редких случаях авторы изучали все фазовые состояния в системе, определяли температуру начала расслаивания. Практически не изучено изменение критических температур растворения двойных жидкостных систем при введении солей, обладающих и всаливающим, и высаливающим действием в широком интервале температур и концентраций.

В ранее неисследованной тройной системе нитрат лития–вода–ацетонитрил визуально-политермическим методом нами изучены фазовые равновесия в смесях компонентов по 19-ти сечениям концентрационного треугольника в интервале $-19-1^\circ\text{C}$. Смеси компонентов по сечениям I–XVI характеризовались переменным содержанием нитрата лития и постоянным

соотношением масс ацетонитрила и воды: 10:90 (I), 20:80 (II), 29:71 (III), 35:65 (IV), 47:53 (V), 51:49 (VI), 55:45 (VII), 59.67:40.33 (VIII), 60.5:39.5 (IX), 65:35 (X), 68:32 (XI), 75:25 (XII), 79:21 (XIII), 82:18 (XIV), 88:12 (XV), 95:5 (XVI). Смеси компонентов по сечениям XVII-XIX характеризовались переменным содержанием CH_3CN и постоянным отношением масс соли и воды: 7.7:92.3 (XVII), 13:87 (XVIII), 32:68 (XIX). Политермы фазовых состояний системы по сечениям не приводятся.

Составы критических растворов определяли методом отношения объемов жидких фаз для смесей компонентов по одиннадцати дополнительным сечениям, которые характеризовались переменным содержанием нитрата лития и постоянным для каждого сечения соотношением масс ацетонитрила и воды. Критические кривые (рис. 1) начинаются при -1.1°C в верхней критической точке (ВКТ), отвечающей критическому составу жидкостной системы вода–ацетонитрил, и заканчиваются при температуре образования критической ноды монотектического состояния (-18.7°C) в критической конечной точке, соответствующей составу жидкой фазы критической ноды KS_1 (S_1 – кристаллогидрат состава $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). С увеличением содержания нитрата лития и ацетонитрила в смесях, отвечающих по составу критическим точкам, температура фазового перехода $\text{I}_1 + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}$ (I_1 – органическая фаза, I_2 – водная фаза) повышается до 0.7°C . Эта температура соответствует максимуму на критических линиях (K_{max} на рис. 1), которому отвечает смесь состава: 3.7 мас.% LiNO_3 , 37.2 мас.% H_2O и 59.1 мас.% CH_3CN . Температура 0.7°C является температурой образования двух жидких фаз в изучаемой тройной системе при охлаждении. Дальнейшее увеличение содержания нитрата лития и ацетонитрила в растворах приводит к понижению критической температуры от 0.7°C до температуры образования критической ноды монотектики $\text{I}_1 + \text{I}_2 + \text{S}_1$ (-18.7°C). Таким образом, введение нитрата лития в смесь критического состава двойной системы вода–ацетонитрил сначала приводит к небольшому повышению ВКТР этой системы (высаливание), а затем – к её понижению (всаливание).

Политермы фазовых состояний системы и критические кривые (рис. 1) использовали для построения изотермических фазовых диаграмм. Видно, что при одной и той же температуре нитрат лития действует двояко: при низких концентрациях как высаливатель, а при увеличении концентрации как всаливатель (рис. 2). Введение соли в гомогенные смеси воды и ацетонитрила по сечениям VII–XI (изотерма при 0.0°C) и V–XII (изотерма при -1.1°C , рис. 2) сначала приводит к их расслоению, а при дальнейшем увеличении концентрации соли – к гомогенизации. При более низких температурах также наблюдается двойственное влияние соли. Введение нитрата лития в гетерогенные водно-ацетонитрильные смеси по сечениям V–XII (изотерма при -5.0°C) и IV–XIII (изотерма при -9.8°C) приводит к их гомогенизации. Наряду с этим, при добавлении нитрата лития в ряд гомогенных водно-ацетонитрильных смесей (сечение XIII на изотерме при -5.0°C и сечение XIV на изотерме при -9.8°C), сначала будет наблюдаться их расслоение, а затем гомогенизация. То же самое наблюдается и при более низких температурах (изотерма при -18.7°C). Можно предположить, что возникновение на фазовой диаграмме изучаемой тройной системы замкнутой бинодальной кривой в интервале $-1.1-0.7^\circ\text{C}$ (рис. 2) является следствием двойственного действия нитрата лития на водно-ацетонитрильные смеси.

Явление всаливания нитратом лития не может быть объяснено чисто электростатическими теориями без привлечения представлений о специфических взаимодействиях [1]. Катион Li^+ имеет свободные орбитали, поэтому он может образовывать связи с донорами электронной пары, например, с атомом азота в некоторых соединениях. Введение солей лития в гетерогенные смеси воды и органического растворителя, молекулы которого содержат донор электронной пары, может привести к увеличению взаимной растворимости. Таким примером служит система иодид лития–вода–анилин, в которой наблюдается гомогенизация смесей воды и анилина при увеличении концентрации соли [1]. Очевидно, ион лития в смесях воды и ацетонитрила подвергается смешанной сольватации, т.е. не только гидратируется, но и

сольватируется молекулами ацетонитрила [2]. Вероятно, при этом возникает достаточно прочный ассоциат, который плохо растворим в ацетонитриле. В результате на изотермических фазовых диаграммах тройной системы нитрат лития–вода–ацетонитрил при 0.0 и -1.1°C (рис. 2) появляется замкнутая область расслоения [3].

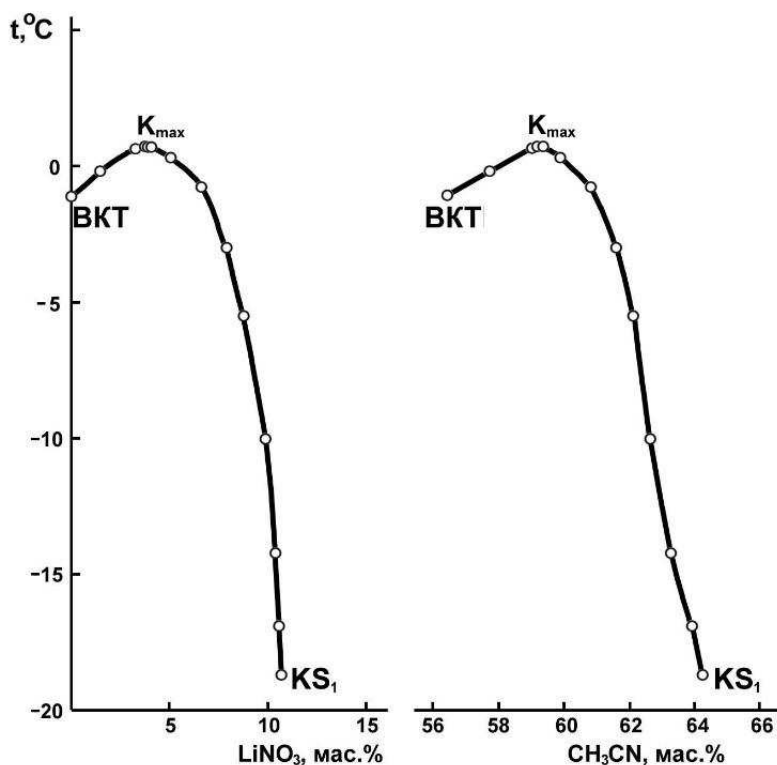


Рис. 1. Зависимости содержания нитрата лития и ацетонитрила в критических растворах от температуры в системе нитрат лития–вода–ацетонитрил

Косвенное подтверждение явления пересольватации катиона лития в водно-ацетонитрильных смесях нами найдено из спектроскопических данных. Были сняты электронные спектры в ближней УФ области спектра одиннадцати тройных смесей с постоянным содержанием нитрата лития (1 мас.% LiNO_3) и переменным соотношением масс ацетонитрила и воды: 0:100 (1), 10:90 (2), 20:80 (3), 30:70 (4), 40:60 (5), 50:50 (6), 60:40 (7), 70:30 (8), 80:20 (9), 90:10 (10), 99:1 (11). Проведен хемометрический анализ [4] спектров данной тройной системы. Декомпозиция полученных спектров показала существование двух независимых “компонентов” (рис. 3 и 4). При этом индивидуальные растворители и их смеси являются оптически прозрачными в ближней УФ области спектра. Таким образом, этими “компонентами” могут быть только ассоциаты, образованные ионом лития и молекулами растворителей.

По данным концентрационной диаграммы (рис. 4) видно, что при концентрациях ацетонитрила примерно до 50 мас.% в системе находится только один ассоциат, очевидно, это гидратированный ион лития $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$. Согласно литературным данным [2] вероятнее всего $n=4$. При концентрации выше 50 мас.% ацетонитрила появляется еще один ассоциат, причем его концентрация увеличивается с повышением концентрации CH_3CN в смесях компонентов. Видимо, при высоких концентрациях CH_3CN , его молекулы начинают сольватировать ион лития, замещая молекулы воды в его гидратной оболочке (явление пересольватации). Тогда второй “компонент” соответствует комплексу $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{CN})_m(\text{H}_2\text{O})_k]^+$, где $m+k=4$. Точный состав образовавшегося комплекса невозможно определить исходя из имеющихся данных.

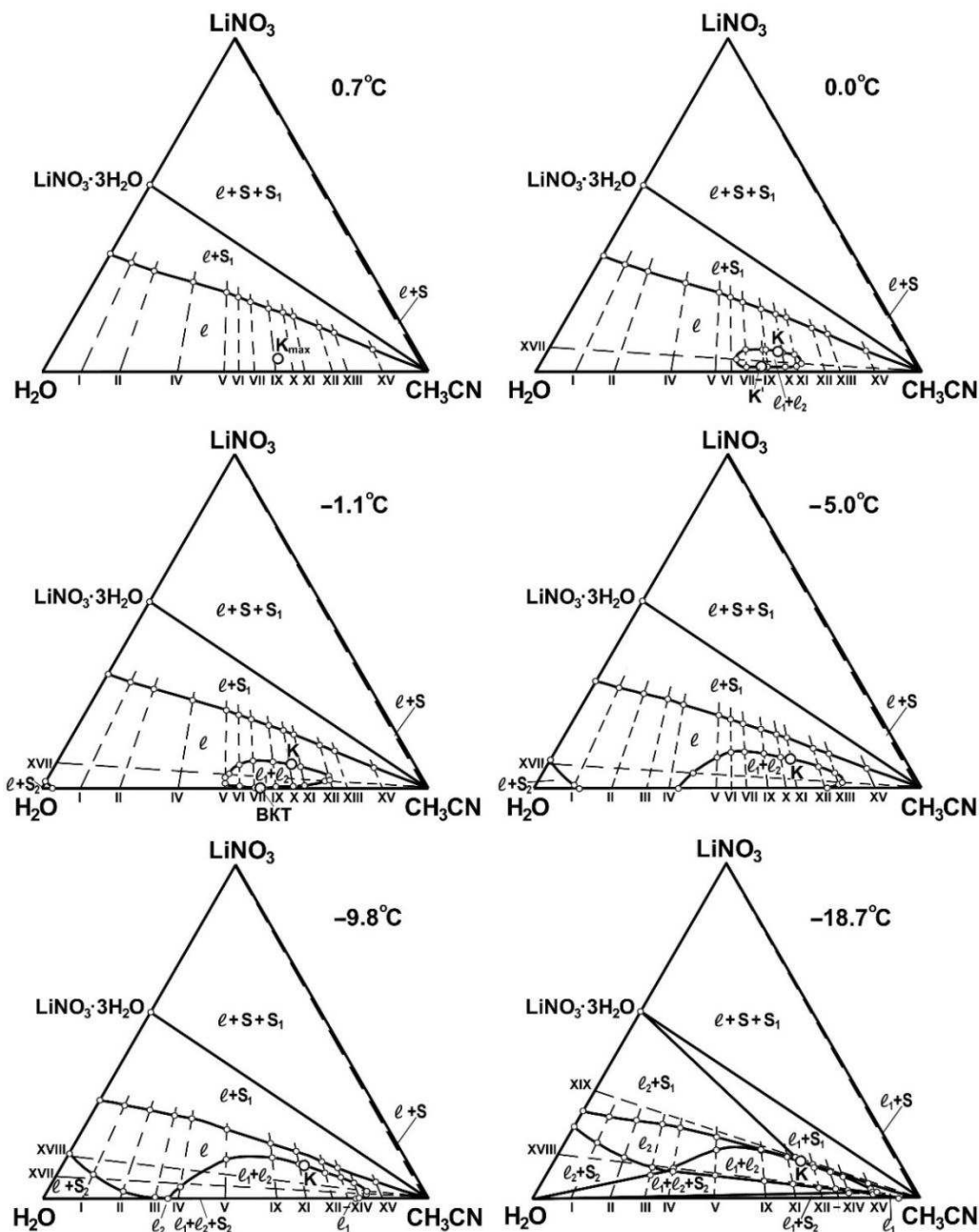


Рис. 2. Изотермы фазовых состояний (мас. %) системы нитрат лития–вода–ацетонитрил при 0.7, 0.0, -1.1, -5.0, -9.8 и -18.7°C

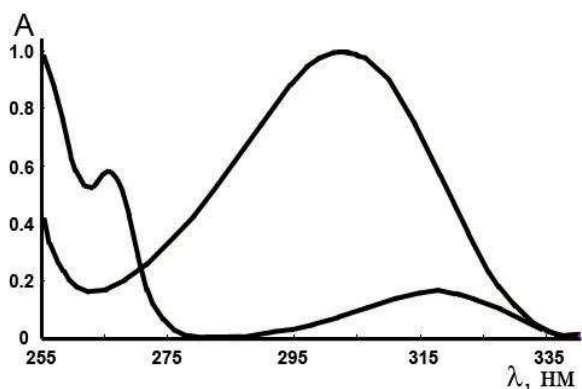


Рис. 3. Выделенные спектры образующихся ассоциатов (алгоритм MILCA)

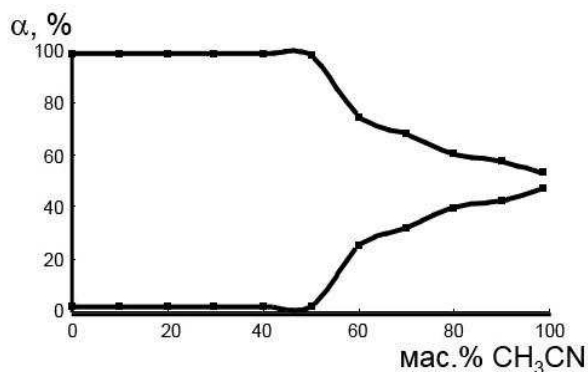


Рис. 4. Концентрационные контуры ассоциатов (алгоритм MILCA)

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Михайлов. *Журн. физ. хим.* **36** (1962) 306.
2. Г.А. Крестов. *Термодинамика ионных процессов в растворах.* Химия. Л. 1984.
3. Р.В. Мерцлин. *Журн. общ. химии.* **6** (1936) 1828.
4. Ю.Б. Монахова, С.П. Муштакова, С.С. Колесникова и др. *Журн. аналит. хим.* **66** (2011) 56.

ПАРАМЕТРЫ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ В ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕШЕНИЯ БИНАРНОЙ ЖИДКОЙ СМЕСИ

Ильина С.Г.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1.
МГУ, Ленинские горы, физический факультет. E-mail: ilinasg@mail.ru

Известно [1], что на границе жидкость-пар бинарной жидкой смеси с неполярными компонентами вблизи критической температуры смешения образуется адсорбционный слой, обогащённый молекулами компонента, характеризующегося более низким поверхностным натяжением. В настоящей работе изучается вопрос о кинетике формирования адсорбционного слоя. Обычно для исследования поверхностных слоёв используется метод эллипсометрии, однако измерение только коэффициента эллиптичности делает этот метод описательным.



Рис.1 Номограмма ($\Delta\varphi - \rho$) для определения ПП n_2 и толщины слоя d/λ ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$)
Радиальные линии – линии равных n_2 . Огибающие - линии равных толщин d/λ

Нами разработан метод [2] определения параметров слоя, т.е. толщины d/λ и показателя преломления слоя n_2 в предположении изотропности и однородности слоя из данных эллипсометрии отражённого света. Метод использует две экспериментально измеренные величины: -значение эллиптичности $\rho = \sqrt{r_p / r_s}$ при главном угле падения $\varphi = \varphi_{zi}$ и

отклонение $\Delta\varphi = \varphi_3 - \varphi_{2a}$ главного угла падения от угла Брюстера для подложки n_3 ($\varphi_3 = \arctg(n_3)$). В работе используются данные [3] эллисометрии отраженного света от границы раздела жидкость-пар бинарной системы $C_7H_{14} - C_7F_{14}$ (метилциклогексан-перфторметилциклогексан (МЦ-ПФМЦ) в окрестности критической температуры $T_c = 318,60$ К. Далее представлены рабочая номограмма, данные эксперимента (рис.2) и результаты обработки (рис. 3,4).

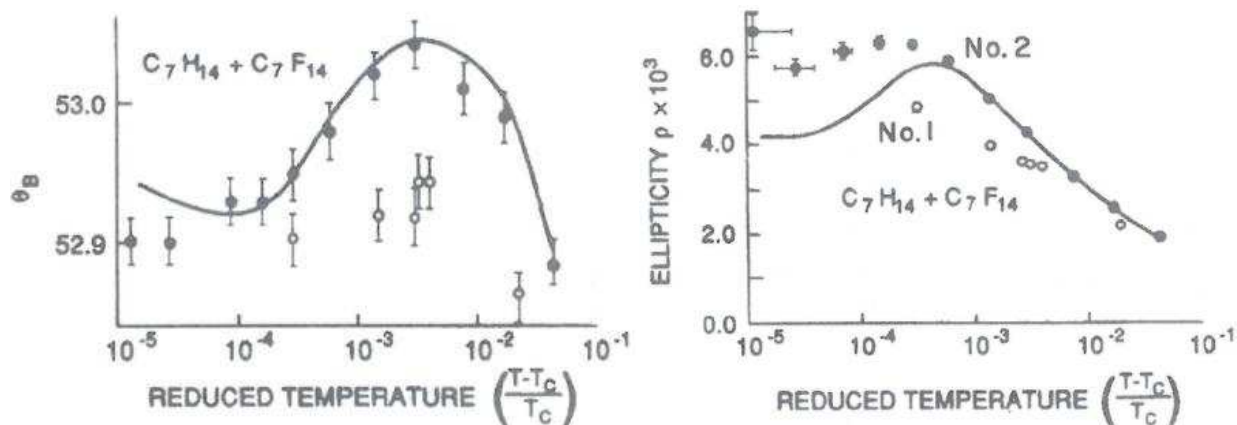


Рис. 2. Экспериментальные данные [2]. (А) Главный угол падения для отраженного света от образцов с критической (No.2) и некритической (No.1) концентраций системы МЦ-ПФМЦ при температурах выше критической температуры смешения T_c . (Б) Эллиптичность отраженного света ρ от указанных образцов. Сплошные точки – экспериментальные значения величин ρ, θ_B ($\equiv \varphi_{Br}$) для системы критической концентрации, полые точки - для некритического состава

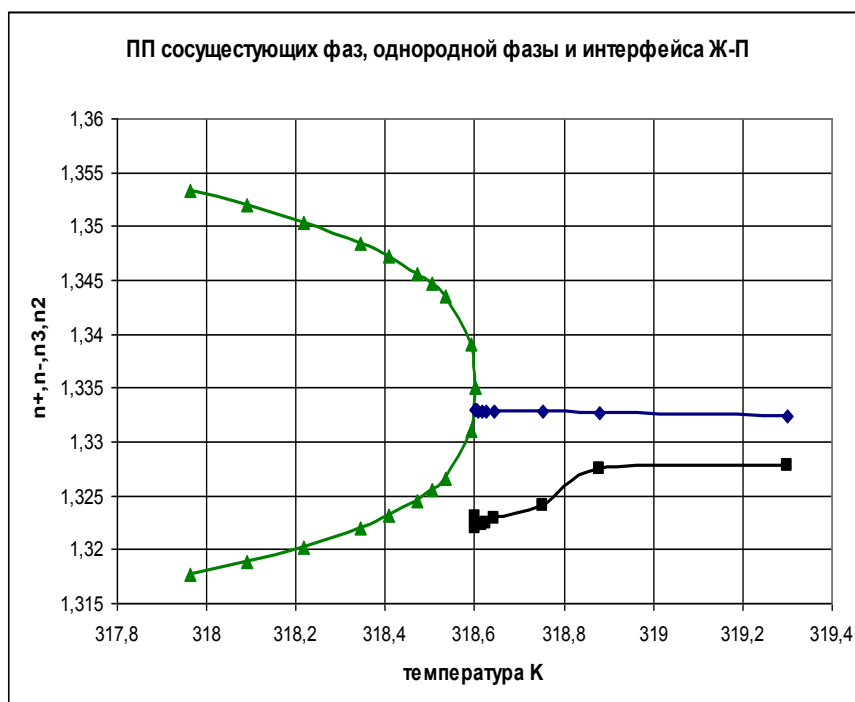


Рис. 3. Общий вид изменения ПП в смеси МЦ-ПФМЦ. При $T < 318.6$ К – кривая сосуществования. При $T > T_c$ - критическая адсорбция

Зависимость d/L от температуры.

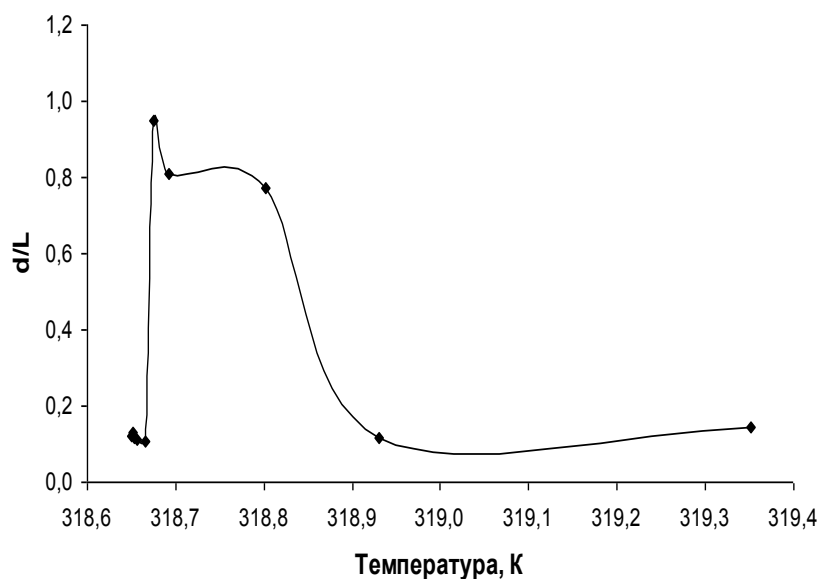


Рис.4 Температурная зависимость толщины адсорбционного слоя

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Роулинсон, Б. Уидом. *Молекулярная теория капиллярности*. Мир, Москва. 1986
 2. С.Г. Ильина, И.В. Третьякова, В.А. Петрова. *Вестн. Моск. унив. Серия3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ*. 2 (2011) 72.
 3. J.W. Schmidt. *Phys. Rev. A*. **41** (1990) 885.
-

СЕКЦИЯ 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. БАЗЫ ДАННЫХ

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ С КАРКАСАМИ $[E_2(ТО_4)_3]_{3\infty}$ ($E_2 = Zr_2, MgZr, MgTi; T = P, As, V$)

Шипилов А.С., Алексеев А.А., Петьков В.И.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр-т Гагарина 23.*

E-mail: as-shipilov@yandex.ru

Соединения со структурными каркасами $[E_2(ТО_4)_3]_{3\infty}$ (E_2 – октаэдрически координированные катионы в степенях окисления от 5+ до 1+, $ТО_4$ – тетраэдрический оксоанион) характеризуются широким изоморфизмом катионов во всех кристаллографических позициях, высокой стабильностью по отношению к разрушающим факторам природного и техногенного характера [1]. Кристаллохимия таких соединений, в частности со структурами типа $NZP(NaZr_2(PO_4)_3)$ и лангбейнита ($K_2Mg_2(SO_4)_3$), разработана достаточно подробно [2]. Керамики на основе соединений такого строения устойчивы к тепловым стрессам [3], а возможность образования твердых растворов, благодаря целенаправленному изменению катионных и анионных компонентов соединений с сохранением стабильных структурных фрагментов кристаллического ансамбля, позволяет формировать продукты с требуемыми теплофизическими свойствами [4].

Цель данной работы – исследовать поведение при нагревании NZP - материалов состава $MZr_2(ТО_4)_x(PO_4)_{3-x}$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs; T = As, V$) и фосфатов со структурой лангбейнита: $KPbMgTi(PO_4)_3$, $K_{5/3}MgTi_{4/3}(PO_4)_3$ и $K_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$.

Образцы были получены золь-гель методом из растворов солей щелочных металлов, хлорида магния, нитрата свинца, оксихлоридов циркония или титана, фосфорной и мышьяковой кислот, метаванадата аммония. Реакционные смеси высушивали при 90°C и подвергали термообработке при 600–950°C. Фазаобразование в системах $MZr_2(ТО_4)_x(PO_4)_{3-x}$ изучено в [5–7].

Высокотемпературные исследования в интервале 25–800°C проводили с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu, оснащенного тепловой приставкой HA-1001 Shimadzu.

В изученных системах со структурой NZP наблюдается характерная картина температурной зависимости изменения параметров элементарной ячейки: расширение структуры вдоль оси c (вследствие расположения растягивающихся октаэдров MO_6 в колонках, параллельных оси c) и сжатие структуры вдоль оси a (вследствие скоррелированного поворота тетраэдров $(T,P)O_4$, соединенных вершинами с октаэдрами MO_6 и ZrO_6 , внутренний угол $O-(T,P)-O$ увеличивается вдоль оси c , что сокращает расстояние между параллельными колонками и приводит к уменьшению параметра a). Ввиду того, что в твердых растворах $MZr_2(ТО_4)_x(PO_4)_{3-x}$ связь $M-O$ слабейшая по сравнению со связями $Zr-O$ и $(T,P)-O$, размер катиона щелочного металла M^+ (при T и $x = const$) сильно влияет на параметры теплового расширения. Увеличение размера M^+ приводит к уменьшению абсолютных значений коэффициентов теплового расширения. Это связано с тем, что заселенный крупным катионом октаэдр MO_6 уже растянут вдоль оси c при комнатной температуре и дальнейшее растяжение структуры вдоль этой оси при нагревании будет подавлено мостиковыми $(T,P)O_4$ -тетраэдрами, связывающими колонки каркасной структуры. Как видно из рис. 1, для образцов системы $CsZr_2(ТО_4)_x(PO_4)_{3-x}$ с самым крупным катионом щелочного металла – цезием коэффициенты теплового линейного расширения α_a и α_c и анизотропия теплового расширения $|\alpha_a - \alpha_c|$ близки к нулю. Более высокие значения α_c для систем $MZr_2(ТО_4)_x(PO_4)_{3-x}$ с $M = Li, Na$ по сравнению с системами с более крупными катионами щелочных металлов можно объяснить возможной миграцией катионов Li^+ и Na^+ из полностью заселенных внекаркасных позиций типа M1 (расположенных внутри колонок,

параллельных оси c) на свободные M2 позиции (расположены между соседними колонками)[8]. Этот процесс сопровождается усилением отталкивания между цепочками ионов кислорода вокруг вакантных M1 позиций, что приводит к увеличению α_c .

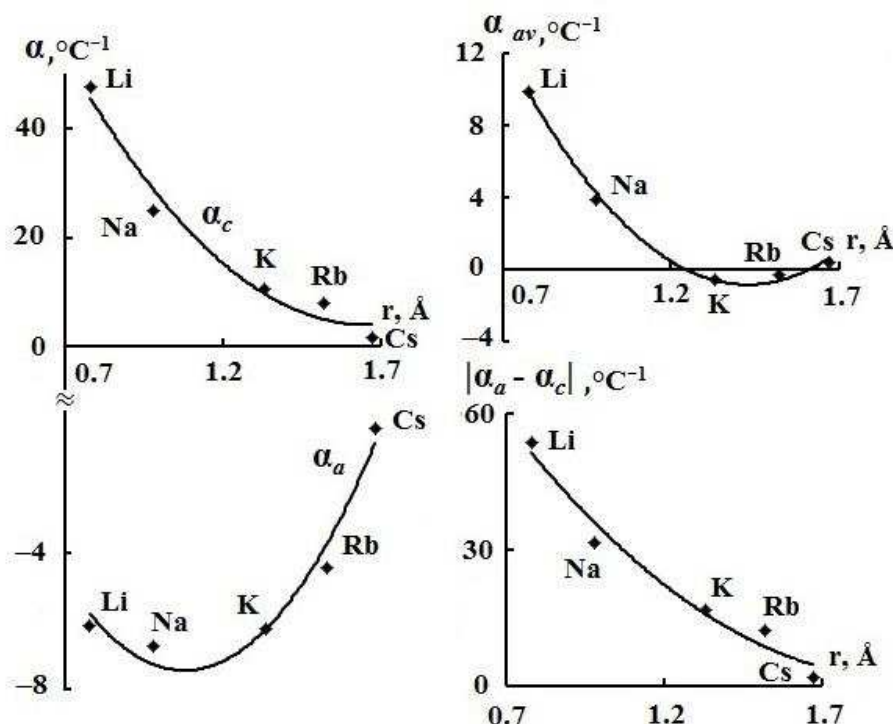


Рис. 1. Зависимость параметров теплового расширения соединений $MZr_2(AsO_4)_3$ ($x = 3$) от размера катиона щелочного металла

Помимо влияния размера катиона щелочного металла на коэффициенты теплового расширения, было изучено и влияние замещения фосфора на мышьяк или ванадий при сохранении типа катиона M^+ .

В системе арсенатов $MZr_2(AsO_4)_3$ и арсенат-фосфатов $MZr_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ наблюдалось увеличение параметров теплового расширения по сравнению с аналогичными фосфатами $MZr_2(PO_4)_3$, что связано с увеличением длин связей тетраэдрических атомов с кислородом, и, как следствие, их меньшей прочностью при термических деформациях кристаллической структуры.

В системе ванадат-фосфатов $KZr_2(VO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ увеличение содержания ванадия приводило к небольшому увеличению по абсолютной величине параметра α_a , значительному увеличению параметра α_c и увеличению анизотропии. Близкий к нулю средний коэффициент теплового линейного расширения (при $x = 0.4$) достигается при значительной анизотропии расширения (рис. 2).

Таким образом, калий-, рубидий- и цезий-цирконий арсенаты, арсенат-фосфаты и ванадат-фосфаты можно отнести к классу низкорасширяющихся веществ, натрий- и литий-цирконий ванадат-фосфаты к среднерасширяющимся, а литий-цирконий арсенат к классу высокорасширяющихся соединений.

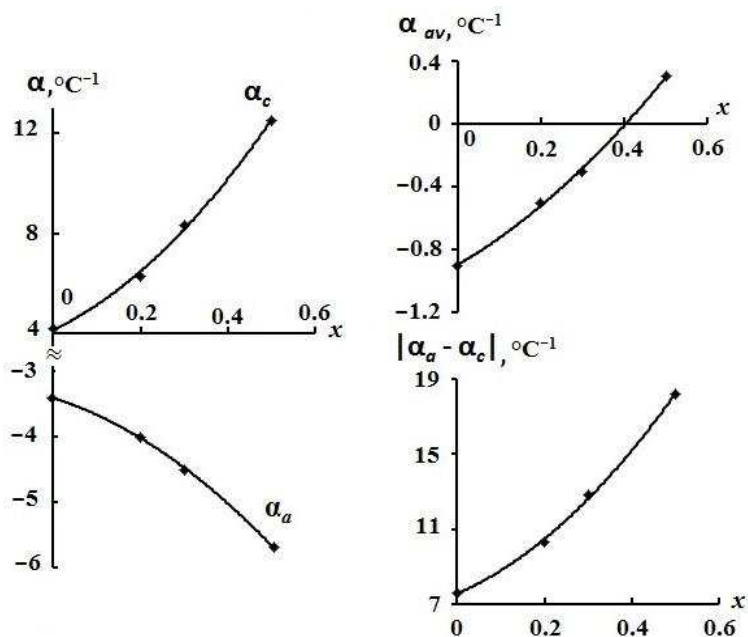


Рис. 2. Зависимость параметров теплового расширения ванадат-фосфатов от состава

Для соединений NZP-структуры имеет место анизотропия теплового расширения, которую принципиально всегда можно уменьшить изменяя состав твердого раствора, однако при этом необходимо сопоставить достигаемый эффект уменьшения анизотропии с возможным увеличением значения среднего коэффициента теплового линейного расширения.

В отличие от веществ со структурой NZP, фосфаты со структурой лангбейнита расширяются изотропно. Параметр a и объем V элементарных ячеек образцов $\text{KРbMgTi(PO}_4)_3$, $\text{K}_{5/3}\text{MgTi}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{K}_{5/3}\text{MgZr}_{4/3}(\text{PO}_4)_3$ со структурой лангбейнита увеличиваются с ростом температуры. Коэффициенты их теплового линейного расширения составляют $8.1 \cdot 10^{-6}$, $11.1 \cdot 10^{-6}$ и $4.9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, соответственно, и позволяют отнести фосфаты к средне- и высоко-расширяющимся веществам. Природа катионов, заселяющих полости каркаса лангбейнитовой структуры, оказывает, по-видимому, незначительное влияние на ее деформации при нагревании.

Таким образом, комбинируя соединения с каркасами состава $\text{E}_2(\text{TO}_4)_3$, характерными для структурных типов NZP и лангбейнита, с различными коэффициентами теплового линейного расширения, способные в большинстве случаев образовывать твердые растворы, можно прогнозировать составы керамик с регулируемым, в том числе малым, тепловым расширением при минимальной анизотропии или отсутствием ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Петьков. *Успехи химии*. **81** (2012) 606.
2. В.И. Петьков, Г.И. Дорохова, А.И. Орлова. *Кристаллография*. **46** (2001) 76.
3. В.И. Петьков, Е.А. Асабина. *Стекло и керамика*. **7** (2004) 23.
4. В.И. Петьков, А.И. Орлова. *Неорган. Материалы*. **39** (2003) 1177.
5. В.И. Петьков, М.В. Суханов, А.С. Шипилов и др. *Журн. неорган. Химии*. **58** (2013) 1139.
6. В.И. Петьков, М.В. Суханов, А.С. Шипилов и др. *Неорган. материалы*. **50** (2014) 285.
7. В.И. Петьков, А.С. Шипилов, М.В. Суханов и др. *Журн. неорган. Химии*. **59** (2014) 11.
8. Н. Kohler, Н. Schulz. *Mater. Res. Bull.* **21** (1986) 23.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИЗ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОТОПЛИВА И МЕДИЦИНСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Алиев А.М.^{1,2}, Абдулагатов И.М.³

¹ ФГБУН Институт физики ДНЦ РАН, Махачкала, Россия,
e-mail: aslan4848@yahoo.com

² ФГБУН Горный ботанический сад ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

³ National Institute of Standards and Technology, Boulder, Colorado, U.S.A.,
e-mail: ilmutdin@boulder.nist.gov

Постоянный рост потребления человечеством углеводородного топлива и непрерывное истощение их запасов заставляет ученых искать экологически чистые возобновляемые альтернативные источники. Однако, используемые ныне технологии и низкая продуктивность растительного сырья, из которого получают топливо, не позволяют обеспечивать потребности современного мира возобновляемым биотопливом.

В качестве объекта исследований были выбраны микроводоросли в силу их высокой урожайности и неприхотливости. Для выращивания микроводорослей не требуются плодородные земли, а необходимы только вода, углекислый газ и солнечный свет и при этом выделяется в большом количестве кислород. Это позволяет создавать плантации по размножению микроводорослей на поверхностях морей и океанов. Они превосходят все известные на сегодняшний день культуры по содержанию энергетически емких соединений (рисунок 1). Выращивание микроводорослей для получения биотоплива может решить одновременно две такие важные проблемы человечества, как энергетические и экологические.

Для подтверждения выше перечисленного, нами была поставлена задача изучить генномодифицированные микроводоросли *Nannochloropsis salina*, которые были выращены в фото-биореакторе (marine) в соленой воде.

Жирные кислоты из микроводорослей получали сверхкритической экстракцией, которая является наиболее передовой и перспективной технологией за счет возможности получать из одного сырья различные по составу и свойствам продукты простым изменением термодинамических параметров процесса [1]. До экстракции микроводоросли высушивали при комнатной температуре. Экстракцию проводили сверхкритическим (СК) CO₂ (выход составил 6,25%), СК CO₂ модифицированным этиловым спиртом в соотношении 96,8:3,2 массовых процента (выход составил 3,23%) и СК CO₂ модифицированным ацетоном в соотношении 96,9:3,1 массовых процента (выход составил 6,38) при постоянной температуре 40°C и давлении 32 МПа для всех процессов экстракции.

Полученные экстракты были проанализированы на газо-жидкостном хроматографе Agilent 6890N с масс-спектральным детектированием на приборе JMSGCmateII на колонке DB5-MS, 30м * 0.32мм * 0.25мкм. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Проведенные исследования показывают, что микроводоросли подходят как сырье для получения биотоплива. Полученные липиды легко трансформируются в биотопливо уже имеющейся известной технологией переэтерификация [2]. Вместе с тем, микроводоросли являются еще и сырьем для получения физиологически необходимых для человека веществ. В частности, пальмитолеиновая, арахидоновая, тимнодоновой кислоты используются для лечения таких заболеваний как сердечнососудистые, диабет, глазные болезни, артрит, способствуют замедлению болезни Альцгеймера, позволяют контролировать холестерин и кровяное давление, болезни суставов и др. Полиненасыщенные жирные кислоты также поддерживают функционирование мозга, формирование красных кровяных клеток, иммунную систему [3-7].

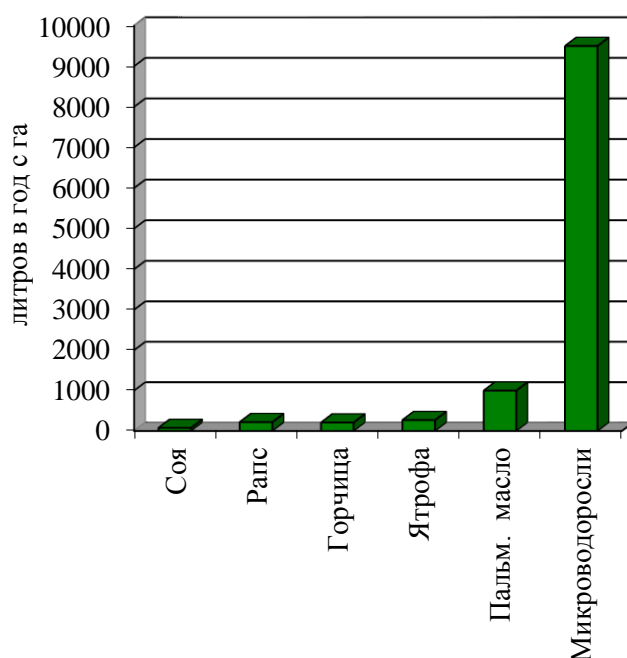


Рисунок 1. Мировое производство масла для получения биотоплива (для микроводорослей приведен теоретический расчет)

Таблица 1. Жирнокислотный состав экстрактов микроводорослей *Nannochloropsis salina*

Вещество \ Растворитель	СК CO ₂	СК CO ₂ + C ₂ H ₅ OH	СК CO ₂ + C ₃ H ₆ O
	Капроновая кислота	следы	0.01
Каприловая кислота	0.03	0.03	0.03
Каприновая кислота	0.01	0.03	0.02
Лауриновая кислота	0.42	0.4	0.4
Tridecanoic acid	0.03	0.02	0.02
Миристиновая кислота	2.71	2.87	2.7
cis-10-Pentadecenoic acid, methyl ester	0.05	0.04	0.05
Pentadecanoic acid, methyl	0.50	0.5	0.05
Пальмитолеиновая кислота	25.12	25.78	27.5
Пальмитиновая кислота	17.89	17.45	17.5
cis-10-Heptadecenoic acid methyl ester	0.06	0.03	0.04
Маргариновая кислота	0.56	0.66	0.5
Гамма-Линоленовая кислота	5.32	5.26	5.3
Олеиновая кислота	19.47	20.29	19.4
Стеариновая кислота	1.22	1.11	1.1
Арахидоновая кислота	5.88	5.69	5.7
Тимнодоновая кислота	13.09	12.34	12.5
Дигомо-гамма-Линоленовая кислота	1.78	1.65	1.64

cis-11,14-Eicosadienoic acid methyl ester	0.06	0.07	0.05
Нервоновая кислота	0.65	0.88	0.7
Лигноцериновая кислота	3.12	3	3
Церотиновая кислота	2.05	1.89	1.95

Содержание в микроводорослях большого количества биологически активных веществ позволяет использовать их в медицинской и фармацевтической промышленности, а сам процесс сверхкритической экстракции обладает рядом преимуществ по сравнению с другими способами экстракции: быстрота процесса, низкая температура экстракции, процесс экстракции протекает без контакта с кислородом, что позволяет экстрагировать окисляемые соединения, а также высокая экологичность.

Авторы благодарны компании SolixBioSystems (USA, Colorado) за предоставление образца микроводорослей (*Nannochloropsis salina*) для исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.С.Джарцилаев, А.М.Алиев, Э.М.Расулов, Р.З.Гасанов. *Пищевая промышленность*. **9** (2007), 22.
2. Sh.A.Biktashev, R.A.Usmanov, R.R. Gabitov, R.A. Gazizov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, I.M. Abdulagatov, R.S. Yarullin, I.A. Yakushev. *Biomass and Bioenergy*. **35** (2011) 2999.
3. D. Mozaffarian, H. Cao, I.B. King, R.N. Lemaitre, X. Song, D.S. Siscovick, G.S. Hotamisligil. *American Journal of Clinical Nutrition*. **92** (2010) 1350.
4. Z. Amtul, M. Uhrig, L. Wang, R.F. Rozmahel, K. Beyreuther. *Neurobiology of Aging*. **33** (2012) 831
5. E.L. Schaeffer, O.V. Forlenza, W.F. Gattaz. *Psychopharmacology*. **202** (2009) 37.
6. M. Huan, K. Hamazaki, Y. Sun, M. Itomura, H. Liu, W. Kang, S. Watanabe, K. Terasawa, T. Hamazaki. *Biological Psychiatry*. **56** (2004) 490.
7. J.G. Martins. *Journal of the American College of Nutrition*. **28** (2009) 525.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ НАТРИЙ-ЦЕЗИЙ-РУБИДИЙ

Архестов Р.Х., Кегадуева З., Алчагиров Б.Б.

ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова», Россия, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
e-mail: alchg@kbsu.ru, ruslan.arhestov@mail.ru

В литературе имеются данные по поверхностному натяжению (ПН) и работе выхода электрона (РВЭ) одного разреза системы Na-Cs-Rb с постоянным соотношением концентраций $X_{Na}:X_{Cs}=0,155:1$ и исходным двойным сплавом $Na_{13,4}Cs_{86,4}$. [1,2]. В данной работе приводятся результаты измерений ПН и РВЭ сплавов системы Na-Cs-Rb, составы которых менялись вдоль лучевого разреза, сходящегося к вершине рубидия концентрационного треугольника с постоянным соотношением концентраций $X_{Na}:X_{Cs}=5,78:1$ и исходным двойным сплавом $Na_{85,25}Cs_{14,75}$. Значения плотности исследованных сплавов, необходимые для расчета ПН, были рассчитаны в аддитивном приближении на основании данных по плотности боковых бинарных систем [3].

Измерения ПН проводились в температурном интервале от ликвидусных до 420 К, а РВЭ - от комнатных температур до 373 К на образцах высокой чистоты с содержанием не менее 99,995 % основного элемента и в условиях термодинамического равновесия исследуемых сплавов с собственным насыщенным паром.

Опыты по определению ПН проводились методом «большой» капли [4], а РВЭ - методом изотермических кривых Фаулера [5] в цельнопаяном измерительном приборе [6], который обеспечивает одновременное, но раздельное и на разных уровнях формирование лежащей капли для определения ПН и плоской поверхности достаточной площади для определения РВЭ. Перед заправкой компонентами сплавов и отпайкой измерительных ячеек в них создавался и обеспечивался вакуум $\sim 10^{-7}$ Па. Выдержка сплавов с целью гомогенизации при каждом измерении ПН и РВЭ составляла не менее 30 мин. Измерения ПН сводились к фотографированию изображения капли цифровой USB-камерой «ТС-5». Видеокамера с приемной CMOS-матрицей формата 2592×1944 пикселей позволяет получать 8- и 14-ти мегапиксельные изображения профиля капли (рис.1) со скоростью не менее 5 кадров в секунду. Оригинальное программное обеспечение позволяет в автоматическом режиме регистрировать и архивировать получаемые с видеокамеры изображения, проводить их цифровую обработку, а также обмер профиля капли и расчеты величин поверхностного натяжения [4].

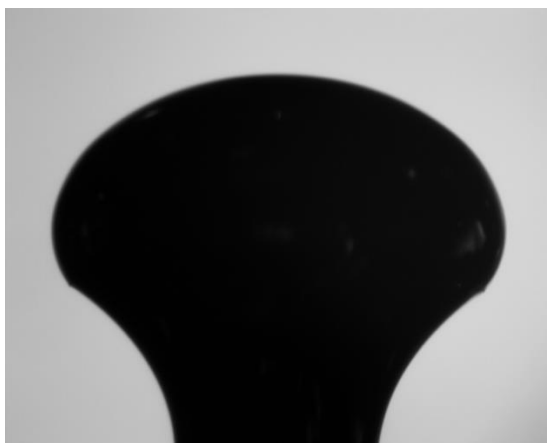


Рис. 1. Изображение профиля «большой» капли

Измерение РВЭ фотоэлектрическим методом производился путем освещения поверхности расплава через кварцевое оптическое окошко монохроматическим светом различных длин волн.

Относительная погрешность измерений поверхностного натяжения сплавов составила около 1%, а для работы выхода электрона (при 95 % доверительной вероятности) погрешность не превысила 1,5%.

Температурные зависимости ПН изученных 18 сплавов системы Na-Cs-Rb описываются линейными уравнениями и имеют отрицательные температурные коэффициенты:

$$\sigma(T) = \sigma_0 - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{X_i} \cdot T,$$

где T – температура в °С, X_i - концентрация компонентов данного сплава. На рис.2 представлены некоторые политепмы ПН тройных сплавов данной системы, характеризующие влияние малых добавок рубидия к двойным сплавам Na-Cs.

Как видно на рис.2, независимо от составов сплавов политепмы ПН изученной системы имеют только отрицательные температурные коэффициенты ПН. Из рисунка также следует, что увеличение содержания рубидия и уменьшение цезия в тройных сплавах приводит к

уменьшению абсолютных значений ПН тройных сплавов, т.е. при больших содержаниях натрия в тройных сплавах рубидий выступает как поверхностно – активная добавка.

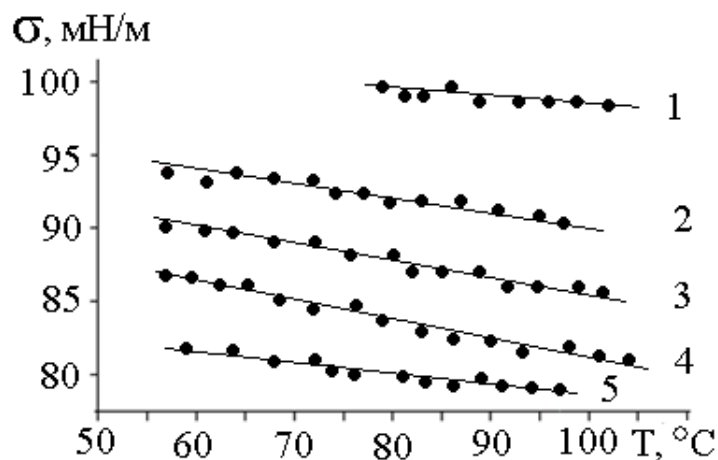


Рис. 2. Политермы поверхностного натяжения сплавов системы Na-Cs-Rb (лучевой разрез $X_{Na}:X_{Cs}=5,78:1$): 1- $Na_{85,25}Cs_{14,75}$ (исходный сплав); 2- $Na_{84,6}Cs_{14,38}Rb_{1,02}$; 3- $Na_{83,49}Cs_{14,19}Rb_{2,32}$; 4- $Na_{82,11}Cs_{13,95}Rb_{3,93}$; 5- $Na_{80,61}Cs_{13,7}Rb_{5,68}$

На рис.3 представлены температурные зависимости фотоэмиссионных токов с поверхности сплавов системы Na-Cs-Rb. Из рис. 3 видно, что политермы фотоэмиссионных токов представляют собой слегка изогнутые кривые, возрастающие с увеличением температуры. Из рис.3 также следует, что при смещении к длинноволновой области спектра фототоки уменьшаются по абсолютной величине.

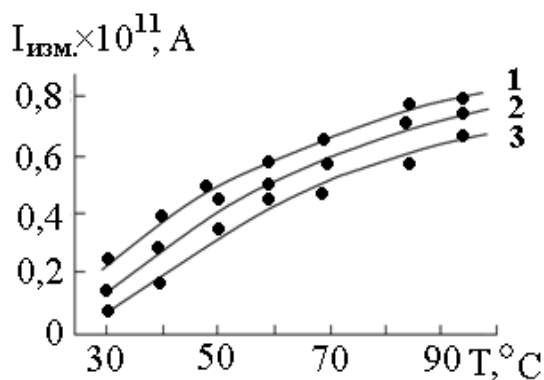


Рис. 3. Температурные зависимости фототоков с поверхности сплавов Na-Cs-Rb состава $Na_{82,11}Cs_{13,95}Rb_{3,94}$ для длин волн: 1- 533 нм, 2 - 565 нм, 3- 604нм

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Б.Алчагиров, Р.Х.Архестов, Т.М. Таова, М.М. Тлупова. *Сб. научных трудов научно-техн. конф. Научно-инновационное сотрудничество по межотраслевой программе сотрудничества между Минобразования и Минатомом России*. Ч.1. МИФИ, М., 2002.
2. Т.М.Таова, Т.А.Сижажев, Б.Б. Алчагиров. *Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы, сплавы и наносистемы)*. Труды II Международного семинара, 25-30 сентября. КБГУ, Нальчик, 2006.
3. А.Г. Мозговой, В.В. Рошупкин, О.Н. Сквородько, А.И. Чернов, Э.Э. Шпильрайн. *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. ТФЦ, М., 1989.

4. Б.Б.Алчагиров, Р.Х. Дадашев. *Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов*. КБГУ, Нальчик, 2000.
5. Б.Б.Алчагиров, Б.С.Карамурзов, Х.Б. Хоконов. *Современные методы исследования поверхности твердого тела*. КБГУ, Нальчик, 1986.
6. А.Б.Алчагиров, Б.Б.Алчагиров, Р.Х. Архестов. *Вестник КБГУ. Сер. физич. науки*. 3(1999)8.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ НАТРИЙ-КАЛИЙ-РУБИДИЙ

Таова Т.М., Алчагиров Б.Б., Архестов Р.Х., Кегадуева З.А.
*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Россия, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, КБГУ. E-mail: ftt@kbsu.ru*

Щелочные металлы, их сплавы и их соединения с другими химическими элементами обладают уникальными свойствами, как весьма низкой плотностью и вязкостью, малыми значениями поверхностного натяжения и работы выхода электрона, низкими температурами плавления и т. д. Так, например, температура тройной эвтектики среди металлических систем самая низкая (-78°C). Однако они обладают большой упругостью собственных паров и высокой химической активностью, что осложняет экспериментальные исследования свойств щелочных металлов и их сплавов. Поэтому в литературе мало сведений о физико-химических свойствах сплавов многокомпонентных систем щелочных металлов. Отметим, что только для системы Na-K-Cs имеются как диаграммы плавкости, так и экспериментальные данные о плотности, поверхностном натяжении и работе выхода электрона в широких областях концентраций компонентов и температур [1-7]. Исследования же поверхностных свойств сплавов тройных систем Na-K-Rb и Na-Cs-Rb начались только в последнее время в работах [8,9] и в данной работе (сечение 2).

Измерено ПН сплавов Na-K-Rb вдоль четырех лучевых разрезов (рис.1), идущих к вершине Rb треугольника составов с постоянными соотношениями концентраций натрия и калия $X_{\text{Na}}:X_{\text{K}} = \text{const}$ в исходных двойных сплавах.

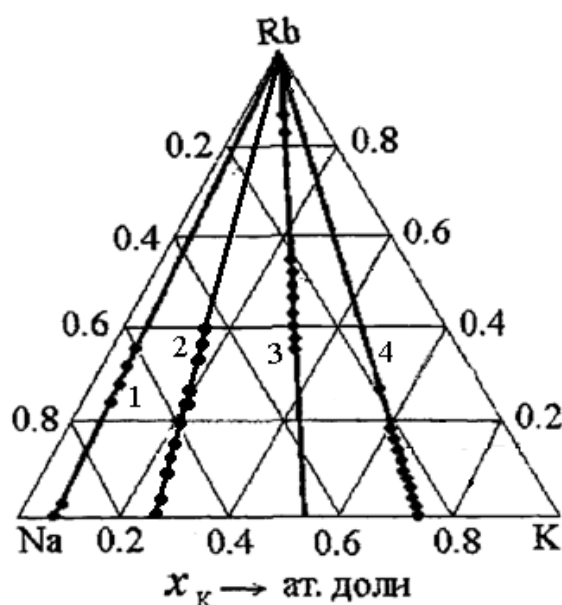


Рис.1. Треугольник концентрационного состава тройной системы Na-K-Rb

Исходные составы двойных сплавов Na-K (в ат.%) лучевых разрезов:

1- $X_{Na}:X_K=92,3:7,7$; 2- $X_{Na}:X_K=78,1:21,9$;

3- $X_{Na}:X_K=44,8:55,2$; 4- $X_{Na}:X_K=25,0:75,0$

Na-K (в ат.%). В случае системы Na-Cs-Rb измерено ПН сплавов только вдоль одного лучевого разреза, идущего к вершине рубидия с постоянным соотношением концентраций Na и Cs в исходном двойном сплаве $X_{Na}:X_{Cs}=13.4:86.6$.

На рис.1 приводится концентрационный треугольник системы Na-K-Rb, на котором указаны четыре сечения, идущих от стороны Na-K к вершине рубидия и содержащих изученные тройные сплавы.

При формировании тройных сплавов сечений системы Na-K-Rb, заданные концентрации Rb определялись добавками в исходные сплавы сечений, содержащих компоненты Na-K с постоянными отношениями $X_{Na}:X_K=b$. При этом экспериментально изучались тройные сплавы в ограниченных интервалах концентраций (рис.2). В данной работе используя экспериментальные данные и аппроксимационные уравнения зависимости поверхностного натяжения от концентрации Rb, удалось построить изотермы поверхностного натяжения сплавов указанных сечений и таким образом установить влияние концентрации Rb на поверхностные натяжения сплавов этих сечений системы Na-K-Rb.

Концентрации Rb в тройных сплавах сечений системы Na-K-Rb составляли ограниченные интервалы. Используя экспериментальные данные и аппроксимационные уравнения, удалось построить изотермы ПН сплавов указанных трех сечений и установить влияние концентрации рубидия на ПН сплавов этих сечений.

На рис. 2 показаны изотермы ПН тройных сплавов сечений, идущих к вершине рубидия треугольника составов. Они показывают, что расчетные значения поверхностного натяжения (черные точки рис.2), с достаточной точностью совпадают с экспериментальными данными для поверхностного натяжения тройных сплавов. Отклонение численных значений расчетов от данных экспериментов не превышает 1.5%. Следовательно, по имеющимся экспериментальным данным можно определить значения ПН любого сплава сечений в зависимости от концентрации добавляемого компонента с помощью аппроксимационных уравнений. Построенные изотермы поверхностного натяжения позволяют определить ПН тройных сплавов любой концентрации добавляемого компонента.

Как видно из рис. 2, компонент рубидий проявляет поверхностную активность в тройных сплавах сечений в области малых их концентраций, примерно до 30 ат.%. При больших концентрациях рубидия в сплавах поверхностное натяжение мало изменяется, что можно объяснить компенсацией низкой поверхностной активности калия в сплавах высокой поверхностной активностью рубидия. Поэтому, в области концентрации рубидия более 50 ат.% поверхностные натяжения тройных сплавов остаются почти постоянными, равными 93,5 мН/м.

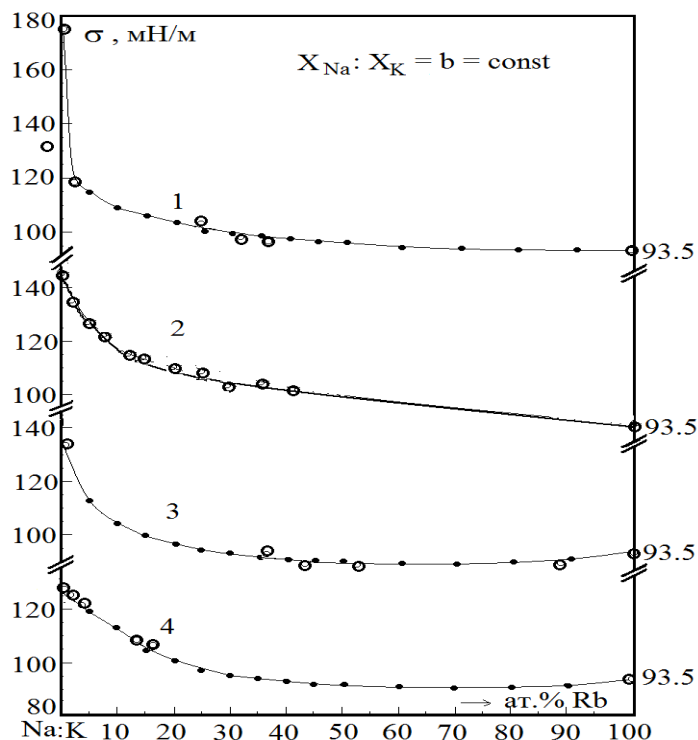


Рис. 2. Изотермы ПН сплавов сечений 1, 2, 3 и 4 - системы Na-K-Rb при 353К, идущих к вершине рубидия, ● - расчетные значения ПН, ○ – экспериментальные значения ПН

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.Б. Алчагиров, Б.С. Карамурзов, Т.М. Таова, Х.Б. Хоконов. *Плотность и поверхностные свойства жидких щелочных и легкоплавких металлов и сплавов*. Каб-Балк. ун-т, Нальчик, 2011.
2. О.Д. Казачковский, О.В. Старков, Е.А. Кочеткова и др. *Атомная энергия*. **73**, **6** (1992) 500.
3. Т.М. Таова, Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Х.Б. Хоконов. *Перспективные материалы*. **6** (2006) 53.
4. В.В. Alchagirov, Т.М. Таова. *High Temperature Capillarity. Proc. of Inter. Conf. Bratislavs.* (1995) 184.
5. И.И. Новиков, Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимович, В.В. Рошупкинидр. *Тр. Международного семинара «Теплофизические свойства веществ (жидкие металлы и сплавы)»*. КБГУ, Нальчик, 2001.
6. Т.М. Таова, Б.Б. Алчагиров, Б.С. Карамурзов, Р.Х. Архестов, Х.Б. Хоконов. *Перспективные материалы*. **2** (2009) 25.
7. Х.Б. Хоконов, Б.С. Карамурзов, Б.Б. Алчагиров, Т.М. Таова, Ф.М. Мальсургенова. *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х. М. Бербекова*. **1** (2010) 3.
8. Б.Б. Алчагиров, Р.Х. Архестов, Т.М. Таова, Т.А. Сижажев, Х.Б. Хоконов. *В сб. научных трудов научно-технической конференции «Научно-инновационное сотрудничество» по межотраслевой программе сотрудничества между Минобразованием и Минатомом России*. Ч. 1, Изд. МИФИ, М, 2002.
9. Т.М. Таова, Т.А. Сижажев, Б.Б. Алчагиров, Х.Б. Хоконов. *Перспективные материалы*. **6** (2007) 35.

ТЕРМОДИНАМИКА ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ И БУТЕНОМ-1 В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 500 К

Афонин П.Д.¹, Смирнова Н.Н.¹, Голодков О.Н.²

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина 23/5.

E-mail: pavel_aphonin@live.ru

²Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук,
Россия, 142432, г. Черноголовка, Московская область.

E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

Поликетоны представляют новый класс функциональных высокомолекулярных соединений с потенциально ценными свойствами, такими, как термопластичность, ударопрочность, высокая стойкость к агрессивным средам, растворителям, смазкам, топливу, термостабильность, хорошие адгезионные свойства, легкость образования пленок и высокоориентированных волокон, что позволяет успешно использовать поликетоны в электротехнике, автомобиле- и приборостроении. Низкая газопроницаемость, высокая термостабильность и при этом стойкость к УФ- и γ -излучениям дают возможность использовать поликетоны при изготовлении деталей медицинских принадлежностей и оборудования. Одним из таких представителей является тройной чередующийся сополимер монооксида углерода с этиленом и бутеном-1

В данной работе методами адиабатической вакуумной и дифференциальной сканирующей калориметрии изучена температурная зависимость теплоёмкости $C_p^0 = f(T)$ тройного чередующегося сополимера монооксида углерода с этиленом и бутеном-1 в области температур от $T \rightarrow 0$ до 500 К. Образец сополимера содержал 14.6 мол.% бутановых фрагментов. Структура и состав повторяющихся звеньев были определены методами ЯМР и ИК-спектроскопии, а также по данным элементного анализа. По нашим калориметрическим данным было установлено, что образец был частично кристаллическим. На основе экспериментальных данных о теплоёмкости были определены термодинамические характеристики стеклования и стеклообразного состояния (температура стеклования T_g^0 , скачок теплоёмкости при расстекловании $\Delta C_p^0(T_g^0)$, нулевая $S^0(0)$ и конфигурационная S_{conf}^0 энтропии), термодинамические характеристики плавления (температура T_{fus}^0 , энтальпия $\Delta_{\text{fus}}H^0$ и энтропия $\Delta_{\text{fus}}S^0$ плавления), рассчитаны стандартные термодинамические функции (энтальпия $H^0(T) - H^0(0)$, энтропия $S^0(T) - S^0(0)$, энергия Гиббса $-[G^0(T) - H^0(0)]$ нагревания) в области температур от $T \rightarrow 0$ до 500 К.

В усовершенствованном калориметре сгорания со статической бомбой и изотермической оболочкой была определена энергия сгорания сополимера с погрешностью $\pm 0.02\%$, рассчитаны стандартные энтальпия сгорания $\Delta_c H^0$ и термодинамические параметры образования (энтальпия $\Delta_f H^0$, энтропия $\Delta_f S^0$, энергия Гиббса $\Delta_f G^0$) при температуре 298.15 К, что позволило рассчитать стандартные термодинамические характеристики синтеза сополимера (энтальпия $\Delta_{\text{cop}} H^0$, энтропия $\Delta_{\text{cop}} S^0$, энергия Гиббса $\Delta_{\text{cop}} G^0$) в изученной области температур.

Полученные термодинамические данные представляют интерес в качестве теоретической базы для дальнейшего изучения и прогнозирования свойств этих сополимеров, а также при планировании технологических процессов и разработок

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ
(задание № 4.1275.2014/К).*

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ИНЕРТНЫХ ГАЗАХ

Бондаренко В.Л.¹, Кислый А.Н.², Валякин В.Н.², Стефановский А.Н.²,
Дьяченко О.В.², Валякина А.В.³

¹ *Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, факультет
«Энергомашиностроение»,
Россия, 105005, Москва, Лефортовская наб., д.1.*

E-mail: nadia@iceblick.com,

² *ООО «Айсблик», Украина, 65026, Одесса, ул. Пастера, 29.*

E-mail: stefa@iceblick.com,

³ *Одесская национальная академия пищевых технологий, Институт холода,
криотехнологий и экоэнергетики, Украина, 65082, Одесса, ул. Дворянская, 1/3.*

E-mail: avaliakyna@rambler.ru

Основным источником извлечения инертных газов является атмосфера. Их смеси, как правило, в газообразном или жидком виде концентрируются в специальных узлах воздухоразделительных установок. Дальнейшая переработка концентратов инертных газов осуществляется методами фазовой сепарации или сорбции в отдельных установках.

В воздухе промышленных районов страны присутствуют микропримеси синтетических газов (CO₂, N₂O, CF₄, C₂F₆ и др.), которые концентрируются вместе с близкими по свойствам тяжелыми инертными газами. В случае образования нерегулярных растворов указанные примеси, являются существенным фактором, сдерживающим скорость ректификационной очистки, особенно, если они образуют тангенциальные азеотропы с целевыми продуктами. Предсказать их поведение не всегда удастся путем применения доступных общеизвестных методик, используемых в инженерных расчетах [1]. Имеющиеся прогнозы зачастую требуют опытной проверки и уточнений.

На кафедре криогенной техники ОНАПТ была создана экспериментальная установка [2], позволяющая изучать растворимость в диапазоне температур 78÷380 К и давлений до 2,5 МПа статическим методом. Измерения в широком концентрационном интервале проводятся с заданием общего состава смеси в камере равновесия (5, рис. 1) объемным и весовым способом после поочередной заправки компонентов из мерных баллонов (6, рис. 1). Дополнительно проводится оценка концентраций паровой и жидкой фаз объемным методом. Доверительные границы определения составов находятся в пределах $\Delta_{0,95}x = 0,001 \div 0,02$ моль/моль, $\Delta_{0,95}y = 0,02 \div 0,05$ моль/моль, температур – $\Delta_{0,95}T = 0,02 \div 0,05$ К, давления – $\Delta_{0,95}p = 0,1 \div 0,5\%$.

Экспериментально изучена растворимость гексафторэтана в ксеноне на кривых кипения 170, 173, 180, 190, 200 К в диапазоне составов 0,01÷0,7 моль/моль C₂F₆. Определены азеотропные составы бинарной смеси, которые изменяются с понижением температуры в указанном интервале (170÷200 К) в пределах 90÷95 % ксенона. Данные при температуре 173,15 К хорошо согласуются с расчетными результатами работы [3] (рис. 2) и уточняют поведение смеси в азеотропной области. Полученный материал учитывается при разработке технологии глубокой очистки ксенона от примесей [4].

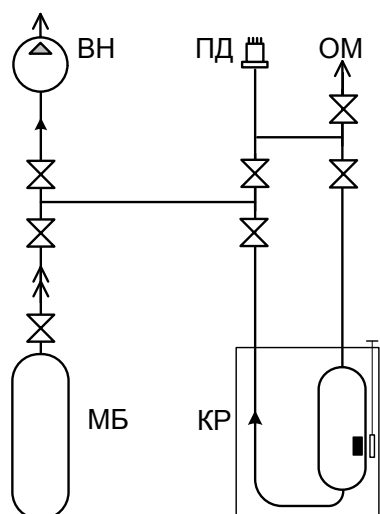


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: ВН – вакуумный насос; ПД – преобразователь давления; ОМ – определение состава объемным методом; МБ – мерный баллон; КР – камера равновесия

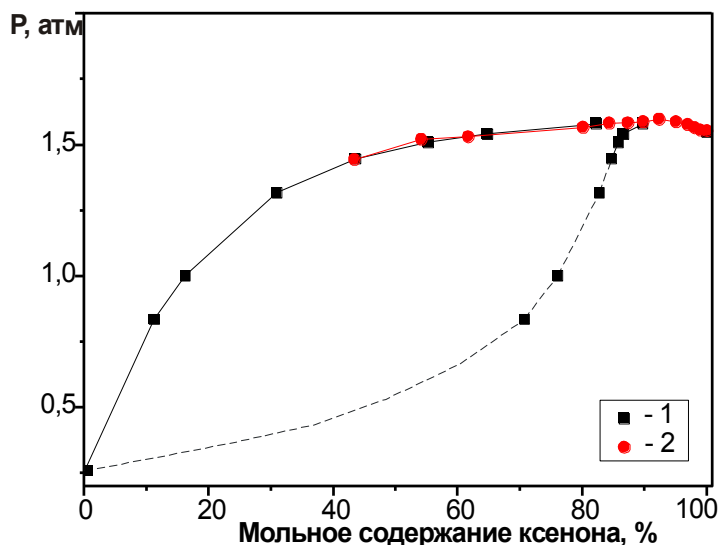


Рис. 2. Зависимость состава от давления для системы гексафторэтан-ксенон на изотерме 173,15 К:

1 – данные работы Людмирской Г.С., Барсуковой Т.А. [2],
2 – величины, полученные нами экспериментально

ЛИТЕРАТУРА

1. E.W.Lemmon, M.L.Huber, M.O.McLinden. *NIST Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties Database (REFPROP): Version 8.0. NIST Standard Reference Database 23, National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD, 2007.*
2. В.Л. Бондаренко, А.В. Троценко, В.Н. Валякин, А.В. Валякина. *Сборник научных трудов международной научно-технической конференции "Современные методы и средства исследований теплофизических свойств веществ"*. СПбГУНиПТ, Санкт-Петербург, 2010, 205.
3. Г.С. Людмирская, Т.А. Барсукова, А.М. Богомольный. *Равновесие жидкость-пар. Справочник*. Химия, Ленинград, 1987.
4. В.Л. Бондаренко, А.Н. Кислый, А.Н. Стефановский, О.В. Дьяченко. *Технические газы*. 2(2014) 49.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЕСТИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ХЛАДАГЕНТОВ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ПАРАМЕТРОВ

Вассерман А.А., Козловский С.В., Мальчевский В.П.

Одесский национальный морской университет, Украина, Одесса,

ул. Мечникова 34. E-mail: avas@paso.net

Смеси озонобезопасных и природных хладагентов — перспективные рабочие вещества холодильных машин. Поэтому нами составлены уравнения состояния и рассчитаны таблицы термодинамических свойств шести таких смесей: R32/R125, R41/R744, R50/R744, R170/R744, R170/R290 и R290/R744.

Уравнения были составлены в основном на основании экспериментальных p, ρ, T, x - и p, T, x -данных. В табл. 1 представлены обобщающие сведения о годах и числе публикаций, количестве данных и интервалах параметров и состава. Символом x_1 обозначена мольная доля первого компонента.

Таблица 1. Сведения об экспериментальных данных, использованных при составлении уравнений состояния для смесей

Смесь	Годы публикаций	Количество		Интервалы параметров		
		статей	данных	ΔT , К	Δp , МПа	Δx_1
R32/R125	1993–2003	17	3282	200...400	0,02...39	0,05...0,95
R41/R744	1997–2006	3	559	192...400	0,12...35	0,01...0,85
R50/R744	1978–2012	10	1101	153...573	0,87...100	0,01...0,90
R170/R744	1945–2001	15	2617	207...478	0,03...69	0,02...0,99
R170/R290	1961–1997	14	1706	195...400	0,03...35	0,01...0,99
R290/R744	1951–2007	12	1935	211...511	0,06...70	0,01...0,98

Для смесей R32/R125 и R170/R744 имеются дополнительно 388 и 243 экспериментальных значения изохорной теплоёмкости в областях параметров 208...397 К, 4...33 МПа и 218...341 К, 3...34 МПа соответственно. Они также использованы при составлении уравнений состояния этих смесей.

Для получения данных о плотности, соответствующих опытным p, T, x -данным, были составлены вспомогательные уравнения состояния по имеющимся p, ρ, T, x -данным. По этим уравнениям рассчитаны значения плотности, дополнившие p, T, x -данные, после чего были составлены уравнения состояния по всему массиву данных.

Полученные на основании опытных и опорных данных уравнения состояния шести бинарных смесей описывают термодинамические свойства в однофазной области и на кривой насыщения. При составлении уравнений учитывался вес аппроксимируемых значений коэффициента сжимаемости и изохорной теплоёмкости. Для правильного описания теплоты фазового перехода учитывалось условие равенства площадей под реальной и расчётной изотермами смеси постоянного состава в интервале от v' до v'' . После составления уравнений опытные значения давлений насыщенного пара и жидкости были сопоставлены с рассчитанными на основании строгого условия фазового равновесия — равенства парциальных летучестей компонентов смеси в жидкой и паровой фазах.

Уравнения состояния для смесей R41/R744, R170/R744, R290/R744 и R170/R290 составлены в форме, предложенной Леммоном и Джекобсеном [1]. Для смесей R32/R125 и R50/R744 уравнения были составлены в форме, рекомендованной В.И. Недоступом и О.В. Недоступом [2], которая не уступает по точности форме [1], что ранее проверялось на смесях R170/R744 и R290/R744. Коэффициенты уравнений состояния для шести смесей приведены в таблице 2. В качестве уравнений состояния компонентов при всех расчётах использованы наиболее точные из опубликованных уравнений.

Уравнения состояния, составленные в форме [1], имеют вид:

$$A = A^{id} + A^E, \quad (1)$$

где A и A^{id} – свободные энергии Гельмгольца реальной и идеальной смеси, A^E – добавка к энергии Гельмгольца от смешения. Величины A^{id} и A^E для бинарной смеси могут быть рассчитаны по выражениям:

$$\frac{A^{id}}{RT} = \alpha^0(\omega, \mathcal{G}, x) = \sum_{k=1}^2 x_k \left[\alpha_k^0(\omega, \mathcal{G}) + \alpha_k^r(\omega, \mathcal{G}) + \ln x_k \right], \quad (2)$$

$$\frac{A^E}{RT} = \alpha^E(\omega, \vartheta, x) = x_1 x_2 \left[\sum_{i=1}^m \sum_{j=0}^r a_{ij} \omega^i \vartheta^{-j} + \exp(-\omega^2) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^s b_{ij} \omega^i \vartheta^{-j} \right], \quad (3)$$

где x_k — мольные доли компонентов смеси, $\omega = v_{кр}/v$ — приведенная плотность и $\vartheta = T_{кр}/T$ — обратное значение приведенной температуры смеси.

В выражении (2) α_k^0 и α_k^r — идеально-газовая и реально-газовая части свободной энергии Гельмгольца компонента k ; в выражении (3) a_{ij} и b_{ij} — коэффициенты функции взаимодействия, которые определяются на основании экспериментальных данных о термодинамических свойствах смеси. Значения коэффициентов функции взаимодействия были определены путём пошагового регрессионного анализа с использованием метода составления уравнения состояния, предложенного Реук и Армстронгом [3].

Уравнения, составленные в форме [2], также имеют вид (1). Отличия от формы [1] состоят в том, что в выражении (2) мольные доли x_k возводятся во вторую степень, а в выражении (3) перед произведением этих долей $x_1 x_2$ стоит множитель 2.

Критические значения удельного объема и температуры смеси $v_{кр}$ и $T_{кр}$ рассчитываются с помощью выражений:

$$v_{кр} = x_1 v_{кр1} + x_2 v_{кр2}, \quad (4)$$

$$T_{кр} = x_1 T_{кр1} + x_2 T_{кр2}, \quad (5)$$

Для оценки точности полученных уравнений состояния выполнено подробное сопоставление рассчитанных значений термодинамических свойств с экспериментальными и опорными данными. Оно показало, что уравнения описывают соответствующие массивы данных для четырёх смесей со средними квадратическими отклонениями по плотности: 0,25 % — для смеси R32/R125, 0,15 % — для смеси R41/R744, 0,23 % — для смеси R170/R744 и 0,22 % — для смеси R170/R290. Для смесей R50/R744 и R290/R744, для которой часть данных получена в 1945–1951 годах, отклонения $\delta r_{ср}$ равны 0,35 и 0,39%. Уравнения для смесей R32/R125 и R170/R744 описывают данные об изохорной теплоёмкости со средними квадратическими отклонениями 1,32 % и 1,25%.

Таблица 2 Коэффициенты a_{ij} и b_{ij} функции взаимодействия для смесей

i	j	a_{ij}	i	j	a_{ij}	i	j	b_{ij}
R32/R125								
1	0	$4,6731642 \cdot 10^{-1}$	10	1	$1,7691769 \cdot 10^{-5}$	5	2	$-1,8620876 \cdot 10^0$
1	1	$-3,1981371 \cdot 10^{-1}$			b_{ij}	5	4	$2,1611290 \cdot 10^0$
1	2	$-1,3492889 \cdot 10^0$	1	1	$-4,4740867 \cdot 10^0$	5	5	$-1,0776408 \cdot 10^0$
1	6	$-7,9390186 \cdot 10^{-3}$	1	2	$1,5384715 \cdot 10^1$	7	1	$-9,7821017 \cdot 10^{-3}$
2	3	$1,0116214 \cdot 10^{-1}$	1	3	$-1,9991532 \cdot 10^1$	9	1	$1,2680964 \cdot 10^{-2}$
4	0	$1,9803164 \cdot 10^{-2}$	1	4	$1,1760475 \cdot 10^1$	10	3	$-1,6539102 \cdot 10^{-2}$
5	6	$7,5862805 \cdot 10^{-5}$	1	5	$-2,7819001 \cdot 10^0$	10	4	$1,5273994 \cdot 10^{-2}$
9	3	$-1,1782353 \cdot 10^{-5}$	2	2	$1,7203953 \cdot 10^{-1}$			
10	0	$-1,5821753 \cdot 10^{-5}$	5	1	$9,1190042 \cdot 10^{-1}$			
R41/R744								
1	0	$-2,5896180 \cdot 10^{-1}$	6	5	$-6,3065694 \cdot 10^{-4}$	1	4	$6,5546006 \cdot 10^1$
1	1	$6,5054585 \cdot 10^{-1}$	7	6	$6,3453311 \cdot 10^{-5}$	1	5	$-1,8436662 \cdot 10^1$
2	3	$-4,0625435 \cdot 10^{-1}$			b_{ij}	2	2	$-3,4274059 \cdot 10^{-1}$
2	4	$2,0300243 \cdot 10^{-1}$	1	1	$-1,1196027 \cdot 10^1$	2	3	$3,6935151 \cdot 10^{-1}$
5	2	$5,7558472 \cdot 10^{-3}$	1	2	$5,1452056 \cdot 10^1$	4	5	$-1,4525378 \cdot 10^{-1}$
6	0	$-6,2664020 \cdot 10^{-4}$	1	3	$-8,7671466 \cdot 10^1$			

R50/R744								
1	0	$3,1067907 \cdot 10^{-1}$	1	5	$4,1848184 \cdot 10^{-1}$	1	2	$-1,4173131 \cdot 10^{-1}$
1	1	$5,8770710 \cdot 10^{-1}$	2	4	$9,4341391 \cdot 10^{-2}$	2	2	$1,5928000 \cdot 10^{-1}$
1	2	$-3,9774972 \cdot 10^0$	3	0	$4,9579196 \cdot 10^{-2}$	3	1	$-5,1850972 \cdot 10^{-2}$
1	3	$3,7059630 \cdot 10^0$	4	5	$-3,8890967 \cdot 10^{-3}$	5	2	$3,0556404 \cdot 10^{-2}$
1	4	$-2,0560357 \cdot 10^0$	9	1	$3,4165959 \cdot 10^{-5}$			
R170/R744								
1	0	$3,7513010 \cdot 10^{-1}$	8	6	$1,7317570 \cdot 10^{-4}$	1	5	$2,5223560 \cdot 10^{-1}$
1	1	$-6,2318370 \cdot 10^{-1}$	10	1	$1,8418240 \cdot 10^{-5}$	2	3	$1,0756850 \cdot 10^{-1}$
1	4	$9,2779100 \cdot 10^{-2}$	10	5	$-3,5355650 \cdot 10^{-5}$	6	3	$2,2274290 \cdot 10^{-1}$
2	6	$-2,2611400 \cdot 10^{-2}$			b_{ij}	7	2	$-2,0104620 \cdot 10^{-1}$
5	1	$8,0489360 \cdot 10^{-3}$	1	4	$-3,0212310 \cdot 10^{-1}$	8	1	$6,7155440 \cdot 10^{-2}$
R290/R744								
1	0	$1,0794214 \cdot 10^{-1}$	8	0	$-4,4609617 \cdot 10^{-4}$	1	1	$-3,1329800 \cdot 10^{-1}$
4	0	$4,9891144 \cdot 10^{-2}$	8	1	$6,8003905 \cdot 10^{-4}$	5	3	$-4,3338196 \cdot 10^{-1}$
5	2	$-9,7331038 \cdot 10^{-3}$	8	5	$-6,8316075 \cdot 10^{-3}$	7	5	$1,0647154 \cdot 10^{-1}$
5	5	$5,5099654 \cdot 10^{-2}$	10	5	$5,9288508 \cdot 10^{-4}$	9	5	$-9,7751743 \cdot 10^{-2}$

Продолжение таблицы 2

<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	<i>i</i>	<i>j</i>	b_{ij}
R170/R290								
1	1	$3,7405180 \cdot 10^0$	1	2	$1,4774160 \cdot 10^2$	4	3	$6,9474480 \cdot 10^0$
1	2	$-2,3720420 \cdot 10^0$	1	3	$-1,8227310 \cdot 10^2$	4	5	$-4,6111100 \cdot 10^0$
1	6	$1,9130940 \cdot 10^{-1}$	1	4	$7,2348640 \cdot 10^1$	5	4	$-8,6159580 \cdot 10^0$
2	0	$-7,1867430 \cdot 10^{-1}$	2	2	$1,0340890 \cdot 10^2$	5	5	$7,4479450 \cdot 10^0$
3	1	$6,0170130 \cdot 10^{-2}$	2	3	$-3,5530250 \cdot 10^2$	10	4	$-2,3363710 \cdot 10^{-2}$
3	6	$-4,8776900 \cdot 10^{-3}$	2	4	$4,0517870 \cdot 10^2$	10	5	$6,1954480 \cdot 10^{-3}$
		b_{ij}	2	5	$-1,5068260 \cdot 10^2$			
1	1	$-4,013553 \cdot 10^1$	3	2	$-4,2001900 \cdot 10^0$			

Уравнения состояния введены в автоматизированную информационную систему по теплофизическим свойствам технически важных веществ, разработанную нами [4]. С помощью системы могут быть рассчитаны свойства 21-го вещества в газообразном и жидком состояниях: одноатомных газов, воздуха и его основных компонентов, диоксида углерода, аммиака, пяти углеводородов и шести альтернативных хладагентов. Также рассчитываются свойства 11-ти смесей, используемых в технике низких температур.

Для шести смесей выполнен анализ их термодинамического поведения в состоянии фазового равновесия, при этом были построены p, T, x -диаграммы зависимости давления смесей от температуры и состава. Оценена эффективность этих смесей как хладагентов, для чего с помощью программы, описанной в [5], были рассчитаны основные характеристики цикла одноступенчатой холодильной установки при использовании смесей в качестве рабочих тел.

По уравнениям состояния рассчитаны таблицы значений плотности, энтальпии и энтропии шести смесей для интервалов температур 240–400 К и давлений от 0,1 МПа до максимального давления, охваченного экспериментом. Уравнения состояния и таблицы термодинамических свойств смесей могут быть рекомендованы для расчёта холодильных установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen. *Int. J. Thermophys.* **20**, **3** (1999) 825.
2. В.И. Недоступ, О.В. Недоступ. *Журн. физ. химии.* **80**, **8** (2006)1392.
3. К.М. Reuck, В. Armstrong. *Cryogenics.* **19**, **9** (1979) 505.
4. А.А. Вассерман, С.В. Козловский, В.П. Мальчевский. *Технические газы.* **6** (2010) 50.
5. А.А. Вассерман, В.П. Мальчевский. *Вісник Одеського національного морського університету.* **25** (2008) 157.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ НИТРОЗОБУТАНОВ И НИТРОЗОБУТЕНОВ

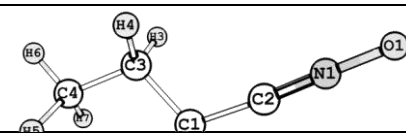
Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М.

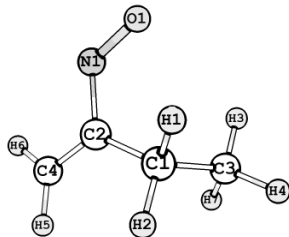
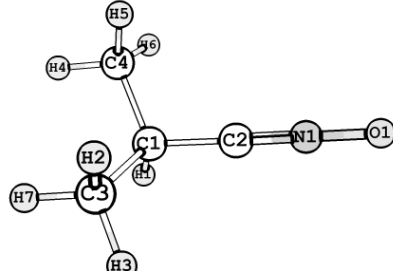
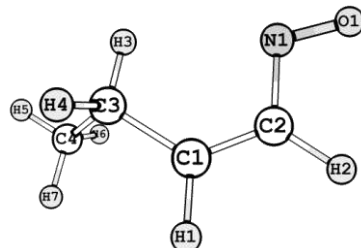
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, ул.
 К.Маркса, 68. E-mail: garifz@kstu.ru

Образование нитрозопроизводных бутана или бутена происходит в реакциях элиминирования воды от *аци*-формы нитробутанов. *n*-Нитрозобутан (структура 1, табл. 1) был получен при элиминировании воды от α -*аци*-формы 1-нитробутана. Энтальпия активации данной реакции составляет 213.9 кДж/моль. Реакция является экзотермической, энтальпия реакции составляет -43.9 кДж/моль. Процесс отрыва воды от α -*аци*-формы 2-нитробутана приводит к образованию 2-нитрозобутен-1 (структура 2, табл. 1). Энтальпия активации этой реакции составляет 219.4 кДж/моль. На 17 кДж/моль меньше составляет энтальпия активации для реакции отрыва воды от α -*аци*-формы 2-метил-1-нитропропана с образованием 2-нитрозо-2-метилпропана (структура 3, табл. 1). Теоретический расчет показал, что возможно образование 1-нитрозо-бутен-1 (структура 4, табл. 1) при отрыве воды из *гош*-конформации α -*аци*-формы 1-нитробутана. Барьер активации этой реакции составляет 185.7 кДж/моль, что ниже на 28,2 кДж/моль барьера активации для реакции образования *n*-нитрозобутана.

Значительный интерес представляет получение данных о термодинамических характеристиках нитрозосоединений. Такие данные были получены нами с использованием двух теоретических методов G3B3 и B3LYP с базисом 6-31G(d,p), которые для различных классов азотсодержащих соединений дают оценки термодинамических параметров хорошо согласующие с экспериментом [1]. Полученные расчетные термодинамические характеристики представлены в таблице 1. Более низким значением энтальпии образования по данным двух теоретических методов обладает структура 3.

Таблица 1. Термодинамические характеристики некоторых нитрозобутанов и нитрозобутенов

№	Структура нитрозосоединений	Метод расчета	Энтальпия образования, $\Delta_f H^0_{298}$ кДж/моль	Энергия Гиббса образования, $\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль
1		B3LYP/ 6-31G(d,p)	72.5	149.9

		G3B3	82.4	159.1
2		B3LYP/ 6-31G(d,p)	100.9	182.3
		G3B3	105.9	186.5
3		B3LYP/ 6-31G(d,p)	70.9	149.2
		G3B3	76.5	153.9
4		B3LYP/ 6-31G(d,p)	102.5	182.8
		G3B3	114.4	193.9

По расчетным данным для всех четырех структур метод G3B3 дает более высокие значения энтальпии образования и энергии Гиббса образования при температуре 298 К, чем метод функционала плотности B3LYP/6-31G(d,p).

ЛИТЕРАТУРА

1.G. M. Khrapkovskii, R. V. Tsyshvsky, D. V. Chachkov, D. L. Egorov, A. G. Shamov. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. **958** (2010) 1.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА И МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

Герасимов А.А.¹, Григорьев Б.А.², Александров И.С.¹

¹Калининградский государственный технический университет, г. Калининград,
 Советский проспект 1

²ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Ленинский район, пос. Развилка,
 e-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Надежные данные о разнообразных термодинамических свойствах (ТДС) углеводородных систем необходимы при разработке технологии добычи, транспорта и переработки углеводородного сырья. Широкий диапазон рабочих параметров и

углеводородного состава не позволяют обеспечивать потребности технологической практики в информации о теплофизических свойствах только экспериментальными данными о ТДС. Поэтому дефицит информации может быть восполнен только экспериментально и научно обоснованными расчетными методами.

Моделирование ТДС и фазовых равновесий нефтяных и газоконденсатных систем производят в настоящее время, как правило, на основе кубических уравнений состояния (УС). Однако, несмотря на существенные успехи, достигнутые на пути разработки и применения в научно-исследовательской и инженерной практике кубических УС, основной их недостаток – низкая точность расчета ТДС в широком диапазоне параметров состояния – не преодолен и не может быть преодолен в рамках данного класса уравнений. Этот недостаток является «генетическим», присущим простой структуре уравнения.

Альтернативой кубическим УС являются единые для жидкой и газовой фазы многоконстантные УС, описывающие какой-либо термодинамический потенциал в его собственных переменных. Такие уравнения ещё называют фундаментальными. Успехи, достигнутые за последние 40 лет в области разработки фундаментальных УС для технически важных веществ, позволяют применить эти методы для решения более сложной задачи – моделирование ТДС многокомпонентных углеводородных систем. Предлагается новый подход, основанный на использовании двух обобщенных многоконстантных (14 констант) фундаментальных уравнений состояния, описывающих с достаточно высокой точностью все термодинамические свойства соответственно *n*-алканов и углеводородов циклического строения в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлениях до 100 МПа.

Фундаментальные обобщенные уравнения состояния описывают безразмерную свободную энергию Гельмгольца

$$\frac{a(T, \rho)}{RT} = \frac{a^0(T, \rho) + a^r(T, \rho)}{RT} = \alpha^0(\tau, \delta) + \alpha^r(\tau, \delta) \quad (1)$$

где $a(T, \rho)$ – свободная энергия Гельмгольца; $\alpha^0(\tau, \delta)$ – идеальная часть; $\alpha^r(\tau, \delta)$ – избыточная часть; $\delta = \rho/\rho_r$; $\tau = T_r/T$; ρ_r, T_r – опорные значения плотности и температуры. В уравнениях в качестве параметров приведения используются критические значения, то есть $T_r = T_c$ и $\rho_r = \rho_c$, а в качестве критерия подобия – фактор ацентричности Питцера ω .

Идеальная часть определяется по соотношению

$$\alpha^0(\tau, \delta) = \frac{h_0^0 \tau}{RT_c} - \frac{s_0^0}{R} - 1 + \ln \frac{\delta \tau_0}{\delta_0 \tau} - \frac{\tau}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau^2} d\tau + \frac{1}{R} \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{c_p^0}{\tau} d\tau \quad (2)$$

где $\delta_0 = \rho_0/\rho_c$ – приведенная идеально-газовая плотность при $p_0 = 101325$ Па и температуре $T_0 = 298,15$ К; $\tau_0 = T_c/T_0$; H_0^0 – идеально-газовая энтальпия в опорной точке; S_0^0 – идеально-газовая энтропия в опорной точке; c_p^0 – идеально-газовая изобарная теплоёмкость.

Для описания избыточной (конфигурационной) части использована функциональная форма уравнения, предложенная Соном и Эли [1], применимая для описания термодинамических свойств полярных и неполярных веществ:

$$\alpha^r(\tau, \delta) = \sum_{i=1}^6 n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} + \sum_{i=7}^{14} n_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{p_i}). \quad (3)$$

Коэффициенты n_i обобщенного уравнения состояния определяются по следующему соотношению:

$$n_i = c_{1,i} + c_{2,i} \omega + c_{3,i} \omega^{c_{4,i}} \quad (4)$$

где: ω – фактор ацентричности Питцера.

Поиск коэффициентов $c_{j,i}$ и степеней при приведенной температуре τ_i осуществлялся одновременно посредством нелинейной оптимизационной процедуры. В качестве

нелинейной оптимизационной процедуры была применена модификация метода случайного поиска с возвратом при неудачном шаге. Алгоритм модифицирован введением элементов детерминированного поиска на шаге корректировки величины шага поиска и выбора направления [2].

Для расчета ТДС сложных углеводородных смесей содержащих углеводороды с числом атомов углерода от пяти и выше (C_{5+}), разработаны два ФУС. Первое уравнение описывает свойства парафиновых углеводородов (от C_5 до C_{50}). Результаты тестирования этого уравнения применительно к n -алканам представлены в [3]. Второе уравнение описывает свойства углеводородов циклического строения (нафтены и арены) получено впервые и результаты его тестирования применительно к углеводородам будут представлены в отдельной публикации. Следует отметить, что в работах [4,5] мы уже представляли результаты тестирования описываемого метода расчета. Был выявлен рост отклонений, особенно при расчете калорических свойств, при значениях фактора ацентричности $\omega > 0,7$. Дальнейший анализ показал, что возможной причиной является искажение поверхности состояния в некоторых областях при $\omega > 0,7$ ФУС циклических углеводородов. Поэтому было разработано новое ФУС для углеводородов циклического строения и в докладе будут представлены результаты тестирования предлагаемой методики с применением нового ФУС.

Уравнения применимы в диапазоне температуры от тройной точки до 700 К при давлении до 100 МПа.

Плотность рассчитывалась численным решением уравнения (5), а изобарная теплоемкость рассчитывалась по уравнению (6).

$$\frac{p}{\rho RT} = 1 + \delta\alpha_{\delta}^r, \quad (5)$$

$$\frac{c_p}{R} = c_v^0 - \tau^2 \alpha_{\tau\tau}^r + \frac{(1 + \delta\alpha_{\delta}^r - \delta\tau\alpha_{\delta\tau}^r)^2}{1 + 2\delta\alpha_{\delta}^r + \delta^2\alpha_{\delta\delta}^r}, \quad (6)$$

где $c_v^0 = c_p^0 - R$; нижний индекс при α указывает переменную, по которой производится дифференцирование. Формулы производных термодинамического потенциала представлены, например, в [6].

Расчет ТДС производится в рамках «квазиодножидкостной» модели – углеводородная фракция рассматривается как вещество, состоящее из двух компонентов – n -алкан и углеводород циклической структуры, характеризующиеся одинаковыми значениями критической температуры T_c и плотности ρ_c (для смесей используются псевдокритические свойства) и фактором ацентричности Питцера ω . Такой подход, в отличие от обычной одножидкостной модели, позволяет более корректно учитывать многообразие углеводородного состава фракции. Термодинамическое свойство Y рассчитывается по аддитивной формуле идеального раствора

$$Y = Y_a x_a + Y_c x_c, \quad (7)$$

где Y_a , Y_c – термодинамическое свойство, рассчитанное по ФУС (3) соответственно для алканов и для циклических углеводородов; x_a , x_c – соответственно доля алкановых и циклических структур в составе смеси.

Значения x_a и x_c рассчитывались по $n_D - \rho - M$ – методом структурно-группового анализа [7] на основе данных о показателе преломления при температуре $20^\circ C n_D^{20}$, относительной плотности при той же температуре ρ_4^{20} и средней молярной массе M . Необходимые для расчета псевдокритические свойства и фактор ацентричности ω определялись по эмпирическим соотношениям. В частности, псевдокритическая температура, псевдокритическое давление и фактор ацентричности ω определялись по формулам Кеслера и Ли [8], а псевдокритическая плотность – по формуле Риизи и Доуберта [9]. При расчете ТДС по ФУС производилась коррекция псевдокритической плотности по значению

величины относительной плотности ρ_4^{20} , которая определяется в лабораторных условиях с высокой точностью ($\sim 0,02\%$). Идеально-газовая теплоемкость C_p^0 рассчитывалась по эмпирической формуле Кеслера и Ли [8].

Тестирование предлагаемого метода показало, что он характеризуется значительно более высокой точностью прогнозного расчета ТДС (плотность жидкой фазы рассчитывается \sim в четыре раза точнее кубических УС, а изобарная теплоемкость – на порядок и более) и может быть использован для расчета фазовых равновесий также с достаточно высокой точностью. В докладе излагается метод расчета и дана сравнительная характеристика с другими методами на примере более чем 200 углеводородных систем различного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Sun, J.E. Ely. *Fluid Phase Equilibria*. **222-223** (2004) 107.
2. И.С. Александров, Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов. *Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов в 2-х ч. Ч.1.* Газпром ВНИИГАЗ, Москва, 2011.
3. I. Alexandrov, A. Gerasimov, B. Grigor'ev. *Int. J. Thermophys.* **34** (2013) 1865.
4. Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. *Вести газовой науки (научно-технический сборник)*. **1,12** (2013) 4.
5. Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров. *Газовая промышленность*. **696** (2013) 98.
6. R. Span R. *Multiparameter Equation of State: An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*. Springer, Berlin, 2000.
7. К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. *Состав масляных фракций нефти и их анализ*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1954.
8. M.G. Kesler, B.I. Li. *Hydrocarbon Processing*. **55** (1976) 153.
9. M.R. Riazi, Th.E. Daubert. *Hydrocarbon Processing*. **59** (1980) 115.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ТРИГАЛОГЕНИДОВ СКАНДИЯ И ИХ ДИМЕРОВ

Гусаров А.В.¹, Осина Е.Л.¹, Осин С.Б.²

¹ Объединенный институт высоких температур РАН,
Россия, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, дом 13, стр. 2.

² Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет.
E-mail: a-gusarov@yandex.ru

Пары галогенидов скандия состоят в основном из мономерных молекул ScX_3 . Наряду с этим, согласно масс-спектрометрическим исследованиям в парах присутствуют в меньших количествах и более сложные комплексы, в первую очередь димерные молекулы Sc_2X_6 . Таким образом, для термодинамического моделирования высокотемпературных процессов с участием паров галогенидов скандия необходимы термодинамические функции не только мономерных, но также и димерных молекул. Термодинамические функции галогенидов скандия рассчитывались ранее в работе [1]. В силу ограниченности информации, опубликованной в литературе к 1999 году, большинство значений молекулярных постоянных галогенидов скандия в [1] было оценено. Это привело к большим погрешностям в величинах рассчитанных термодинамических функций. Проведенные в последнее время

электронографические исследования и теоретические расчеты существенно расширили информацию о структуре и частотах колебаний галогенидов скандия и дали возможность уточнить величины молекулярных постоянных и рассчитать более надежные значения термодинамических функций галогенидов скандия.

Структура всех молекул ScX_3 и Sc_2X_6 в настоящее время исследована методом газовой электронографии и теоретическими расчетами. Установлено, что в основном электронном состоянии X^1A_1 четыре тригалогенида скандия имеют плоскую равновесную структуру симметрии D_{3h} , а молекулы Sc_2X_6 - структуру симметрии D_{2h} с четырьмя мостиковыми связями Sc-X_b.

ИК спектры поглощения молекул $ScCl_3$, $ScBr_3$ и ScI_3 изучены в газовой фазе. Во всех случаях зарегистрировано по одной полосе поглощения. Эти полосы отнесены авторами к частоте асимметричного валентного колебания соответствующих молекул. В ИК спектрах поглощения ScF_3 и $ScBr_3$ в матрицах инертных газов обнаружены три полосы, отнесенные к частотам колебаний ν_2 , ν_3 и ν_4 . Отнесение полос поглощения ScF_3 подтверждено результатами недавних теоретических расчетов и определено, как некорректное, в случае $ScBr_3$. Изучены ИК спектры поглощения Sc_2F_6 в матрицах инертных газов и Sc_2I_6 в бензоле. Отнесение полос поглощения в Sc_2I_6 в настоящее время признано некорректным. Авторы [2]нашли, что концентрация димера Sc_2I_6 в паре над ScI_3 составляет 79%. Согласно масс-спектральным данным содержание Sc_2I_6 в паре составляет около 4% [3, 4]. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные приняты нами при расчете термодинамических функций тригалогенидов скандия и их димеров. При их отсутствии использованы результаты теоретических расчетов. Следует указать, что значение частоты неплоского колебания цикла в молекулах Sc_2X_6 в теоретических расчетах определяется плохо. Получено нереально низкое значение частоты. Для ее надежного расчета необходим учет формы потенциала соответствующего колебания. В данной работе величины этой частоты оценены.

В приближении "жесткий ротатор - гармонический осциллятор" с использованием выбранных молекулярных постоянных рассчитаны таблицы термодинамических функций для всех молекул ScX_3 и Sc_2X_6 в интервале температур 298.15 – 6000 К. Расчет проведен без учета вклада возбужденных электронных состояний. Во всех случаях получены значения погрешностей рекомендуемых термодинамических величин. Рассчитанные данные занесены в базу данных информационно-справочной системы ИВТАНТЕРМО.

Различия в величинах $\Phi^\circ(T)$, рассчитанных в работе [1] и приведенных в таблице 1, невелики для тригалогенидов скандия (2- 7 Дж·К⁻¹·моль⁻¹) и велики для их димеров (35- 55 Дж·К⁻¹·моль⁻¹). Они обусловлены в основном различием в принятых значениях частот колебаний.

Таблица 1. Термодинамические функции газовых тригалогенидов скандия и их димеров

T, К	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$
	Дж/К·моль			Дж/К·моль		
298.15 1000	67.7±2 81.1±2	244.5±2 319.7±4	297.9±3 389.9±6	78.3±2 82.7±2	ScF ₃	366.8±8
					ScBr ₃	465.1±11
298.15 1000	75.6±2 82.3±3	276.0±5 359.1±7	337.1±7 434.0±10	79.1±3 82.7±3	ScCl ₃	388.6±10
					ScI ₃	487.3±13
298.15 1000	149.7±7 178.8±7	333.1±10 491.2±17	439.2±15 642.8±23	171.6±8 181.8±8	Sc ₂ F ₆	579.2±19
					Sc ₂ Br ₆	795.1±28

	Sc ₂ Cl ₆			Sc ₂ I ₆		
298.15	166.9±7	395.4±12	522.7±18	174.7±8	476.8±15	620.0±21
1000	181.3±7	573.5±20	736.2±27	182.1±8	668.2±23	837.5±30

Полученные термодинамические функции использованы для пересчета имеющихся в литературе данных по давлениям пара в виде ScX₃ и Sc₂X₆ на соответствующие энтальпии сублимации и энтальпии образования газовых соединений. Следует отметить скудость сведений, имеющихся в литературе, по системе Sc - Br и противоречивость сведений по системе Sc – Cl.

Работа выполнена при финансовой поддержке по Программе фундаментальных исследований ПРАН по стратегическим направлениям развития науки №1 "Фундаментальные проблемы математического моделирования" (координатор акад. В.Б.Бетелин).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.В. Гурвич, Ю.С. Ежов, Е.Л. Осина, Е.А. Шенявская. *Журн. физ. химии.* **73** (1999) 401.
2. Ю.С. Ежов, С.А. Комаров, В.Г. Севастьянов. *Журн. структур. химии.* **38** (1997) 489.
3. A.V. Zakharov, S.A. Shlykov, A. Naaland, I. E. Galanin, G. V. Girichev. *J. Mol. Struct.* **752** (2005) 1.
4. S. Hirayama, P.M. Castle, W.E. Snider, R.L. Klenovsky. *J. Less-CommonMet.* **57** (1978) 69.

К МЕТОДИКЕ РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Карданова З.В., Хацукова Р.,
 Шериева Э.Х., Барагунова Ж.М., Калажоков Х.Х.

*Кабардино-Балкарский государственный университет,
 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, д. 173, Кабардино-Балкарская Республика.
 E-mail: z-kalazh@yandex.ru*

Введение

В [1,2] было предложено двухпараметрическое уравнение изотермы поверхностного натяжения (ПН) бинарных металлических систем

$$\sigma(x_1) = \beta \frac{(F-1)(1-x_1)x_1}{1+(F-1)x_1} + \sigma_A(1-x_1) + \sigma_B x_1, \quad (1)$$

где σ_A и σ_B – ПН чистых компонентов *A* и *B*, β и F – независимые от концентрации параметры, x – мольные доли добавляемого компонента *B*, *A* – растворитель.

Для расчетов параметров β и F используются экспериментальные значения $\sigma(x_1)$ и $\sigma(x_2)$ при определении, которых могут быть допущены случайные ошибки. Последние могут значительно повлиять на расчетные значения параметров β и F , а следовательно, и на вычисляемые с использованием другие параметры поверхности. Для повышения точности результатов расчетов параметров поверхности в настоящем сообщении предлагается методика определения параметров β и F , которая изложена ниже.

Теория предлагаемой методики

Заметим, что предлагаемая методика может быть использована в случае, когда будем иметь достаточно много значений ПН ($n > 3$) сплавов различных составов данной системы.

Возьмем уравнение (1) и преобразуем его к виду

$$\frac{\Delta\sigma(x)}{x(1-x)} = \beta \frac{(F-1)}{1+(F-1)x}, \quad (2)$$

где

$$\Delta\sigma(x) = \sigma(x) - \sigma_A(1-x) - \sigma_B x. \quad (3)$$

Перепишем (2) в виде

$$\frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)} = \frac{1}{\beta(F-1)} + \frac{1}{\beta}x. \quad (4)$$

Выражение (4) представляет собой уравнение прямой типа

$$y = a + bx, \quad (5)$$

где
$$y(x) = \frac{(1-x)x}{\Delta\sigma(x)}, \quad a = \frac{1}{\beta(F-1)}, \quad b = \frac{1}{\beta}. \quad (6)$$

Будем считать, что из экспериментов имеем значения ПН или $\sigma(x_i)$, измеренные для нескольких составов x_i ($i=1, 2, 3, \dots$). Тогда, считая, что $\sigma(x) = \sigma(x_i)$ при $x = x_i$, можем вычислить $\Delta\sigma(x_i)$ по (3) для каждого состава x_i .

Используя экспериментальные данные $\Delta\sigma(x_i)$, $y(x_i)$ и x_i , построим график функции (4). Он будет иметь вид (рис.1)

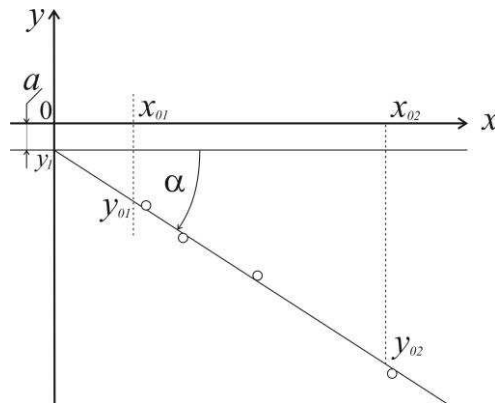


Рис. 1. К методике определения параметров β и F уравнения изотермы ПН:

o - вычисленные с использованием данных эксперимента по ПН и концентраций значения функции $y(x)$, — - прямая, полученная при обработке экспериментальных данных по ПН данной системы методом наименьших квадратов

Из графика определим a как отрезок, который отсекается от оси ОУ прямой (5) относительно нуля, а b – как тангенс угла наклона прямой (5) к оси концентрации. Из рис.1 видно, что

$$\left. \begin{aligned} a &= -y_1, \\ b &= \operatorname{tg} \alpha = \frac{y_{02} - y_{01}}{x_{02} - x_{01}}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Тогда, из (4), (6) и (7) следует

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{1}{\beta(F-1)}, \\ b &= \frac{1}{\beta}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Разрешив (8) относительно β и F , получим:

$$\left. \begin{aligned} \beta &= \frac{1}{b}, \\ F &= 1 + \frac{b}{a}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где a и b можно вычислить из графика (см. формулы (7)).

Примеры вычисления параметров β и F по предлагаемой методике

Чтобы показать работоспособность формулы (1) и предлагаемой методики, воспользуемся экспериментальными данными работы [3] по изучению изотерм ПН бинарных металлических систем $Sn-Pb$ и $Sn-Bi$, которая отличается от многих других работ тщательностью соблюдения всех необходимых условий эксперимента. Необходимые для расчетов β и F входные данные по изотермам систем $Sn-Pb$ и $Sn-Bi$, заимствованные из цитируемой работы, приведены в таблицах 1 и 2

Таблица 1. Входные данные по ПН [3] для расчетов β и F системы $Sn-Bi$ при $T=250^\circ C$

x <i>ат. %</i>	0,0	1,39	2,53	6,6	9,44	24,3	40,3	41,9	44,8	45,9	57	80,8	1,0
$\sigma(x)$	545	517	504	476	464	429	412	411	404	407	399	385	373

Таблица 2. Входные данные по ПН [3] для расчетов β и F системы $Sn-Pb$ при $T=250^\circ C$

x <i>ат. %</i>	0,0	2,54	7,57	14,6	21,5	23,77	24,97	26,33	27,64	29,5	32,4	53,7	1,0
$\sigma(x)$	541	528,3	511,7	494,3	484	481,9	480,5	479,5	479,5	478,6	480	465,6	447,9

С использованием данных по σ_A , σ_B , $\sigma(x_i)$, x_i и формул (7) и (9) нами построены графики (4) для систем $Na-Cs$ и $Sn-Pb$ (рис.2 и 3).

Заметим, что при построении прямой (4), экспериментальные данные $\sigma(x_i)$ обрабатывались методом наименьших квадратов, были вычислены свободный член a и b -коэффициент при переменной x (см. сплошную линию). Из рис. 2 и 3 видно, что вычисленные по данным эксперимента [3] и формулам (3) и (6) значения функции $y(x)$ достаточно точно укладываются на прямую, что подтверждает справедливость уравнения (1).

Из графиков рис. 2 и 3 нами были найдены a и b . Значения β и F , вычисленные по формулам (7) и (9), приведены в табл.3. Здесь же представлены значения β_0 и F_0 , найденные по методике [2].

Из сравнения данных β и F с β_0 и F_0 видим, что они значительно могут отличаться друг от друга.

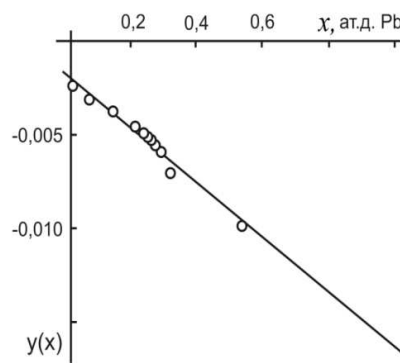
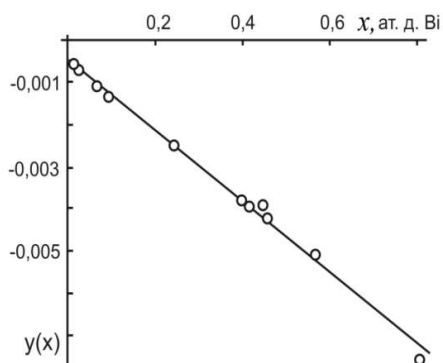


Рис.2. Уравнение прямой (4) системы $Sn-Bi$

Рис.3. Уравнение прямой (4) системы $Sn-Pb$

Таблица 3. Сравнение вычислительных значений β и F с β_0 и F_0 , полученными по предлагаемой методике и по методике [2]

Система	β	β_0	F	F_0	ε , %
Sn-Bi	-127,7	-118,6	14,2	21,3	0,16
Sn-Pb	-68,4	-64,9	9,6	11,2	0,1

ε -среднее отклонение расчетных ПН, полученных по предлагаемой методике, от эксперимента.

Чтобы установить какая из этих методик определения параметров уравнения (1) дает более точные значения ПН, нами вычислены значения ПН для систем Sn-Pb и Sn-Bi с использованием β , F и β_0 , F_0 , которые были получены обеими методами. Результаты представлены ниже.

Сравнение значений ПН, вычисленных по предлагаемой методике с данными, полученными по методике [2] и с экспериментом [3]

В таблицах 4 и 5 приводятся результаты расчетов ПН, полученные по предлагаемой методике $\sigma_n(x)$ по (1), экспериментальные значения ПН $\sigma_3(x)$ по [3], а также результаты ПН, вычисленные по методике [2] $\sigma_2(x)$. Здесь же представлены отклонения $\Delta\sigma_n$ (n-количество экспериментальных точек) расчетных значений ПН, вычисленные с использованием новой методики по (1), и $\Delta\sigma_2$, полученные по методике [2] с использованием двух значений ПН для двух произвольных составов, от данных по ПН эксперимента [2] $\sigma_3(x)$.

Из анализа данных таблиц (4) и (5) и результатов исследований других систем видно, что предлагаемая методика определения параметров β и F дает значения ПН более близкие к экспериментальным, чем значения ПН, определенные по методике [2].

Таблица 3. Результаты расчетов ПН и их отклонений от данных [2] для системы Sn-Pb

x, моль д. Pb	0.02	0.07	0.14	0.21	0.23	0.25	0.26	0.27	0.29	0.32	0.54
$\sigma_3(x)$, [4]	528. 3	511. 7	494. 3	484	481. 9	480. 5	479. 8	479. 5	478. 6	480	465. 6
$\sigma_n(x)$ по (1)	526. 7	509. 1	494. 9	486. 2	483. 9	482. 8	481. 6	480. 5	479. 0	476. 8	464. 9
$\sigma_2(x)$	525. 7	507. 8	494. 3	486. 0	483. 9	482. 8	481. 7	480. 6	479. 2	477. 2	465. 6
$\Delta\sigma_n$	1,52	2,58	1,52	-2,2	- 2,05	- 2,33	- 1,82	- 1,01	- 0,44	3,12	0,6
$\Delta\sigma_2$	2,60	2,58	- 0,01	- 2,23	- 2,00	- 2,50	- 1,92	- 1,16	- 0,66	2,79	- 0,01

Таблица 4. Результаты расчетов ПН и их отклонений от данных [2] для системы Sn-Bi

x, моль д. Bi	0.014	0.025	0.066	0.094	0.243	0.403	0.419	0.448	0.459	0.57	0.807
$\sigma_3(x)$, [4]	517.3	504	475.9	463.6	429.2	411.9	411.1	404.3	406.8	398.5	385.5
$\sigma_n(x)$ по (1)	516.9	501.4	470.2	458.2	428.5	412.6	411.3	408.9	408.1	400.0	384.6
$\sigma_2(x)$	528.7	517.9	490.6	477.7	440.6	419.7	418.0	415.1	414.0	404.1	386.0
$\Delta\sigma_n$	0,41	2,55	5,56	5,35	0,66	-0,67	-0,17	-4,62	-1,31	-1,52	0,93
$\Delta\sigma_2$	-11,4	-13,9	-14,7	-14,1	-11,4	-6,17	-6,97	-10,8	-7,28	-1,52	-0,52

Также можно сказать, что достаточно точное определение значений ПН двух сплавов по методике [2] и удачный выбор составов этих сплавов позволяют рассчитать ПН сплавов с высокой точностью.

Выводы

1. Показана справедливость предложенного авторами уравнения изотермы поверхностного натяжения для систем *s*- и *r*-металлов.

2. Предложена новая методика определения значений β и F с использованием экспериментальных данных по поверхностному натяжению бинарных сплавов. Показано, что предложенная методика позволяет определить значения параметров β , F и рассчитать поверхностное натяжение сплава более точно.

3. Значения β и F , определенные по предлагаемой методике, могут отличаться значительно от результатов, определенных по методике с использованием данных по поверхностному натяжению двух сплавов произвольных составов. Однако это не так сильно влияет на определяемое значение поверхностного натяжения сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. З.Х. Калажоков, К.В. Барсокова, Заур Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Т.М. Таова. *Труды 2-го международного междисциплинарного симпозиума. «Физика низкоразмерных систем и поверхностей»*. Ростов-на-Дону, 2010.
2. Z. Kh. Kalazhokov, K. V. Zikhova, Z. Kh. Kalazhokov, Kh. Kh. Kalazhokov, and T. M. Taova. *High Temperature*. **50**, **3**, (2012) 440.
3. Х.И. Ибрагимов, Н.Л. Покровский, П.П.Пугачевич, В.К.Семенченко. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, 1965.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОБАЛЬТО-МАНГАНИТА $\text{NdMg}_2\text{CoMnO}_6\text{B}$ ИНТЕРВАЛЕ 298,15 – 673 К

Касенов Б.К.¹, Туртубаева М.О.², Касенова Ш.Б.¹, Сагинтаева Ж.И.¹

¹*Химико-металлургический институт имени Ж.Н. Абишева,
Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Ермакова 63, 100009.*

E-mail: kasenov1946@mail.ru

²*Карагандинский государственный университет имени
Е.А. Букетова, Республика Казахстан, г. Караганда,
ул. Университетская 28, 100028.*

Кобальтиты являются перспективными материалами для создания высокоэффективных и экологически чистых твердотельных оксидных источников питания, дешевых по сравнению с благородными металлами, катализаторов, кислородных мембран, термоэлектрических преобразователей и запоминающих устройств. Поиск новых кобальтосодержащих материалов и изучение их свойств является важной задачей как для фундаментальных исследований, так и с точки зрения их практического использования [1]. В ходе многочисленных экспериментов с практической направленностью показали, что системы, в которых имеет место замещение обладают более высокой эффективностью и, следовательно, являются более перспективными с практической точки зрения [2]. Перспективными также на наш взгляд является синтезирование соединений и исследование их физико-химических

свойств, в состав которых входят как кобальтиты, так и манганитыредкоземельных и щелочноземельных металлов[3].

В настоящей работе представлены результаты калориметрического исследования теплоемкости нового кобальтито-манганита $\text{NdMg}_2\text{CoMnO}_6$, синтезированного нами по керамической технологии из Nd_2O_3 , MgCO_3 , CoO и Mn_2O_3 .

На калориметре ИТ-С-400 в интервале температур 298,15-673 К были измерены удельные, а затем из них рассчитаны мольные теплоемкости $\text{NdMg}_2\text{CoMnO}_6$. Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных составляла не более 2,5 часов. Предел допускаемой погрешности $\pm 10\%$ [4, 5].

Перед проведением экспериментов проводилась градуировка прибора, которая заключалась в экспериментальном определении тепловой проводимости тепломера K_T . Для этого проводились пять параллельных экспериментов с медным образцом и столько же с пустой ампулой. Работа прибора проверена определением стандартной теплоемкости $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, значение которой [76,0 Дж/(моль К)] удовлетворительно согласуется с его рекомендованной величиной [79,0 Дж/(моль К)] [6]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [5, 7] (табл.1). Для усредненных значений удельных теплоемкостей рассчитаны их среднеквадратичные отношения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности.

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей кобальто-манганита $\text{NdMg}_2\text{CoMnO}_6$
 [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/кг; $C_p^\circ \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \Delta$	T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \Delta$
298.15	0,5719±0,0144	230±16	498	0,6188±0,0086	249±10
323	0,5924±0,0105	239±12	523	0,7225±0,0030	291±13
348	0,6376±0,0090	257±10	548	0,6754±0,0106	272±12
373	0,7238±0,0103	292±12	573	0,6026±0,0120	243±14
398	0,5139±0,0074	207±8	598	0,4673±0,0102	188±11
423	0,4751±0,0092	191±10	623	0,5967±0,0090	240±10
448	0,4530±0,0130	182±15	648	0,7626±0,0069	307±8
473	0,4273±0,0084	172±9	673	0,8562±0,0139	345±16

В работе нами [8] на этом же калориметре исследованы теплоемкости аналогичныхманганито-ферритов.

Из данных таблицы 1 и рисунка видно, что $\text{NdMg}_2\text{CoMnO}_6$ при 373 К и 523 К претерпевает λ -образные фазовые переходыII-рода, которые могут быть связаны с эффектами Шоттки, точками Кюри, Нееля, изменениями диэлектрической проницаемости, электропроводности и другими особенностями.

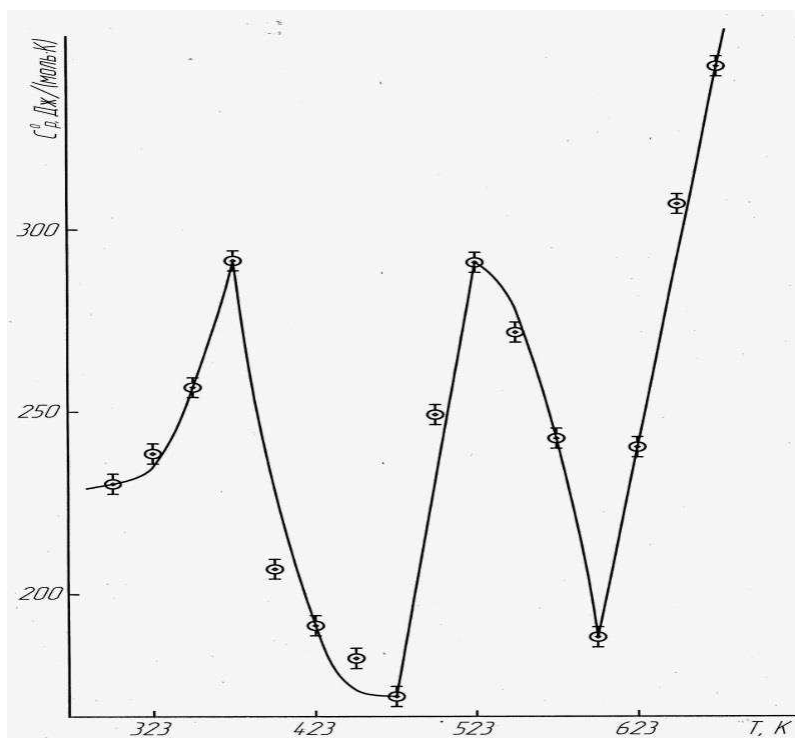


Рисунок. Температурная зависимость теплоемкости $\text{NdMg}_2\text{CoMnO}_6$

Далее с учетом температур фазовых переходов из экспериментальных данных выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости кобальто-манганита [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^0 = -(1378,6 \pm 67,1) + (3518,4 \pm 172,1)10^{-3} T + (497,7 \pm 24,2) 10^5 T^{-2} (298-373 \text{ K}), \quad (1)$$

$$C_p^0 = -(2184 \pm 106,3) + (3387 \pm 165,0)10^{-3} T + (1685,9 \pm 82,1)10^5 T^{-2} (373-473 \text{ K}), \quad (2)$$

$$C_p^0 = -(952,6 \pm 46,4) + (2377,7 \pm 115,6)10^{-3} T (373-523 \text{ K}), \quad (3)$$

$$C_p^0 = (6257 \pm 304,7) - (7604,7 \pm 370,3)10^{-3} T - (5439,9 \pm 264,9)10^5 T^{-2} (523-598 \text{ K}), \quad (4)$$

$$C_p^0 = -(1060,7 \pm 51,6) + (2088,4 \pm 101,7)10^{-3} T (598-673 \text{ K}). \quad (5)$$

Значение стандартной энтропии соединения было оценено методом ионных энтропийных инкрементов [9].

Из опытных данных по теплоемкостям кобальто-манганита и его стандартной энтропии были рассчитаны термодинамические функции $H^0(T) - H^0(298,15)$, $S^0(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Термодинамические функции нового кобальто-манганита $\text{NdMg}_2\text{CoMnO}_6 [C_p \pm \delta, \text{ Дж/кг}; C_p^0 \pm \Delta, \text{ Дж/(моль·К)}]$

T, К	$C_p^0(T) \pm \Delta, \text{ Дж/(моль·К)}$	$S^0(T) \pm \Delta, \text{ Дж/(моль·К)}$	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta, \text{ Дж/(моль)}$	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta, \text{ Дж/(моль·К)}$
298,15	229±11	238±7	-	238±7
300	230±11	225±11	460±20	224±11
325	236±12	244±12	6240±300	225±11

350	259±13	262±13	12400±600	227±11
375	295±14	281±14	19300±940	230±11
400	225±11	297±15	25620±1250	233±11
425	189±9	310±15	30750±1480	238±12
450	173±8	320±16	35250±1720	242±12
475	173±8	329±16	39540±1930	246±12
500	236±12	340±17	44700±2180	251±12
525	296±14	353±17	51350±2500	255±12
550	276±13	366±18	58490±2850	260±13
575	239±12	378±18	64970±3160	265±13
600	183±9	387±19	70290±3420	270±13
625	245±12	396±19	75750±3690	275±13
650	297±15	406±20	82510±4020	279±14
675	349±17	419±20	90590±4410	284±14

Таким образом, в интервале температур 298,15-673 К на приборе ИТ-С-400 были измерены теплоемкости $NdMg_2CoMnO_6$. На кривой зависимости $C_p^o \sim f(T)$ кобальто-манганита при 373 К и 523 К и выявлены λ -образные эффекты, вероятно, относящиеся к фазовым переходам II-рода.

Из экспериментальных данных с учетом температуры фазового перехода выведены уравнения температурной зависимости кобальто-манганита $NdMg_2CoMnO_6$, была оценена его стандартная энтропия. Рассчитаны термодинамические функции $H^o(T) - H^o(298,15)$, $S^o(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. О.В. Гайдук, Р.П. Пантеллер. *Методы и объекты химического анализа*. **6,3** (2011) 159.
2. Н.Б. Иванова, С.Г. Овчинникова, Коршунов М.М., Еремин И.М., Казак Н.В. *Успехи физ. наук*. **179, 8** (2009) 837.
3. С.N. R. Rao, P.V. Vanitha, A.K. Cheetham. *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 829.
4. Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепинидр. *Теплофизические измерения и приборы*, Машиностроение, Ленинград, 1986.
5. *Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400*. Актюбинский завод «Эталон», Актюбинск, 1986.
6. R.A. Robie, B.S. Hewingway, J.K. Fisher. *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (10⁵Paskals) Pressure and at Higher Temperatures*. Washington, 1978.
7. В.П. Спиридонов, А.А. Лопаткин. *Математическая обработка экспериментальных данных*. Изд-во МГУ, М., 1970.
8. Ш.Б. Касенова, А.Ж. Абильдаева, Ж.И. Сагинтаева и др. *Журнал физ. химии*. **87, 5** (2013) 719.
9. В.Н. Кумок. *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. Наука, Новосибирск, 1987.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЯДА ФЛАВОНОИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

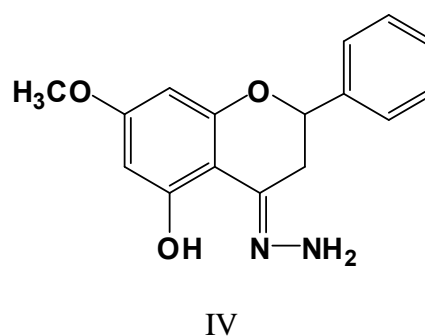
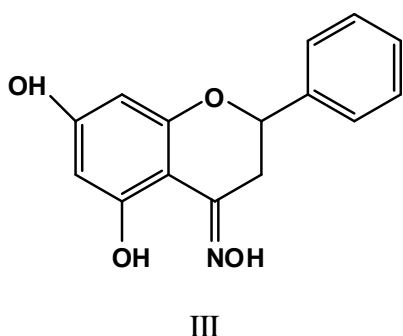
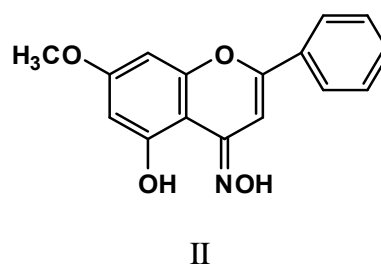
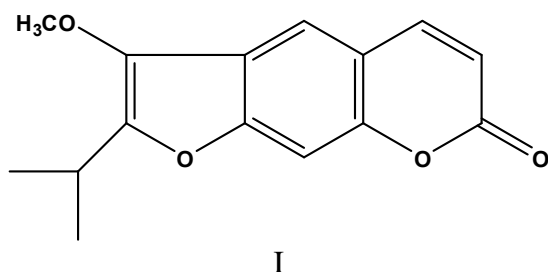
Касенов Б.К.¹, Касенова Ш.Б.¹, Мукушева Г.К.², Адекенов С.М.²,
Жанымханова П.Ж.², Тойгамбекова Н.²

¹Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Республика Казахстан,
г. Караганда, ул. Ермакова 63, 100009. E-mail: kasenov1946@mail.ru

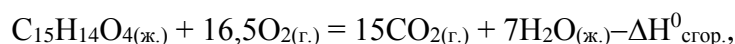
²АО «Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия»,
Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Газалиева 4, 100009.
E-mail: phyto_pio@mail.ru

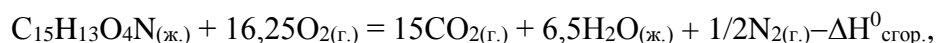
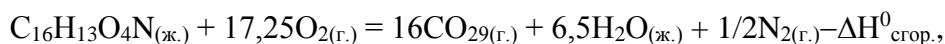
Одним из перспективных классов биологически активных веществ являются флавоноиды и их производные, которые представляют научный и практический интерес для медицины, пищевой и легкой промышленности. У ряда синтезированных и природных флавоноидов выявлены противоопухолевые активности [1]. Широкая биологическая активность флавоноидов определяется наличием в их структуре реактивных гидроксильных и карбонильных групп.

Исследования природных полифенолов послужили основой для создания целой области фармацевтической промышленности. Следует отметить, что для направленного синтеза, для стандартизации и сертификации лекарственных веществ на их основе, а также для выявления взаимосвязи структурных и энергетических характеристик необходимо знание их термохимических и термодинамических свойств. В связи с выше изложенными в данной работе приведены результаты расчета термодинамических свойств ряда флавоноидов и их производных: пеucedанина C₁₅H₁₄O₄ (I), оксима техтохризина C₁₆H₁₃O₄N (II), оксима пиноцембрина C₁₅H₁₃O₄N (III), гидразона пиностробина C₁₆H₁₆N₂O₃ (IV).



Приближенными методами [2] рассчитаны энтальпии сгорания, усредненные значения которых равны для (I) -7759, для (II) -8113, для (III) -7644 и для (IV) -8413 кДж/моль. Исходя из реакций:





вычислили $\Delta_f H^0(298,15)$ жидких (I), (II), (III) и (IV), равные соответственно -149,36; -46,0; -121,6 и -175,2 кДж/моль. Далее по эмпирическому уравнению [3], вычислили $\Delta H^0_{пл.}$ (I), (II), (III) и (IV), равные соответственно 51,1; 75,6; 75,6 и 73,0 кДж/моль. Далее по уравнениям:

$$\Delta_f H^0(298,15)C_{15}H_{14}O_{4(тв.)} = \Delta_f H^0(298,15)C_{15}H_{14}O_{4(ж.)} - \Delta H^0_{пл.},$$

$$\Delta_f H^0(298,15)C_{16}H_{13}O_4N_{(тв.)} = \Delta_f H^0(298,15)C_{16}H_{13}O_4N_{(ж.)} - \Delta H^0_{пл.},$$

$$\Delta_f H^0(298,15)C_{15}H_{13}O_4N_{(тв.)} = \Delta_f H^0(298,15)C_{15}H_{13}O_4N_{(ж.)} - \Delta H^0_{пл.},$$

$$\Delta_f H^0(298,15)C_{16}H_{16}N_2O_{3(тв.)} = \Delta_f H^0(298,15)C_{16}H_{16}N_2O_{3(ж.)} - \Delta H^0_{пл.}$$

вычислены $\Delta_f H^0(298,15)$ кристаллических модификаций (I), (II), (III) и (IV), равные соответственно -200,4; -121,6; -197,2 и -248,2 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Н. Прибыткова, С.М. Адекенов. *Флавоноиды растений рода Artemisia*. Ғылым, Алматы, 1999.
2. А.С. Казанская, В.А. Скобло. *Расчеты химических равновесий*. Высшая школа, М., 1974.
3. В.В. Викторов. *Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты*. Химия, М., 1977.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ХРОМИТА $YbMgCr_2O_{5,5}$

Касенов Б.К.¹, Касенова Ш.Б.¹, Сагинтаева Ж.И.¹, Куанышбеков Е.Е.¹, Сейсенова А.А.¹,
Смагулова Д.И.¹, Туртубаева М.О.², Бектурганова А.Ж.¹

¹*Химико-металлургический институт имени Ж.Н. Абишева,
Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Ермекова 63, 100009.*

E-mail: kasenov1946@mail.ru

²*Карагандинский государственный университет имени
Е.А. Букетова, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, 100028.*

Наноматериалы стали основным направлением развития перспективных технологий последнего десятилетия. Особое внимание при этом уделяется разработке новых методов, позволяющих осуществлять синтез и сборку наноструктур. Данные процессы имеют особое значение, поскольку именно от них зависит возможность практического применения материалов. Создание наноразмерных материалов – несомненный приоритет для мирового сообщества, так как работы в этом направлении всегда имеют большой экономический, политический и социальный резонанс, принося огромные дивиденды глобальному научно -

техническому прогрессу.

Нанокристаллы неорганического состава имеют весьма широкоераспространение как в природе, так и в технике. Существующие методы позволяют получать неорганические нанокристаллы самого разнообразного состава [1-3].

Сложные оксидные соединения на основе хрома (III) характеризуются наибольшей устойчивостью, т.к. для него характерно большое число кинетически устойчивых комплексов. Одна из особенностей хромитов редкоземельных элементов (РЗЭ) при нормальных температурах – их значительная электропроводность и слабоположительный температурный коэффициент изменения электропроводности. При введении добавок щелочноземельных элементов их электропроводность увеличивается. Этим пользуются в технике для изготовления токопроводящих керамических изделий.

Электронная конфигурация входящих в состав ионов контролирует электрические свойства хромитов РЗЭ. Большая часть из них является полупроводниками *p*-типа в широком температурном интервале. Исходя из предположения о локализованности состояния *3d*-электронов, процесс электрического переноса в этих материалах можно представить как перескок электронов от иона к иону [4, 5].

Хромиты РЗЭ обладают структурой искаженного ромбического и тетрагонального перовскита (CeCrO_3) [6]. Величина параметра *b* практически не изменяется, *aa* и *c* уменьшаются от La к Lu.

В настоящей работе представлены результаты калориметрического исследования теплоемкости полученного нами наноструктурированного хромита $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$ [7].

Калориметрическое исследование теплоемкости наноструктурированного хромита $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$ проводили на калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К.

Принцип работы прибора основывается на сравнительном методе динамического калориметра с тепломером. По техническим характеристикам измерения проводились через 25 К, при каждой температуре проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Для удельных теплоемкостей определялись среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности (Δ). Погрешности измерения на приборе ИТ-С-400 по паспортным данным не превышают 10% [8, 9].

Таблица 1. Экспериментальные значения наноструктурированного хромита $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$ [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/г·К; $C_p^\circ \pm \Delta$, Дж/(моль·К)]

T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \Delta$	T, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^\circ \pm \Delta$
298,15	0,700±0,046	273±18	498	0,678±0,067	264±23
323	0,896±0,074	349±29	523	0,770±0,072	300±28
348	0,970±0,080	378±31	548	0,886±0,056	345±22
373	1,047±0,056	408±22	573	0,952±0,059	371±23
398	0,931±0,067	363±26	598	1,075±0,059	419±23
423	0,772±0,051	301±21	623	1,102±0,054	429±21
448	0,633±0,057	246±22	648	1,176±0,074	458±29
473	0,461±0,044	179±17	673	1,227±0,085	478±33

Из данных таблицы 1 и рисунка видно, что $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$ при 373 К претерпевает λ-образные фазовые переходы II-рода. Выявленные фазовые переходы II-рода указывает на

наличие особых свойств и, вероятно, могут быть связаны с эффектами Шоттки, точками Кюри, Нееля и другими особенностями, характерными таким превращениям.

С учетом температур фазовых переходов из экспериментальных данных, приведенных в таблице 1, выведены уравнения температурной зависимости хромита [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^0 = (1192,0 \pm 86,9) - (1081,2 \pm 78,8) \cdot 10^{-3} T - (530,3 \pm 38,7) \cdot 10^5 T^{-2}, (298-373 \text{ K}) \quad (1)$$

$$C_p^0 = (1258,8 \pm 91,8) - (2282,4 \pm 166,4) \cdot 10^{-3} T, (373-423 \text{ K}) \quad (2)$$

$$C_p^0 = (1288,7 \pm 98,0) - (598,9 \pm 43,7) \cdot 10^{-3} T - (1848,2 \pm 134,8) \cdot 10^5 T^{-2}, (423-673 \text{ K}) \quad (3)$$

Значение стандартной энтропии соединения было оценено методом ионных энтропийных инкрементов [10].

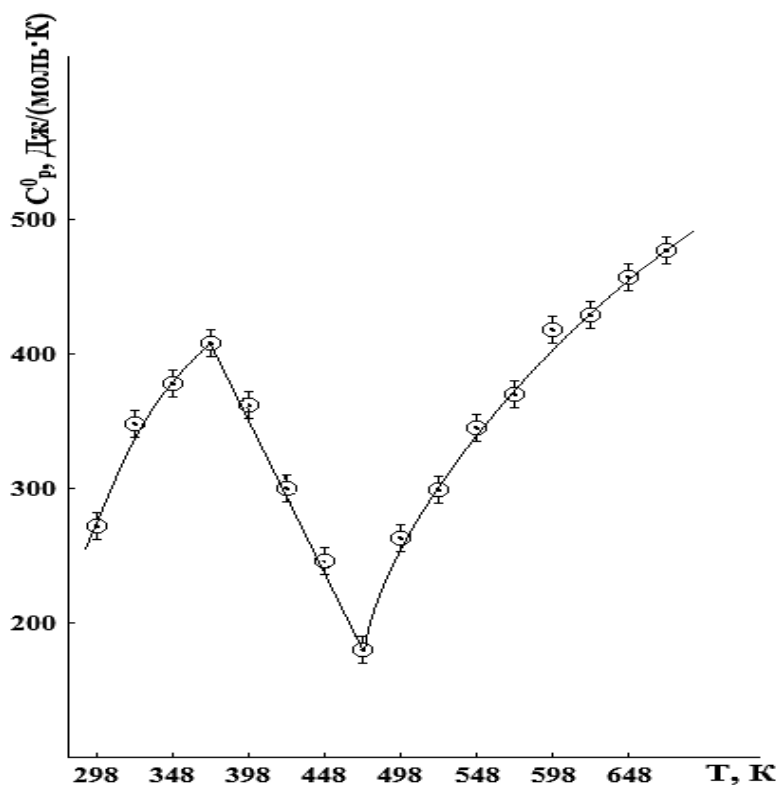


Рисунок. Температурная зависимость теплоемкости $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$

Температурные зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ и термодинамические функции $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого хромита были вычислены из опытных данных по $C_p^0(T)$ и расчетных значений $S^0(298,15)$. При оценке погрешностей функций $S^0(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$ учитывали погрешности оценки $S^0(298,15)$ (~ 3.0) (таблица 2).

Таблица 2 – Термодинамические функции наноструктурированного хромита $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/(моль)	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298,15	273±20	185±6	-	185±6
300	278±20	178±18	550±40	185±19
350	381±28	239±25	17330±1260	189±19

Продолжение таблицы 2

400	346±25	290±30	36590±2670	199±20
450	231±17	324±33	51030±3720	211±22
500	250±18	347±36	61570±4490	224±23
550	348±25	375±39	76680±5590	236±24
600	416±30	409±42	95890±6990	249±26
650	462±34	444±46	117910±8600	263±27

Таким образом, впервые в интервале температур 298,15–673К экспериментально определены изобарные теплоемкости хромита $\text{YbMgCr}_2\text{O}_{5,5}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*. Физматлит, М. 2005.
2. А.В. Струк, В.И. Кравченко, Ф.Г. Ловшенко, Ф.И. Пантелеенко, А.В. Рогачев и др. *Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы*. ЭнергATOMиздат, М., 2004.
3. Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. *Наноструктурные материалы: учеб.пособие для студ. высш. учеб. заведений*. Издательский центр “Академия”, М., 2005.
4. М.Н. Набока, Л.С. Палатник, В.Я. Шевченко. *Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева*. **36, 6** (1981) 31.
5. В.П. Жузе. *Журн. Всесоюз. хим. общества им. Д.И. Менделеева*. **36, 6** (1981)95.
6. S.Ouezel–Ambrunaz, V. Mareschal. *Bull. Soc. fr. miner. etcystallogr.* **86** (1963) 204.
7. Б.К. Касенов, Ж.И. Сагинтаева, Ш.Б. Касенова и др. *Энциклопедия инженера-химика*. **5** (2014) 11.
8. Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин и др. *Теплофизические измерения и приборы*. Машиностроение, Ленинград, 1986.
9. *Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400*. Актюбинский завод «Эталон», Актюбинск, 1986.
10. Н. Кумок. *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. Наука, Новосибирск, 1987.

ТЕРМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ ИЗОТРОПНЫХ ИЗОСТАТИЧЕСКИХ ГРАФИТОВ

Костановский А.В., Костановская М.Е., Зеодинов М.Г., Пронкин А.А.

ОИВТ РАН, Россия, Ижорская ул, д. 13, корп. 2, Москва.

E-mail: Kostanovskiy@gmail.com

Приведены результаты экспериментальных исследований среднего термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) изотропных изостатических графитов марок DE-24 и ГИП-4 для области температуры 1200-2300 К. Принцип измерения ТКЛР основан на измерении относительного удлинения - расстояния между двумя метками. Использовались метки в виде сквозных цилиндрических отверстий, выполненные на изотермическом участке образца. Образцы представляли собой цилиндрические стержни длиной 25 мм и диаметром \approx 6мм. Нагрев образца осуществляли радиационным тепловым потоком, который создавался цилиндрическим нагревателем, изготовленным также из графита. Температура отнесения определялась на основе измерения действительной

температуры внутри образца, измеряемой двумя моделями абсолютно черного тела, которые были выполнены вне области измерения относительного удлинения. При этом расстояние между метками и моделями АЧТ выбиралось таким образом, чтобы избежать их термического влияния друг на друга. Температура моделей абсолютно черного тела измерялась яркостным микропирометром, который работает на длине волны 0,65 мк. Расстояние между метками при комнатной температуре перед началом и после эксперимента $l_0=l_{300K}$, относительное удлинение $\Delta l/l_0$ образцов нагретом состоянии определяли при обработке фотографий. Отсчет величин l_0 и $\Delta l=l_{T_{\max}}-l_0$ проводился в пикселях. Использовался вариант определения расстояния Δl и l_0 по центрам меток, которые находили по трем точкам вписанной в метку окружности. Важно, что все фотографии делали при неизменном фокусном расстоянии. Для повышения точности определения центра каждой окружности обработку фотографий проводили не менее пяти раз.

Дополнительно представленные результаты экспериментального исследования стабильности относительного удлинения при циклических термических нагрузках.

ОЦЕНКА СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ПРИ 298.15 К ПО ДАННЫМ ОБИХ ТЕПЛОЕМОСТЯХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ 77 К

Куликов Л.А., Успенская И.А.

МГУ имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, ira@td.chem.msu.ru

Для расчетов фазовых и химических равновесий с участием кристаллических веществ обычно используются их энтропии при 298.15 К, представленные в термодинамических справочниках или оригинальных работах. При наличии данных о теплоемкостях эти энтропии можно пересчитать на другие интересующие температуры. Основным методом определения значений энтропии при 298.15 К является интегрирование температурных зависимостей теплоемкости в интервале от 0 К до комнатных температур. Однако очень часто имеющиеся в литературе данные о $C_p(T)$ начинаются с температур выше температуры кипения жидкого азота (77 К). Основная причина этого - высокая стоимость измерений методом адиабатической калориметрии при использовании жидкого гелия в качестве хладагента.

В настоящей работе анализируется возможность использования сравнительно высокотемпературных, «азотных» теплоемкостей для оценки стандартных энтропий при 298.15 К, основываясь на недавно описанном методе аппроксимации функций $C_p(T)$ линейной комбинацией функций Эйнштейна в широком интервале температур [1]:

$$C_p(T) = \sum_{i=1}^m \alpha_i C_E(\theta_i) = 3R \sum_{i=1}^m \alpha_i \frac{(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2}. \quad (1)$$

Объектами исследования выбраны следующие группы веществ:

1. уранаты щелочных и щелочноземельных металлов,
2. халькогениды металлов Vb – группы,
3. цирконаты щелочноземельных металлов,
4. цирконаты и фосфаты редкоземельных элементов,
5. фосфаты железа,
6. алюминаты 3d-элементов.

При выборе объектов учитывали наличие надежных экспериментальных данных для нескольких представителей данного класса соединений, отсутствие аномалий на температурной зависимости теплоемкости изучаемого вещества в исследуемом интервале

температур либо наличие на кривой $C_p(T)$ аномалий известной природы, вклад которых в теплоемкость может быть оценен независимыми методами.

Значения параметров α_i , θ_i уравнения (1) находили, решая системы нелинейных уравнений методом наименьших квадратов с использованием алгоритмов Trust-region-reflective и Левенберга-Маркуарта из пакета MATLAB. Целевая функция представляла собой абсолютную разность квадратов экспериментальных и рассчитанных значений теплоёмкости. Результаты вычислений считались удовлетворительными, если набор статистически значимых параметров описывал экспериментальные данные в пределах погрешности их измерений. Для адекватного описания кривой теплоемкости от гелиевых температур до комнатной, как правило, оказывалось достаточно 6-8 параметров; при сокращении температурного интервала число параметров уменьшалось до 4-6.

В качестве иллюстрации полученных результатов ниже приведены параметры температурной зависимости теплоемкости уранатов, рассчитанные при аппроксимации всего интервала измерений $C_p(T)$ (табл.1) и от температуры кипения жидкого азота (табл.2). Численные значения параметров даны с запасными (незначащими) цифрами, чтобы избежать ошибки в значении функции $C_p(T)$. Стандартные энтропии при 298.15 К, рассчитанные по формуле:

$$S(T) = \sum_{i=1}^m \alpha_i S_E(\theta_i) = 3R \sum_{i=1}^m \alpha_i \left[\frac{\theta_i/T}{e^{\theta_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_i/T}) \right], \quad (2)$$

с двумя наборами параметров из табл.1 и 2, представлены в табл.3. Видно, что значения $S^{298.15}$, полученные при обработке с помощью функций Эйнштейна первичных экспериментальных данных от «гелиевых» температур (S^0_1), в пределах погрешности совпадают величинами, приведенными в оригинальных работах. Более того, сумма параметров α_i для каждого соединения близка к сумме числа атомов в молекуле вещества, на что указывалось в работе [1]. Энтропия, рассчитанная по «азотной» области измерений (S^0_{II}), для всех исследованных веществ меньше «гелиевой» из-за невозможности корректного восстановления низкотемпературной акустической части колебательного спектра кристалла при аппроксимации данных выше 77 К. Относительная погрешность для уранатов составила, в среднем, 4.6 %. Для других рассмотренных веществ, основной вклад в теплоёмкость которых дает решеточная составляющая, получены аналогичные результаты (3-5 %).

Возможность оценки стандартной энтропии при 298.15 К по ограниченному участку кривой $C_p(T)$ при наличии дополнительных вкладов в теплоемкость, помимо решеточной, проверялась на примере соединений железа и РЗЭ. Было показано, что в этом случае величина $\Delta S/S^0_1$ может достигать 10%, однако априорный учет соответствующего вклада в теплоемкость и стандартную энтропию уменьшает ее до 2-3 %.

Табл. 1. Параметры уравнения (1), полученные при обработке результатов измерений теплоемкости уранатов от «гелиевых» температур

Вещество	Ист.	α_1	$\theta_1 \cdot 10^2$	α_2	$\theta_2 \cdot 10^2$	α_3	θ_3
CaUO ₄	[2]	3.20±0.2	3.86±0.1	1.9±0.1	8.71±0.6	0.88±0.06	137.9±5
SrUO ₄	[2]	2.16±0.1	2.10±0.09	2.65±0.08	5.30±0.1	0.65±0.08	85.4±4
BaUO ₄	[3]	2.29±0.1	2.47±0.08	2.35±0.07	6.08±0.2	1.04±0.06	96.4±2
Na ₂ UO ₄	[4]	3.73±0.1	2.94±0.07	2.49±0.09	7.28±0.2	0.89±0.05	97.4±3
Cs ₂ UO ₄	[5]	2.7±0.1	2.52±0.1	2.1±0.2	6.52±0.4	2.2±0.1	91.8±2
Na ₂ U ₂ O ₇	[6]	5.3±0.2	2.78±0.1	4.0±0.2	7.62±0.4	1.9±0.2	94.5±4
Cs ₂ U ₂ O ₇	[7]	4.1±0.2	2.34±0.1	4.1±0.2	6.72±0.3	2.7±0.2	74.1±3

Табл. 2. Параметры уравнения (1), полученные при обработке результатов измерений теплоемкости уранатов от «азотных» температур

Вещество	α_1	$\theta_1 \cdot 10^2$	α_2	$\theta_2 \cdot 10^2$	α_3	$\theta_3 \cdot 10^2$
CaUO ₄	3.0±0.4	2.70±0.2	2.8±0.3	6.99±0.6	—	—
SrUO ₄	3.0±0.2	1.91±0.1	2.5±0.2	5.51±0.3	—	—
BaUO ₄	3.5±0.1	2.11±0.07	2.25±0.09	6.61±0.3	—	—
Na ₂ UO ₄	3.3±0.2	2.06±0.08	1.01±0.06	12.98±1	3.1±0.1	5.27±0.2
Cs ₂ UO ₄	3.9±0.2	1.44±0.1	0.88±0.06	12.97±1	2.6±0.1	4.77±0.3
Na ₂ U ₂ O ₇	5.3±2	1.85±0.5	2.2±0.6	12.78±4	4.3±1	5.20±2
Cs ₂ U ₂ O ₇	5.6±0.7	1.42±0.2	1.8±0.3	12.94±2	4.2±0.3	5.04±0.7

Табл. 3. Стандартные энтропии уранатов при 298.15 К

Вещество	Ист.	$S^{\circ}_{298.15}$			$\Delta S^{\circ} = S^{\circ}_I - S^{\circ}_{II}$	$\Delta S/S^{\circ}_I, \%$
		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹				
		Ориг. работа	I	II		
CaUO ₄	[2]	114.7±1.6	114.2±0.6	109.4±1.3	4.7	4.2
SrUO ₄	[2]	147.2±1.8	147.1±0.4	140.8±0.6	6.2	4.2
BaUO ₄	[3]	153.97±0.3	151.6±0.5	142.0±0.5	9.6	6.3
Na ₂ UO ₄	[4]	166.02±0.3	165.6±0.6	160.0±0.1	5.7	3.4
Cs ₂ UO ₄	[5]	219.66±0.4	219.0±0.9	210.0±0.1	9.0	4.1
Na ₂ U ₂ O ₇	[6]	275.86±0.8	275.0±1.5	263.5±0.6	11.5	4.2
Cs ₂ U ₂ O ₇	[7]	327.75±0.66	326.6±1.7	307.6±0.4	19.0	5.8

На основе проведенных расчетов сделан вывод, что если на кривых $C_p(T)$ вещества отсутствуют аномалии или есть возможность учесть дополнительные вклады в теплоемкость, то аппроксимации результатов адиабатических измерений выше 77 Кс использованием комбинации функций Эйнштейна позволяет получить значение стандартной энтропии, отличающееся от истинного не более чем на 5 %. По существу, речь идет о введении масштабирующего множителя для оценки $S^{\circ}_{298.15}$ по результатам измерений теплоемкости от температуры кипения жидкого азота. Значение масштабирующего множителя может быть уточнено (тем самым, уменьшена ошибка оценки), если провести расчеты, аналогичные описанным выше, для узкой группы родственных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 13-03-00328).

ЛИТЕРАТУРА

- Voronin G.F., Kutsenok I.B. *J. Chem. Eng. Data* **58** (2013) 2083
- Konings R.J.M., Popa K., Colineau E., Wastin F. *J. Chem. Thermod.*, **40** (2008) 220
- Popa K., Colineau E., Wastin F., Konings R.J.M. *J. Chem. Thermod.* **39** (2007) 104
- Osborne D.W., Flotow H.E., Dallinger R.P., Hoekstra H.R. *J. Chem. Thermod.* **6** (1974) 751
- Osborne D.W., Brletic P.A., Hoekstra H.R., Flotow H.E. *J. Chem. Thermod.* **8** (1974) 361
- Cordfunke E.H.P., Muis R.P., Ouweltjes W., Flotow H.E., O'Hare P.A.G. *J. Chem. Thermod.*, **14** (1982) 313
- O'Hare P.A.G., Flotow H.E., Hoekstra H.R. *J. Chem. Thermod.* **13** (1981) 1075

ИССЛЕДОВАНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Рощупкин В.В., Ляховицкий М.М., Покрасин М.А.,

Чернов А.И., Минина Н.А., Соболев Н.Л.

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 49.*

E-mail: pokrasin@gmail.com

Работоспособность оборудования, используемого в энергетическом, нефтехимическом и других производствах, зависит от надежности материалов и изделий, которые находятся под воздействием механических и температурных нагрузок и влиянием агрессивных сред. Использование в энергомашиностроительной отрасли новых перспективных материалов предполагает всестороннее исследование их теплофизических и механических свойств. Перспективными методами оценки физико-механических параметров и структуры материалов являются акустические методы.

Современные ультразвуковые методы обладают большой универсальностью. С их помощью можно исследовать не только упругие свойства материалов [1], но и электронную структуру металлов и сплавов, сверхпроводимость, внутреннее трение, фазовые переходы первого и второго рода, структуру и свойства различных дефектов [2].

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования акустических свойств ряда чистых металлов при высоких температурах, а также рассчитанных на их основе теплофизических и механических свойств.

Исследование акустических свойств металлов и их сплавов в широком температурном диапазоне представляет достаточно сложную в техническом плане задачу, т.к. пьезоэлектрические датчики используются при температурах близких к комнатной. Следовательно, датчик должен находиться за пределами области нагрева. Для проведения высокотемпературных исследований был использован предложенный в [3] способ измерения скорости и коэффициента затухания ультразвука. В соответствии с описываемой методикой измерения акустических свойств материалов проводятся на проволочных образцах диаметром до 3 мм и соотношением длины образца к их диаметру не менее 25-30. Однако в методику измерений был внесен ряд конструктивных и методических изменений, позволивших в значительной степени повысить точность и надежность экспериментальных результатов. Технология акустических измерений, разработанная и использованная авторами, подробно описана в работе [4].

Полученные значения скорости звука представляют собой скорость ультразвука продольной волны, удовлетворяющую условию: $\lambda \gg D$, где λ – длина звуковой волны, D – диаметр стержня. Скорость звука в бесконечной среде может на 15-20 % отличаться от полученных результатов для проволочных образцов [1].

Поскольку в расчетные формулы для определения скорости и коэффициента затухания ультразвука входит длина рабочей части образца, то для учета температурного линейного расширения образцов при расчете значений скорости и коэффициента затухания ультразвука были проведены предварительные исследования на высокоскоростном термическом дилатометре DL-1500-RH (ULVAC SINKU-RIKO, Japan) в том же температурном интервале при такой же скорости изменения температуры.

Погрешность измерения скорости ультразвука составляет 0,2 %, коэффициента затухания – 3 %, относительного температурного расширения образца – 0,1 %.

Авторами были исследованы акустические свойства армко-железа, технически чистого титана ВТ1-00, никеля, циркония, кобальта в диапазоне температур 20–1000 °С. Полученные экспериментальные и рассчитанные на их основе данные о свойствах исследованных материалов обрабатывались методом наименьших квадратов для получения их

температурных зависимостей в виде $Y = A + Bt + Ct^2 + \dots$, где Y – свойство, t – температура в $^{\circ}\text{C}$. Коэффициенты A , B , C представлены в таблице. В таблице указан температурный диапазон аппроксимации, что связано с наличием фазовых переходов в ряде исследованных материалов.

Коэффициенты аппроксимирующих уравнений

Металл	Свойство	A	B	C
Титан BT1-00	Скорость звука c , м/с	4535.5	-1.39	–
	Коэф. затухания звука, a , м^{-1}	4.24	0.004	$1.0 \cdot 10^{-6}$
	Относительное температурное расширение $\Delta L/L_0$, %	-0.084	0.001	–
	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	4511.4	-0.14	–
	Модуль Юнга E , ГПа	92.10	-0.06	–
Армко-железо	Скорость звука c , м/с диапазон 20-900 $^{\circ}\text{C}$.	4963,0	$-7.0 \cdot 10^{-4}$	–
	Коэф. затухания звука, a , м^{-1} диапазон 20-900 $^{\circ}\text{C}$.	1.924	0.006	$-1.5 \cdot 10^{-8}$
	Относительное температурное расширение $\Delta L/L_0$, %	-0.047	0.001	$1.2 \cdot 10^{-7}$
	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	7860.6	-0.035	$-4.8 \cdot 10^{-7}$
	Модуль Юнга E , ГПа	192.69	-0.06	$-3.3 \cdot 10^{-5}$
Никель	Скорость звука c , м/с диапазон 20 – 360 $^{\circ}\text{C}$,	4761.6	-6.22	0.01
	диапазон 360 – 1050 $^{\circ}\text{C}$	4657.5	-0.38	$-4.5 \cdot 10^{-4}$
	Коэф. затухания звука, a , м^{-1} ,	3.103	0.114	$-1.7 \cdot 10^{-4}$
	диапазон 20 – 360 $^{\circ}\text{C}$,	12.56	-0.045	$8.53 \cdot 10^{-5}$
	диапазон 360 – 1050 $^{\circ}\text{C}$			
	Относительное температурное расширение $\Delta L/L_0$, %	-0.039	0.001	$3.1 \cdot 10^{-7}$
	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	8910.4	-0.37	$-7.1 \cdot 10^{-5}$
Модуль Юнга E , Гпа диапазон 20 – 360 $^{\circ}\text{C}$,	190.5	-0.407	0.001	
диапазон 360 – 1050 $^{\circ}\text{C}$	195.1	-0.05	$-2.0 \cdot 10^{-5}$	
Цирконий	Скорость звука c , м/с	3829.6	-1.27	$-1.4 \cdot 10^{-4}$
	Коэф. затухания звука, a , м^{-1}	1.943	-0.001	$5.7 \cdot 10^{-4}$
	Относительное температурное расширение $\Delta L/L_0$, %	-0.53	$8.2 \cdot 10^{-4}$	$-1.9 \cdot 10^{-7}$
	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	6478.1	-0.16	$5.3 \cdot 10^{-5}$
	Модуль Юнга E , ГПа	88.52	-0.10	$-1.1 \cdot 10^{-4}$
Кобальт	Скорость звука c , м/с	4885.5	-1.12	–
	Коэф. затухания звука, a , м^{-1}	11.02	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$2.76 \cdot 10^{-8}$
	Относительное температурное расширение $\Delta L/L_0$, %	0.03	0.002	–
	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	8977.3	-0.47	$2.1 \cdot 10^{-5}$
	Модуль Юнга E , ГПа	205.5	-0.07	$-1.5 \cdot 10^{-5}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-08-00073а).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Физическая энциклопедия*. Большая Российская энциклопедия, М., 4, 1994.
2. А.Е. Колесников. *Ультразвуковые измерения*. Издательство стандартов, М., 1970.
3. N.K. Gobran and H. Youssef. *The Journal of the Acoustical Society of America*. **39**(1966) 1120.
4. И.И. Новиков, В.В. Рощупкин, М.А. Покрасин, М.М. Ляховицкий, А.И. Чернов, А.Г. Пенкин, Н.Л. Соболев, А.Г. Кольцов. *Приборы*. **3** (2012) 51.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СОЛЕЙ НИТРОДИАЗОЛОВ

Конькова Т.С.¹, Мирошниченко Е.А.¹, Воробьев А.Б.¹, Иноземцев Я.О.¹,
Матюшин Ю.Н.¹, Далингер И.Л.², Шкинева Т.К.², Шевелев С.А.²

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
Россия, г. Москва, 119991, Ул. Косыгина, 4.

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
г. Москва, 119991, Ленинский пр-кт, 41.

E-mail: eamir02@mail.ru

Соли анионов с азотсодержащими гетероароматическими катионами привлекают повышенное внимание благодаря высокой энергетической эффективности при приемлемой термостабильности и пониженной чувствительности к механическим воздействиям [1].

Соединения **1-5** (табл.1) для термохимических исследований получали нейтрализацией при температуре 10-15 °С эквивалентным количеством 5М раствора NH₃ в метаноле соответствующих NH-азолов. Диазолы синтезировали по стандартным методикам: 3,4-динитропиразол и 3,5-динитропиразол [1]; 2,4-динитроимидазол и 4,5-динитроимидазол [2]; 3,4,5-тринитропиразол [3]. После удаления растворителя твердые образцы солей **1-5** многократно перекристаллизовывали из нитрометана и высушивали в вакуум-эксикаторе при 100°C до постоянного веса в течение 6 ч. Чистоту веществ контролировали с помощью ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии и данных элементного анализа. Соединение **7** получено по [3] и дополнительно очищено для термохимических исследований сублимацией при пониженном давлении.

Калориметрические измерения энергий сгорания веществ выполняли на прецизионном автоматическом калориметре сжигания с изотермической оболочкой, разработанном в ИХФ РАН специально для сжигания энергоемких соединений [4]. Основные характеристики конструкции используемого в работе калориметра: 1) малый тепловой эквивалент (~ 500 кал·градус⁻¹) при относительно большом объеме бомбы (200 см³); 2) простая установка бомбы в калориметре (достаточно снять крышки оболочки и калориметрического сосуда, опустить бомбу и закрыть крышки); 3) непрерывно термостатируемая оболочка; 4) постоянно закрепленный в оболочке жидкостной герметичный калориметрический сосуд выполнен в виде стакана с двойными стенками (постоянное количество калориметрической жидкости обеспечивает постоянство теплового эквивалента); 5) высокая воспроизводимость измерений - среднеквадратичные отклонения (3÷5)·10⁻³%. Методика выполнения калориметрических измерений подробно изложена в работе [5].

В табл. 1 представлены термохимические данные исследованных соединений. Величины энтальпий образования 3,4,5 - тринитропиразола и 1-метил-3,4,5-тринитротетразола согласуются между собой (с учетом энтальпии замены Н на группу СН₃), что косвенно подтверждает достоверность полученных данных для этих соединений.

Энергии солеобразования ΔH_{salt} предложено оценивать по уравнению (1)

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d)_{\text{cr}} + \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_g + \Delta H_{\text{salt}} = \Delta H_f^\circ(\text{C}_a\text{H}_{b-1}\text{N}_c\text{O}_d^- \cdot \text{NH}_4^+)_{\text{cr}} \quad (1)$$

Энтальпия образования $\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3)_g = -10.98 \pm 0.02$ ккал·моль⁻¹ [6].

Величины энтальпий солеобразования приведены в табл. 2.

Из табл.2 видно, что энтальпии солеобразования более сильных пиразольных кислот имеют соответственно более высокие значения энтальпии солеобразования, чем энтальпии солеобразования динитроимидазолов (из термодимических данных также следует, что тринитропиразол более сильная кислота, чем динитропиразол).

Таблица 1. Термодимические характеристики нитродиазолов и их солей

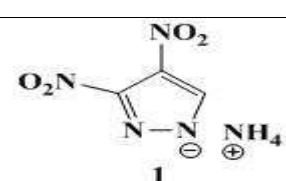
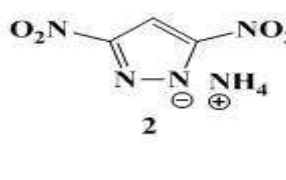
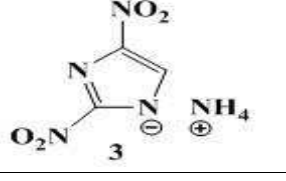
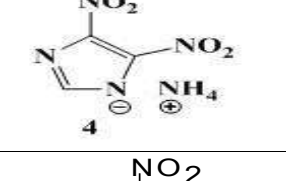
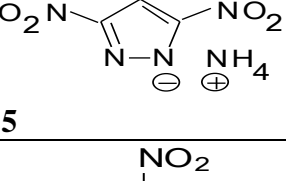
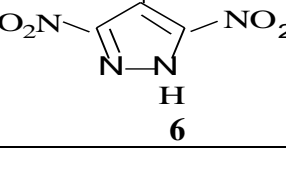
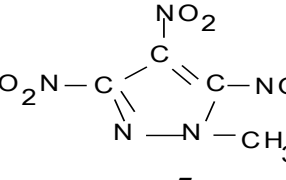
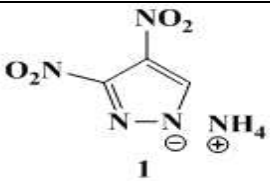
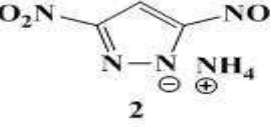
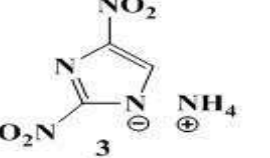
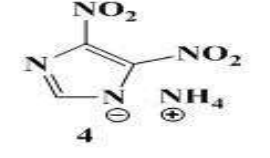
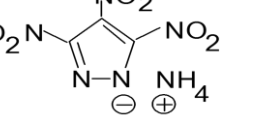
Соединение	$-\Delta U'_B$ (кал·г ⁻¹)	$-\Delta H_c^\circ$ (ккал·моль ⁻¹)	ΔH_f° (ккал·моль ⁻¹)
 1	2575.3±3.2	448.4± 0.6	-4.5± 0.6
 2	2534.8 ±4.8	441.3 ± 0.8	-11.6± 0.8
 3	2463.4±4.8	428.8± 0.8	-24.1± 0.8
 4	2480.9±4.5	431.9± 0.8	-21.0± 0.8
 5	1836.2 ± 1.9	400.4± 0.4	-18.4± 0.4
 6	1667.1± 2.6	338.5± 0.5	22.2± 0.5
 7	2313.5±3.3	498.6 ± 0.7	19.9 ± 0.7

Таблица 2. Энтальпии солеобразования аммониевых солей, ккал·моль⁻¹

Соединение	ΔH_f°	$\Delta H_f^{\circ*}$	ΔH_{salt}
	-4.5	28.4[7]	-21.9
	-11.6	22.4[7]	-23.0
	-24.1	1.9[7]	-15.0
	-21.0	8.7[7]	-18.7
	-18.4	22.2	-29.6

* Энтальпии образования нитродиазолов в стандартном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.W.A.M. Janssen, H.J. Koeners, C.G. Kruse, C.L. Habraken. *J. Org. Chem.* **38**, **10** (1973)1777.
2. J.R. Cho, K.J. Kim, S.G. Cho, J.K. Kim. *J. Het. Chem.* **39**, **1**(2002) 141.
3. I.L. Dalinger, I.A. Vatsadze, T.K. Shkineva, G.P. Popova, S.A. Shevelev. *Mendeleev Commun.* **20**, **5** (2010) 253.
4. Ja.O.Inozemtcev, A.B. Vorobev, Yu.N. Matjushin, I.A. Zhiltcov, D.E. Koshmanov. *Bomb calorimeter for measurements of heats of combustion propellants (variants): The Patent of Russian Federation.* RU 23334961, 2008.
5. Т.С. Конькова, Ю.Н. Матюшин, Е.А. Мирошниченко, А.Б.Воробьев. *Изв. РАН. Сер. хим.* **10** (2009)1958.
6. *NIST – JANAF. Thermochemical Tables. Ed. M.W., Jr. Chase. J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9** (1998).
7. Е.А. Мирошниченко, Т.С. Конькова, Ю.Н. Матюшин, Я.О. Иноземцев, А.Б. Воробьев, А. В. Иноземцев. *Термохимические свойства гетероазолов. Горение и взрыв.* ТОРУСПРЕСС, М., 2012.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТЫ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю., Василев В.А.

Новомосковский институт Российского химико-технологического
университета имени Д.И.Менделеева,

Россия, 301665, Новомосковск, ул. Дружбы, 8. E-mail: anngic@yandex.ru

Изучение аддитивности свойств трехкомпонентных систем позволяет понять природу этих сложных объектов, прогнозировать влияние процессов, происходящих при образовании смешанных растворов, на свойства этих систем, а так же оценить возможность аддитивного расчета свойств трехкомпонентных смесей на основе свойств бинарных растворов. Анализ величин изменения теплоемкости и объема при смешении водных растворов электролитов [1-5], свидетельствует о чувствительности этих свойств к таким процессам в растворах, как перераспределение молекул растворителя между ионами с различной сольватирующей способностью, межйонные взаимодействия, включая ионную ассоциацию и комплексообразование, структурные изменения. Представляет определенный интерес изучить характер подобных взаимодействий в неводных средах, в частности в апротонном диполярном растворителе N-метилпирролидоне (МП), для которого имеется обширная база надежных данных по свойствам двухкомпонентных электролитных растворов [6-10]. Поэтому в настоящей работе экспериментально исследованы теплоемкость и объемные свойства трехкомпонентных растворов в МП, содержащих электролиты различной химической природы. NaI–KI–МП, RbI–KI–МП, KI–CdI₂–МП, NaI–CdI₂–МП, RbI–CdI₂–МП.

Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали герметичный калориметр с изотермической оболочкой и платиновым термометром сопротивления в качестве датчика температуры [5]. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ Дж(г · К)⁻¹. Для исследования плотности (ρ) растворов была использована прецизионная пикнометрическая установка [11]. Погрешность измерения плотности растворов составляла $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г·см⁻³.

Для анализа величин изменения теплоемкости и объема при смешении бинарных растворов электролитов в МП по уравнениям вида (1) были рассчитаны коэффициенты аддитивности δ_C и δ_V :

$$\delta_Y = \frac{Y_{\text{эксп.}} - Y_{\text{add}}}{Y_{\text{add}}} 100\%, \quad (1)$$

где $Y_{\text{эксп.}}$ – экспериментальные значения удельной теплоемкости C_p или удельного объема V трехкомпонентных растворов, Y_{add} – аддитивные значения C_p или V растворов, которые рассчитываются по уравнению (2):

$$Y_{\text{add}} = \frac{Y_1 g_1 + Y_2 g_2}{g_1 + g_2}, \quad (2)$$

где Y_1, Y_2 и g_1, g_2 – соответственно C_p или V и массы бинарных растворов.

На рис. 1а представлены зависимости величин δ_C и δ_V от общей моляльной концентрации раствора ($m_{\text{общ}} = (m_1 + m_2)/2$) для систем, образованных близкими по химической природе электролитами одинакового валентного типа NaI, KI, RbI. Обращает на себя внимание различный характер изменения свойств исследованных растворов: почти полное подчинение правилу аддитивности для системы KI–RbI–МП и значительные

отклонения от аддитивности для системы NaI–KI–МП, где величины $\delta_C < 0$ и $\delta_V > 0$, что соответствует уменьшению C_p и увеличению V при смешении.

Такой характер изменения свойств может быть обусловлен преобладанием процессов ионного взаимодействия. Протеканию таких процессов способствуют как более низкое, по сравнению с водой, значение диэлектрической проницаемости апротонных диполярных растворителей, так и меньшая сольватация анионов в таких растворителях, приводящие к значительной ассоциации ионов уже при малых концентрациях [12-14]. В литературе [6-10,12-15] отмечается, что величины кажущихся мольных теплоемкостей, характеризующие изменение теплоемкости раствора по сравнению с теплоемкостью индивидуального растворителя, для электролитов в неводных растворителях и в частности в МП лежат в положительной области значений. Это является свидетельством того, что в отличие от водных растворов, при образовании растворов в МП происходит увеличение теплоемкости системы. Поэтому процессы ионного взаимодействия, приводящие к разрушению сольватных оболочек ионов, частичной или полной десольватации, вызывают уменьшение теплоемкости системы. Освобождение молекул МП из сольватов, также сопровождается уменьшением эффекта электрострикции и в результате приводит к увеличению объема.

Значительные отклонения от аддитивности для системы NaI–KI–МП объясняются большей склонностью иона Na^+ к процессам ионной ассоциации, чем ионов калия и рубидия. В растворах KI–RbI–МП эффект ионного взаимодействия начинает проявляться только при больших концентрациях электролитов, что сказывается на уменьшении величин δ_C .

Для рассматриваемых систем, образованных близкими по природе электролитами одинакового валентного типа перераспределение молекул растворителя в пользу более сольватирующегося катиона, приводящее к увеличению C_p и уменьшению V , не оказывает существенного воздействия, т.к. различия в энтальпиях сольватации ($\Delta_{\text{сольв}} H^\circ$) ионов Na^+ и особенно K^+ и Rb^+ в МП незначительны.

На теплоемкостных и объемных свойствах должны находить отражение и эффекты комплексообразования. Зависимости коэффициентов аддитивности от концентрации трехкомпонентных растворов, содержащих в качестве одного из электролитов соль s-элемента, а в качестве второго – соль кадмия – d-элемента, склонного к формированию комплексов, представлены на рис. 1б.

Из данных рис.1б следует, что в таких системах отклонения от аддитивности значительны, а концентрационные зависимости δ_C и δ_V имеют более сложный характер. На изменение теплоемкости и объема в системах с возможным комплексообразованием видимо наиболее существенное влияние оказывает конкуренция двух процессов, происходящих при смешении бинарных растворов - образование ацидокомплексов по схеме:



вызывающее уменьшение C_p и увеличение V и перераспределение влияния ионов на растворитель вследствие их неодинаковой способности к сольватации приводящее к увеличению C_p и уменьшению V .

В исследованной системе преобладает первый процесс, поэтому величины $\delta_C < 0$ и $\delta_V > 0$. Т.е. процессы ацидокомплексообразования, приводящие к разрушению сольватных оболочек ионов, частичной или полной десольватации, вызывают уменьшение теплоемкости системы. Освобождение молекул МП из сольватов, также сопровождается уменьшением эффекта электрострикции и в результате приводит к увеличению объема. Однако, необходимо отметить, что в таких системах эффект ионного взаимодействия хотя и является преобладающим, но в значительной степени компенсируется эффектом перераспределения молекул МП в пользу более сольватирующегося катиона кадмия, энтальпия сольватации

которого в МП ($\Delta_{\text{сольв}}^0 H_{\text{Cd}^{2+}}^0 = -1895$ кДж/моль) значительно превышает энтальпию сольватации ионов щелочных металлов ($\Delta_{\text{сольв}}^0 H_{\text{Na}^+}^0 = -468$, $\Delta_{\text{сольв}}^0 H_{\text{K}^+}^0 = -389$, $\Delta_{\text{сольв}}^0 H_{\text{Rb}^+}^0 = -363$ кДж/моль). Наблюдаемое для системы NaI–CdI₂–МП (рис.1б) уменьшение величин δ_V при высоких концентрациях растворов, может быть следствием эффекта упаковки, приводящего к уменьшению объема при смешении разнородных частиц растворителя и растворенного вещества.

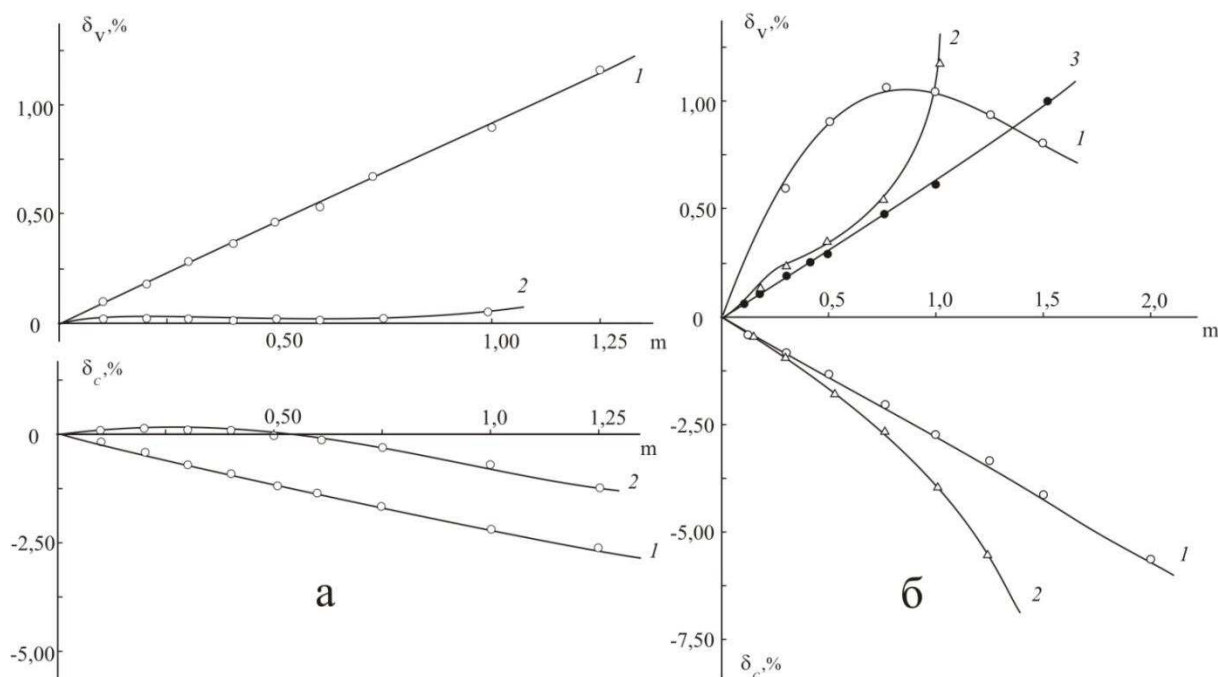


Рис. 1. Зависимость коэффициентов аддитивности δ_c и δ_v от концентрации растворов при 298,15 К; а - 1 - NaI–KI–МП, 2 - KI–RbI–МП; б - 1 - NaI–CdI₂–МП, 2 - KI–CdI₂–МП, 3 - RbI–CdI₂–МП

Таким образом, установлено, что при смешении бинарных растворов электролитов в МП существенную роль играют процессы ионного взаимодействия (образование ионных пар, комплексообразование), приводящие к значительным отклонениям свойств от аддитивности, превышающим отклонения от аддитивности для водных растворов электролитов [1-5]. При отсутствии указанных процессов возможно использование методов аддитивного расчета свойств тройных систем на основе свойств двухкомпонентных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Василев. *Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов*: Дис.докт. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, М, 1980.
2. В.А. Василев, К.К. Власенко, С.Г.Соловьева, А.Ф. Воробьев. *Сб. Термодинамика и строение растворов*. Иванов. хим.-технол. ин-т, 1979
3. В.А. Латышева, И.Н.Андреева. *Ж. физ. химии*. **43** (1969) 483.
4. В.А. Латышева, И.Н. Андреева. *Ж. неорг. химии*. **13** (1968) 2080.
5. Б.В. Михайлин, А.Ф. Воробьев, В.А. Василев. *Ж. физ. химии*. **56** (1982) 1937.
6. В.А. Василев, А.Н. Новиков. *Ж. физ. химии*. **67** (1993) 1387.
7. А.Н. Новиков, В.А. Василев. *Ж. физ. химии*. **80** (2006) 598.

8. А.Н. Новиков, В.А. Василёв. О.Ф. Ленина. *Ж. физ. химии.* **81** (2007) 1947.
9. А.Н. Новиков, В.А. Василёв. *Ж. физ. химии.* **82** (2008) 1217.
10. А.Н. Новиков, О.Ф. Ленина, В.А. Василёв. *Ж. физ. химии.* **83** (2009) 473.
11. А.Ф. Капустинский, М.С. Стаханова, В.А. Василев. *Изв. АН СССР. Отд. хим. Наук*, 1960.
12. Г.А. Крестов, Н.П. Новосёлов, И.С. Перелыгин, А.М. Колкер, Л.П. Сафонова, В.Д. Овчинникова, В.Н. Тростин. *Ионная сольватация*. Наука, М., 1987.
13. Y. Marcus. *J. Sol. Chem.* **33** (2004) 549.
14. К. Бургер. *Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах*. Мир, М., 1984.
15. *Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно–термодинамические аспекты*. Наука, М., 1998.

ОСОБЕННОСТИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМАХ ЭЛЕКТРОЛИТ-*N*-МЕТИЛПИРРОЛИДОН-ВОДА НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ О ТЕПЛОЕМКОСТИ И ПЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ

Новиков А.Н., Рассохина Л.Ю., Комиссарова Н.Н.

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
имени Д.И.Менделеева,*

Россия, 301665, Новомосковск, ул. Дружбы, 8. E-mail: anngic@yandex.ru

Исследование растворов в смешанных растворителях представляет практический интерес, т.к. большинство химических процессов в промышленности протекает именно в таких системах.

Теоретический интерес к системам электролит-неэлектролит-Н₂О обусловлен тем, что в них проявляются как процессы пересольватации, так и конкурирующего взаимодействия молекул неводного компонента с ионами и молекулами Н₂О. Трактовка характера зависимости термодинамических свойств электролитов в смешанных растворителях от их состава, опирается на представления о возможных взаимодействиях, сопровождающих сольватацию ионов, среди которых обычно рассматривают следующие типы: электростатические, включая ион-дипольные, ион-мультипольные, поляризационные, дисперсионные; химические, включая донорно-акцепторное взаимодействие для катионов, образование водородных связей для анионов; реорганизация структуры растворителя при введении иона; взаимодействие иона с молекулами растворителя за пределами сольватной оболочки[1,2].

На основании экспериментальных исследований установлено, что свойства смешанного растворителя находят отражение и на свойствах трехкомпонентных систем электролит – вода – неводный растворитель[3-5], при этом добавление электролита в смеси ДМСО-вода, ДМФА-вода, ДМАА-вода приводит к частичному разрушению ассоциатов неводный растворитель-вода. С увеличением мольной доли неводного компонента происходит обогащение сольватных оболочек ионов водой по сравнению с составом растворителя, а затем – неводным компонентом. При малых концентрациях неводного компонента преимущественно сольватированы анионы, а катионы сольватированы незначительно, что обусловлено возможностью образования водородных связей между анионом и молекулами протонодонорного растворителя[6-8].

Для объяснения характера изменения теплоемкости и объема растворов иодидов щелочных металлов (MeI) в смешанном растворителе *N*-метилпирролидон (МП)-вода были использованы результаты собственных исследований теплоемкости и плотности двух- и

трехкомпонентных растворов на основе МП [9-12] и литературные данные о свойствах водных растворов электролитов[13]. По уравнениям вида (1) были рассчитаны коэффициенты аддитивности δ_c и δ_v .

$$\delta_Y = \frac{Y_{\text{эксп.}} - Y_{\text{add}}}{Y_{\text{add}}} 100\%, \quad (1)$$

где $Y_{\text{эксп.}}$ – экспериментальные значения удельной теплоемкости C_p или удельного объема V трехкомпонентных растворов, Y_{add} – аддитивные значения C_p или V растворов, которые рассчитываются по уравнению (2):

$$Y_{\text{add}} = \frac{Y_1 g_1 + Y_2 g_2}{g_1 + g_2}, \quad (2)$$

где Y_1, Y_2 и g_1, g_2 – соответственно C_p или V и массы бинарных растворов.

Зависимости величин δ_c и δ_v системы KI–МП–H₂O от состава смешанного растворителя МП–H₂O представлены на рис. 1.

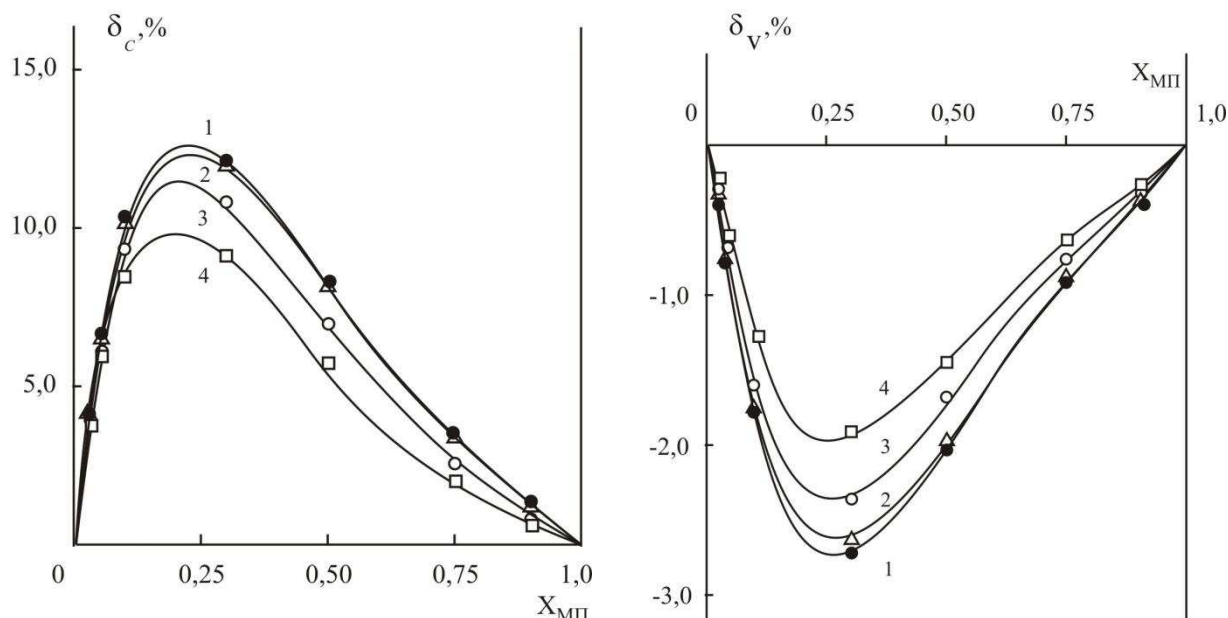


Рис. 1. Зависимость коэффициентов аддитивности δ_c и δ_v системы KI–МП–H₂O от состава смешанного растворителя при 298,15 K; концентрация KI: 1 – 0, 2 – 0,05, 3 – 0,30, 4 – 0,75 моль/кг р-ля.

Обращают на себя внимание значительные отклонения величин C_p и V от аддитивности, зависимости имеют экстремумы, расположенные в области составов $\sim 0,3$ мольной доли МП. Такой характер кривых $\delta = f(X_{\text{МП}})$ указывает на то, что имеющее место в бинарной системе МП–H₂O специфическое взаимодействие компонентов, приводящее к образованию наиболее устойчивого из возможных ассоциатов состава МП·2H₂O[14], является определяющим и при формировании трехкомпонентных растворов MeI–МП–H₂O. Исследованиями системы МП–H₂O установлено, что образование ассоциатов МП·2H₂O в растворах приводит к увеличению теплоемкости, уменьшению объема системы и появлению экстремумов на концентрационных зависимостях избыточных термодинамических функций[15]. Данные рис.1 доказывают, что присутствие электролита не меняет знак отклонений C_p и V от

аддитивности, но приводит к уменьшению величины этих отклонений, причем, как следует из рис. 2, наиболее резкое в смесях с содержанием. $X_{МП} = 0,3-0,5$. Возможно, введение иона в растворитель такого состава приводит к разрушению водородных связей между компонентами в ассоциатах и, следовательно, к значительному снижению теплоемкости и увеличению объема.

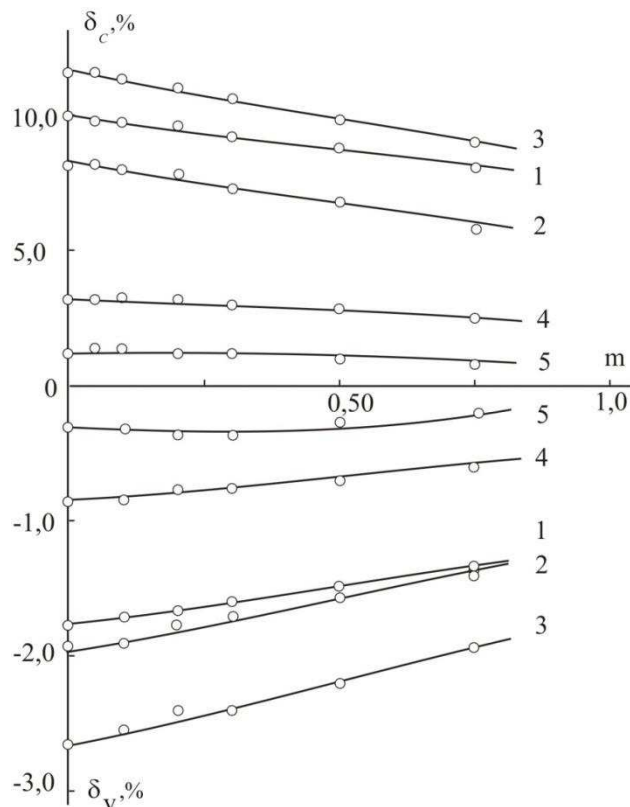


Рис. 2. Зависимость коэффициентов аддитивности δ_c и δ_v системы KI–МП–H₂O от концентрации электролита; $X_{МП}$: 1 – 0,1, 2 – 0,33, 3 – 0,50, 4 – 0,75, 5 – 0,90

ЛИТЕРАТУРА

1. *Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно–термодинамические аспекты.* Наука, М., 1998.
2. К.П.Мищенко, Г.М. Полторацкий. *Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов.* Химия, Л., 1976.
3. Y. Marcus. *J. Solution Chem.* **34** (2005) 317.
4. Y. Marcus. *J. Solution Chem.* **33** (2004) 549.
5. Ю.Н. Афанасов, З.В. Пачулия, Н.И. Железняк, Г.А. Крестов. *Ж. физ. химии.* **59** (1985) 635.
6. Т.Д. Куанышбаев, А.С. Монаенкова, А.Ф. Воробьёв. *Ж. физ. химии.* **63** (1989) 2847.
7. В.Н. Марков, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов, Г.А. Крестов. *Ж. физ. химии.* **66** (1992) 1192.
8. Н.Г. Манин, И.Б. Курбанов, В.П. Королев. *Ж. физ. химии.* **73** (1999) 470.
9. В.А. Василёв, А.Н. Новиков. *Ж. физ. химии.* **67** (1993) 1387.
10. А.Н. Новиков, В.А. Василёв. *Ж. физ. химии.* **80** (2006) 598.
11. А.Н. Новиков, О.Ф. Ленина, В.А. Василев. *Ж. физ. химии.* **82** (2008) 1270.
12. А.Н. Новиков. *Ж. физ. химии.* **84** (2010) 1670.
13. И.В. Мальков. *Теплоемкость и плотность индивидуальных и смешанных водных растворов иодидов некоторых металлов:* Дис. канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1983.

14. А.М. Зайчиков. *Ж. общей химии*. **76** (2006) 660.

15. В.А. Василев, А.Н. Новиков. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **32** (1989) 53.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОДИДОВ МЕТАЛЛОВ В АПРОТОННЫХ ДИПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ 298,15 К

Новиков А.Н.¹, Доронин Я.И.¹, Соловьев С.Н.²

¹Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени
Д.И.Менделеева,

Россия, 301665, Новомосковск, ул. Дружбы, 8. E-mail: anngic@yandex.ru

² Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Россия,
125190, Москва, Миусская пл., 9

Исследование теплоемкости и объемных свойств растворов электролитов в неводных растворителях представляет интерес, как для развития теории растворов, так и для решения многих практических задач. В настоящее время в технологической практике и научных исследованиях широко применяются апротонные диполярные растворители, их электролитные и неэлектролитные растворы, однако данные по термодинамическим характеристикам этих систем ограничены и их определение остается одной из основных задач химии растворов. Теплоемкость и плотность отражают энергетические и структурные изменения, происходящие при образовании растворов и позволяют выявить особенности сольватационных процессов. Вместе с тем данные о теплоемкости и плотности представляют собой важные справочные величины, которые необходимы для проведения различных физико-химических и технологических расчетов.

В работе экспериментально с высокой точностью исследованы теплоемкости и плотности растворов иодидов бария и кадмия в апротонных диполярных растворителях: диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилформамиде (ДМФА), N-метилпирролидоне (МП), ацетонитриле (АН) при 298,15 К.

Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали герметичный калориметр с изотермической оболочкой и платиновым термометром сопротивления в качестве датчика температуры [1], погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ Дж/(г·К). Для исследования плотности (ρ) растворов была использована прецизионная пикнометрическая установка [2]. Погрешность измерения плотности растворов составляла $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г·см⁻³.

Растворители квалификации не ниже „ч“ высушивали молекулярными ситами марки 4А и подвергали двукратной перегонке под вакуумом. Содержание воды в образцах используемых растворителей, определенное титрованием по методу Фишера, не превышало 0,02 масс.%. Безводный BaI₂ был получен из дигидрата иодида бария квалификации „х.ч.“, который после двукратной перекристаллизации из бидистиллированной воды, подвергали осушке при 383-413 К в течение 24 часов. Иодид кадмия квалификации „ч.д.а.“ дважды перекристаллизовывали из бидистиллированной и сушили 3 часа на воздухе при 343 К, затем 12 часов под вакуумом при 333 К. Приготовление растворов проводили в сухой камере, полностью исключающей контакт вещества с влагой воздуха.

Концентрационные зависимости C_p и ρ представляют собой монотонные кривые; наблюдается свойственное большинству неорганических солей уменьшение C_p и увеличение ρ растворов с ростом концентрации. Это является результатом двух эффектов, влияющих на свойства растворов: с одной стороны, под действием электростатического поля ионов происходит изменение первичной структуры растворителя, приводящее к увеличению

удельных теплоемкости и объема (V) раствора, с другой стороны, формирование сольватных оболочек сопровождается уменьшением C_p и V .

На основании экспериментальных данных о C_p и ρ были вычислены кажущиеся молярные теплоемкости Φ_c и объемы Φ_v иодидов бария и кадмия в ДМСО, ДМФА, МП, АН при 298,15 К.

Для нахождения стандартных парциальных молярных величин $\bar{C}_{p,2}^o = \Phi_c^o$ и $\bar{V}_2^o = \Phi_v^o$, соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, концентрационные зависимости Φ_c и Φ_v аппроксимированы уравнением вида (1) с учетом статистического веса точек, зависящего от погрешности $\Delta\Phi$:

$$\Phi = \Phi^o + am^{1/2} + bm, \quad (1)$$

где a, b – эмпирические коэффициенты.

Значения $\bar{C}_{p,2}^o$ и \bar{V}_2^o иодидов бария и кадмия в ДМСО, ДМФА, МП, АН при 298,15 К приведены в таблице.

Таблица Стандартные парциальные молярные теплоемкости $\bar{C}_{p,2}^o$ (Дж(моль·К)⁻¹) и объемы \bar{V}_2^o (см³·моль⁻¹) иодидов бария и кадмия в ДМСО, ДМФА, МП, АН при 298,15 К

Растворитель	Величина	BaI ₂	CdI ₂
ДМСО	$\bar{C}_{p,2}^o$	87±20	317±20
	\bar{V}_2^o	68,2±0,3	70,2±0,3
ДМФА	$\bar{C}_{p,2}^o$	159±20	300±20
	\bar{V}_2^o	44,9±0,3	31,4±0,3
МП	$\bar{C}_{p,2}^o$	214±20	317±20
	\bar{V}_2^o	57,0±0,3	69,3±0,3
АН	$\bar{C}_{p,2}^o$	-	259±20
	\bar{V}_2^o	-	60,7±0,3

Термодинамические функции индивидуальных ионов в растворах представляют собой наиболее строгую количественную характеристику состояния ионов в растворе [3-9], поэтому нахождение стандартных значений теплоемкости $\bar{C}_{p,i}^o$ ионов в растворах представляет большой теоретический и определенный прикладной интерес. Несмотря на значительный прогресс в развитии экспериментальной техники определить эти величины прямыми методами к настоящему времени не удалось [9]. Поэтому традиционным остается опирающееся на различные допущения [3-9] разделение полученных экспериментально стандартных значений свойств электролитов на ионные составляющие. В данной работе разделение величин $\bar{C}_{p,2}^o$ и \bar{V}_2^o BaI₂ и CdI₂ в ДМСО, ДМФА и АН на ионные составляющие проводили на основании широко используемых для неводных растворов методов тетрафениларсониевого–тетрафенилборатного (ТАТБ) и тетрафенилфосфониевого–тетрафенилборатного допущений (ТФТБ) [3-9]. Для разделения $\bar{C}_{p,2}^o$ и \bar{V}_2^o BaI₂ и CdI₂ в МП использовали предложенную в [10-12] систему стандартных значений ионов в МП, основанную на методах сравнительного расчета. При этом опирались на условие

аддитивности парциальных мольных величин и литературные данные о $\bar{C}_{p,i}^o$ и \bar{V}_i^o иодиона в ДМСО, ДМФА, МП, АН [4,7-8,10-12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.В. Михайлин, А.Ф. Воробьев, В.А. Василев. *Ж. физ. химии*. **56** (1982) 1937.
2. А.Ф. Капустинский, М.С. Стаханова, В.А. Василев. *Изв. АН СССР. Отд. хим. Наук*, 1960.
3. A.J. Parker, R. Alexander. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1968) 3313.
4. Y. Marcus, G.T. Hefter. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 757.
5. G.T. Hefter, J-P.E. Grolier, A.H. Roux. *J. Solut. Chem.* **19** (1990) 229.
6. G.T. Hefter, J-P.E. Grolier, A.H. Roux, G. Roux-Des-granges. *J. Solut. Chem.* **19** (1990) 207.
7. Y. Marcus, G. Hefter. *Chem. Rev.* **104** (2004) 3405.
8. Л.П. Сафонова, А.Н. Кинчин, А.М. Колкер. *Ж. физ. химии*. **73** (1999) 2154.
9. *Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты*. Наука, М., 1998.
10. А.Н. Новиков. *Ж. физ. химии*. **83** (2009) 13.
11. А.Н. Новиков. *Ж. физ. химии*. **83** (2009) 414.
12. А.Н. Новиков. *Известия вузов. Химия и хим. технология*. **52** (2009) 16.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИД-ТРИГАЛОГЕНИДОВ ВАНАДИЯ

Осина Е.Л., Горохов Л.Н.

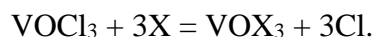
Учреждение Российской академии наук Объединенный институт высоких температур
РАН, Россия, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2.

E-mail: J-osina@yandex.ru

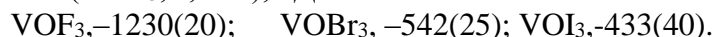
Оксид-тригалогениды ванадия являются легколетучими соединениями, поэтому исследование структуры и энергетики их газообразных молекул VOX_3 ($X = F, Cl, Br, I$) представляет практический интерес. В докладе представлены результаты расчетов термодинамических функций и энтальпий образования перечисленных молекул. Необходимые для расчетов термодинамических функций геометрические параметры и частоты колебаний выбраны на основании опубликованных данных (см. напр. [1]). Эти величины экспериментально определены для молекул VOF_3 и $VOCl_3$; структура молекул $VOBr_3$ и VOI_3 исследована теоретически. Установлено, что молекулы оксид-тригалогенидов ванадия в основном электронном состоянии X^1A_1 имеют структуру симметрии C_{3v} . Электронные спектры молекул оксид-тригалогенидов ванадия не исследованы, за исключением $VOCl_3$, для которого наблюдается полоса в области 29000 см^{-1} , отнесенная к переходу из основного в первое возбужденное состояние. Следует ожидать, что и у остальных молекул оксид-тригалогенидов ванадия, также имеющих замкнутую электронную оболочку, энергии возбужденных электронных состояний существенно превышают 20000 см^{-1} . В связи с этим расчеты термодинамических функций были проведены нами без учета вклада возбужденных электронных состояний. Таблицы термодинамических функций для всех молекулоксид-тригалогенидов ванадия рассчитаны с использованием выбранных молекулярных постоянных в приближении "жесткий ротатор - гармонический осциллятор" в интервале температур 298.15 – 3000 К.

Имеющиеся экспериментальные данные, из которых можно рассчитать энтальпии образования молекул VOX_3 , относятся практически полностью к $\text{VOCl}_3(\text{г})$. Ранние работы по определению энтальпии образования $\text{VOCl}_3(\text{г})$, обобщенные в справочнике «Термические константы веществ» (ТКВ) [2], привели к значению $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = -696.2 \pm 5.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Недавно калориметрическим методом получены хорошо согласующиеся данные по энтальпии образования жидкого оксид-трихлорида ванадия [3]. В сочетании с приведенной в справочнике ТКВ энтальпией испарения $\text{VOCl}_3(\text{ж})$, $39.3 \pm 0.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ значение энтальпии образования жидкого оксид-трихлорида, принятое в работе [3], которое является наиболее надежным, дает основание принять величины $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{г}, 298.15 \text{ К}) = -662.4 \pm 5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta_f H^\circ(\text{VOCl}_3, \text{г}, 0 \text{ К}) = -659.498 \pm 5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Для определения энтальпий образования остальных оксид-тригалогенидов были проведены квантово-химические расчеты энергий всех молекул VOX_3 и атомов галогенов. Использован метод DFT с функционалами B3LYP и BPW91 с базисами 6-311+G(d,p) и DGDZVP. Рассчитанные величины электронных энергий с поправкой на энергии нулевых колебаний молекул (zero-point energy) дают возможность найти энтальпии обменных газовых реакций вида



Найденная таким образом энтальпия обменной реакции в сочетании с принятым нами значением энтальпии образования $\text{VOCl}_3(\text{г})$ и табличными величинами атомов X приводит к значениям $\Delta_f H^\circ(\text{VOX}_3, \text{г}, 0 \text{ К})$, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$:



Погрешность (в скобках) оценена с учетом возможной неточности определения энергий в использованном варианте теоретического расчета.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Guiot, I. Suares-Martinez, P. Wagner, J. Goss, P. Briddon, A.W. Allaf, C.P. Ewels. *Inorg. Chem.* **48** (2009) 3660.
2. В.А. Медведев, Г.А. Бергман, В.П. Васильев, В.П. Колесов, Л.В. Гурвич, В.С. Юнгман и др. *Термические константы веществ*. ВИНТИ, Москва, 1982.
3. Н.Г. Дмитриева, П.А. Ромодановский, С.Н. Гридчин, П. Н. Воробьев. *Ж. физ. химии.* **84** (2010) 152.

ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ

Панфилович К.Б., Валеева Э.Э.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия,
420015, ул. К. Маркса, 68. E-mail: elviravaleeva75@yandex.ru*

В научной литературе накоплено значительное количество экспериментальных данных по вязкости расплавов металлов. Результаты измерений описываются эмпирическими и полуэмпирическими зависимостями с двумя и более подгоночными параметрами. Теоретические расчеты коэффициентов динамической вязкости расплавов не удовлетворяют потребностям практики. Разработка методов расчета теплофизических свойств во многом сдерживается отсутствием надежной информации о структуре жидкого состояния. Необходимая информация о вязкости жидких металлов может быть получена на основании экспериментальных результатов. Однако в экспериментальных исследованиях не всегда приводится чистота исследуемых металлов, содержание растворенных в них газов. Кроме

того, расплавы металлов могут взаимодействовать с материалом экспериментальных ячеек, что также ведет к искажению результатов измерений. Расхождение коэффициентов динамической вязкости для одного и того же металла при одинаковых температурах может по данным разных исследований достигать 40% и более.

В данной работе приведен анализ вязкости жидких металлов на основе теории размерностей [1]. Аналогичный подход был ранее использован для описания теплового излучения жидких металлов, бинарных сплавов, твердых оксидов, нитридов, карбидов и коэффициентов поверхностного натяжения жидких металлов и сплавов [2-4].

Полученное соотношение для расчета коэффициентов динамической вязкости жидких металлов имеет вид:

$$\eta = \left(\frac{\rho}{\rho_m} \right)^{2/3} K_\eta \exp\left(-0,21 \frac{S}{R}\right), \quad (1)$$

где η (Па·сек) – коэффициент динамической вязкости; ρ и ρ_m (кг/м³) – плотности жидких металлов при текущей температуре и температуре плавления, соответственно; K_η (Па·сек) – масштабный комплекс, определяемый для каждого металла индивидуально и зависящий от постоянных Больцмана k и Планка h , массы части m и температуры Дебая θ ; S (Дж/(моль К)) – энтропия; R (Дж/(моль К)) – универсальная газовая постоянная.

Масштабные коэффициенты K_η найдены для сорока жидких металлов по экспериментальным данным вязкости и плотности [5-9]. Температурная зависимость коэффициентов динамической вязкости для нескольких жидких металлов приведена на рисунке.

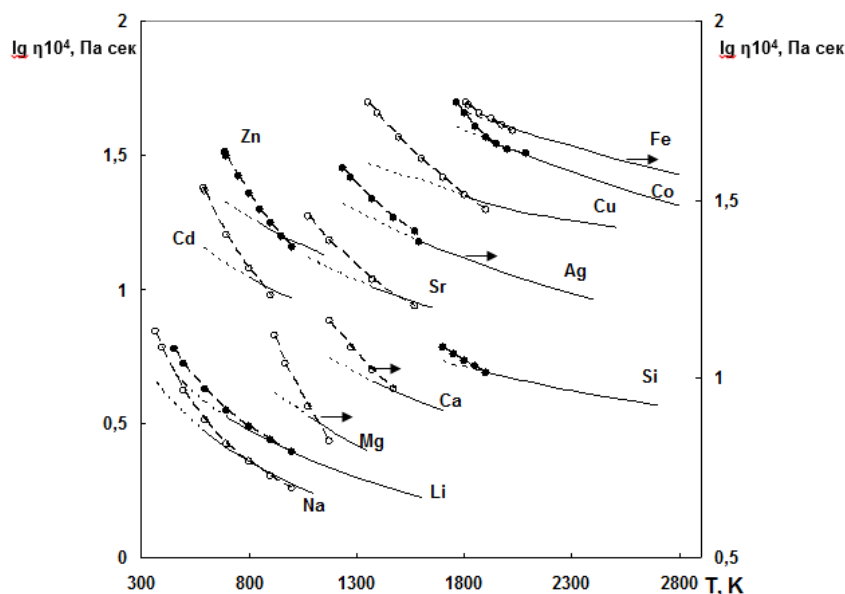


Рис. Коэффициенты динамической вязкости жидких металлов. Точки – экспериментальные данные [5-9], линии – расчет по уравнению (1)

Данная зависимость может быть использована для расчета коэффициентов динамической вязкости жидких металлов в широком диапазоне температур до температуры кипения. Исключение составляет участок вблизи температуры плавления, где наблюдаются отклонения расчетных значений от экспериментальных результатов. По данным ряда авторов [10-11] жидкие расплавы вблизи температуры плавления претерпевают структурные превращения и фазовые переходы, которые не учитываются в справочных данных по теплоемкости и энтропии [12]. В следующих работах энтропийная зависимость

коэффициентов динамической вязкости жидких металлов в области, близкой к температуре плавления, будет уточнена.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.П. Вулкалович, И.И. Новиков. *Термодинамика*. Машиностроение, М., 1972.
2. К.Б. Панфилович. *ТВТ*. **33** (1995) 155.
3. К.Б. Панфилович. *Тепловое излучение и поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов*. Казан. гос. технол. ун-т, Казань, 2009.
4. К.Б. Панфилович, Э.Э. Валеева. *Вестник Казанского технол. ун-та*. **8** (2011) 73.
5. J. Assael Marc, J. Armyra. Ivi. *J. Phys. Chem.* **41** (2012) 033101-1.
6. Э.Э. Шпильрайн, В.А. Фомин, С.Н. Сквородько, Г.Ф. Сокол. *Исследование вязкости жидких металлов*. Наука, Москва, 1983.
7. Э.Э. Шпильрайн, В.А. Фомин, В.В. Качалов, Г.Ф. Сокол, С.Н. Сквородько. *Теплофизические свойства щелочноземельных металлов в жидкой фазе (плотность, поверхностное натяжение, вязкость). Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. ИВТАН, 1983.
8. В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. Металлургия, Москва, 1989.
9. А.П. Бабичев. *Физические величины*. Энергоатомиздат, Москва, 1991.
10. О.И. Островский. *Свойства металлических расплавов*. Металлургия, Москва, 1988.
11. А.Ф. Скрышевский. *Структурный анализ жидкостей*. Высшая школа, Москва, 1971.
12. В.П. Глушко. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Наука, Москва, 1978.

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТА

Новиков И.И., Рощупкин В.В., Ляховицкий М.М., Покрасин М.А.,

Минина Н.А., Чернов А.И., Соболев Н.Л., Кольцов А.Г.

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,

Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 49.

E-mail: pokrasin@gmail.com

Кобальт находит широкое и разнообразное применение в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и медицине, что связано со свойствами этого металла и его сплавов. Однако, в чистом виде кобальт применяется относительно мало и только в виде радиоактивного изотопа ^{60}Co в γ -дефектоскопии, γ -терапии и для изготовления измерительных инструментов. В основном, кобальт нашел применение в качестве добавок при производстве сверхтвердых, жаропрочных, инструментальных и износостойких сплавов, а также постоянных магнитов. Использование кобальта (температура магнитного перехода $1121\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]) при изготовлении постоянных магнитов позволяет значительно расширить температурную область их применения без потери магнитных свойств.

К сожалению, достаточно надежных данных о теплофизических и механических свойствах кобальта в литературе недостаточно. В справочных работах [2–3] приведены отрывочные данные о ряде свойств кобальта. В ряде работ приведены результаты исследования скорости и коэффициента затухания ультразвука [4, 5], внутреннего трения [6, 7] и теплоемкости [8]. При этом основное внимание в работах [7, 8] уделялось изучению поведения свойств в области ориентационного фазового перехода [9]. Однако, в работах [4–

б] наблюдается значительное расхождение в оценке температурных границ областей аномального поведения исследованных свойств. В связи с этим, экспериментальное исследование свойств, в том числе акустических, акустико-эмиссионных и относительного температурного расширения, кобальта представляет значительный как научный, так и практический интерес.

Исследование акустических свойств проводили на коротких стержневых образцах по методике [10], модернизированной авторами работы [11]. Как показано в [12] при проведении акустических измерений можно использовать и другие конфигурации рабочего участка образца, что связано в первую очередь с технологическими трудностями при изготовлении длинномерных проволочных образцов. При этом значения скорости и коэффициента затухания ультразвука при комнатной температуре определялись «эхо-методом» [13] и в дальнейшем служили в качестве «реперных» значений при построении температурных зависимостей. Для учета теплового расширения исследуемого материала при расчете значений скорости и коэффициента затухания ультразвука были проведены дополнительные исследования относительного температурного расширения. Результаты этих исследований использовались при расчете значений скорости и коэффициента затухания ультразвука, т.к. в расчетные формулы входит непосредственно длина образца, а также при расчете температурной зависимости плотности кобальта. При этом плотность кобальта при комнатной температуре определялась методом гидростатического взвешивания.

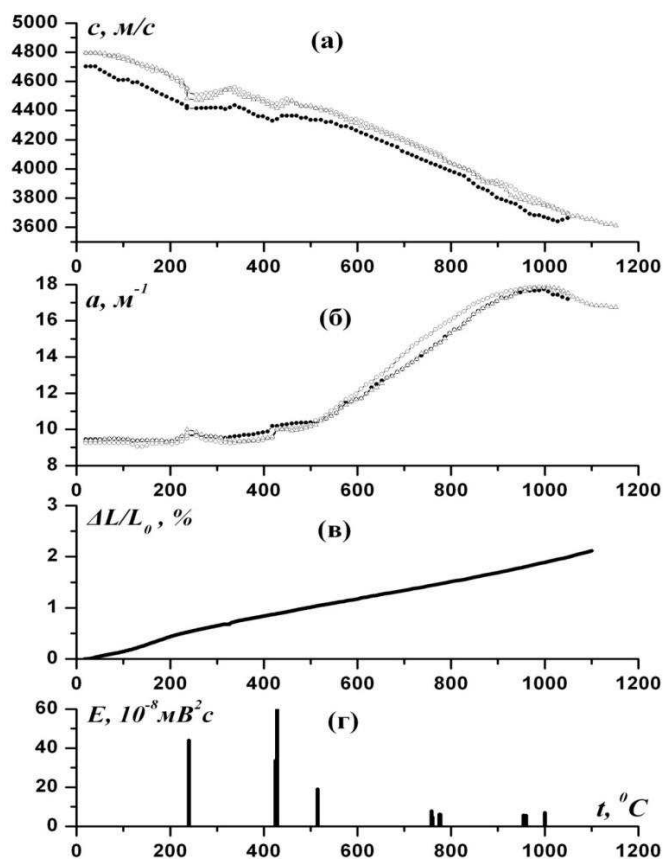
Опытные данные о скорости звука и плотности позволяют рассчитать по известному соотношению модуль Юнга $E = \rho c^2$, где ρ – плотность, c – скорость звука.

Исследования проводились в температурном диапазоне 20–1100 °С. Для уточнения границ фазовых превращений использовался акустико-эмиссионный метод [12, 14]. Опытные данные об акустических и акустико-эмиссионных свойствах кобальта представлены ниже.

Как следует из [15, 16], при температуре 427 °С в кобальте происходит $\alpha \rightarrow \beta$ фазовое превращение, при котором гексагональная структура переходит в кубическую гранцентрированную, а при температуре 1121 °С – магнитный фазовый переход (точка Кюри). С этим связан выбор температурного диапазона исследования. На рисунке представлены результаты экспериментального исследования акустических, акустико-эмиссионных свойств и относительного температурного расширения кобальта. Из приведенных результатов о скорости (а) и коэффициенте затухания (б) ультразвука видно, что при температуре ~ 1050 °С происходит отжиг исходного образца, что особенно заметно из поведения скорости ультразвука (а). После отжига экспериментальные результаты при охлаждении и повторном нагреве практически совпадают. Поэтому исследование относительного температурного расширения (в) и акустико-эмиссионных свойств (г) проводились на отожженных образцах.

Из рисунка видно, что в данных о скорости ультразвука отожженных образцов (а) наблюдаются особенности в поведении. Это относится к температурной области 210–310 и 400–500 °С. Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с результатами работ [4, 5]. Однако, в работе [6] на основе исследования внутреннего трения в кобальте эти области определены как ~ 400–500 К и 500–600 К ($\alpha \rightarrow \beta$ превращение), что значительно отличается от представленных в [1, 15, 16]. Возможно это связано с выбором частоты сигнала, т.к. внутреннее трение и затухание ультразвукового сигнала в значительной степени зависят от его частоты [9]. Экспериментальные данные о коэффициенте затухания ультразвука (б) так же указывают на особенности поведения в этой температурной области. Кроме того, поведение коэффициента затухания позволяет определить и температуру магнитного перехода в кобальте. Результаты исследования коэффициента затухания ультразвука подтвердили происходящие в материале превращения и уточнили границы

начала магнитного превращения в кобальте. При этом полученные результаты совпали с данными [7, 8] о температурных границах ориентационного фазового перехода, данными [4, 5] – $\alpha \rightarrow \beta$ перехода и [15, 16] – магнитного превращения. Проведенные акустико-эмиссионные исследования подтвердили результаты акустических измерений. Однако, как видно из рисунка (г) в случае ориентационного и $\alpha \rightarrow \beta$ перехода АЭ сигналы появляются при завершении фазового перехода, а в случае магнитного – при его начале.



Результаты экспериментального исследования скорости (а), коэффициента затухания (б) ультразвука, относительного температурного расширения (в) и акустико-эмиссионных свойств (г) кобальта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 14-08-00073а, 13-08-90429 Укр_а и НАН Украины Ф53.7/051).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Новый политехнический словарь*. Большая Российская энциклопедия, М., 2000.
2. В.С. Чиркин. *Теплофизические свойства материалов ядерной энергетики*. Атомиздат, М., 1968.
3. В.Е. Зиновьев. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах*. Металлургия, М., 1989.
4. В.В. Рошупкин, Н.А. Семашко. *Теплофизические свойства веществ и материалов*. **31** (1991) 67.
5. Н.А. Семашко, Е.В. Лановенко, В.В. Лановенко, Д.С. Казберов. *Материаловедение*. **11** (2000) 13.

6. С.В. Боярский, Е.Д. Глазман. *Теплофизические свойства веществ и материалов*. **29** (1990) 35.
7. В.А. Белошенко, О.И. Дацко, Е.П. Дегтяр и др. *Украинский физический журнал*. **25** (1980) 309.
8. М.Е. Гуревич, А.Ф. Журавлев, Н.С. Зарицкий. *Металлофизика*. **9** (1987) 108.
9. *Физическая энциклопедия*. Большая Российская энциклопедия, М., **3**, 1992.
10. N.K. Gobranand, H. Youssef. *The Journal of the Acoustical Society of America*. **39** (1966) 1120.
11. М.А. Покрасин, В.В. Рощупкин, Н.А. Семашко, А.И. Чернов. *Бюллетень изобретений*. **6** (1986) 188.
12. И.И. Новиков, В.В. Рощупкин, М.А. Покрасин, М.М. Ляховицкий, А.И. Чернов, А.Г. Пенкин, Н.Л. Соболев, А.Г. Кольцов. *Приборы*. **3** (2012) 51.
13. А.Е. Колесников. *Ультразвуковые измерения*. Изд-во стандартов, М., 1970.
14. И.И. Новиков, В.В. Рощупкин, М.М. Ляховицкий, М.А. Покрасин, Н.А. Минина, А.И. Чернов, Н.Л. Соболев. *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 75 лет*. Интерконтакт Наука, М., 2013.
15. *Химическая энциклопедия*. Большая Российская энциклопедия, М., **5**, 1999.
16. *Физическая энциклопедия*. Большая Российская энциклопедия, М., **4**, 1994.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE ISOCHORIC HEAT CAPACITY OF THE IONIC LIQUID ([C₆mim][NTf₂])

Polikhronidi N.G., Batyrova R.G., Abdulagatov I.M.

*Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Russia,
367005, Makhachkala, Yaragского Str., 94.*

E-mail: polikhronidi@rambler.ru

At conditions for one-phase liquid and for two-phase liquid + vapor equilibrium, isochoric heat capacities (C_V) and densities (ρ_S) were measured for ionic liquid (IL) 1-hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] imide, often abbreviated [C₆mim][NTf₂]. Measurements were intensified near the liquid-gas phase transition curve in order to closely observe the changes. The measurements have been made over the temperature range from (330 to 480) K and pressures up to 20 MPa using a high-temperature, high-pressure, nearly constant-volume adiabatic calorimeter. Measurements were performed along 9 liquid isochores in the range between 1218 kg·m⁻³ and 1279 kg·m⁻³. The values of temperature at the liquid-gas phase transition curve for each measured isochore (phase transition parameters, ρ_S, T_S) were obtained by analysis of the quasistatic thermograms (reading of PRT, T - τ plot) and barograms (readings of the pressure transducer, P - τ plot). The combined expanded uncertainty of the density, ρ , and isochoric heat capacity, C_V , measurements at the 95 % confidence level with a coverage factor of $k = 2$ is estimated to be 0.06 % and 2.0 %, respectively. The combined expanded uncertainty of the phase-transition temperature is 0.02 K. One- (C'_{V1}) and two-phase (C'_{V2}) liquid isochoric heat capacities at saturation and saturation liquid densities (ρ'_S) of IL ([C₆mim][NTf₂]) have been measured.

The measured values of saturated caloric (C'_{V1}, C'_{V2}) and saturated thermal (ρ_S, T_S) properties were used to calculate derived thermodynamic properties such as ($C_P, C_S, W, K_T, \Delta H_{\text{vap}}$) of [C₆mim][NTf₂] at saturated liquid conditions. The second temperature derivatives of the vapor pressure (d^2P_S/dT^2) and the chemical potential ($d^2\mu/dT^2$) at liquid + vapor conditions, and the

second temperature derivative of pressure $(\partial^2 P / \partial T^2)_p$ at compressed liquid conditions were also calculated directly from the measured one- and two-phase isochoric heat capacity data. Values of $(d^2 P_s / dT^2)$ and $(\partial^2 P / \partial T^2)_p$ derived from calorimetric measurements were compared with the values calculated from vapor-pressure equations and from an IUPAC reference equation of state.

This work was supported by the Grant of RFBR NHK 13-08-00114/13.

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО МАШИНОСТРОЕНИЯ

Рощупкин В.В., Ляховицкий М.М., Покрасин М.А., Чернов А.И.,
Минина Н.А., Соболев Н.Л.

*ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 49.*

E-mail: pokrasin@gmail.com

Работоспособность оборудования, используемого в энергетическом (обычном и ядерном), нефтехимическом и других производствах, зависит от гарантированной надежности материалов и изделий, которые находятся под воздействием механических и температурных нагрузок, влияния окружающей и агрессивных сред. Использование в энергомашиностроительной отрасли новых перспективных материалов, в частности, материалов, предназначенных для работы в условиях активных зон реакторов на быстрых нейтронах, предполагает всестороннее исследование их теплофизических и механических свойств. Одним из перспективных методов оценки физико-механических параметров и структуры материалов являются акустические методы. В связи с развитием вычислительных средств стало возможным получение более информативных параметров акустической информации, прямо или косвенно связанной со свойствами материалов.

Объектами данного исследования являлись стали, широко используемые в энергетическом машиностроении.

Измерения акустических параметров (скорость и коэффициент затухания ультразвука) проводились на коротких (50–70 мм) проволочных (диаметром 1,5 – 2,5 мм) образцах в частотном диапазоне 300–320 кГц на оригинальном акустическом комплексе. Комплекс и методика измерений описаны в работе [1].

В качестве акустической метки, определяющей измерительный участок образцов, использовался поперечный пропил глубиной ~0,4 диаметра. Предварительно при комнатной температуре эхо-импульсным методом [2] на проволочных образцах определялись значения акустических (скорость и коэффициент затухания) параметров в качестве реперных значений для привязки их температурных зависимостей. Полученные значения скорости звука представляют собой скорость ультразвука продольной волны, удовлетворяющую условию: $\lambda \gg d$, где λ – длина звуковой волны, d – диаметр стержня. Скорость звука в бесконечной среде может на 15–20 % отличаться от полученных результатов для проволочных образцов [3].

Для учета температурного линейного расширения образцов при расчете значений скорости и коэффициента затухания ультразвука были проведены предварительные исследования на высокоскоростном термическом dilatометре DL-1500-RH в том же температурном интервале при такой же скорости изменения температуры. Полученные в результате этих исследований опытные данные позволили рассчитать температурную

зависимость плотности исследованных материалов. Плотность материалов при комнатной температуре определялась методом гидростатического взвешивания.

Опытные данные о скорости звука и плотности позволяют рассчитать по известному соотношению модуль Юнга $E = \rho c^2$, где ρ – плотность, c – скорость звука.

Погрешность измерения скорости ультразвука составляет 1 %, коэффициента затухания – 5 %, температурного расширения образца – 0,1 %.

Полученные результаты исследований обрабатывались методом наименьших квадратов, с целью получения аппроксимирующих уравнений в виде $Y = A + Bt + Ct^2 + \dots$, где Y – свойство, t – температура в $^{\circ}\text{C}$. Коэффициенты аппроксимирующих уравнений представлены в таблице.

Коэффициенты аппроксимирующих уравнений

Марка стали	Параметр	A	B	C
Сталь 20	Скорость звука c , м/с	5067.0	-0.27	$-1.0 \cdot 10^{-3}$
	Коэффициент затухания звука a , м^{-1}	1.92	0.004	–
	Относительное термическое расширение $\Delta L/L_0$, %	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$
	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	7845.5	-0.4	$-2.9 \cdot 10^{-4}$
	Модуль Юнга E , ГПа	202.2	-0.04	$-6.2 \cdot 10^{-5}$
ЭК-173	Скорость звука c , м/с	4340.6	-0.22	$-5.5 \cdot 10^{-4}$
	Коэффициент затухания звука a , м^{-1}	2.35	0.02	$-3.9 \cdot 10^{-5}$
	Относительное термическое расширение $\Delta L/L_0$, %	-0.03	0.001	$9.8 \cdot 10^{-7}$
	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	8005.2	-0.33	$-0.3 \cdot 10^{-4}$
	Модуль Юнга E , ГПа	152.0	-0.27	$-2.9 \cdot 10^{-5}$
ЭК-173-ИД	Скорость звука c , м/с	4485.3	-0.34	$-4.2 \cdot 10^{-4}$
	Коэффициент затухания звука a , м^{-1}	4.46	0.01	$-3.1 \cdot 10^{-5}$
	Относительное термическое расширение $\Delta L/L_0$, %	-0.03	0.001	$-3.9 \cdot 10^{-5}$
	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	7986.2	-0.46	$1.7 \cdot 10^{-5}$
	Модуль Юнга E , ГПа	161.1	$-3.5 \cdot 10^{-2}$	$-2.2 \cdot 10^{-5}$
ЭК-181	Скорость звука c , м/с	4824.0	-0.39	$-8.7 \cdot 10^{-4}$
	Коэффициент затухания звука a , м^{-1}	1.1	0.007	$2.0 \cdot 10^{-5}$
	Относительное термическое расширение $\Delta L/L_0$, %	-0.05	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$-5.6 \cdot 10^{-7}$
	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	7702.1	-0.36	$1.1 \cdot 10^{-4}$
	Модуль Юнга E , ГПа	179.7	-0.04	$-4.5 \cdot 10^{-5}$
Ди-82ш	Скорость звука c , м/с	4841.8	-1.46	–
	Коэффициент затухания звука a , м^{-1}	8.44	0.012	$-3.2 \cdot 10^{-5}$
	Относительное термическое расширение $\Delta L/L_0$, %	-0.05	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$-3.3 \cdot 10^{-7}$
	Плотность ρ , $\text{кг}/\text{м}^3$	7750.6	-0.38	$9.8 \cdot 10^{-5}$
	Модуль Юнга E , ГПа	179.5	-0.1	–
ЧС-139 в диапазоне	Скорость звука c , м/с	4878.7	-1.19	$4.7 \cdot 10^{-5}$
	Коэффициент затухания звука a , м^{-1}	0.8	0.004	$-1.2 \cdot 10^{-5}$
	Относительное термическое расширение $\Delta L/L_0$, %	-0.05	0.002	$-3.6 \cdot 10^{-7}$

20 – 800 °С *	Плотность ρ , кг/м ³	7719.5	-0.45	$1.2 \cdot 10^{-4}$
	Модуль Юнга E , ГПа	178.0	-0.08	–
ЭП-912	Скорость звука c , м/с	4817.8	-0.86	–
	Коэффициент затухания звука α , м ⁻¹	8.02	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$
	Относительное термическое расширение $\Delta L/L_0$, %	-0.05	$1.75 \cdot 10^{-3}$	–
	Плотность ρ , кг/м ³	8639.6	-0.43	–
	Модуль Юнга E , ГПа	182.1	$-6.7 \cdot 10^{-2}$	–

* Аппроксимация справедлива до температуры полиморфного превращения.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-00073а).

ЛИТЕРАТУРА

1. И.И. Новиков, В.В. Рощупкин, М.А. Покрасин, М.М. Ляховицкий, А.И. Чернов, А.Г. Пенкин, Н.Л. Соболев, А.Г. Кольцов. *Приборы*. 3 (2012) 51.
2. Колесников А.Е. *Ультразвуковые измерения*. Изд-во стандартов, М., 1970.
3. *Физическая энциклопедия*. Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», М., 4, 1994.

МОДИФИЦИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СМЕСЕЙ МОНО-, ДИ- И ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ С УЧЕТОМ ИХ СОСТАВА

Сагдеев Д.И., Фомина М.Г., Воробьев Е.С., Мухамедзянов Г.Х.,
 Абдулагатов И.М.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
 Россия, г. Казань, 420015, ул. К. Маркса, 68.

E-mail: sagdeev@mail.ru

В данной работе рассматривается новый подход к разработке уравнения состояния смесей моно-, ди- и триэтиленгликолей при помощи метода симплексных решеток в широком диапазоне изменения температур, давлений и концентраций.

Свойства применяемых в технологических процессах индивидуальных веществ и их смесей определяются не только природой и содержанием компонентов в смеси, но и условием протекания процесса. Основной задачей при исследовании реальных смесей является выявление закономерностей изменения их свойств от состава и параметров состояния. Получение моноэтиленгликоля (МЭГ) в промышленных условиях включает следующие стадии: приготовление исходного водного раствора окиси этилена в воде, гидратация окиси этилена, выпаривание водного раствора МЭГ и ректификация раствора гликолей с выделением товарных продуктов (МЭГ и побочно получаемых диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ)) [1]. Для точных технологических расчетов необходимо знание физико-химических и теплофизических свойств не только чистых веществ, но и смесей вышеперечисленных полиэтиленгликолей. Располагая такими зависимостями, полученными методом симплексных решеток с использованием компьютерного моделирования, изменяя концентрации компонентов, температуру и давление, можно

находить оптимальные условия проведения технологических процессов, удовлетворяющие требованиям по выходным параметрам.

На основании данных, представленных в работах [2,3], была предпринята попытка описания найденных коэффициентов предлагаемых уравнений через модели состав-свойство и получение единого уравнения для вычисления плотности трехкомпонентных систем для произвольных концентраций компонентов в широком интервале изменения температур и давлений.

При выборе функциональной зависимости для описания плотности полиэтиленгликолей и их смесей от температуры при атмосферном давлении в работе [2] принято уравнение в виде полинома второго порядка

$$\rho(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2, \quad (1)$$

где a_0, a_1, a_2 - коэффициенты, которые будут участвовать в дальнейшем анализе.

Для описания плотности полиэтиленгликолей и их смесей в широком интервале изменения температур и давлений, представленных в работе [3], было использовано уравнение состояния Гэйти

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = c \ln \left(\frac{B + p}{B + p_0} \right), \quad (2)$$

где коэффициенты $c(T)$ и $B(T)$ зависят только от температуры, а ρ_0 - плотность полиэтиленгликолей при атмосферном давлении $p_0 = 0,098$ МПа, которая вычисляется по выражению (1).

Для разработки функциональной зависимости плотности смесей полиэтиленгликолей от температуры, давления и состава был использован метод планирования эксперимента в виде симплекс-решетчатого плана.

Преимущество симплекс-решетчатых планов состоит в том, что располагая результатами эксперимента для чистых веществ, бинарных систем и одной трехкомпонентной системы, как в нашем случае, можно предсказать значение свойства для трехкомпонентной смеси любого состава. Для трехкомпонентных смесей диаграммы «состав-свойство» по интересующей исследователя переменной (свойство) представляют собой сеть изолиний на треугольнике концентраций [4,5,6].

Пользуясь моделями «состав-свойство», были произведены расчеты с целью построения оптимальной модели на основании имеющихся данных. Из возможных вариантов моделей были отобраны: линейная модель первого порядка с центральной точкой внутри решетки (модель 2), модель второго порядка (модель 4) и модель второго порядка с центральной точкой внутри решетки (модель 5). Расхождение между значениями коэффициентов, рассчитанными по моделям 4 и 5, показали, что полученные отклонения по модели 5 практически отсутствуют. Из-за больших расхождений была удалена из дальнейшего анализа модель 2.

В результате уравнение, полученное по модели 5, позволяет определять плотности смеси МЭГ-ДЭГ-ТЭГ произвольного состава при различных температурах.

Далее проведено сравнение результатов расчета плотности с использованием данных статьи [2] через полученные зависимости коэффициентов от состава (эти данные практически совпадают) и через найденные зависимости для коэффициентов от состава смеси непосредственно по имеющимся экспериментальным данным с поиском неизвестных коэффициентов по общей модели, которая показана ниже:

$$\rho(T) = f_0(x_1, x_2, x_3) + f_1(x_1, x_2, x_3) \cdot T + f_2(x_1, x_2, x_3) \cdot T^2, \quad (6)$$

где

$$f_i(x_1, x_2, x_3) = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3,$$

при $i = 0, 2$, $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}, \beta_{123}$ - коэффициенты симплекс-решетчатого плана при различных составах.

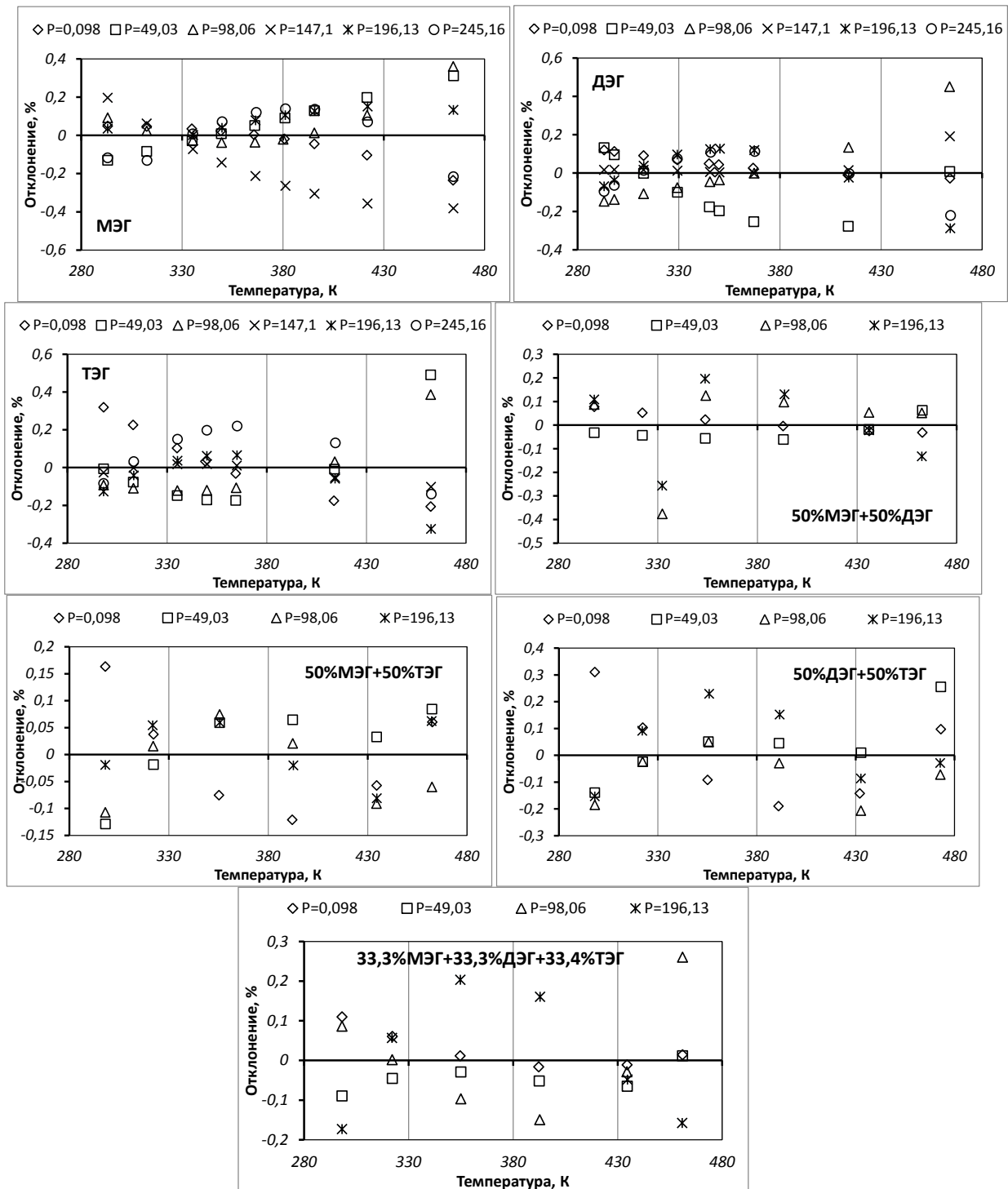


Рис.1. Отклонения между расчетными и экспериментальными данными для обобщенной модели зависимости плотности смеси от температуры, давления и её состава

Используя результаты работы [2] и те же методики подбора коэффициентов в зависимости от состава смеси, решаем задачу построения зависимости плотности смеси МЭГ-ДЭГ-ТЭГ произвольного состава от температуры и давления. В работе [3] предлагается зависимость для описания данной функции в виде уравнения состояния Тэйта (2), где s и B

– коэффициенты, зависящие от температуры смеси по линейным зависимостям $c = c_0 + c_1 \cdot T$ и $B = b_0 + b_1 \cdot T$, в которых коэффициенты c_0 , c_1 , b_0 , и b_1 зависят также и от состава смеси.

При решении данной задачи были определены зависимости для последних коэффициентов и получена модель с достоверностью описания данных по критерию Пирсона $\chi^2 = 0,999$. Следующим шагом вычислений была построена обобщенная модель, где все ее коэффициенты (a_0 , a_1, a_2 , c_0 , c_1 , b_0 , b_1) подбирались сразу при сравнении экспериментальных и расчетных данных по плотности от T и p . Полученная модель позволила получить более точные результаты. Отклонения между расчетными и экспериментальными данными для обобщенной модели зависимости плотности смеси от температуры, давления и её состава представлены на рис.1.

По проделанной работе можно сделать следующие выводы:

Предложено модифицированное уравнение состояния Гэйти для описания плотности смесей моно-, ди- и триэтиленгликолей с учетом их состава.

Данная модель позволяет рассчитать значения плотности смеси МЭГ-ДЭГ-ТЭГ в зависимости от её состава, температуры и давления, а также построить графики «состав-свойство» для различных значений T и p .

ЛИТЕРАТУРА

1. О.Н. Дымент, К.С. Казанский, А.М. Мирошников. *Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена*. Химия, М, 1976.
2. D.I. Sagdeev, M.G. Fomina, G.Kh. Mukhamedzyanov, I.M. Abdulagatov, J. *Chem. Thermodynamics*. **43** (2011) 1824.
3. D.I. Sagdeev, M.G. Fomina, G.Kh. Mukhamedzyanov, I.M. Abdulagatov, *Fluid Phase Equilibria*. **315** (2012) 64.
4. И.Г. Зедгинидзе, Ф.С. Новик, Т.А. Чемлева. *Планирование эксперимента при исследовании многокомпонентных систем. Применение математических методов для исследования многокомпонентных систем*. М., 1974.
5. С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. *Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии*. Высшая школа, М., 1978.
6. Н.Ф. Муртазин, Е.С. Воробьев, Ф.И. Воробьева. *Вестник Казанского технол. ун-та.*, **14**, **11** (2011) 121.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИПИРИДИЛФЕНИЛЕНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ И ИХ СОСТАВЛЯЮЩИХ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР ОТ $T \rightarrow 0$ ДО 500 К

Смирнова Н.Н.¹, Маркин А.В.¹, Самосудова Я.С.¹, Шифрина З.Б.²,
Кучкина Н.В.²

¹ФГАОУ ВО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»,
Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

²ФГБУН «Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова РАН», Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28.

Одним из наиболее перспективных и быстро развивающихся направлений современной химии является синтез, изучение и применение дендримеров. Дендримеры представляют

собой пространственно гиперразветвленные макромолекулы с высокоупорядоченной контролируемой структурой и регулярным строением. Большой интерес к данным объектам обусловлен, с одной стороны, огромными возможностями построения дендритных молекул самой разнообразной архитектуры, состава и структуры внешней и внутренней сфер, а с другой стороны – обоснованными ожиданиями широких перспектив их практического использования, например, в материаловедении, электронике, медицине, для капсулирования и иммобилизации гостевых низкомолекулярных молекул, в том числе физиологических активных и других областях и т.д.

По существу дендримеры можно рассматривать как промежуточные соединения между низкомолекулярными и полимерными веществами, которые, с одной стороны, сочетают некоторые свойства обоих, а с другой, проявляют особые свойства, привлекающие исследователей различного профиля. К особенностям дендримеров относят их сверхразветвленную топологию, низкую полидисперсность, отсутствие зацеплений, которые характерны для длинных макромолекул, и большое количество концевых групп.

Объектами исследования данной работы являются жесткие полипиридилфениленовые дендримеры, сочетающие высокую устойчивость к изменению конформации при изменении внешних условий, низкую плотность со способностью увлекать при своем движении попавшие внутрь частицы, и некоторые соответствующие им дендроны. Дендримеры данного класса, благодаря своей жесткой структуре могут быть использованы для создания новых гибридных (дендример-металл) наноструктурных систем, обладающих каталитическими свойствами; для разработки наноразмерных оптических и электронных устройств

В представленной работе методами прецизионной адиабатической вакуумной и высокоточной динамической калориметрии изучены теплоемкость и термодинамические характеристики физических превращений жестких пиридилсодержащих полифениленовых дендримеров первой – четвертой генераций, различного строения, содержащих пиридиновые и фениленовые кольца, а также ряд соответствующих им дендронов в области от 6 до 550 К (температуры начала их термического разложения). Термическая устойчивость изученных объектов определена методом ТГ-анализа.

По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: энтальпия нагревания, энтропия, изменение функции Гиббса при нагревании дендримеров и дендронов для области от $T \rightarrow 0$ до 550 К, стандартные энтропии образования при $T = 298.15$ К.

Показано, что характер изменения теплоемкости, энтальпии, энтропии и функции Гиббса при нагревании дендримеров соответствует их изменению для соответствующих им дендронов.

Выявлены и проанализированы качественные, аналитические и графические зависимости изменения стандартных термодинамических свойств, как от молекулярной массы дендримеров, так и от количества фениленовых и пиридиновых фрагментов. Установлен линейный характер указанных зависимостей. Уравнения, описывающие эти зависимости, позволяют в определенных пределах прогнозировать соответствующие физико-химические свойства еще не изученных жестких полипиридилфениленовых дендримеров данного ряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задание № 4.1275.2014/К).

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{NH}_4\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

Тифлова Л.А., Монаенкова А.С., Алешин В.А., Яковлев П.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3.

E-mail: tiphlova@phys.chem.msu.ru

Настоящая работа является продолжением систематических исследований новых функциональных материалов, синтезированных на основе соединений переходных элементов, которые проводятся в лаборатории термохимии им. В.Ф. Лугинина. Она посвящена изучению термохимических свойств твердых растворов $\text{NH}_4\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Выбор объектов исследования обусловлен их применением в качестве прекурсоров в синтезе катодных материалов $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ для литий-ионных аккумуляторов, получающихся в результате замещения в $\text{NH}_4\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ аммонийной группы на литий. Сложные фосфаты $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ обладают высокой теоретической емкостью и рабочим потенциалом, при этом они являются дешевыми и экологически безопасными материалами. Термодинамические свойства твердых растворов $\text{NH}_4\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ранее не изучались. В литературе имеется единственная работа, в которой методом калориметрии растворения при 298.15 К была определена только энтальпия образования $\text{NH}_4\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ [1].

Синтезированные в настоящей работе образцы $\text{NH}_4\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ были проанализированы методом рентгенофазового, рентгеноспектрального и термогравиметрического анализа. Энтальпии образования твердых растворов $\text{NH}_4\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ определялись методом калориметрии растворения. В герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 298.15 К измерены энтальпии реакций $\text{NH}_4\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) с 1 М соляной кислотой. Подъем температуры в опытах измерялся платиновым термометром сопротивления, термометрическая чувствительность калориметра – $3\cdot 10^{-5}$ К. Тепловое значение калориметра определялось электрическим способом. По полученным данным с использованием надежных литературных данных по термохимическим свойствам растворов хлоридов аммония, железа и марганца, а также растворов фосфорной кислоты, соляной кислоты и воды были рассчитаны энтальпии образования $\text{NH}_4\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Установлена зависимость энтальпий образования твердых растворов $\text{NH}_4\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ от степени замещения железа на марганец.

Работа поддержана РФФИ (код проекта 12-08-01258а).

ЛИТЕРАТУРА

1. A.Q. Yuan, J. Wu, Z.Y. Huang, K. Wu, S. Liao, Z.F. Tong. *Material Reseach Bulletin*. **43** (2008) 1339.

АКУСТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОГО ЦИКЛОГЕКСАНА

Хасаншин Т.С., Голубева Н.В., Поддубский О.Г.,

Самуйлов В.С., Щемелёв А.П.

*Могилевский государственный университет продовольствия,
Беларусь, г. Могилев, пр. Шмидта 3, e-mail: Khasanshin@tut.by*

В связи с широким применением циклогексана в промышленности с 30-х годов прошлого века проявляется большой интерес к его термодинамическим свойствам. В настоящее время накоплен значительный объем экспериментальных данных о термодинамических свойствах циклогексана при атмосферном давлении, имеются также результаты измерений плотности, скорости звука, изобарной теплоемкости и изотермической сжимаемости в области высоких давлений. Однако если измерения плотности проводились не однократно, то экспериментальное исследование скорости звука в широком диапазоне температур и давлений выполнена только в одной работе [1]. Имеется ряд работ [2–4] в которых исследована изобарная теплоемкость при давлениях превышающих давление насыщения охватывающие диапазон температур 293–569 К и давлений до 25 МПа. Изотермическая сжимаемость жидкого циклогексана при повышенном давлении в интервале параметров 298–313 К и 0.1–46.1 МПа также выполнена в единственной работе [5]. Таким образом, термодинамические свойства жидкого циклогексана при высоких температурах и давлениях до настоящего времени изучены не достаточно полно.

Целый ряд свойств жидкости при повышенном давлении может быть определен с высокой точностью на основе данных о скорости звука.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования скорости звука в жидком циклогексане и расчета его термодинамических свойств при температурах 298–348 К и давлениях до 100 МПа, на основе исходных данных по скорости звука в указанном диапазоне параметров состояния и данных по плотности и изобарной теплоемкости при атмосферном давлении.

Исследование скорости звука выполнены на экспериментальной установке, реализующий метод непосредственного измерения времени прохождения акустическим импульсом известного расстояния в исследуемой жидкости. Подробно экспериментальная установка и методика исследования описана в [6]. Для исследований использовался циклогексан фирмы “SigmaAldrich” с чистотой по массе основного продукта более 99%. По нашим оценкам погрешность определения скорости звука составляет 0.1%. Сравнение с наиболее надежными литературными данными показало, что отклонения находятся в пределах суммарной погрешности сравниваемых экспериментальных данных.

Полученный массив данных по скорости звука был аппроксимирован зависимостью от температуры и давления:

$$\left(\frac{1000}{W}\right)^2 = E_0 + \frac{E_1}{E_2 + \frac{p}{100}} + \frac{E_3}{E_4 + \frac{p}{100}}, \quad (1)$$

где W – скорость звука, м/с; p – давление, МПа.

В результате обработки экспериментальных данных определены коэффициенты уравнения (1):

$$\begin{aligned} E_0 &= 2.763 \cdot 10^{-4} T, \\ E_1 &= 0.45119, \\ E_2 &= -1.3121 + \frac{409.7}{T^{0.9}}, \end{aligned}$$

$$E_3 = -8.38 \cdot 10^{-2} + 5.442 \cdot 10^{-4} T,$$

$$E_4 = 1.564 \cdot 10^{-5} (T_K - T)^{1.88},$$

где T – температура, К; T_K – критическая температура, $T_K = 553.4$ К [7].

Среднее квадратичное отклонение значений по скорости звука, рассчитанных по (1), от исходных экспериментальных данных составляет 0.02%.

Температурные зависимости плотности ρ_0 и изобарной теплоемкости c_{p0} при атмосферном давлении были получены в результате обработки литературных данных по плотности при температурах 283–353 К и по изобарной теплоемкости при температурах 281–353 К. В результате обработки получены следующие зависимости

$$\rho_0 = 462.013 + 1.5124(T_K - T) - 0.00114(T_K - T)^2, \quad (2)$$

$$c_{p0} = 1104.2 + 0.124T + 0.00795T^2. \quad (3)$$

По нашим оценкам, погрешности исходных данных, привлекаемых для расчета термодинамических свойств, по плотности и скорости звука не превышает 0.1%, по изобарной теплоемкости – 1.5%.

Для вычисления термодинамических свойств циклогексана в жидком состоянии был использован пошаговый итерационный метод. Плотность и теплоемкость при повышенных давлениях вычислялись на основе следующих термодинамических соотношений:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha_p^2}{c_p}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_T = -\frac{T}{\rho} \left[\alpha_p^2 + \left(\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} \right)_p \right], \quad (5)$$

в которых $\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$ – коэффициент изобарного расширения.

Далее на основе полученных значений ρ , c_p , α и W были вычислены изохорная теплоемкость c_v и изотермическая сжимаемость β_T с использованием соотношений

$$c_v = \frac{c_p}{\left(1 + \frac{T\alpha_p^2 W^2}{c_p} \right)}, \quad (6)$$

$$\beta_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{W^2} + \frac{T\alpha_p^2}{c_p} \right). \quad (7)$$

Подробно методика расчета описана в [8].

По нашим оценкам, погрешности вычисленных значений термодинамических свойств достигают наибольших величин при давлении 100 МПа и температуре 348.15 К. При этих параметрах они не превышают для ρ – 0.2%, c_p – 1.5%, c_v – 2.5%, α_p – 2% и β_T – 1.2%.

В ранее экспериментально изученных областях параметров состояния выполнено сравнение результатов расчета с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Отклонение вычисленных величин от результатов прямых измерений в основном не превышает оцененной погрешности расчета.

Таким образом, проведенные расчеты и оценки свидетельствуют о надежности методики расчета и полученных на ее основе результатов.

Полученные в результате расчета значения плотности были обобщены уравнением Тэйта

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - A \ln \left(\frac{B + p}{B + p_0} \right)}. \quad (8)$$

Здесь $A=0.08898$. Температурная зависимость B имеет вид

$$B = -34.92 - 2.92 \left(\frac{T_K}{T} \right) + 35.36 \left(\frac{T_K}{T} \right)^2. \quad (9)$$

Уравнение (8) описывает значения плотности в диапазоне параметров $T=298-348$ К и $p=0.1-100$ МПа с отклонением, не превышающим 0.08%, и обладает хорошими экстраполяционными возможностями по давлению.

Таким образом, в результате настоящего исследования получены новые сведения о термодинамических свойствах жидкого циклогексана. В том числе впервые получены значения скорости звука, изобарной и изохорной теплоемкости, изобарного коэффициента расширения и коэффициента изотермической сжимаемости в ранее не исследованных областях высоких температур и давлений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Ф. Мелихов. *Акустические исследования равновесных свойств и уравнения состояния многоатомных жидкостей при высоких давлениях: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.15*. Курск, 1984.
2. В.А. Grigorev. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Neft Gaz*. **18** (1975) 61.
3. D. Vega-Maza, M.C. Martin, J.P.M. Trusler, J.J. Segovia. *J. Chem. Thermodynamics*. **57** (2013) 550.
4. G.A. Torin-Ollarves, M.C. Martin, C.R. Chamorro, J.J. Segovia. *J. Chem. Thermodyn.* **74** (2014) 153
5. T. Moriyoshi, T. Aono. *J. Chem. Thermodyn.* **20** (1988) 185.
6. Т.С. Хасаншин, В.С. Самуйлов, А.П. Щемелев. *ИФЖ*. **81** (2008) 732.
7. E. J. Partington, J. S. Rowlinson, J. F. Weston. *Trans. Faraday Soc.* **56** (1960) 479.
8. Т.С. Хасаншин, В.С. Самуйлов, А.П. Щемелев. *ИФЖ*. **82** (2009) 150.

СКОРОСТЬ ЗВУКА В БИНАРНОЙ ЖИДКОЙ СМЕСИ ЦИКЛОГЕКСАН + Н-ГЕКСАДЕКАН

Хасаншин Т.С., Голубева Н.В., Поддубский О.Г.,
Самуйлов В.С., Щемелёв А.П.

*Могилевский государственный университет продовольствия,
Беларусь, г. Могилев, пр. Шмидта 3, e-mail: Khasanshin@tut.by*

Значительная доля реальных жидкостей используемых в промышленности представляют собой смеси различных углеводородов. Циклогексан является важным промежуточным продуктом в нефтехимической промышленности, поэтому исследование его свойств и свойств смесей циклогексана с другими углеводородами представляет большой научный и практический интерес. В частности до настоящего времени экспериментально мало изучено поведение свойств смесей углеводородов, относящихся к различным гомологическим рядам и имеющим существенно различное молекулярное строение, в том числе о свойствах смесей циклических и нормальных алканов. Особенно мало данных о свойствах таких смесей в широком диапазоне температур и давлений.

Комплексное определение ряда термодинамических свойств жидкости в широком интервале давлений может быть выполнено с использованием данных о скорости звука с достаточно высокой точностью. Это объясняется как тем, что благодаря современным

методам измерения значения скорости звука можно определить с высокой точностью, а совместно с надежными данными по плотности и изобарной теплоемкости на какой-либо опорной линии рассчитать значения целого ряда других термодинамических величин. Таким образом, экспериментальные исследования скорости звука, наряду с плотностью и изобарной теплоемкостью, являются актуальными.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования скорости звука для смеси циклогексан + н-гексадекан трех составов ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) в интервале температур 298.15–433.15 К и давлений 0.1–100.1 МПа.

Исследование скорости звука выполнены на экспериментальной установке, реализующий метод непосредственного измерения времени прохождения акустическим импульсом известного расстояния в исследуемой жидкости. Подробно экспериментальная установка и методика исследования описана в [1]. По нашим оценкам погрешность определения скорости звука составляет 0.1%. В качестве исследуемых образцов были выбраны циклогексан и н-гексадекан фирмы “SigmaAldrich” с чистотой по массе основного продукта более 99%. Смеси составлялись весовым способом. С целью подтверждения отсутствия загрязнений и изменения составов исследованной смеси в процессе эксперимента, проводились повторные измерения скорости звука при одинаковых параметрах состояния в начале и конце экспериментального исследования смеси одного состава. Различия в результатах этих повторных измерений не превышали 0.01%, то есть на порядок меньше оценки погрешности измерений.

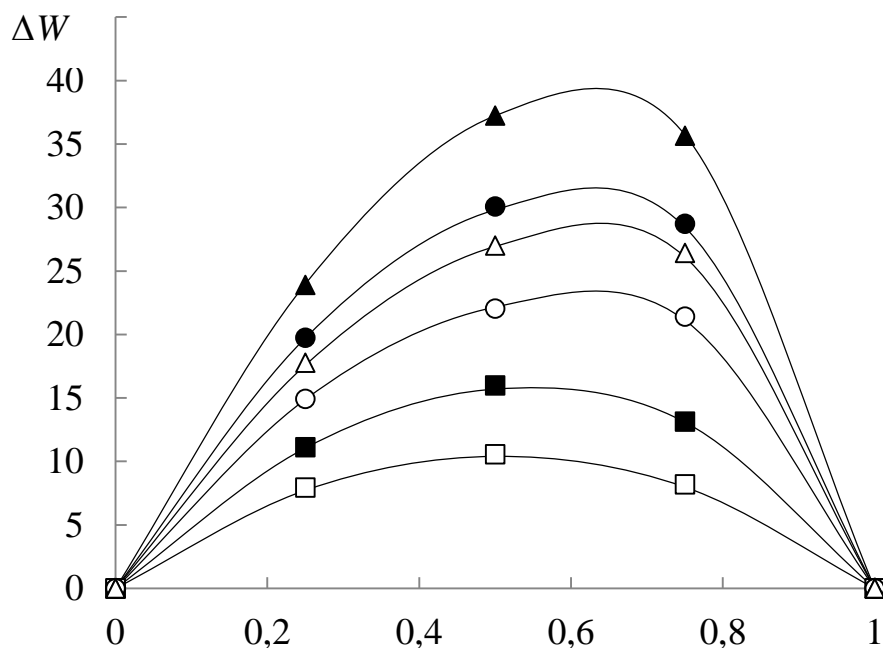
Результаты анализа зависимости скорости звука в исследуемой смеси от концентрации при различных температурах и давлениях показывают, что для них правило аддитивности не соблюдается. Оценка величины отклонения скорости звука ΔW в смеси осуществлялась по уравнению:

$$\Delta W = W - (x_1 W_1 + x_2 W_2), \quad (1)$$

где x_1 и x_2 – мольные концентрации циклогексана и гексадекана соответственно; W_1 , W_2 и W – соответственно значения скорости звука в чистом циклогексане, гексадекане и в их смеси.

Отклонения скорости звука в исследуемой смеси от правила аддитивности для некоторых температур и давлений показаны на рисунке 1.

Проведенные расчеты показали, что максимальное отклонение скорости звука в смеси от соответствующих аддитивных величин составляет 37.2 м/с и наблюдается при температуре 433.15 К, давлении 20.1 МПа и мольной концентрации циклогексана, равной 0.5. С ростом давления при постоянной температуре величина отклонения уменьшается, с ростом температуры при неизменном давлении увеличивается.



■ – 333.15 К, 20.1 МПа; □ – 333.15 К, 80.1 МПа; ● – 393.15 К, 20.1 МПа;
 ○ – 393.15 К, 80.1 МПа; ▲ – 433.15 К, 20.1 МПа; △ – 433.15 К, 80.1 МПа.
 сплошная линия – значения полученные по (2)

Рисунок 1. Отклонение скорости звука от правила аддитивности

Рассчитанные значения ΔW для исследуемой бинарной смеси были аппроксимированы уравнением Редлиха-Кистера

$$\Delta W = x(1-x) \sum_{i=0}^2 w_i (2x-1)^i, \quad (2)$$

где x – мольная концентрация циклогексана.

Функции, зависящие от температуры и давления, искались в виде

$$w_i = w_{i0} + \frac{w_{i1}}{w_{i2} + (p/100)}, \quad (3)$$

Температурные функции, имеют вид.

$$w_{ij} = w_{ij0} + w_{ij1} \left(\frac{T}{1000} \right)^m, \quad (4)$$

Коэффициенты аппроксимации w_{ij0} и w_{ij1} в (4) получены методом наименьших квадратов и их значения даны в табл.1. Уравнение (2) воспроизводит, исходные значения ΔW для бинарной смеси циклогексан + гексадекан в пределах их оцененной погрешности.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (2)

ij	00	01	02	10	11	12	20	21	22
w_{ij0}	115.08	36.15	1.45	58.08	14.76	1.29	-35.71	-1024.60	3.36
w_{ij1}	-2.31	–	-2.69	-1.3	–	-2.34	–	3612.16	604.97
m	-3.43	–	1	-3.6	–	1	–	1	6.17

Таким образом, в данном исследовании впервые получены значения скорости звука в бинарной смеси циклогексан + н-гексадекан трех составов ($x = 0.25, 0.50, 0.75$) в широком интервале температур 298.15–433.15 К и давлений 0.1–100.1 МПа. Отмечено, что правило аддитивности для данной смеси не выполняется, и установлены величины отклонения скорости звука от правила аддитивности в широком диапазоне изменения параметров состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.С. Хасаншин, В.С. Самуйлов, А.П. Щемелев. *ИФЖ*. **81** (2008) 732.

ОБОСНОВАНИЕ НУКЛЕАЦИОННО – ФЛУКТУАЦИОННОГО МЕТОДА ОЦЕНКИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

Черевко А.Г.

*Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики, Россия,
630102, ул. Кирова, 86. E-mail: cherevko@mail.ru*

В работах [1, 2] найден безразмерный параметр, представляющий собой сочетание теплофизических и капиллярных характеристик вещества при температуре T_0 перехода пар-жидкость. Этот параметр имеет физический смысл размера критического кластера индифферентного к термодинамическим флуктуациям (КИТФ). Для критического кластера большего, чем размер КИТФ, среднеквадратическое отклонение (СКО) термодинамических флуктуаций температуры, энергии и энтропии меньше переохлаждения [3], изменения внутренней энергии и энтропии при переохлаждении соответственно. Размер КИТФ определяется отношением температур кипения и плавления. Как показало сравнение с экспериментом, соотношение носит универсальный характер, по крайней мере, для металлов [4] и галогенидов щелочных металлов [5], и имеет вид

$$\ln n^{**} = K \frac{T_B}{T_M} \quad (1)$$

здесь T_M – температура плавления вещества, K – полуэмпирический коэффициент, определяемый типом вещества. Для металлов $K=2,34$, для галогенидов щелочных металлов $K=6,1$.

Соотношение (1) является основой нуклеационно-флуктуационной формулы для широкодиапазонной температурной зависимости поверхностного натяжения, справедливой от точки кипения до точки плавления ряда веществ [4, 5].

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{K}{6} \frac{T_0 - T}{T_M} \right), \quad (2)$$

здесь σ_0 – поверхностное натяжение на кривой сосуществования,

$\sigma_0 = 0,5 \frac{R^{1/2}}{N^{1/3}} \frac{(\Lambda_S - \Lambda_M)}{V^{2/3} C_{P0}^{1/2}} \exp\left(-\frac{K T_0}{6 T_M}\right)$, здесь прописные буквы относятся к молярным

величинам, $\Lambda_S, \Lambda_M, V, C_{P0}, R$ – молярные теплота сублимации и плавления, молярные объем, изобарная теплоемкость и газовая постоянная, соответственно, N – число Авагадро.

Предпринята попытка выяснить из термодинамических моделей природу универсальности соотношений (1, 2) для простых веществ. Задачей этого сообщения является оценка значения коэффициента K в соотношениях (1, 2) для различных типов веществ, исходя из идеализированных моделей испарения.

В уравнении (1) левая часть представляет собой изменение безразмерной конфигурационной энтропии $(\Delta s/k)_1$ кластера при удалении из его состава одной молекулы, k – постоянная Больцмана. Поэтому рассмотрено изменение конфигурационной энтропии кластера при испарении его молекул (атомов).

В термодинамических моделях предполагается, что:

– при испарении молекулы из кластера изменяется только его конфигурационная энтропия ($KЭ$),

– сферический кластер может содержать q – сферических молекул или атомов, далее будем использовать термин молекулы,

– испарением комплекса молекул можно пренебречь. Факт одномолекулярного испарения подтверждается молекулярно-динамической симуляцией процесса испарения [6],

– существует два механизма испарения молекулы: испарение из поверхностного слоя и испарение из надповерхностного слоя, когда молекула сначала переходит на поверхность, т.е. в надповерхностном слое находится одна молекула, которая и испаряется,

– в объеме кластера и на его поверхности имеются вакансии (пустоты), благодаря чему в разных моделях число ближайших соседей у испаряемых атомов различно.

Показано, что для размера КИТФ справедливо соотношение

$$\ln(n^{**}) = \omega \frac{\Lambda_S - \Lambda_M}{RT_B} \frac{T_B}{T_M}, \quad (3)$$

где ω – коэффициент, определяемый из термодинамических моделей, который может быть назван энтропийным коэффициентом ($ЭК$). Этот коэффициент может быть также определен из экспериментальных данных по поверхностному натяжению, аппроксимированных соотношением (2).

Сравнение значений $KЭ$, полученных из экспериментальных данных по поверхностному натяжению (ω_E) и его модельных значений (ω_M) приведено на рисунках:

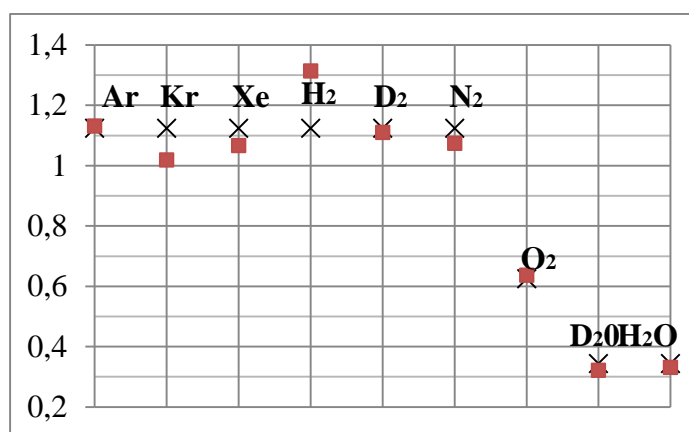


Рис. 1. Энтропийный коэффициент газов и воды, X – ω_M , квадрат – ω_E

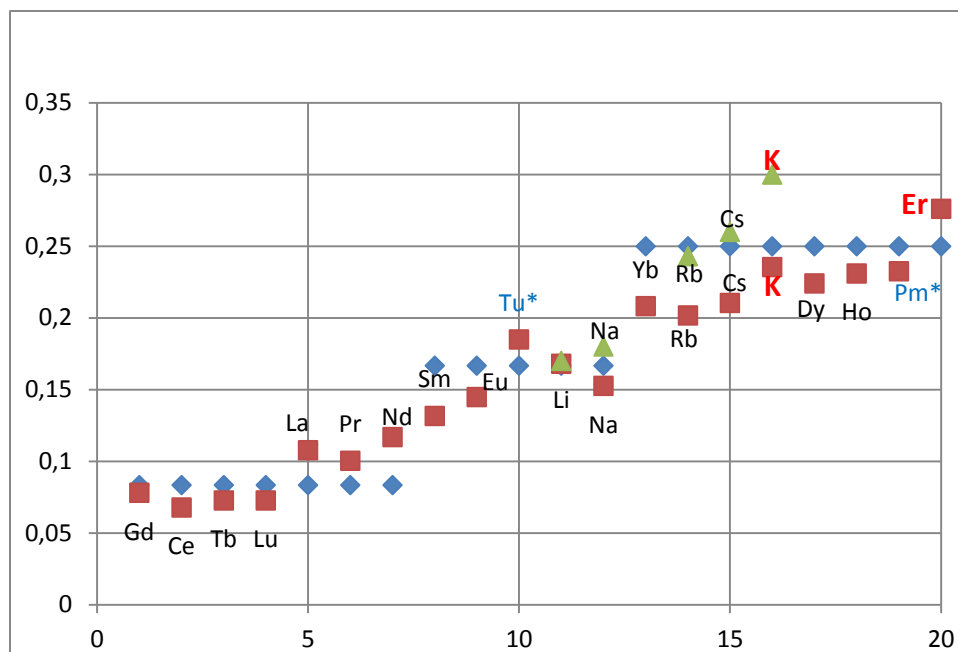


Рис. 2. Энтропийный коэффициент металлов, ромб – ω_M , по оси абсцисс отложен № п/п

Совпадение экспериментальных и модельных значений энтропийного коэффициента удовлетворительное. Таким образом, модели испарения объясняют универсальность формул (1) и (2).

Анализ результатов показывает, что у диэлектриков испарение преимущественно проходит из поверхностного слоя, в то время как у металлов из надповерхностного.

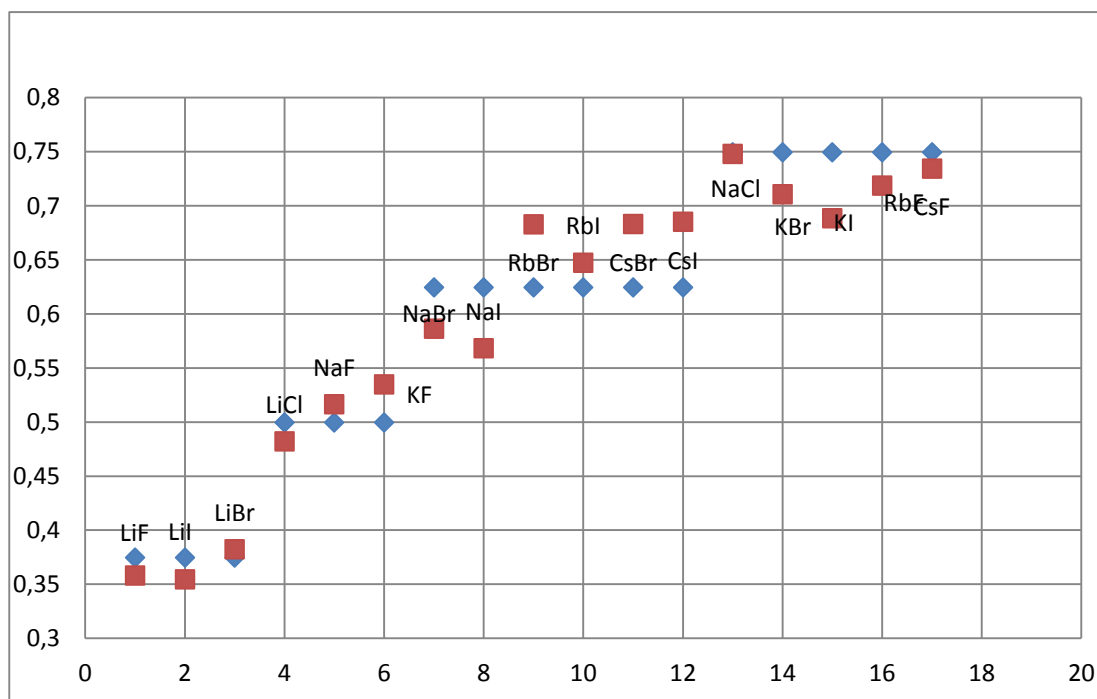


Рис. 2. Энтропийный коэффициент ГЦМ, ромб – ω_M , по оси абсцисс отложен № п/п

ЛИТЕРАТУРА

1. A.G. Cherevko. *High Temperature* **47** (2009) 920.

2. A.G. Cherevko. *High Temperature* **48** (2010) 315.
3. A.G. Maryasov, A.G. Cherevko. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 13304.
4. A.G. Cherevko. *Colloid. Journ.* **71** (2009) 869.
5. A.G. Cherevko. *Colloid Journal.* **73** (2011) 128.
6. C. Caleman, D. Van der Spoe. *J. Chem. Phys.* **125** (2006) 154508 (9).

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ИМИНОДИАНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗВЕСТКОВО-ПЕСЧАНО-ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ

Яковлев А.А., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Копич Н.И.
Тверской Государственный Университет,
Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33. E-mail: Alekseich_45@mail.ru

Большой интерес для изучения представляют комплексоны, содержащие в качестве кислотных заместителей при донорных атомах азота фрагменты янтарной кислоты. Простейшим представителем этого типа комплексонов, производных янтарной кислоты (КПЯК), является иминодиантарная кислота (ИДЯК). Попадая в окружающую среду, они могут усваиваться и перерабатываться ею с образованием аминокислот, не накапливаясь и не загрязняя ее. Вместе с тем, КПЯК изучены совершенно недостаточно.

Ступенчатые константы диссоциации синтезированного комплексона ИДЯК были определены по результатам отдельных титрований при фиксированных значениях ионной силы. Логарифмы констант были рассчитаны с помощью программы AUTOEQUIL. За базисные частицы были приняты протон и дегидратированный лиганд.

Результаты расчета термодинамических констант диссоциации ИДЯК представлены в табл. 1.

Таблица 1. Отрицательные логарифмы концентрационных и термодинамических ступенчатых констант кислотной диссоциации ИДЯК, 298К

pK_i	$I=0$	$I=0.1$	$I=0.4$	$I=0.6$	$I=0.8$
pK_1	2.67 ± 0.19 2.17 [132]	2.66 ± 0.09	2.68 ± 0.07	2.68 ± 0.20	3.16 ± 0.20
pK_2	3.74 ± 0.04 3.61 [132]	3.29 ± 0.15	3.09 ± 0.13	2.92 ± 0.16	2.89 ± 0.12
pK_3	5.27 ± 0.07 5.10 [132]	4.71 ± 0.07	4.40 ± 0.20	4.48 ± 0.07	4.49 ± 0.10
pK_4	11.5 ± 0.2 11.32 [132]	10.87 ± 0.06	10.25 ± 0.06	10.48 ± 0.06	11.42 ± 0.08

Уникальные свойства комплексонов образовывать прочные водорастворимые комплексы с ионами металлов, простота модифицирования их молекулы с целью создания лигандов с заданными свойствами обусловили возможность применения комплексонов в самых различных областях науки.

Простота технологии получения комплексонов, доступность и невысокая стоимость исходных реагентов для синтеза выгодно отличают подобный класс соединений от других. Основываясь на этих данных, а также на значении логарифма константы устойчивости для

комплексов кальция с выбранным комплексом ($4,42 \pm 0,07$ при $I = 0,1$ (KNO_3), $T = 298,15K$) мы изучили влияние микродобавок иминодиянтарной кислоты на прочностные характеристики известково-песчано-цементных вяжущих различных рецептур.

Таблица 2. Сравнительные характеристики контролируемых показателей образцов ИПЦВ с добавкой ИДЯК

Состав	Кол-во цемента, %	Добавка комплексона, %	Период торможения, с	Время достижения температуры 80 °С, с	Показатель прочности при сжатии, R, кг/см ²
ИПЦВ	6,7	Нет	Нет	300	-
ИПЦВ	6,7	0,6 от массы сухой смеси	До 345	675	-
ИПЦВ	7,15	Нет	нет	На 7 мин 60°С	61,9
ИПЦВ	7,15	0,6 от массы сухой смеси	780	На 16 мин 35 °С	70,5

Для определения влияния комплексона ИДЯК на свойства ячеистого бетона осуществлялся контроль изменения пластической прочности массивов после заливки вплоть до резки в зависимости от изменения рецептуры ячеисто-бетонной смеси в присутствии комплексона и без него. Прочностные характеристики ячеистого бетона после автоклавирования служили основными оценочными параметрами качества готового ячеистого бетона в зависимости от рецептуры (в том числе и от количества введенного комплексона). Выводы о влиянии ИДЯК на качество ячеистого бетона были сделаны путем сравнения данных (пластическая прочность, прочность бетона на сжатие), полученных для различных рецептур.

Сухой комплексон добавлялся в микроколичествах - из расчета 50 г/м³ бетона. Для выполнения эксперимента с варьированием 4 параметров составлено 16 рецептур. Для каждой рецептуры проводились пятикратные заливки ячеистого бетона.

Таблица 3. Состав рецептур, использованных в эксперименте

№ рецептуры	Активность вяжущего, %	Водотвердое отношение	Содержание цемента, доля	Добавка комплексона
1	18	0,42	0,5	+
2	21	0,42	0,5	+
3	18	0,44	0,5	+
4	21	0,44	0,5	+
5	18	0,42	0,5	-
6	21	0,42	0,5	-

7	18	0,44	0,5	-
8	21	0,44	0,5	-
9	18	0,42	1	+
10	21	0,42	1	+
11	18	0,44	1	+
12	21	0,44	1	+
13	18	0,42	1	-
14	21	0,42	1	-
15	18	0,44	1	-
16	21	0,44	1	-

В связи с тем, что приоритетной задачей промышленности является экономия вяжущего, при сокращении эксплуатационных характеристик, пристальное внимание было уделено результатам испытаний образцов, содержащих минимальную (половинную) долю цемента.

Таблица 4. Результаты испытаний ячеистого бетона, полученного с половинной нормой цемента

	Активность вяжущего	Водотвердое отношение	Содержание цемента	Добавка комплексона	Средний показатель прочности при сжатии, R средн., кгс/см ²
Поз. 1	18	0,42	0,5	+	53,1
Поз. 5	18	0,42	0,5	-	43,1
Поз. 2	21	0,42	0,5	+	57,3
Поз. 6	21	0,42	0,5	-	40,8
Поз. 3	18	0,44	0,5	+	46,3
Поз. 7	18	0,44	0,5	-	43,9
Поз. 4	21	0,44	0,5	+	39,8
Поз. 8	21	0,44	0,5	-	39,6

Таблица 5. Результаты испытаний ячеистого бетона, полученного с применением комплексона и засеной 0,5 нормы цемента

	Активность вяжущего, %	Водотвердое отношение	Содержание цемента, доля	Добавка комплексона	Средний показатель прочности при сжатии, R средн., кгс/см ²
Поз. 1	18	0,42	0,5	+	53,1
Поз. 13	18	0,42	1	-	61,9
Поз. 2	21	0,42	0,5	+	57,3
Поз. 14	21	0,42	1	-	44,0
Поз. 3	18	0,44	0,5	+	46,3
Поз. 15	18	0,44	1	-	36,4
Поз. 4	21	0,44	0,5	+	39,8
Поз. 16	21	0,44	1	-	44,8

В двух случаях наблюдается увеличение прочности при замене 0,5 нормы цемента на добавку комплексона, в одном случае наблюдается снижение прочности в присутствии комплексона. Среднее увеличение прочности при замене цемента на замедлитель гидратации составляет 3,6 кг/см².

Изучая динамику роста пластической прочности (этот параметр характеризует время выдержки массива до резки, то есть позволяет контролировать производительное использование производственных площадей или регулировать скорость поточной линии) массивов образцов с содержанием добавки комплексона после заливки в формы вплоть до резки "сырого" массива и, сравнивая попарно с контрольными образцами, мы показали, что добавка комплексона существенно увеличивает пластическую прочность и скорость набора этой прочности.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИГАЛОГЕНИДОВ СКАНДИЯ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

Аристова Н.М.¹, Белов Г.В.^{1,2}

¹Объединенный институт высоких температур РАН,

Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2, e-mail: aristo2012@yandex.ru

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Россия.
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.
E-mail: gbelov@yandex.ru

Галогениды скандия нашли практическое применение в электротехнической промышленности. В качестве одного из компонентов наполнителя в безртутной металлгалогенной лампе используются тригалогениды скандия, в частности, ScBr₃ и ScI₃. Техническим результатом этого изобретения является повышение экологической безопасности производства, эксплуатации и хранения ламп. Безводные очищенные от кислорода ScF₃ и ScCl₃ применяется в качестве исходных реагентов в процессе получения металлического скандия.

Для решения ряда научных и технических проблем необходимы знания о термодинамических свойствах тригалогенидов скандия. Уравнения теплоемкости в интервалах температур 298.15 - T_{пл} (К) получены в результате анализа и обработки высокотемпературных данных по энтальпии, имеющих в литературе [1-3]. В случае отсутствия экспериментальных данных термодинамические характеристики были оценены расчетным путем.

Уравнения для теплоемкостей кристаллических тригалогенидов скандия в температурных интервалах 298.15-T_{пл} (К):

$$\begin{aligned} \text{ScF}_3 (298.15-1825 \text{ K}) C_p^o(T) &= 98.923 + 2.930 \cdot 10^{-3} \cdot T - 14.487 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \\ \text{ScCl}_3 (298.15-1240 \text{ K}) C_p^o(T) &= 95.904 + 15.143 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.484 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \\ \text{ScBr}_3 (298.15-1242 \text{ K}) C_p^o(T) &= 95.220 + 16.752 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.635 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \\ \text{ScI}_3 (298.15-1225 \text{ K}) C_p^o(T) &= 83.115 + 74.193 \cdot 10^{-3} \cdot T - 81.446 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + \\ &+ 36.019 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \text{ (в Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) \end{aligned}$$

Теплоемкость жидкого ScCl₃ принята на основании экспериментальных данных [1], в то время как для остальных тригалогенидов скандия теплоемкости жидкой фазы оценены. Энтальпии плавления ScF₃, ScCl₃ и ScI₃ были определены в работах [2], [1] и [3] соответственно. С учетом этих данных оценена энтальпия плавления ScBr₃.

С помощью полученных уравнений C_p^o(T) для твердого состояния и данных для жидкой фазы рассчитаны термодинамические функции: энтропии, энергии Гиббса, изменения энтальпии - в интервале температур 298.15-2500 К для ScF₃ и до 2000 К для ScCl₃, ScBr₃ и ScI₃. Во всех случаях выполнена оценка погрешностей рекомендуемых величин.

Полученные данные занесены в базу данных информационно-справочной системы ИВТАНТЕРМО.

Работа выполнена при финансовой поддержке по Программе фундаментальных исследований ПРАН по стратегическим направлениям развития науки №1 "Фундаментальные проблемы математического моделирования" (коорд. ак. Бетелин В.Б.).

ЛИТЕРАТУРА

1. A.S. Dworkin, M.A. Bredig. *High Temper. Sci.* **3** (1971) 81.
2. F.H. Spedding, D.J. Beaudry, D.C. Henderson, J. Moorman. *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 1578.
3. P.A.G.O'Hare, G.K. Johnson, I.R. Tasker, H.E. Flotow, C.W. Struck. *J. Chem. Thermodyn.* **19** (1987) 77.

MEASUREMENTS OF THE DENSITY, SPEED OF SOUND AND VISCOSITY OF GEOTHERMAL FLUIDS FROM SOUTH RUSSIA (DAGESTAN)

Abdulagatov I.M.¹, Akhmedova-Azizova L.A.², Aliyev R.M.³, Badavov G.B.⁴

¹*Present address: National Institute of Standards and Technology. U.S.A. 325 Broadway, Boulder, Colorado 80305. E-mail: ilmutdin@boulder.nist.gov;*

²*Azerbaijan Technical University. Azerbaijan. G. Javid Ave. 25, Baku. E-mail: akhmedova_la@yahoo.com;*

⁴*JSC "Geotermneftegas", Makhachkala, Dagestan, Russia, 367030, Makhachkala, Shamilya Str. 55A. E-mail: tek-geoterm@yandex.ru;*

³*Geothermal Research Institute of the Russian Academy of Sciences. Russia. 367030, Makhachkala, Shamilya Str. 39. E-mail: lotos155@yandex.ru.*

One of the key factors when planning the exploitation of geothermal resources is the availability of reliable data on thermodynamic and transport properties of geothermal brines. Accurate thermal properties of geothermal brines are a prerequisite for modeling geothermal reservoirs and fundamental to understanding the various physical and chemical processes occurring in the natural environment. The geothermal fluids are the largest reservoir of aqueous electrolyte solutions - NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, etc. To understand and control those processes which used geothermal fluids, it is necessary to know their thermodynamic and transport properties, particularly density and viscosity as a function of temperature. If the PVTx properties of the geothermal fluid are known, the energy properties may be readily calculated. The available PVTx properties of geothermal fluids are not sufficient to meet the needs of the geothermal industry for complex solutions such as those found in geothermal reservoirs. Prediction flow parameters for a production well is of central interest for the use of geothermal energy.

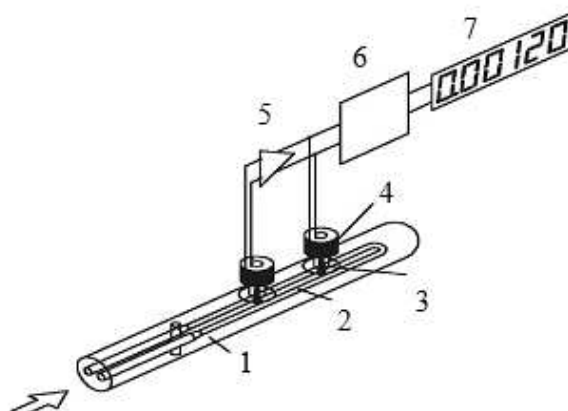
Density, speed of sound, and viscosity of natural geothermal fluids have been measured over the temperature range from (278 to 333) K and at atmospheric pressure. The measurements were made using the Anton Paar DMA4500 densimeter, Stabinger SVM3000 viscometer, and DSA 5000 M. The measurements were made for two geothermal fluid samples from the hot-wells (No.4 and No.5) of south Russia (Dagestan, Caspian seashore). The combined expanded uncertainty of the density, viscosity, speed of sound, and temperature measurements at the 95 % confidence level with a coverage factor of $k = 2$ is estimated to be 0.0005 % (for DMA4500) and 0.02 % (for SVM3000), 0.10 %, and 0.01 K (DMA4500) and 0.005 K (SVM3000), and 0.1 m·s⁻¹, respectively. Measured values of viscosity were used to develop theoretically based Arrhenius-Andrade type viscosity model, which reproduced the measured values of viscosity within 0.9 % to 1.7 %. The measured densities and viscosities were compared with the values for geothermal brine models (binary and ternary aqueous salt solutions, synthetic brines). These data needed to properly estimate the likelihood of scaling and/or corrosion developing within the wells and surface installations, and to predict the commercial lifetime of the exploitation project.

Density measurements

The geothermal brine samples were collected at about 59 °C, filtered to remove suspended solids. Density of the geothermal fluid samples was measured with the Anton Paar DMA4500 commercial vibrating-tube densimeter (VTD).

The working principle of an oscillation-type densimeter is based on the law of harmonic oscillation, in which a U-tube is completely filled with the sample under study and subjected to an electromagnetic force. The measurement of the frequency and duration of vibration of the tube filled with the sample, allows the determination of the density of the sample. This measuring principle is based on the Mass-Spring Model. The measuring cell consists of an oscillator formed by hollow U-shaped tube made from glass or metal (see Figure). This type VTD has been successfully

used previously in our earlier publications to accurate measure of the density of various fluids (ionic liquids, hydrocarbons, and their mixtures with alcohols [1, 2].



Measuring cell of the oscillation-type densimeter. 1- tube; 2-frequency oscillator; 3-magnet; 4-coil; 5-amplifier; 6-evaluation; 7-display.

Viscosity measurements

The dynamic viscosity of the geothermal brines at atmospheric pressure were measured with an automated SVM 3000 Anton Paar rotational Stabinger viscometer-densimeter with a coaxial cylinder geometry. Viscometer simultaneously measures the dynamic viscosity and density of liquids according to ASTM D7042. According to the manufacturer, the technique allows simultaneously density, dynamic and kinematic viscosity measurements over the range (217 to 378) K, and in the viscosity range of 0.2 mPa·s to 20 Pa·s. The viscometer is based on a modified Couette principle with a rapidly rotating outer cylinder (tube) and an inner measuring bob which rotates more slowly. The outer cylinder (tube) is driven by a motor at a constant and known rotational speed. The low density hollow inner cylinder (rotor) is held in the axis of rotation by the centrifugal forces of the higher density sample and its longitudinal position by the magnet and the soft iron ring. Consequently the system works free of bearing friction as found in rotational viscometers. A rotating permanent magnet in the inner cylinder induces an eddy current field in the surrounding copper casing with an exact speed-dependent brake torque. The eddy current torque is measured with extremely high resolution. Combined with the integrated thermoelectric thermostating, this ensures unparalleled precision. The rotating fluid's shear forces drive the rotor, while a magnet inside the rotor forms an eddy current brake with the surrounding copper housing.

Speed of sound measurements

The speed of sound of the geothermal brines at atmospheric pressure was measured with DSA 5000 M Anton Paar instrument. DSA 5000 M simultaneously determines the density of the sample. The density and speed of sound measuring ranges are from (0 to 3000) kg·m⁻³ and from (1000 to 2000) m·s⁻¹, respectively. The uncertainties of the density and speed of sound measurements are 0.001 kg·m⁻³ and 0.1 m·s⁻¹, respectively. The two-in-one instrument is equipped with a density cell and a sound velocity cell thus combining the proven Anton Paar oscillating U-tube method (see above) with a highly accurate measurement of sound velocity. Both cells are temperature-controlled by a built-in Peltier thermostat. A receiver on the other side introduces the sample into the sound velocity-measuring cell that is bordered by an ultrasonic transmitter on the one side. The transmitter sends sound waves of a known period through the sample. The speed of sound can be calculated by determining of the period of received sound waves and by considering the distance between the transmitter and receiver

$$W = \frac{L(1 + 1.6 \times 10^{-5} \Delta T)}{\frac{P}{512} - \tau f_3},$$

where L is the original path length of the sound waves; ΔT is the temperature deviation to 293 K; P is the oscillation period of the received sound waves; τ is the apparatus constant for sound velocity; f_3 is the correction term for temperature.

Results and Discussion

The experimental density and viscosity results are presented in Table as a projection in the ρ - T and η - T planes together with pure water values calculated from IAPWS formulations for the density [3] and viscosity [4]. The temperature behavior of measured density, ρ - T curves, shows some curvature, just as observed for pure water behavior [3]. The difference between the present measured geothermal fluids densities and pure water values are within 0.2 %, which is considerable higher than their experimental uncertainty (see above). We have compared the present density and viscosity data with the values reported by other researchers for aqueous salt solutions and synthetic brines consisting of salt solutions. In general, the qualitative behavior of the present density and viscosity data for the geothermal brines and reported data for the binary aqueous salt solutions is the same and very close each other. The present density and speed of sound measurements were used to calculate other thermodynamic properties of the geothermal fluid samples.

Experimental values of density, viscosity, and temperature of geothermal fluids at atmospheric pressure^c. Kayakent (No.4) and (No. 5)(South Russia)

(No. 4) Dagestan

T (K)	ρ (kg·m ⁻³)	T (K)	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	T (K)	W (m·s ⁻¹)
278.17	1001.2	278.15	1001.8	1.5025	278.15	1428.88
283.15	1000.9	283.15	1001.1	1.2955	283.15	1449.45
293.14	999.41	293.15	999.20	0.9929	293.15	1484.03
303.13	996.82	303.15	996.00	0.8124	303.15	1510.57
313.15	993.37	313.15	992.40	0.6719	313.15	1530.24
323.16	987.91	323.15	988.30	0.5653	323.15	1543.97
					333.15	1552.50
					343.15	1556.44

(No. 5) Dagestan

T (K)	ρ (kg·m ⁻³)	T (K)	ρ (kg·m ⁻³)	η (mPa·s)	T (K)	W (m·s ⁻¹)
278.15	1001.64	278.15	1002.60	1.5652	278.14	1429.65
283.16	1001.34	283.15	1002.00	1.3659	283.11	1450.70
293.16	999.80	293.15	999.90	1.1113	293.09	1485.35
303.12	997.23	303.15	996.70	0.8739	303.15	1511.19
313.13	993.77	313.15	993.73	0.7182	313.15	1530.85
323.14	989.53	323.15	989.54	0.5934	323.15	1544.55
		333.15	984.81	0.4959	328.15	1549.43
					333.15	1553.06

REFERENCES

1. I.M. Abdulagatov, A. Tekin, J. Safarov, A. Shahverdiyev, E. Hassel. *International Journal of Thermophysics*. **29** (2008a) 505.

2. H. Schmidt, M. Stephan, J. Safarov, I. Kul, J. Nocke, I.M. Abdulagatov, E. Hassel. *Journal of Chemical Thermodynamics*. **47**(2012) 68.
 3. R. Mc Kibbin, A. McNabb. Mathematical modeling the phase boundaries and fluid properties of the system H₂O+NaCl+CO₂. *Proceeding of the 17th New Zealand Geothermal Workshop*, 1995, University of Auckland, pp.255-262.
 4. J. Kestin, I.R. Shankland. *International Journal of Thermophysics*. **5**(1984) 241.
-

**EXPERIMENTAL STUDY OF THE DENSITY AND DERIVED (EXCESS,
APPARENT, AND PARTIAL MOLAR VOLUMES) PROPERTIES OF BINARY
WATER+ETHANOL AND TERNARY WATER+ETHANOL+LITHIUM NITRATE
MIXTURES AT TEMPERATURES FROM 298 K TO 448 K AND PRESSURES UP TO 40
MPA**

Abdulagatov I.M.¹, Akhmedova-Azizova L.A.², Azizov N.D.³

¹ *Geothermal Research Institute of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Dagestan, Russia, e-mail: ilmutdin@boulder.nist.gov*

² *Azerbaijan Technical University, Department of Industrial Ecology and safety of habitability. Baku, AZ 1073, Azerbaijan, e-mail: akhmedova_la@yahoo.com*

³ *Azerbaijan State Oil Academy, Baku, Azerbaijan*

Accurate volumetric (density, excess, apparent, and partial molar volumes) data of aqueous solutions is crucial for understanding many industrial and natural processes. In many applications these processes occur at high temperatures and high pressures. Most previous high-pressure density measurements were performed using VTD technique [1, 2, 3] with typical uncertainty of 10⁻⁴ g·cm⁻³ and cover very limited concentration range (basically dilute mixtures) and pressures up to 40 MPa. Constant –volume piezometer was used in the works [4,5] for high temperature (up to 673 K) and high pressure (up to 60 MPa) density measurements, including supercritical region. The uncertainty of these measurements is within 0.03 % to 0.15 % depending on temperature and pressure ranges. In our previous work [5] we have measured *PVT_x* relationship of the water+ethanol mixtures in the wide temperature (from 423 to 673 K) and pressure (up to 51 MPa) ranges using constant-volume piezometer immersed in air thermostat with an uncertainty of 0.15 %. The derived values of density were used to calculate derived volumetric properties such as excess, partial and apparent molar volumes. In these works the values of V_{Φ} and \bar{V}_2^{∞} were obtained using the measured mixtures densities at infinite dilutions. The values of V_{Φ} for most water+alcohol solutions decrease with concentration which is related to the degree of hydrophobicity of the alcohol molecular.

The excess (V_m^E), apparent (V_{Φ}) and partial (\bar{V}_2^{∞}) molar volumes are very useful tools for understanding the interactions between the solute and solvent molecules occurring in the mixtures. Alcohol is the standard example of associated fluids. Alcohol molecules strongly affect water structure which leads to anomaly of the thermodynamic properties of the water+alcohol mixtures. Alcohol molecules re-building water's structure which is leading considerable changing thermodynamic properties of aqueous alcohol mixture. Studies of the apparent and partial molar volumes of aqueous mixtures are used to examine solute-solvent, solute - solute, and solvent-solvent (structural) interactions, *i.e.*, provide useful information on the nature of interaction between solute and solvent molecules. The excess properties, like V_m^E , reflect of the origin of the non-ideality in the mixture, especially in the mixtures that show strong interactions between the unlike (solute and solvent) molecules. The volumetric properties (density, excess and partial molar volumes) are providing very useful information on the structural and intermolecular interaction

between the solvent and solute molecules with different sizes, shapes, and chemical nature. For deeply understanding of the nature and physical and chemical mechanism of aqueous alcohol mixture properties anomalies the accurate experimental study of the volumetric properties are needed.

This work is a part of our studies on the thermodynamic properties of aqueous electrolyte systems under high temperatures and high pressures. The present work presents experimental densities of binary water+ethanol and ternary water+ethanol+lithium nitrate mixtures as a function of the molality of the electrolyte (LiNO_3) and the electrolyte-free mass fraction of the ethanol at temperature from (298 to 448) K and at pressures up to 40 MPa. As part of our study of aqueous mixtures of electrolyte, in the present work we measured volumetric properties of the ternary mixtures water+ethanol+lithium nitrate.

Densities of binary water+ethanol and ternary water+ethanol+ LiNO_3 mixtures have been measured over the temperature range from 298 K to 448 K and at pressures up to 40 MPa using the constant-volume piezometer immersed in a precision liquid thermostat. The experimental details (apparatus, procedure of the measurements, and detailed uncertainty assessment procedure) of the density measurements have been described fully in our previous publications.

New density data for liquid water+ethanol mixtures have been measured over the temperature range from 298 K to 448) K and at pressures up to 40 MPa using the constant-volume piezometer technique for dilute mixtures (for four compositions of 0.0163, 0.0343, 0.0730, and 0.0946 mole fraction of ethanol). The measurements for ternary water+ethanol+ LiNO_3 mixtures were performed in the same temperature and pressure ranges for twelve concentrations of LiNO_3 (0.520, 0.940, 0.0457, 0.4757, 0.8599, 1.0931, 0.0422, 0.4387, 0.7930, 1.1870, 0.5200, and 0.9400 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Good agreement (within 0.02 % to 0.05 %) is found between the present density measurements for the mixture and the data sets reported by other authors in the literature. The derived volumetric properties such as excess (V_m^E), apparent (V_ϕ), and partial (\bar{V}_2^∞) molar volumes at infinite dilution were calculated using the measured density data for the water+ethanol mixture and pure water (IAPWS) and pure ethanol as a function of temperature, pressure, and concentration. The values of excess molar volume for water+ethanol mixtures are small (maximal value is about $-1.12 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) and negative at all measured temperatures, pressures, and over the entire concentration range. The excess molar volume minimum is found at concentration about 0.4 mole fraction of ethanol (slightly skewed towards low concentrations). Derived values of apparent molar volume V_ϕ of water+ethanol mixtures at low concentration range (dilute mixture) decreases with concentration, passes through a minimum around $5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, and then rapidly increases at higher concentrations. The locus of the V_ϕ concentration minimum shifted to the low concentration range with temperature increasing and finally at 348 K is vanished. The location of the concentration minimum of V_ϕ is almost independent on pressure.

Density measurements were made at constant temperatures as a function of pressure. The experimental density results for water+ethanol and water+ethanol+ LiNO_3 mixtures are shown in Figs.1

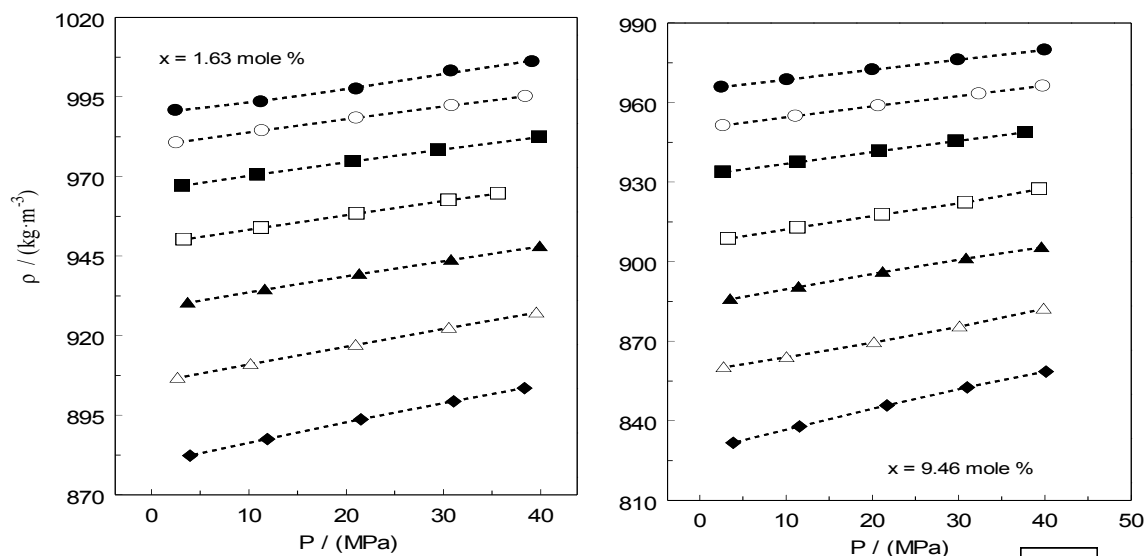


Fig. 1. Measured densities of aqueous ethanol mixtures as a function of pressure along the various isotherms for two selected concentrations.

Left: ●, 297.05 K; ○, 323.15 K; ■, 348.15 K; □, 373.15 K; ▲, 398.15 K; △, 423.15 K; ◆, 448.15 K.

Right: ●, 298.15 K; ○, 323.15 K; ■, 348.15 K; □, 373.15 K; ▲, 398.15 K; △, 423.15 K; ◆, 448.15 K. Dashed lines are interpolated data.

The temperature dependences of the present measured densities for aqueous ethanol mixtures along the two selected isobars (10 and 40 MPa) and for various concentrations are shown in Fig. 2 together with the pure water values calculated from IAPWS for the same isobars.

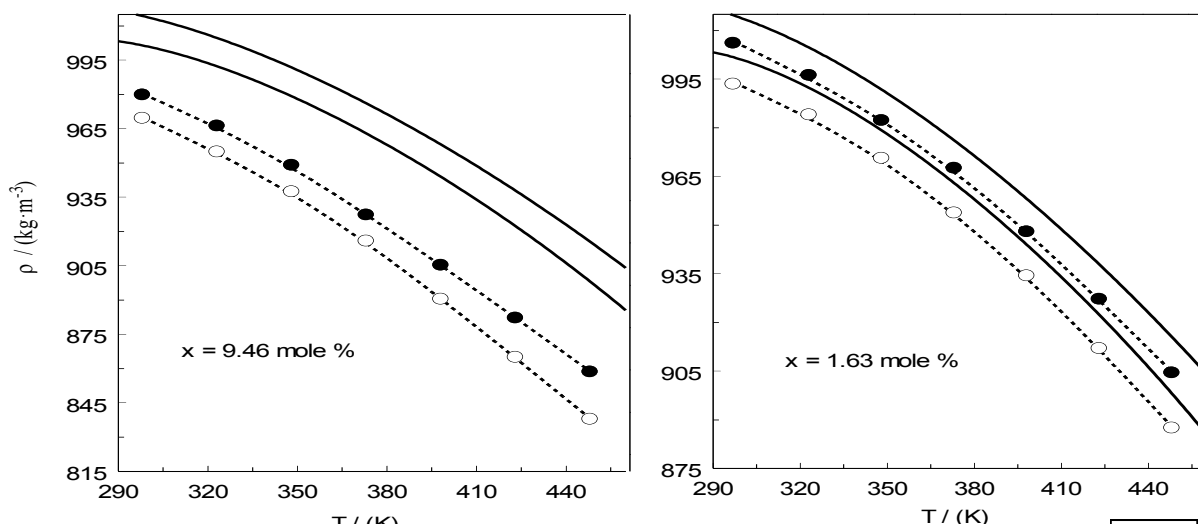


Fig. 2. Measured densities of aqueous ethanol mixtures as a function of temperature along the two selected isobars for various concentrations. ○, 10 MPa; ●, 40 MPa; Solid lines are pure water values calculated from IAPWS. Dashed lines are interpolated data

REFERENCES

1. J.B. Ott, J.T. Sipowska, M.S. Gruszkiewicz, A.T. Woolley. *J. Chem. Thermodyn.* **25** (1993) 307.

2. P. Hynčica, I. Hnědkovský, I. Cibulka. *J. Chem. Thermodyn.* **36** (2004) 1095.
3. D. Pečar, V. Doleček. *Fluid Phase Equilib.* **230**(2005) 36.
4. J.T. Safarov, A.N. Shakhverdiev. *Teplofiz. Vys. Temp.* **39**(2001) 424.
5. A. R. Bazaev, I. M. Abdulagatov, E.A. Bazaev, A. Abdurashidova. *J. Chem. Thermodyn.* **39**(2007) 385.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE DENSITY AND DERIVED PARTIAL MOLAR VOLUMES OF TERNARY WATER+1-PROPANOL+POTASSIUM NITRATE MIXTURES AT TEMPERATURES FROM (303 TO 448) K AND PRESSURES UP TO 35 MPa

*Abdulagatov I.M.*¹, *Akhmedova-Azizova L.A.*², *Azizov N.D.*³

¹ *Geothermal Research Institute of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Dagestan, Russia, e-mail:ilmutdin@boulder.nist.gov*

² *Azerbaijan Technical University, Department of Industrial Ecology and safety of habitability. Baku, AZ 1073, Azerbaijan, e-mail:akhmedova_la@yahoo.com*

³ *Azerbaijan State Oil Academy, Baku, Azerbaijan*

Densities of ternary water+1-propanol+KNO₃ mixtures have been measured over the temperature range from (303 to 448) K and at pressures up to 35 MPa using the constant-volume piezometer immersed in a precision liquid thermostat. The effect of salt and alcohol concentrations on the ternary mixture density and partial molar volumes were studied. The derived volumetric property such as partial molar volumes of salt (KNO₃, \bar{V}_2) and alcohol (1-propanol, \bar{V}_1) were calculated using the measured values of the ternary mixture densities. The volumetric behavior of the ternary mixture was interpreted in term of changes in the water structure caused by the added alcohol (1-propanol) and salt (KNO₃). It was shown that changes in the volumetric behavior of the complex solutions are results of the structural changes in water structure caused by solutes (alcohol and salt). In several previous publications we have studied the density and derived volumetric properties of binary water+1-propanol [1], water+ethanol, and ternary water+ethanol+LiNO₃ mixtures [2]. The same apparatus we used previously to measure of the volumetric properties (*PVTx*) of binary aqueous 1-propanol [1] and KNO₃[3] mixtures at high temperatures from (298 to 573) K and high pressures (up to 40 MPa). the primary objective of this work was to provide new reliable experimental volumetric (density) and derived (partial molar volumes) properties for ternary water+1-propanol+KNO₃ mixtures at high temperatures (up to 448 K) and high pressures (up to 40 MPa). This work is a part of continuing program on the study of thermodynamic and transport properties of binary and ternary aqueous electrolyte solutions at high temperatures and high pressures. The details of the uncertainty analysis for the density and derived volumetric properties ($V_m^E, V_\phi, \bar{V}_2^\infty$) for the method is given in our recent publication [1,2].

New density data for ternary water+1-propanol+KNO₃ mixtures have been measured over the temperature range from (303 to 448) K and at pressures up to 35 MPa using a constant-volume piezometer technique for six concentrations, namely: (1) KNO₃(0.0077 mole %)-C₃H₇OH (1.55 mole %); (2) KNO₃(0.0077 mole %) – C₃H₇OH (5.02 mole %); (3) KNO₃ (0.0077 mole %)-C₃H₇OH (6.97 mole %); (4) KNO₃ (0.0126 mole %) – C₃H₇OH (5.02 mole %); (5) KNO₃ (0.0308 mole %)-C₃H₇OH (5.02 mole %); and (6) KNO₃ (0.0077 mole %)-C₃H₇OH (9.08 mole %). The partial molar volumes of salt (KNO₃), \bar{V}_2 , and alcohol (1-propanol), \bar{V}_1 , were calculated using the measured density data for the ternary water+1-propanol+ KNO₃ mixture as a function of temperature, pressure, and concentrations. The partial molar volume \bar{V}_2 maximum was found at temperatures around 323 K at low (dilute concentrations of salt) and considerable shift to high temperatures (up to 373 K) at high concentrations of 0.0308 mole %. The pressure slightly changes

the location of the temperature maximum of \bar{V}_2 . The concentration dependences of the derived partial molar volumes of salt were extrapolated to zero concentration ($x_2=0$) to yield the partial molar volumes at infinite salt dilution (\bar{V}_2^0). The temperature, pressure, and concentration dependence of density and derived partial molar volumes of the ternary mixture were studied. As one can see from Fig. 1, all measured isobar-isopleths for the mixture in ρ - T projection shows the behavior close to the quadratic functions of temperature, just like for pure water (solid line). Therefore, the temperature behavior of density of the ternary water+1-propanol+KNO₃ mixture basically governs by water's properties. The density of binary water+1-propanol mixture is lower than pure water and ternary mixture densities (see Fig. 1). It is apparent that when alcohol (1-propanol) is added to water, density of the mixture decreases because the density of alcohol is less than that of water. Instead, by adding salt to an aqueous solution, the density increases because salt density is greater than that of water. Organic (alcohol) and inorganic (salt) solutes have the opposite effect on the density behavior mixture and water structure changes (structure forming and breaking effects) in the mixture. These two opposite competition effects are determined the solution density and other thermodynamic properties behavior. It is apparent that the density of the ternary mixture depends on the relation between the salt and alcohol concentrations. As one can see from Fig. 1, the addition of salt to binary water+1-propanol ($x_1=5.02$ mole %) mixture increases the density of the ternary solution and at salt concentrations above $x_2=0.0077$ mole % becomes higher than the pure water density. The pressure dependence of the present density measurements for ternary water+1-propanol+KNO₃ mixtures along the two selected experimental isotherms (303.15 and 448.15 K) and various concentrations of alcohol (1-propanol) at fixed concentration of salt ($x_2=0.0077$ mole %) is shown in Fig. 2 together with pure water values. As this figure demonstrates, all experimental density isotherms for various concentrations of salt (KNO₃) and alcohol (1-propanol) are lie on straight lines with the same slopes (linear function of pressure). As we can note from Fig. 2, pure water density higher than the ternary solution with salt concentration of $x_2=0.0077$ mole % at alcohol concentrations below 6.97 mole % at temperature of 303.15 K, while for the isotherm of 448.15 K the density of pure water higher than for solution at alcohol concentrations below 5.02 mole %. This figure demonstrates the effect of temperature on the character of water structure changes in the solution with given concentrations of alcohol and salt (simultaneous effect of temperature and concentrations of solutes at fixed pressure).

The partial molar volumes of the salt at infinite-dilution \bar{V}_2^0 are small affected by temperature in the low temperature range (below 350 K) and rapid decreasing at high temperatures (above 350 K). The pressure dependence of \bar{V}_2^0 is very small at low temperatures 350 K, while at high temperatures the slope of the \bar{V}_2^0 - P isotherms sharply changes. In the presence of the alcohol in the binary water+KNO₃ solution at the same T and P conditions the partial molar volume of salt (KNO₃) is increasing in compare with the values alcohol-free binary water+KNO₃ solutions. For example, the addition of 5.02 mole % alcohol (1-propanol) into binary mixture of water+KNO₃ the partial molar volume of the salt is slightly (by 7.5 %) increasing. The structure related properties such as partial molar expansibilities of alcohol (1-propanol) $(\partial\bar{V}_1/\partial T)_{P,x}$ and salt (KNO₃) $(\partial\bar{V}_2/\partial T)_{P,x}$ and their curvatures, $(\partial^2\bar{V}_i/\partial T^2)_{P,x}$, which are sensitive measure of the effect of solutes on the structure of water, were calculated using the experimental density data. The partial molar expansibilities of alcohol, $(\partial\bar{V}_1/\partial T)_{P,x}>0$, and salt, $(\partial\bar{V}_2/\partial T)_{P,x}<0$, have the opposite signs and opposite temperature dependences. The same signs and temperature dependences were observed for second temperature derivatives (curvature), $(\partial^2\bar{V}_1/\partial T^2)_{P,x}>0$ (structure maker solute) and $(\partial^2\bar{V}_2/\partial T^2)_{P,x}<0$ (structure breaking solute), of partial molar volumes of alcohol and salt, respectively. The molar

expansibilities of pure water, $(\partial V_w / \partial T)_P$, and pure 1-propanol, $(\partial V_m / \partial T)_P$, and their curvatures, $(\partial^2 V_w / \partial T^2)_P$ and 1-propanol, $(\partial^2 V_m / \partial T^2)_P$, at the same T and P conditions are positive.

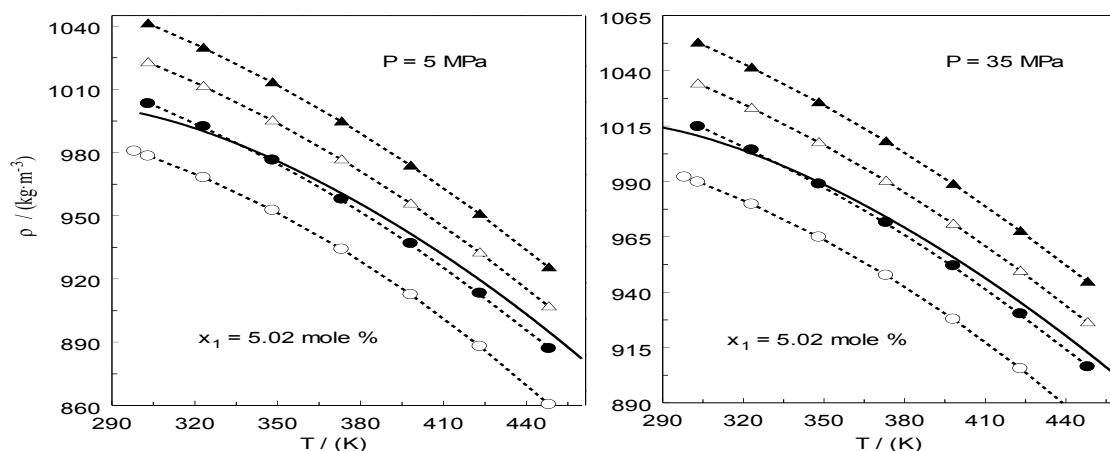


Fig. 1. Measured densities of pure water, binary water+1-propanol, and ternary water+1-propanol+KNO₃ mixtures as a function of temperature for two selected isobars and various concentrations of electrolyte (KNO₃) at fixed concentration of alcohol (1-propanol, $x_1 = 5.02$ mole %). \circ , $x_2 = 0.0$ (binary water+1-propanol mixture $x_1 = 5.02$ mole % [5]); \bullet , $x_2 = 0.0077$ mole %; \triangle , $x_2 = 0.0126$ mole %; \blacktriangle , $x_2 = 0.0308$ mole %; Solid lines are pure water values (IAPWS). Dashed lines are interpolated values

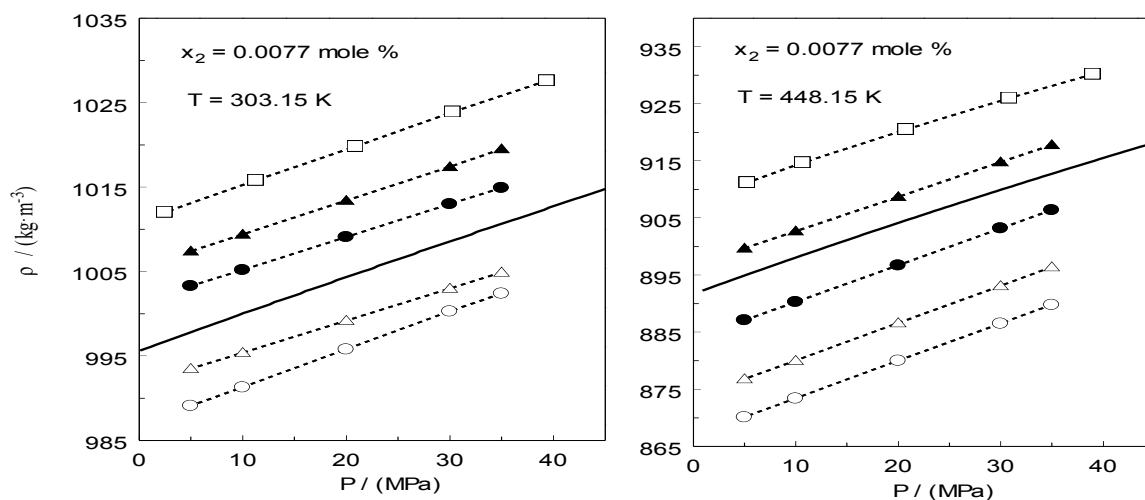


Fig. 2. Measured densities of ternary water+1-propanol+KNO₃ mixtures as a function of pressure for two selected isotherms (303.15 K, left and 448.15 K, right) and fixed concentration of salt ($x_2 = 0.0077$ mole %) for various concentration of alcohol (1-propanol). \circ , $x_1 = 9.08$ mole %; \triangle , $x_1 = 6.97$ mole %; \bullet , $x_1 = 5.02$ mole %; \blacktriangle , $x_1 = 1.55$ mole %; \square , $x_1 = 0$ mole % (binary water+KNO₃ mixture). Solid lines are pure water values (IAPWS). Dashed lines are interpolated values

REFERENCES

1. I.M. Abdulagatov, N.D. Azizov. *J. Chem. Thermodyn.* 71 (2014) 155.
2. I.M. Abdulagatov, L.A. Akhmedova-Azizova, N.D. Azizov. *Fluid Phase Equilib.* 376 (2014) 1.
3. D.V. Domanin, N.D. Azizov, V.I. Zarembo. *Russ. J. App. Chem. (Leningrad)* 71 (1998) 212.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE DENSITY AND DERIVED PARTIAL MOLAR VOLUMES OF COMPLEX TERNARY WATER+1-PROPANOL+Li₂SO₄ MIXTURES AT TEMPERATURES FROM (303 TO 448) K AND PRESSURES UP TO 40 MPa

Abdulagatov I.M.¹, Akhmedova-Azizova L.A.², Azizov N.D.³

¹ *Geothermal Research Institute of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Dagestan, Russia, e-mail:ilmutdin@boulder.nist.gov*

² *Azerbaijan Technical University, Department of Industrial Ecology and safety of habitability. Baku, AZE 1073, Azerbaijan, e-mail:akhmedova_la@yahoo.com*

³ *Azerbaijan State Oil Academy, Baku, Azerbaijan*

Densities of complex ternary water+1-propanol+Li₂SO₄ mixtures have been measured over the temperature range from (303 to 448) K and at pressures up to 40 MPa using the constant-volume piezometer immersed in a precision liquid thermostat. The measurements were performed for nine samples with concentrations of Li₂SO₄ from (0.00623 to 0.0274) mole fraction and concentrations of 1-propanol from (0.01553 to 0.05024) mole fraction.

This work is a part of our long term project on the study of thermodynamic and transport properties of binary and ternary aqueous electrolyte systems at high temperatures and high pressures. In our recent publication [1] we have measured volumetric properties (density, excess, apparent, and partial molar volumes) for binary water+1-propanol mixture. Also previously, we have published [2] *PVT_x* and vapor-pressure [3] and derived volumetric property data for binary aqueous Li₂SO₄ solutions.

The experimental details (apparatus, procedure of the measurements, and detailed uncertainty assessment procedure) of the *P*–*ρ*–*T* measurements have been described fully in our previous publications [4-8] (see also review [9]). The total combined expanded uncertainty of the density measurements at a 95 % confidence level with a coverage factor of *k* = 2 are estimated to be 0.05 % to 0.06 %, depending on temperature and pressure ranges. The average uncertainty in pressure measurements is 0.015 %, and the maximum uncertainty is 0.05 %, depending on pressure range. The uncertainty in temperature measurements was 0.02 K. The experimental uncertainty in the concentration is estimated to be 0.015 %.

In this work the mole fraction of 1-propanol is given in the electrolyte (Li₂SO₄)-free solution. The combined expanded uncertainty of the density, pressure, temperature, and concentration measurements at the 95 % confidence level with a coverage factor of *k* = 2 is estimated to be 0.06 %, 0.05 %, 20 mK, and 0.015 %, respectively. Measured values of density for ternary mixtures were used to calculate partial molar volumes of alcohol (1-propanol), (\bar{V}_1), and salt (Li₂SO₄), (\bar{V}_2). The temperature and pressure dependences of the partial molar volumes were studied. The concentration dependences of the partial molar volumes were extrapolated to zero concentration ($x_1 \rightarrow 0$ in alcohol dilute mixture and $x_2 \rightarrow 0$ salt dilute mixture) to yield the partial molar volumes at infinite salt dilution (\bar{V}_1^0 and \bar{V}_2^0).

The partial molar volumes of salt (Li₂SO₄), \bar{v}_2 , and alcohol (1-propanol), \bar{v}_1 , were calculated using the measured density data for the ternary water+1-propanol+ Li₂SO₄ mixture as a function of temperature, pressure, and concentrations of both solutes. The maximum of the partial molar volume \bar{V}_2 was found in the low temperature range (around room temperature). The pressure slightly changes the location of the temperature maximum of \bar{V}_2 . The concentration dependences of the derived partial molar volumes of salt and alcohol were extrapolated to zero concentrations ($x_1=0$ and $x_2=0$) to yield the partial molar volumes at infinite salt dilution (\bar{V}_1^0 and \bar{V}_2^0). The temperature, pressure, and concentration dependences of density and derived partial molar volumes of the ternary mixture were studied. The partial molar volumes of the salt at infinite-dilution \bar{V}_2^0 are

small affected by temperature in the low temperature range (below 350 K) and rapid decreasing at high temperatures (above 350 K). The pressure dependence of \bar{V}_2^0 is very small at low temperatures 350 K, while at high temperatures the slope of the \bar{V}_2^0 - P isotherms considerable changes. In the presence of the alcohol in the binary water+ Li_2SO_4 solution at the same T and P conditions the partial molar volume of salt (Li_2SO_4) is increasing in compare with the values for alcohol-free binary water+ Li_2SO_4 solutions. We have calculated the values of partial molar volumes of alcohol and salt in ternary mixture when both solutes (salt and alcohol simultaneously) at infinite dilution ($x_1=x_2=0$), \bar{V}_1^{00} and \bar{V}_2^{00} . We found very clearly pronounced temperature maximum of \bar{V}_2^{00} (especially at high pressures) around the 325 K, while \bar{V}_1^{00} monotonically increases with temperature. Also we observed that \bar{V}_1 - x_2 dependence for all measured isotherms exhibit concentration minimum around $x_2=0.017$ mole fraction of salt. The location of the concentration minimum of \bar{V}_1 slightly shifts to high concentration range with temperature increasing. Apparent molar volume of salt \bar{V}_2 is a linear function of x_2 with almost the same slopes for all measured isotherms.

The structure related properties such as partial molar expansibilities of salt, $(\partial\bar{V}_2^0/\partial T)_{P,x}$, and (1-propanol), $(\partial\bar{V}_1^0/\partial T)_{P,x}$, (at infinite dilution ($x_2=0$) of salt (Li_2SO_4) and alcohol ($x_1=0$) in the ternary water+1-propanol+ Li_2SO_4 mixture and their curvatures, $(\partial^2\bar{V}_i^0/\partial T^2)_{P,x}$, which are sensitive measure of the effect of solutes on the structure of water, were calculated using the experimental density data. The partial molar expansibilities of salt is negative, $(\partial\bar{V}_2^0/\partial T)_{P,x}<0$, and decreases with temperature increases, while $(\partial\bar{V}_1^0/\partial T)_{P,x}>0$ is positive and increases with temperature, *i.e.*, partial molar expansibilities of both solutes shows opposite sign and opposite temperature dependences. The second temperature dependences (curvature), $(\partial^2\bar{V}_2^0/\partial T^2)_{P,x}<0$ is negative (structure breaker solute) and $(\partial^2\bar{V}_1^0/\partial T^2)_{P,x}>0$ (structure maker solute) is positive. Salt (Li_2SO_4) disrupt (tend to reduce the water structure) the structure of water adjacent to them, while alcohol (1-propanol) molecules in contrast of salt are structuring of water (becomes surrounded with a layer of increased structure). Two opposite competition effects are defines the volumetric properties of the ternary water+1-propanol+ Li_2SO_4 mixtures.

REFERENCES

1. I.M. Abdulagatov, N.D. Azizov. *J. Chem. Thermodyn.* **71** (2014)155.
2. I.M. Abdulagatov, N.D. Azizov. *Int. J. Thermophys.* **24**(2003) 1581.
3. I.M. Abdulagatov, N.D. Azizov. N.D. *Fluid Phase Equilib.* **216**(2004) 189.
4. I.M. Abdulagatov, N.D. Azizov. *J. Sol. Chem.* **32** (2003) 573.
5. I.M. Abdulagatov, N.D. Azizov. *J. Sol. Chem.* **33** (2004) 1305.
6. I.M. Abdulagatov, A.R. Bazaev, J.W. Magee, S.B. Kiselev, J.F. Ely. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 1967.
7. I.M. Abdulagatov, N.D. Azizov. *J. Chem. Thermodyn.* **36** (2004) 829.
8. I.M. Abdulagatov, N.D. Azizov. **35/36**(2003/2004) 477.
9. H.R. Corti, I.M. Abdulagatov. *PVTx properties of hydrothermal systems. In: Hydrothermal Properties of Materials. Experimental Data on Aqueous Phase Equilibria and Solution Properties at Elevated Temperatures and Pressures.* London, Chap. 2, 2009.

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ИОНОВ ЛАНТАНОИДОВ

Мирсаидов У.М.¹, Гафуров Б.А.², Бадалов А.³, Насрулов Х.¹

¹Агентство по ядерной и радиационной безопасности АН РТ,

²Таджикский гос. медицинский университет им. А. Сино,

³Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими.

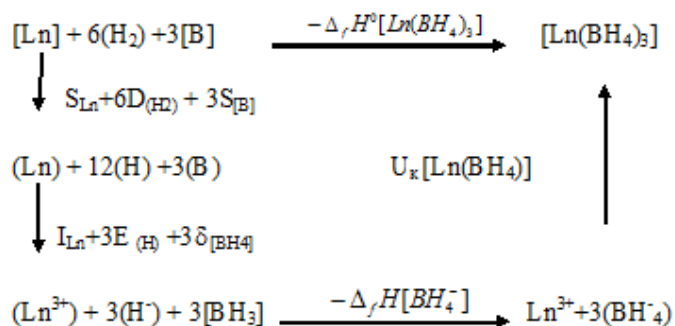
E-mail: badalovab@mail.ru

Большая часть кристаллических соединений имеет ионно-ковалентную или полностью ковалентную связь. Наличие ковалентной связи в ионных соединениях можно качественно оценить по аномально большой величине энергии кристаллической решетки, получаемой по уравнениям Борна-Майера и Капустинского, допускающей чисто ионную модель связи. Вклад ковалентной связи в общую характеристику химической связи можно оценить по сильному расхождению величин U_k , рассчитанных по этим уравнениям и по циклу Борна-Габера.

В работах [1, 2] рассматривается ионный характер химической связи в комплексных алюмогидридных соединениях IA и IIА подгруппы. В работах [3-5] рассчитанные значения U_k борогидридов этих элементов ($M\text{BH}_4$) имеют почти двукратное превышение, по сравнению с алюмогидридом (AlH_4), что указывает на усиление ковалентной природы химической связи в борогидридах.

Данная работа является продолжением этих работ и посвящена определению достоверных значений компонентов цикла Борна-Габера, необходимых для расчета U_k и других термодинамических характеристик комплексных борогидридов лантаноидов.

Цикл Борна-Габера для борогидридов лантаноидов имеет следующий вид:



где: Ln - лантаноиды, () – газ, [] - твердое состояние вещества, S - энтропия сублимации, D - энергия диссоциации, δ - образование $[\text{BH}_3]$, E - ионизация.

Для расчета U_k борогидридов лантаноидов по циклу нужны сведения по энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) газообразных ионов Ln^{3+} и комплексного иона $[\text{BH}_4]^-$. В работе [6] определено значение $\Delta_f H^0$ газообразного иона $[\text{BH}_4]^-$, равное -96.2 ± 20 кДж·моль⁻¹.

Анализ литературных сведений по $\Delta_f H^0$ газообразных ионов Ln^{3+} [7] показал явное отклонение этой величины для Pr^{3+} от общей закономерности. Для уточнения и расчета значения этой величины нами использован полуэмпирический метод Полуэткова [8]. Этот метод успешно применен для расчета термодинамических характеристик оксидов и галогенидов лантаноидов [9].

Расчет произведен по корреляционному уравнению

$$\Delta_f H_{\text{Ln}^{3+}}^0 = \Delta_f H_{\text{La}^{3+}}^0 + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(\text{Ce-Eu})} \cdot (\gamma'' L_{(\text{Tb-Yb})}),$$

где: N_f – число f-электронов, S - спиновые и L - орбитальные моменты движения ионов лантаноидов, влияющие на величину энтальпии образования газообразных ионов. Коэффициенты уравнения (α , β и γ) показывают доленое участие каждого компонента системы и равны: $\alpha = 32.36$; $\beta = -9.00$; $\gamma' = 9.83$ и $\gamma'' = 4.04$. Рассчитанные и литературные значения энтальпии образования газообразных ионов Ln^{3+} приведены в таблице и на рисунке.

Таблица. Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^0$ газообразных ионов лантаноидов (Ln^{3+})

$\Delta_f H_{298}^0$ кДж· моль ⁻¹	Ионы лантаноидов (Ln^{3+})														
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Расчет	3881	4026	4110	4170	4193	4192	4198	4076	4157	4203	4244	4281	4314	4392	4334
Литера- тура	3881	3928	4571	4025	4071	4071	4193	4076	4176	4188	4221	4247	4273	4385	4334

Из таблицы видно, что наибольшее расхождение результатов наблюдается в цериевой подгруппе, особенно для Pr^{3+} .

Из рисунка видно, что зависимость изменения $\Delta_f H^0$ газообразных ионов от порядкового номера этих металлов имеет сложный характер с четким разделением по подгруппам. В цериевой подгруппе наблюдается нарастание величины $\Delta_f H^0$ с максимумом в середине подгруппы у иона Pm^{3+} . В иттриевой подгруппе наблюдается почти линейное симбатное повышение значения зависимости $\Delta_f H^0$ с увеличением порядкового номера лантаноида. Отклонение рассматриваемой характеристики для ионов Eu^{3+} и Yb^{3+} обусловлено их особым строением с частичным или полным заполнением орбиталей f- электронов. О доминирующей роли f-электронов в значениях $\Delta_f H^0$ ионов лантаноидов указывает большое значение коэффициента α в корреляционном уравнении. В значениях энтальпии образования газообразных ионов Ln^{3+} , рассчитанных нами и литературных, заметное расхождение наблюдается для лантаноидов цериевой подгруппы.

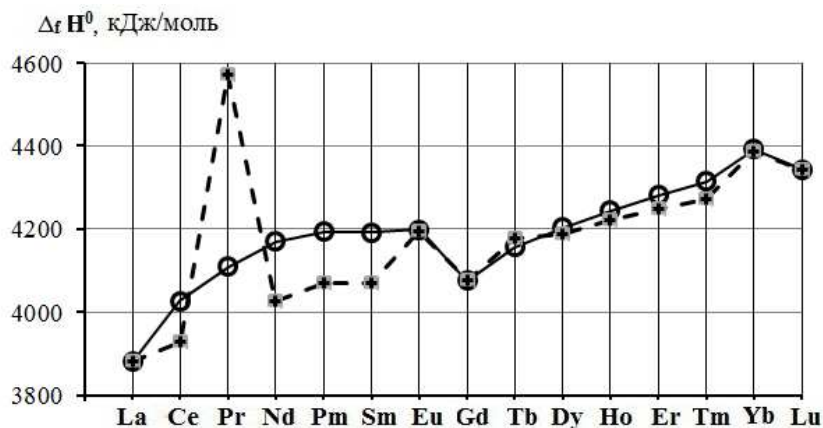


Рис. Зависимость изменения энтальпии образования газообразных ионов (Ln^{3+}) от порядкового номера лантаноидов (○ - расчётные, * - литературные данные).

1. К. Маккей. *Водородные соединения металлов*. М.: Мир, 1968, 244 с.
2. У. Мирсаидов, Т.Н. Дымов. *Борогидриды переходных металлов*. Душанбе, Дониш, 1985, 124 с.
3. Т.Н.Дымова. *Изв. АН СССР, сер. Химия*. **12** (1973) 2661.
4. А. Бадалов, Д.Х. Насруллоева, Х. Насруллоев. *Сб. научных трудов «Радиоэкологический мониторинг биосреды и радиационная безопасность Таджикистана»*. Душанбе, 2010.
5. Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, А. Бадалов и др. *Матер. респ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии»*. Душанбе, ТТУ, 2011.
6. Д.П. Исоев. *Термодинамические и энергетические характеристики комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и II A групп: Автореф. дисс. к.х.н.* Душанбе, 2000.
7. *Термические константы веществ. Справочник*. вып. 8, ч.1. АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, М., 1978.
8. И.И. Оксиненко, Н.С. Полуэктов и др. *Докл. АН СССР*, **266**, **5** (1982) 1157.
9. А. Бадалов, У.М. Мирсаидов, В.А. Гафуров и др. *Материалы 4-ой Междунар. конф. «Благородные и редкие металлы»*. Украина, ДонГТУ (2003) 549

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ РАДИОАКТИВНЫЙ ГРАФИТ – АЗОТ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Шавалеев М.Р., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.

Уральский институт ГПС МЧС России, Россия, 620062, Екатеринбург,

ул. Мира 22. E-mail: marat-shavaleev@mail.ru;

Уральский государственный аграрный университет, 620075, Россия, Екатеринбург,

ул. К. Либкнехта 42. E-mail: NMBarbin@mail.ru

Реакторный графит применяется как конструкционный материал, а так же как замедлитель в уран-графитовых реакторах канального типа. Кроме того, реакторный графит используется в качестве блоков отражателя оболочек ТВЭЛов высокотемпературных газоохлаждаемых атомных реакторов [1].

В настоящее время наиболее перспективным способом обращения с радиоактивным графитом является сжигание. По оценкам специалистов, утилизация методом сжигания отработанного графита даст в итоге радиоактивные отходы готовые для длительного захоронения объемом 1-2% от первоначального объема графита [2].

В работе [3] изучено поведение америция, цезия и стронция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота.

С помощью программного комплекса TERRA рассчитаны теплофизические характеристики системы радиоактивный графит-азот.

Программный комплекс TERRA является дальнейшим развитием пакета программ ASTRA[4,5].

Расчетные методы развиты на основе вариационных принципов термодинамики.

Экстенсивными термодинамическими параметрами системы, т.е. пропорциональными количеству или массе вещества в системе, являются объем V , энтропия S , энтальпия I , энергия Гельмгольца F ($F = U - TS$), энергия Гиббса G ($G = I - TS$), внутренняя энергия U . Интенсивными термодинамическими параметрами, т.е. не зависящими от количества или массы системы, являются давление P , термодинамическая температура T , концентрация, мольные и удельные термодинамические величины.

Критерием достижения системой равновесного состояния является экстремум её характеристической функции. При параметрах U и V для изолированной системы

характеристической функцией является энтропия S , а максимум энтропии системы S_{\max} является критерием достижения равновесного состояния.

Изменение удельного объема равновесной системы при данных температурах в условиях атмосферного давления показывает, что отношение единицы объема к одному молю вещества системы при повышении температуры возрастает незначительно в виде прямой с углом наклона оси абсцисс менее 0,01 градуса и изменяется от 0,025 до 0,228 м³/моль.

При увеличении температуры удельная энтропия так же возрастает в виде кривой, на которой имеется две точки перегиба (при $T \approx 1000$ К и $T \approx 2850$ К). Первая точка связана с тем, что в интервале 900 – 1050 К происходит уменьшение конденсированных веществ CaC_2 , Ca_3N_2 , CaCl_2 . Вторая точка перегиба связана с взаимодействием углерода с азотом, в результате этой реакции образуются газообразные соединения C_2N_2 и CN .

Полная удельная энтальпия системы увеличивается с ростом температуры преимущественно в виде прямой. При температурах выше 2900 К возрастание удельной энтальпии происходит более интенсивнее, в связи с вступлением конденсированного углерода и азота в реакцию. Полная энтальпия в рассматриваемом температурном диапазоне от 373 до 3273 К увеличивается в 55,8 раз.

При нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота до 2300 К удельное число молей не изменяется. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому уменьшению количества вещества на один килограмм массы в связи с тем, что при этих температурах происходит уменьшение концентрации всех конденсированных веществ и возрастание газообразных.

Изменение удельной внутренней энергии системы показывает, что нагревание радиоактивного графита в атмосфере азота приводит к её линейному возрастанию. При температурах 2900 К и выше изменение удельной внутренней энергии происходит более интенсивнее это связано с изменением баланса углерода, а именно уменьшением концентрации его конденсированной фазы. Внутренняя энергия системы от 373 до 3273 К увеличивается более чем 60 раз.

С ростом температуры теплоемкости увеличивается в виде кривой, на которой имеется две точки перегиба. Первая точка (при $T \approx 1200$ К) связана с изменением балансов веществ Ca , Cs , Ni , Am , Cl . Вторая точка перегиба изменения удельной равновесной теплоемкости системы связана с изменением балансов Si и N .

Удельная равновесная теплоемкость газовой фазы увеличивается при повышении температуры. Наиболее сильный рост наблюдается в интервале от 2850 до 3273 К, что объясняется частичным переходом углерода в газообразное состояние. Общее её возрастание на всем температурном диапазоне составляет около 1,3 раза.

Температурная зависимость удельной газовой постоянной показывает, что данная величина при нагревании до 2373 К не изменяется, дальнейшее нарастание температуры приводит к возрастанию газовой постоянной с 7,42 до 7,55 КДж·моль/К. Резкий рост данного параметра также связан с изменением баланса углерода и азота в рассматриваемой системе.

График зависимости удельной молярной массы газовой фазы схожа с зависимостью удельной газовой постоянной. Так же до температуры 2373 К удельная молярная масса газовой фазы практически не изменяется, при больших температурах молярная масса газовой фазы увеличивается до 0,72 КДж·моль/К вследствие образования газообразных соединений C_2N_2 и CN .

Зависимость коэффициента теплопроводности находящихся в системе веществ возрастающая, при нагревании происходит возрастание теплопроводности в виде прямой. За весь период нагревания 373-3273 К величина увеличивается в 5,3 раза.

Температурная зависимость массовой доли конденсированной фазы показывает, что при нагревании системы до 2500 К наблюдается, что основную массовую долю составляют вещества в конденсированном состоянии. Дальнейший рост температуры приводит к

резкому уменьшению содержания конденсированной фазы и увеличению газовой. Таким образом при температуре свыше 2500 К происходит взаимодействие углерода с азотом с образованием газообразных соединений CN, C₂N₂ и испарение углерода с образованием газообразного кластера C₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н.М. Бескорованный, Б.А. Калинин, П.А. Платонов. *Конструкционные материалы ядерных реакторов*. Энергоатомиздат, Москва, 1995.
2. А.А. Цыганов, Е.А. Хвостов, С.Г. Комаров, А.О. Котляровский, А.О. Павлюк, И.В. Шаманин, В.Н. Нестеров. *Известия Томского политехнического университета*. **2** (2007) 94.
3. М.Р. Шавалеев, Н.М. Барбин, М.П. Дальков, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев. *Техносферная безопасность* **2, 3** (2014) 73.
4. Н.А. Ватолин, Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. *Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах*. Металлургия, М., 1994.
5. Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин, Н.М. Барбин. *Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с участием ионных расплавов*. Изд-во ЮУрГУ, Челябинск, 2002.

МЕТОД РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ

Барышева О.Б., Хабибуллин Ю.Х., Хасанова Г.Р.

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, Казань, 420043, Зеленая, 1.
E-mail: obbars@mail.ru*

Процессы, протекающие в камерах сгорания энергосиловых установок, носят высокотемпературный характер. Вследствие чего, определяющим при расчетах теплофизических параметров является учет процессов диссоциации и рекомбинации.

Принято, рассчитывать коэффициент теплопроводности из условия равенства потоков молекулярных и атомарных составляющих, а теплоемкость из условия сохранения вещества. Оба условия по своей сути равнозначны. Однако результаты, полученные с использованием одного из подходов применительно к другому, дают разные результаты теплофизических и термодинамических параметров.

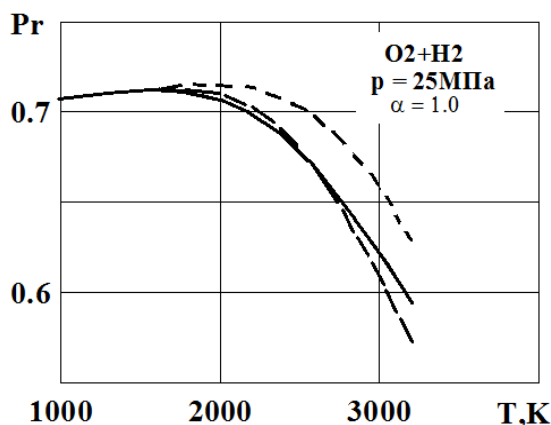


Рис.1. Зависимость критерия Прандтля от температуры

На примере рассмотрим влияние методов расчета c_p , λ , на критерий подобия – критерий Прандтля рис. 1, поскольку в него входят термодинамические и теплофизические параметры (c_p , λ , η), на значения которых существенное влияние оказывает учет процессов переноса тепла за счет химических реакций:

$$\text{Pr} = \eta c_p / \lambda. \quad (1)$$

На рис. 1 в качестве примера показана зависимость числа Прандтля от температуры при стехиометрическом соотношении компонентов окислителя и горючего.

Сплошной линией показан Pr , полученный при $\lambda = f(\partial x / \partial T)^{(W)}$ (частные производные вычислены через условие равенства нулю потоков) и $c_p = f(\partial x / \partial T)^{(R)}$ (частные производные вычислены из условия химического равновесия при отсутствии потоков). Крупной штрихпунктирной линией обозначен Pr , найденный при $\lambda = f(\partial x / \partial T)^{(R)}$ и $c_p = f(\partial x / \partial T)^{(R)}$. Мелкой штрихпунктирной линией обозначен Pr , определенный из зависимостей $\lambda = f(\partial x / \partial T)^{(W)}$ и $c_p = f(\partial x / \partial T)^{(W)}$.

Из рисунка видно, что наиболее широкий разброс в значениях происходит в высокотемпературной области более $\sim 2000\text{K}$ – для кислородводородного топлива. Поэтому выбор метода расчета теплофизических и термодинамических параметров является определяющим.

В основу метода, положены зависимости для определения составляющей теплопроводности λ_R и составляющей теплоемкости C_{pR} , предложенные Батлером, Брокау и Свела [1, 2]:

$$\lambda_R = -\frac{1}{R_0 T^2} \det \begin{vmatrix} A_{ij} & \Delta H_q \\ \Delta H_q & 0 \end{vmatrix} / \det |A_{ij}|, \quad (2)$$

где элементы определителя находятся по зависимости вида:

$$A_{ij} = \frac{R_0 T}{p} \times \sum_k \sum_l \left(a_{ik} a_{jk} \frac{x_l}{x_k} - a_{il} a_{jk} - a_{ik} a_{jl} + a_{il} a_{jl} \frac{x_k}{x_l} \right) / D_{kl}, \quad (3)$$

и

$$\frac{C_{pR}}{R_0} = -\left(\frac{1}{R_0 T} \right)^2 \det \begin{vmatrix} A_{ij} & \Delta H_q \\ \Delta H_q & 0 \end{vmatrix} / \det |A_{ij}|, \quad (4)$$

где элементы определителя находятся по зависимости вида:

$$A_{ij} = \sum_k \sum_l \left(a_{ik} a_{jk} \frac{x_l}{x_k} - a_{il} a_{jk} - a_{ik} a_{jl} + a_{il} a_{jl} \frac{x_k}{x_l} \right). \quad (5)$$

Из зависимостей (3) и (5) видно, что элементы определителей отличаются на постоянную (при $p, T = \text{const}$) величину $R_0 T / p$ и коэффициент бинарной диффузии веществ в степени -1, находящийся под знаками суммирования. Поскольку выражения (2) и (4) во многом аналогичны, выведем зависимость, объединяющую в себе величины C_{pR} и λ_R . Для этого вынесем из формул для определителей указанную выше постоянную величину, а результат деления (2) на (4) обозначим D – коэффициентом, который имеет размерность коэффициента диффузии, т.е. $\text{м}^2/\text{с}$. Окончательно получим формулу:

$$\lambda_R = \frac{D C_{pR} p}{R_0 T} = \frac{D c_{pR} N \mu_{\text{см}} p}{R_0 T} = D c_{pR} N \rho, \quad (6)$$

позволяющую приближенно вычислять составляющую коэффициента теплопроводности реагирующей смеси. В формуле (6) обозначено:

$$D = \frac{\sum_i \sum_j \bar{D}_{ij}}{k}, \quad (7)$$

где k – коэффициент полученный обработкой многочисленных точных расчетов составляющей λ_R :

$$k = S^3 (0,1667\alpha_{ок}(S-4) - 0,1556S + 0,0028S^2 + 0,8028), \quad (8)$$

где S – число учитываемых в расчете компонентов смеси.

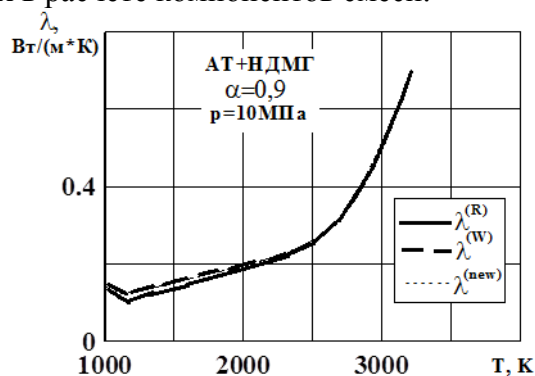


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры

Область применения данного метода распространяется на все топливные композиции, в состав которых входят атомарные вещества H, O, C, N .

Проведенное численное исследование [3, 4] рис. 2 показало, что погрешность расчета коэффициента теплопроводности составляет $\sim 0,5\%$ и не более $2,5 \dots 3\%$ (для давлений свыше 1 МПа и температур от $\sim 1000\text{K}$ до $\sim 3000\text{K}$ соответственно).

ЛИТЕРАТУРА

1. N.Y. Butler, R.S. Brokaw. *J. Chem. Phys.* **26**(1957)1636-1643.
2. В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегаллин, А.С. Черенков. *Основы теории физико-химических процессов в тепловых двигателях и энергоустановках*. Химия, М., 2000.
3. *Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник в 10 томах*. АН СССР-ВИНИТИ, М., 1971-80.
4. О.Б. Барышева. Автореферат канд.дисс. *Развитие методов расчета термодинамических и теплофизических свойств реагирующих продуктов сгорания ракетных топлив*. Казань, 2003.

ДВА ПРОГРАММНЫХ КОМПЛЕКСА ТЕРМОЦЕНТРА ИМ. В.П. ГЛУШКО

Аристова Н.М.¹, Белов Г.В.^{1,2}, Горохов Л.Н.¹, Гусаров А.В.¹, Куликов А.Н.¹, Осина Е.Л.¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН,
 Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Россия,
 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.

E-mail: gbelov@yandex.ru

В Термоцентре им. В.П. Глушко разработан программный комплекс Thermotool для расчёта термодинамических свойств газообразных веществ на основе информации о

молекулярных постоянных и термодинамических характеристиках реакций. В состав программного комплекса входят расчётные модули, база данных и модуль для работы с данными, обеспечивающий поиск, просмотр, ввод, редактирование, удаление и т.д. Комплекс предназначен для работы в среде Windows. При разработке модулей были использованы методы и алгоритмы, созданные в процессе работы над справочным изданием [1].

Модуль АТОМ предназначен для расчёта термодинамических функций атомов и атомарных ионов, модуль ДИАТОМ – для расчёта функций двухатомных молекул и их ионов, модуль ПОЛИАТОМ - для расчёта функций многоатомных молекул и их ионов. Модуль COND – предназначен для обработки информации о термодинамических свойствах веществ в конденсированном состоянии.

Результатом работы каждого из четырёх модулей является таблица термодинамических функций (теплоёмкости, энтропии, приведённой энергии Гиббса, изменения энтальпии, логарифма константы равновесия), рассчитанная в заданном температурном интервале с выбранным шагом.

Модуль обработки табличных данных позволяет рассчитать коэффициенты полинома, аппроксимирующего температурную зависимость теплоёмкости. Специально разработанный алгоритм позволяет определить оптимальный способ разбиения данных таблицы на отдельные температурные интервалы, обеспечивая выполнение условий гладкости и непрерывности функций в узлах стыковки интервалов.

Программный комплекс снабжён средствами визуализации табличных данных, что обеспечивает удобство работы с исходными данными и результатами промежуточных и окончательных расчётов.

На основе анализа информации, необходимой для проведения расчётов и получаемой в результате вычислений, разработана информационная модель, которая была использована при создании базы данных. В базе данных содержатся сведения о молекулярных постоянных – энергетических характеристиках и структурных параметрах частиц (молекул, отдельных атомов, атомарных и молекулярных ионов, электронного газа), термодинамические характеристики – энтальпия образования, тепловой эффект реакции диссоциации (атомизации, ионизации), вычисленные значения термодинамических функций, а также информация о погрешностях термодинамических свойств. База данных содержит около 30 таблиц, в которых хранятся характеристики примерно 300 параметров частиц (атомов и молекул). При разработке базы данных была использована клиент-серверная СУБД Firebird (www.ibphoenix.com), которая относится к классу open-source и является свободно распространяемой.

Методы равновесной термодинамики длительное время успешно используются для исследования различных процессов, связанных с химическими превращениями, и создания новых технологий. Для того, чтобы обеспечить возможность моделирования на компьютере различных термодинамических систем, было разработано специальное программное обеспечение, предназначенное для работы в среде Windows, [2-4]. Особое внимание при разработке программного комплекса было уделено созданию интерфейса пользователя, который должен быть понятным и удобным в работе.

Важнейшей и неотъемлемой частью любого программного комплекса, предназначенного для такого моделирования, является база данных о термодинамических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ. В настоящее время база данных ИВТАНТЕРМО содержит информацию о свойствах примерно 3400 веществ, образованных 96 химическими элементами.

Помимо базы данных в состав ИВТАНТЕРМО входят 6 программ, которые обеспечивают
✓ просмотр, редактирование и анализ информации, содержащейся в базе данных;

- ✓ расчет равновесного состава и параметров равновесного состояния сложных химически реагирующих систем;
- ✓ расчет теплового и материального баланса между группой исходных веществ и группой продуктов реакции, если известны их температура и количество;
- ✓ расчет коэффициентов аппроксимирующего полинома;
- ✓ представление результатов моделирования в виде, удобном для исследователя.

Обширная база данных по газообразным соединениям позволяет проводить расчеты равновесного состава газовой фазы практически любого сколь угодно сложного состава, включая вредные выбросы соединений азота, серы, мышьяка, селена и др.

В сочетании с базой данных по конденсированным веществам, включающей оксиды, сульфиды, галогениды и др. соединения, это дает возможность осуществлять термодинамическое моделирование различных окислительно-восстановительных пирометаллургических процессов.

Важной особенностью такого моделирования является возможность учета образования не только самостоятельных конденсированных фаз, но и их растворов. Комплекс позволяет осуществлять расчеты при сосуществовании до 400 конденсированных фаз, две из которых могут быть растворами. Таким образом, возможно термодинамическое моделирование процессов в системах металл-шлак, штейн-шлак и др.

Возможность автоматического, пошагового изменения любой из переменных, определяющих термодинамическое равновесие (температура, давление, концентрации исходных веществ и др.), значительно упрощает процедуру моделирования, а специальная подпрограмма позволяет визуализировать результаты расчетов в наиболее удобной для анализа графической форме.

Широкие возможности проведения разнообразных термохимических и термодинамических расчетов делают комплекс ИВТАНТЕРМО для Windows полезным рабочим инструментом инженера-технолога, инженера-исследователя, инженера-эколога и др. при решении многих технологических и исследовательских задач в области металлургии, в частности при создании и совершенствовании экологических и ресурсосберегающих технологий и процессов.

Программный комплекс используется для решения научных и технических задач, а также в учебном процессе в десятках организаций России и за ее пределами, в частности, в РНЦ «Курчатовский институт», МГУ им. М.В. Ломоносова, МИСиС, ИМЕТ РАН, и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке по Программе фундаментальных исследований ПРАН по стратегическим направлениям развития науки №1 "Фундаментальные проблемы математического моделирования" (коорд. ак. Бетелин В.Б.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Наука, М., 1982.
 2. G.V. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman. *CALPHAD*. **23** (1999) 173.
 3. Г.В. Белов, В.С. Иориш, В.С. Юнгман. *Теплофизика высоких температур*. **38** (2000) 191.
 4. Г.В. Белов. *Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы*. Научный Мир, М., 2002.
-

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТАХ

Булавин В.И.¹, Вьюнник И.Н.²

¹ *Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина, 61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21*

² *Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина», Украина, 61000, Харьков, пл. Свободы, 4.*

E-mail: bulavin@kpi.kharkov.ua

Предельные одноатомные спирты широко используются как растворители в лабораторной и технологической практике. Жидкие спирты являются сложными системами, состоящими из мономерных, линейных и циклических агрегатов, которые находятся в состоянии подвижных равновесий, количественный учет которых является сложной теоретической задачей ввиду относительно короткой жизни ассоциатов.

В данной работе проанализированы физико-химические характеристики предельных одноатомных *n*-спиртов от метанола до *n*-октанола при 278,15 – 328,15 К, наиболее чувствительные к изменению структуры растворителей и характеру ММВ.

В обзоре [1] предложено совокупность равновесий между полимерами молекул спиртов заменить единственным равновесием между группой *ОН*, которая находится в связанном и несвязанном состояниях и соединена в обоих случаях с неопределенным по количеству ансамблем молекул. Расчет константы ассоциации (K_a) основан на том, что в жидких спиртах для всех *ОН*-групп вероятность разрыва водородной связи одинакова. Долю свободных *ОН*-групп (γ) вычисляли по уравнению (1), а величины K_a – по соотношению (2)[1]:

$$\gamma = \frac{P_A^0}{P_h^0} \quad (1)$$

$$K_a = \frac{1-\gamma}{\gamma}. \quad (2)$$

Здесь P_A^0 и P_h^0 – давление насыщенных паров алканола и гомоморфного углеводорода, соответственно [2-3]. Результаты расчета величин γ и K_a приведены в таблицу 1. Анализ данных табл.1 показывает, что с ростом температуры и при переходе от метанола к *n*-октанолу доля свободных *ОН*-групп возрастает, что указывает на уменьшение степени ассоциации. Величины же K_a изменяются антибатно значениям γ .

В настоящей работе проведена оценка энергии ММВ (U_{int}) и её составляющих в ряду изученных *n*-спиртов. Величины U_{int} жидкостей рассчитывали по соотношению [4]:

Таблица 1. Доля свободных *ОН*-групп (γ) и константы ассоциации (K_a) *n*-спиртов

Т, К	метанол		этанол		н-пропанол		н-бутанол	
	K_a	$\gamma \cdot 10^2$	K_a	$\gamma \cdot 10^2$	K_a	$\gamma \cdot 10^2$	K_a	$\gamma \cdot 10^2$
278,15	471	0,212	254	0,393	197	0,506	195	0,510
288,15	325	0,307	174	0,571	128	0,773	125	0,792
298,15	231	0,431	123	0,805	88,0	1,12	82,3	1,20
308,15	168	0,591	89,5	1,10	62,6	1,57	56,7	1,73
318,15	125	0,793	66,7	1,48	46,0	2,13	40,6	2,40
328,15	95,1	1,04	50,7	1,94	34,8	2,80	30,1	3,22
Т, К	н-пентанол		н-гексанол		н-гептанол		н-октанол	
	K_a	$\gamma \cdot 10^2$	K_a	$\gamma \cdot 10^2$	K_a	$\gamma \cdot 10^2$	K_a	$\gamma \cdot 10^2$
278,15	130	0,763	117	0,846	100	0,993	89,8	1,10
288,15	86,5	1,14	74,4	1,33	63,3	1,56	51,5	1,90

298,15	60,2	1,63	49,7	1,97	41,3	2,37	37,2	2,62
308,15	43,2	2,26	35,0	2,78	29,4	3,28	24,5	3,92
318,15	31,9	3,04	25,4	3,79	21,3	4,48	18,9	5,03
328,15	24,2	3,97	19,0	5,00	15,9	5,91	13,9	6,72

Таблица 2. Энергия ММВ (U_{int}) и её составляющие (кДж/моль):энтальпия водородной связи (ΔH_b), энергия дисперсионного (U_{disp}) и ориентационно-индукционного (U_{or_ind}) взаимодействий n-спиртов

Т, К	метанол				этанол			
	$-U_{int}$	$-\Delta H_b$	$-U_{disp}$	U_{or_ind}	$-U_{int}$	$-\Delta H_b$	$-U_{disp}$	U_{or_ind}
278,15	35,3	20,6	11,7±0,1	3,0	40,3	20,1	16,6±0,2	3,6
288,15	35,1	20,5	11,6±0,1	3,0	40,0	19,9	16,5±0,2	3,6
298,15	34,9	20,5	11,5±0,2	2,9	39,8	19,7	16,5±0,2	3,6
308,15	34,8	20,4	11,4±0,2	3,0	39,6	19,6	16,5±0,2	3,5
318,15	34,6	20,2	11,4±0,2	3,0	39,3	19,4	16,5±0,3	3,4
328,15	34,4	20,1	11,4±0,2	2,9	39,1	19,3	16,6±0,3	3,2
Т, К	n-пропанол				n-бутанол			
	$-U_{int}$	$-\Delta H_b$	$-U_{disp}$	U_{or_ind}	$-U_{int}$	$-\Delta H_b$	$-U_{disp}$	U_{or_ind}
278,15	45,6	20,0	21,9±0,3	3,7	50,5	19,8	27,3±0,3	3,3
288,15	45,3	19,8	22,0±0,3	3,5	50,2	19,6	27,4±0,3	3,2
298,15	45,0	19,6	22,1±0,3	3,3	49,9	19,4	27,5±0,4	3,0
308,15	44,7	19,4	22,2±0,3	3,1	49,5	19,1	27,6±0,4	2,8
318,15	44,5	19,1	22,3±0,3	3,1	49,2	18,7	27,8±0,4	2,7
328,15	44,2	18,8	22,6±0,3	2,8	48,9	18,4	28,1±0,4	2,4

Продолжение табл. 2

Т, К	n-пентанол				n-гексанол			
	$-U_{int}$	$-\Delta H_b$	$-U_{disp}$	U_{or_ind}	$-U_{int}$	$-\Delta H_b$	$-U_{disp}$	U_{or_ind}
278,15	55,6	19,6	32,9±0,4	3,1	61,3	19,3	38,6±0,4	-3,5
288,15	55,1	19,3	33,0±0,4	2,8	60,2	18,8	38,6±0,4	-2,8
298,15	54,5	19,1	33,1±0,4	2,3	59,2	18,5	38,7±0,5	-2,0
308,15	53,9	18,8	33,3±0,4	1,6	58,7	18,2	38,9±0,5	-1,6
318,15	53,4	18,4	33,6±0,5	0,7	58,3	17,9	39,1±0,5	-1,3
328,15	52,8	18,2	33,8±0,5	0,1	57,7	17,5	39,4±0,5	-0,8
Т, К	n-гептанол				n-октанол			
	$-U_{int}$	$-\Delta H_b$	$-U_{disp}$	U_{or_ind}	$-U_{int}$	$-\Delta H_b$	$-U_{disp}$	U_{or_ind}
278,15	65,2	19,2	44,6±0,5	1,4	69,9	18,8	50,4±0,5	0,7
288,15	64,8	18,7	44,7±0,5	1,3	69,3	18,3	50,5±0,6	0,5
298,15	64,3	18,6	45,2±0,5	0,5	68,5	17,7	50,7±0,6	0,1
308,15	63,9	18,1	45,4±0,6	0,4	68,0	16,9	51,1±0,6	~ 0
318,15	63,5	17,6	45,5±0,6	0,4	67,7	16,2	51,5±0,7	~ 0
328,15	62,9	17,1	45,7±0,6	0,1	67,2	15,3	51,9±0,7	~ 0

$$U_{int} = \Delta H_{vap} - RT \quad (3)$$

Здесь ΔH_{vap} – энтальпия испарения [5], R – универсальная газовая постоянная; T – термодинамическая температура. Энергию (энтальпию) водородной связи (ΔH_b) определяли из данных [6], а энергию дисперсионного взаимодействия (U_{disp}) рассчитывали на основании кластерной термодинамической модели [7]:

$$U_{disp} = \left(\frac{\alpha_p}{\beta_T} \right) T V_m, \quad (3)$$

где α_p – коэффициент термического расширения; β_T – изотермическая сжимаемость; V_m – молярный объем. Значения α_p , β_T и плотности (ρ), необходимой для расчета V_m , взяты из [8].

Суммарные величины энергий ориентационного (U_{or}) и индукционного (U_{ind}) взаимодействий оценены нами по разности между U_{int} и ($U_{disp} + \Delta H_b$) (табл.2). При переходе от метанола к н-октанолу энергия ММВ возрастает за счет усиления дисперсионного взаимодействия, а величины ΔH_b , наоборот, последовательно уменьшаются с ростом температуры и углеводородного радикала спирта, также как и энергии U_{or} и U_{int} .

Внутреннее давление (P_i) также обусловлено проявлением межмолекулярных сил, индивидуальных для каждой жидкофазной системы [9]. Значения P_i для изученных н-спиртов рассчитывали по формуле [9]:

$$P_i = \frac{\alpha_p}{\beta_T} T - P \quad (5)$$

Здесь P – внешнее давление. Так как $P_i \gg P$, то выражение (4) можно записать как

$$P_i \cong \frac{\alpha_p}{\beta_T} T \quad (6)$$

Анализ полтерм $P_i - T$ показывает, что для каждого из спиртов значения P_i монотонно убывают с ростом температуры. Ход зависимостей $P_i - \gamma$ и $P_i - 1/\rho$ различен для низших (метанол – этанол) и н-спиртов, начиная с пропилового. Такое различие в характере температурной зависимости $P_i - 1/\rho$ указывает, по-видимому, на неодинаковый механизм перестройки структуры н-спиртов под влиянием температуры.

Одним из основных физико-химических параметров, определяющих равновесные и кинетические свойства жидкостей, является свободный объем (V_f), который можно рассматривать как объем, доступный для движения микрочастиц [10]. Для расчёта V_f наиболее обоснованной является формула Пригожина [10]:

$$V_f = \frac{R\beta_T}{\alpha_p}. \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) следует, что

$$P_i V_f = RT. \quad (8)$$

Таким образом, значения свободного объема н-спиртов изменяются обратно пропорционально изменениям величин внутреннего давления, а выражение (8) можно считать уравнением состояния для н-спиртов в жидкой фазе.

Нами также проанализированы температурные зависимости степени ассоциации, фактора корреляции Кирквуда, энергии когезии, теплоемкости и других физико-химических параметров, которые обусловлены проявлением межмолекулярных сил, индивидуальных для каждой жидкофазной системы под влиянием температуры и длины углеводородного радикала в молекуле н-спирта.

ЛИТЕРАТУРА

1. P.J. Huyskens. *Molec. Structure*. **100** (1983) 403.
2. R.C. Wilholt, B.J. Zwolinski. J.B. *J. Phys. Chem. suppl. №1 ref. data* (1973)
3. J.S. Chickos, W.E. Acree Jr. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **32** (2003) 519.
4. Н.А. Смирнова *Молекулярные теории растворов*. Химия, Л., 1987.

5. Ю.И. Шиманский *Ж. физ. Химии* **32** (1958) 1893.
6. В.А. Дуров, Б.Д. Бурсулая, Н.А. Иванова. *Ж. физ. химии*. **64** (1990) 34.
7. В.Н. Демидов. *Докл. АН*. **394** (2004) 218.
8. Т.С. Хасаншин *Теплофизические свойства предельных одноатомных спиртов при атмосферном давлении*. Наука і техніка, Мн., 1992.
9. В.Н. Карцев, М.Н. Родникова, С.Н. Штыков. *Ж. структ. хим.* **45** (2004) 94.
10. И. Пригожин, Д. Дефэй. *Химическая термодинамика*, Наука, Новосибирск, 1966.

ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ga₂O₃—ZnO

Грибченкова Н.А., Стеблевский А.В., Алиханян А.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Россия, 119991, Москва,
 ГСП-1, Ленинский пр-т, 31. E-mail: gribchenkova@igic.ras.ru*

Образцы исследуемой системы составов 10, 50, 66.67, 75 %мол. GaO_{1.5} были получены методом твердофазного синтеза из оксидов при температуре 1050°C в течение 40 часов. По данным РФА в результате образовались индивидуальная фаза ZnGa₂O₄ со структурой шпинели и гетерогенные смеси ZnGa₂O₄ с оксидами цинка и галлия.

Парообразование полученных образцов было изучено эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы на приборе МС-1301 в интервале температур 1360—1470 Кс использованием кварцевых эффузионных камер. Пар над системой состоит практически только из атомов Znи молекул O₂. Конденсированная фаза в течение эксперимента обогащается оксидом галлия. По данным элементного анализа, проведенного на приборе ЭМАЛ-2, нелетучий остаток в экспериментах по полной сублимации образцов системы представлял собой Ga₂O₃. Из экспериментальных данных определены парциальные давления компонентов газовой фазы над системой (табл.).

Таблица. Парциальные и общее давления компонентов газовой фазы *p* над системой GaO_{1.5}—ZnO при 1410 К

Конденсированная фаза	<i>p</i> ^(а) /Па			
	Zn	O ₂	Ga ₂ O ^(б)	Общее
ZnO	6.24	2.19	-	8.43
ZnO+ZnGa ₂ O ₄ (I)	6.24	2.19	4.16×10 ⁻⁷	8.43
ZnGa ₂ O ₄ +GaO _{1.5} (II)	7.65×10 ⁻¹	2.68×10 ⁻¹	3.39×10 ⁻⁶	1.03
GaO _{1.5}	-	6.44×10 ⁻⁴ (б)	1.42×10 ⁻³	2.06×10 ⁻³

^(а) давления приведены с точностью, необходимой для корректного расчета констант равновесия

^(б) величины рассчитаны экстраполяцией данных [1] к температуре 1410 К

Газовая фаза над гетерогенной областью ZnGa₂O₄+GaO_{1.5} (II) содержит 0.001% Ga(от общего количества металлов в паре), а его концентрация в паре над областью ZnO+ZnGa₂O₄ (I) составляет 1×10⁻⁵ %.

Построена *p*—*x*-проекция фазовой диаграммы квазибинарной системы GaO_{1.5}—ZnO (рис.). По третьему закону термодинамики рассчитана величина стандартной энтальпии образования смешанного оксида цинка и галлия Δ_fH^o(ZnGa₂O₄, кр., 298/К) = -1457±6 кДж/моль.

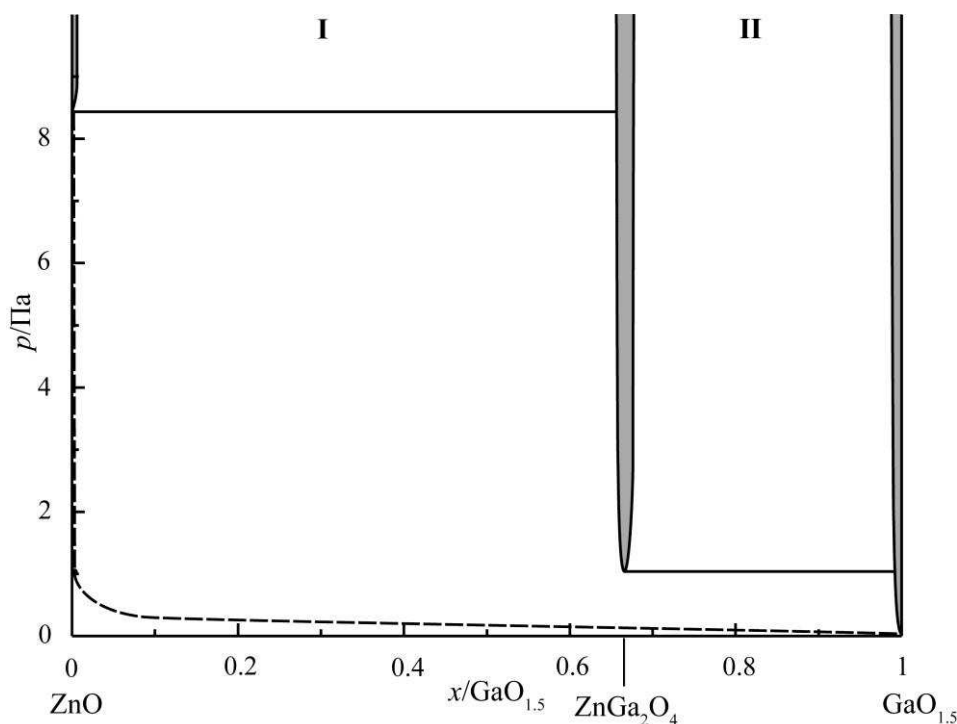


Рис. p — x -проекция фазовой диаграммы квазибинарной системы $\text{GaO}_{1.5}$ — ZnO при 1410 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. *Испарение оксидов*. Наука, М., 1997.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ 5-[2-НИТРО-ФЕНИЛ]ФУРАН-2-КАРБАЛЬДЕГИДА И 5-[2-НИТРОФЕНИЛ]ФУРАН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Дибривный В.Н.¹, Кочубей В.В.¹, Прокоп Р.Т.¹, Пуняк М.Я.¹,
Обушак Н.Д.², Горак Ю.И.²

¹Национальный университет “Львовская политехника”,
Украина, 79013, г. Львов, пл. Св.Юра, 3/4

²Львовский национальный университет имени Ивана Франка,
Украина, 79005, г. Львов, ул. Кирила и Мефодия, 6

E-mail: phys.chem.lp@gmail.com

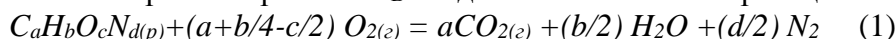
Производные арилфуранов содержат в своем строении так называемые фармакофоры (структурные элементы), благодаря которым большинство из этих соединений являются лекарственными препаратами. На их основе изготавливают антиоксиданты, сердечнососудистые, противогрибковые и антибактериальные препараты. Учитывая широкий спектр использования арилфуранов, важно подробно изучить их термодинамические свойства для дальнейшего их применения в различных отраслях.

Образцы 5-(2-нитро-фенил)фуран-2 карбальдегида (I) и 5-(2-нитрофенил)фуран-2 карбоновой кислоты синтезировали взаимодействием фурфурола или фуран-2-карбоновой кислоты с раствором арендиазоний хлорида, полученного диазотированием соответствующего амина. Продукты отфильтровывали и очищали многократной перекристаллизацией из смеси этанол – диметилформамид.

Исследованные соединения при нормальных условиях - кристаллические вещества, идентификацию которых подтверждали результатами элементного анализа, ИК-спектроскопии. Спектры не показали связей, не присущих исследованным веществам. Чистоту исследованных соединений подтверждали методом тонкослойной хроматографии.

Энтальпии сгорания веществ определяли на модернизированном калориметре В-08-МА, оснащённом изотермической ($\pm 0,003\text{K}$) оболочкой. Энергетический эквивалент калориметрической системы W определен с точностью $\pm 0,06\%$ сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-1. Начальное давление кислорода, предварительно очищенного от горючих примесей, углекислого газа и воды, составляло $29,4 \times 10^5$ Па. Начальная температура главного периода во всех экспериментах составляла $298,15\text{K}$.

Поджигание образцов инициировали хлопчатобумажной нитью, привязанной к платиновой проволочке ($d=0,1\text{мм}$). Для увеличения полноты сгорания перед сжиганием образец альдегида герметизировали в териленовых ампулах. После каждого сжигания проводили количественный анализ продуктов сгорания на присутствие моно- и диоксида углерода, сажи и азотной кислоты. Количество образовавшегося диоксида углерода определяли по методу Россини [1] с точностью $\pm 1 \times 10^{-4}$ г. Содержание монооксида углерода контролировали при помощи индикаторных трубок с точностью $\pm 1 \times 10^{-6}$ г. Количество сажи, которая образовалась на стенках платинового тигля, определяли взвешиванием с точностью $\pm 5 \times 10^{-6}$ г. Значения энергий сгорания ΔU_b соединений отнесены к реакции:



При расчете учитывали поправки на сгорание териленовой ампулы $q_{ам}$, хлопчатобумажной нити q_n , образование сажи q_c и раствора азотной кислоты q_{HNO_3} .

Результаты определения энергий сгорания ΔU_b исследованных пероксидов представлены в таблице 1. Другие обозначения: m – масса исходного образца, ΔT – истинный подъем температуры в опыте.

Таблица 1. Результаты экспериментального определения энергии сгорания

$m, \text{г}$	$\Delta T, \text{В}$	$q_{ам}, \text{Дж}$	$q_n, \text{Дж}$	$q_{HNO_3}, \text{Дж}$	$q_c, \text{Дж}$	$-\Delta U_b, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$m_{\text{экс}}/m_{\text{расч}}$
5-(2-нитрофенил)фуран-2карбальдегид (I)							
0.32424	0.5592	795.4	100.4	8.3	17.6	23701	0.9964
0.30861	0.5368	834.7	87.8	9.4	23.3	23639	0.9996
0.35576	0.6065	800.2	94.1	10.6	40.8	23683	0.9972
0.27531	0.4826	802.6	110.4	11.8	49.6	23677	0.9968
0.30758	0.5366	834.0	108.1	11.8	21.5	23635	0.9994
0.35026	0.5968	698.5	112.3	11.8	5.0	23710	0.9994
Среднее значение $-\Delta U_{b, \text{cp}} = 23674 \pm 31 \text{ Дж/г}$							
5-(2-нитрофенил)фуран-2карбоновая кислота (II)							
0.18198	0.2529	-	81.6	4.1	21.0	21204	0.9845
0.22174	0.3097	-	90.5	3.5	20.0	21200	0.9908
0.24311	0.3395	-	113.8	5.3	34.1	21198	0.9899
0.22172	0.3010	-	86.4	5.3	53.0	21194	0.9703
0.17887	0.2469	-	98.7	2.4	25.8	21190	0.9753
0.24223	0.3322	-	86.5	5.3	39.4	21197	0.9782
Среднее значение $-\Delta U_{b, \text{cp}} = 21197 \pm 5 \text{ Дж/г}$							

Стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H^0_{298,15}$ исследованных веществ вычислены с учетом поправки Уошберна π , рассчитанной согласно [2,3], и поправки на работу расширения ΔnRT . Δn – изменение количества молей газообразных соединений в уравнении (1).

$$\Delta_c H^0_{298,15} = \Delta U_{b,cp} + \pi + \Delta nRT \quad (2)$$

Для расчета стандартных энтальпий образования исследованных соединений в конденсированном состоянии использовались следующие ключевые величины $\Delta_f H^0_{298,15}$ кДж/моль: (-285,830±0,042) (H₂O, ж.); (-393,514±0,046) (CO₂, г.) [4].

Результаты калориметрического определения стандартных энергий и энтальпий сгорания и образования пероксидов представлены в таблице 2. Стандартное отклонение среднего значения величин вычислено с учетом критерия Стьюдента для 5 %-го уровня значимости.

Таблица 2. Энергии и стандартные энтальпии сгорания и образования исследованных веществ (кДж/моль)

Соед.	$-\Delta U$	$-\pi$	ΔnRT	$-\Delta_c H^0_{298,15}$	$-\Delta_f H^0_{(298,15K)}, (mв)$	$-\Delta_f H^0_{(298,15K)}, (г)$
I	5141.5 ± 6.8	4.5	1.9	5137.0 ± 6.8	193.9 ± 6.8	86,1 ± 9,7
II	4942.7 ± 1.1	5.0	3.1	4937.7 ± 1.1	394,4 ± 1.1	247 ± 12

Принимая во внимание малую летучесть исследованных веществ для измерения их температурной зависимости давления насыщенного пара использовали интегральный эффузионный методом Кнудсена. Конструкция установки Кнудсена описана в [5]. Вакуумная система установки обеспечивала достижение остаточного давления 0,1 Па за 35 ± 5 с. Точность термостатирования, измерения температуры и времени эффузии составили: ±0,1 К, ±0,05 К и ±5 с, соответственно. Массу эффундировавшего в опыте вещества определяли по разнице массы эффузионной камеры до и после опыта с точностью ±5·10⁻⁵ г. Эффективное время эффузии (расчетное время эффузии в стационарном режиме, при котором масса эффундировавшего вещества равна таковой в нестационарном режиме) составляло 75 с.

Коэффициенты уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара, температурный интервал и стандартные энтальпии испарения и сублимации исследованных соединений при средней температуре интервала и пересчитанная при 298 К приведены в таблице 3.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения температурной зависимости давления насыщенного пара, стандартные энтальпии и энтропии испарения и сублимации исследованных соединений

Соединение	$T_1 - T_2$, К	A	$-B \cdot 10^{-2}$, К	$\Delta_{sub(vap)} H^0(T_m)$ кДж/моль	$\Delta_{sub(vap)} H^0_{298}$ кДж/моль
I (тв)	346,6–368,0	34,3 ± 1,9	126,6 ± 6,9	105,2 ± 5,7	107,8 ± 6,7
I (ж)	378,0–393,3	23,2 ± 1,0	84,2 ± 4,0	70,0 ± 3,3	78,5 ± 4,3
II (тв)	378,0–393,3	38,9 ± 2,8	167 ± 11	139,2 ± 9,9	147 ± 11

ЛИТЕРАТУРА

1. F. D. Rossini. *J. Res. Nat. Bur. Standards*. **6** (1931) 37.
2. Ed. F. D. Rossini. *Experimental Thermochemistry*. Interscience Publishers. N. Y., London. **2** (1956) 326.
3. Ed. Sunner S., M. Mansson. *Experimental Chemical Thermodynamics, Combustion calorimetry*. Interscience Publishers. Pergamon Press. **1** (1979) 459.
4. CODATA Recommended key values for thermodynamics 1977. *J. Chem. Thermodynamics* **10** (1978) 903.

5. A.V.M. Ribeiro da Silva, J.S.M.Monte. *Thermochimica Acta*. **171** (1990) 169.

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ, ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА,
ЭНТАЛЬПИЯ СГОРАНИЯ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ
4-трет-БУТИЛДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА**

Дружинина А.И.¹, Таразанов С.В.², Пименова С.М.¹, Нестерова Т.Н.²,
Лукьянова В.А.¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, 119991
Москва, E-mail: druzhinina@thermo.chem.msu.ru*

² *Самарский государственный технический университет,
Россия, 443011 Самара, E-mail: nesterovatn@yandex.ru*

Интерес к изучению теплофизических и термодинамических свойств производных дифенилового эфира (ПДЭ) обусловлен их склонностью к самоорганизации материи и полупроводниковой проводимости, что позволяет использовать их в качестве органических полупроводниковых систем в электронных устройствах. ПДЭ являются также биологически активными веществами - используются как компоненты химических средств защиты растений и лекарственные препараты. Литературные данные по теплофизическим свойствам ПДЭ практически отсутствуют, что задерживает разработку основ производства и применения этих соединений.

Настоящее сообщение посвящено экспериментальному исследованию 4-трет-бутил-дифенилового эфира (4-ТБДФЭ), C₁₆H₁₈O.

Образец 4-ТБДФЭ получен алкилированием дифенилового эфира жидким 2-хлор-2-метилпропаном. Синтез проводился в н-гексане, в присутствии AlCl₃ в качестве катализатора. Реакционная смесь содержала два изомера 2-ТБДФЭ и 4-ТБДФЭ, отношение которых составляло примерно 1:25. Чтобы удалить катализатор реакционную смесь обрабатывали 15 % соляной кислотой. 4-ТБДФЭ выделяли из реакционной смеси дробной перегонкой при пониженном давлении $p = 0.8$ кПа. Получали фракцию, содержащую 98-99 % 4-ТБДФЭ, которую затем пятикратно перекристаллизовывали из этанола. Чистота полученного образца составляла: 99.93 масс. % по данным ГЖХ-анализа и 99.70±0.03 мол. % по кривым плавления.

Для изучения теплофизики 4-ТБДФЭ в широкой области параметров состояния использовались следующие экспериментальные методы:

- (1) вакуумная адиабатическая калориметрия, для определения теплоемкости и изучения фазовых переходов;
- (2) бомбовая калориметрия сгорания, для определения энтальпии образования при 298.15 К;
- (3) динамический метод переноса вещества в токе инертного газа, для определения давления насыщенного пара, энтальпии и энтропии сублимации.

Методом вакуумной адиабатической калориметрии на полностью автоматизированной установке [1] измерена теплоемкость, $C_{p,m}$, 4-трет-бутил-дифенилового эфира в области температур (7–372) К.

Работа вакуумного адиабатического калориметра по определению низкотемпературной теплоемкости предварительно проверена на эталонных образцах: меди (марки ОСЧ 11-4, чистота 99.995 мол. %) и хроматографически чистого н-гептана. Погрешности измерения теплоемкости составляют: ≤2 % между температурами 6-30 К, от 0.4 до 1 % в интервале температур 30-80 К и 0.2-0.3 % выше 80 К.

На кривой теплоемкости 4-ТБДФЭ (Рисунок) обнаружен фазовый переход – плавление.

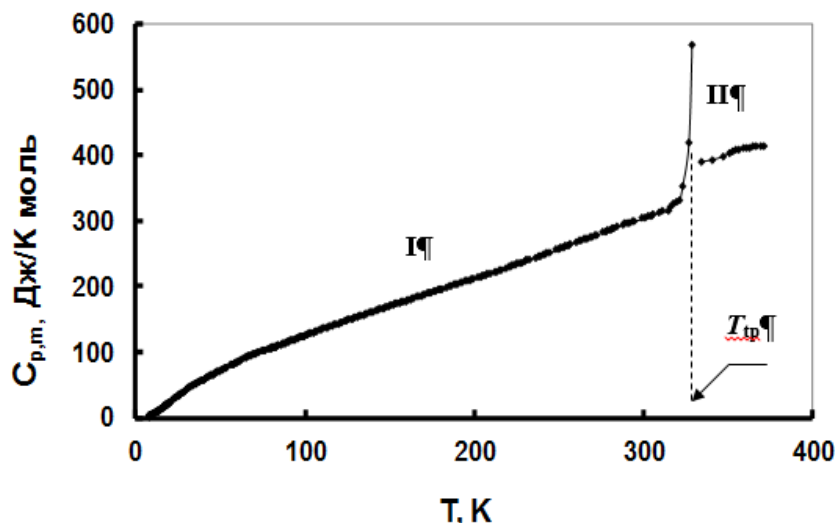


Рисунок. Молярная теплоемкость, $C_{p,m}$, кристаллического (I) и жидкого (II) 4-*tert*-бутилдифенилового эфира в зависимости от температуры

Определены температура, T_{tp} , энтальпия, $\Delta_{fus}H_m$, и энтропия, $\Delta_{fus}S_m$, плавления и чистота образца по депрессии точки плавления (Таблица 1).

По данным о теплоемкостях рассчитаны основные термодинамические функции (энтальпия, $H_m^0(T) - H_m^0(0)$, абсолютная энтропия, $S_m^0(T) - S_m^0(0)$, и свободная энергия Гиббса, $[-\{G_m^0(T) - H_m^0(0)\}]$) в конденсированном состоянии.

Таблица 1. Термодинамические характеристики плавления 4-*tert*-бутилдифенилового эфира

Чистота, мол. %	T_{tp} , К	$\Delta_{fus}H_m$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{fus}S_m$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
99.70±0.03	327.84±0.02	21.99±0.04	67.08±0.12

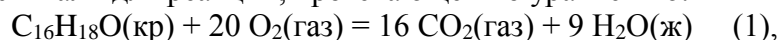
На основании абсолютной энтропии 4-ТБДФЭ и литературных значений стандартных энтропий углерода С(кр, графит), водорода Н₂(газ) и кислорода О₂(газ) [2] найдена энтропия образования в кристаллическом состоянии при 298.15 К, $\Delta_f S_m^0(кр)$ (Таблица 2).

Для измерения энергии сгорания 4-ТБДФЭ использовали прецизионный жидкостной калориметр с изотермической оболочкой и стационарной самоуплотняющейся бомбой. Методика работы установки проверена на высокочистых образцах циклогептана и янтарной кислоты. Погрешность определения энтальпии сгорания составляет 0.02 %.

Подъем температуры измеряли медным термометром сопротивления, включенным в мостовую схему (чувствительность $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ К). Энергетический эквивалент калориметра определяли с помощью эталонной бензойной кислоты (марки К-1, чистота 99.997 мол %). Перед проведением сжигания кристаллический образец 4-ТБДФЭ (массой около 0.30 г) прессовали в виде таблеток, взвешивали на весах фирмы “Mettler” с точностью $2 \cdot 10^{-6}$ г, помещали в платиновый тигель и сжигали в калориметрической бомбе, наполненной очищенным от горючих примесей кислородом до 3.0 МПа. После каждого сжигания в газообразных продуктах сгорания количественно определяли СО₂(газ) по методу Россини [3] и контролировали отсутствие СО(газ) с помощью индикаторных трубок (чувствительность $\sim 6 \cdot 10^{-6}$ г СО). Среднее значение анализа продуктов сгорания на содержание СО₂ составило 99.99±0.03 %, что подтвердило высокую чистоту исследованного образца 4-ТБДФЭ и

полноту его сгорания. Из данных пяти определений вычислили стандартную энергию сгорания 4-ТБДФЭ, $-\Delta_c U_m^\circ(\text{кр}) = 8695.5 \pm 2.0$ кДж/моль.

Стандартную энтальпию образования 4-ТБДФЭ в кристаллическом состоянии, $\Delta_f H_m^\circ(\text{кр})$, (Таблица 2) рассчитали для реакции, протекающей по уравнению:



с использованием найденного значения энтальпии сгорания, $\Delta_c H_m^\circ(\text{кр}) = -8705.4 \pm 2.3$ кДж/моль, и стандартных энтальпий образования $CO_2(\text{газ})$ и $H_2O(\text{ж})$ из работы [2]. Свободную энергию Гиббса образования 4-ТБДФЭ в кристаллическом состоянии, $\Delta_f G_m^\circ(\text{кр})$, рассчитали на основании полученных энтальпии, $\Delta_f H_m^\circ(\text{кр})$, и энтропии, $\Delta_f S_m^\circ(\text{кр})$, образования (Таблица 2).

Таблица 2. Термодинамические функции образования 4-трет-бутилдифенилового эфира в кристаллическом состоянии при $T = 298.15$ К

$\Delta_f H_m^\circ(\text{кр})$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{кр})$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{кр})$, кДж·моль ⁻¹
-163.2±2.4	-1042.5±5.0	147.6±2.8

Давления насыщенного пара 4-ТБДФЭ в области температур (298.5 – 325.5) К и давлений (0.05 – 1.24) Па определены динамическим методом переноса вещества в токе инертного газа. Методика работы установки [4] проверена на высокочистых образцах девяти алифатических спиртов. Точность определения давления насыщенного пара этим методом в области давлений 0.5 – 40 Па составляет в среднем 2 %.

Давление пара в зависимости от температуры аппроксимировали уравнением:

$R \ln p_i^{sat} = a + \frac{b}{T} + \Delta_{cr}^g C_p \cdot \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$ (2), где a и b – коэффициенты, $\Delta_{cr}^g C_p$ – разность теплоемкостей газа и кристалла, $T_0 = 298.15$ К.

Энтальпию сублимации рассчитывали по формуле, полученной дифференцированием уравнения (2) по $1/T$: $\Delta_{cr}^g H_m(T) = -b + \Delta_{cr}^g C_p \cdot T$ (3). Результаты обработки p - T данных приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Коэффициенты уравнений (2) и (3), разности теплоемкостей, $\Delta_{cr}^g C_p$ (298.15К), энтальпия, $\Delta_{cr}^g H_m$ (298.15К), и энтропия, $\Delta_{cr}^g S_m$ (298.15К), сублимации 4-трет-бутилдифенилового эфира

a	b	$\Delta_{cr}^g C_p$ (298.15 К), Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_{cr}^g H_m$ (298.15 К), кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{cr}^g S_m$ (298.15 К), Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
341.34	-109259.5	-35.13	98.8±0.9	331.4±3.3

На основании полученных p - T данных, энтальпии, $\Delta_{cr}^g H_m$, и энтропии, $\Delta_{cr}^g S_m$, сублимации 4-ТБДФЭ рассчитали энтальпию, энтропию и свободную энергию Гиббса образования в идеальном газовом состоянии при 298.15 К (Таблица 4).

Таблица 4. Термодинамические функции образования 4-трет-бутилдифенилового эфира в идеальном газовом состоянии при $T = 298.15$ К

$\Delta_f H_m^\circ(\text{газ})$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f S_m^\circ(\text{газ})$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	$\Delta_f G_m^\circ(\text{газ})$, кДж·моль ⁻¹
-64.4±2.3	-832.0±8.3	183.7±3.4

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.М. Варущенко, А.И. Дружинина. *ТВТ*. **48** (2010) 348.
2. J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. *CODATA. Key Values for Thermodynamics*. Hemisphere, New York, London, 1989.
3. E.J. Prosen, F.W. Maron, F.D. Rossini. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **33** (1944) 255.
4. D. Kulikov, S.P. Verevkin, A. Heintz. *Fluid Phase Equilibria*. **192** (2001) 187.

КРИВЫЕ ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ – СОГЛАСОВАНИЕ ДАННЫХ ДЛЯ ОСМИЯ И РУТЕНИЯ

Кулямина Е.Ю., Зицерман В.Ю., Фокин Л.Р.

Объединенный институт высоких температур РАН, Россия,
125412, г. Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2. E-mail: kulyamina.elena@gmail.com

Несмотря на масштабы высокотемпературных исследований свойств веществ, до сих пор отсутствуют согласованные термодинамические данные о плавлении элементов с температурой перехода свыше 2÷3 тысяч К. Достаточно уникальна ситуация для платиновой группы: большой объем высокоточных данных, полученных в ИВТАНе для калорических свойств [1-3] при достаточно ограниченных термических данных, особенно, по скачку объема, определяющему наклон кривой плавления. В данной работе предложен метод, позволяющий получить весь необходимый объем согласованных данных для металлов с высокой температурой плавления (Os, Ru), исходя из подобия физических свойств в пределах платиновой группы.

Процедура включает согласование вблизи от точки плавления данных для твердой и жидкой фаз: (1) по энтальпии и теплоемкости; (2) по объему и коэффициенту теплового расширения (КТР); (3) по наклону кривой плавления, определяемому соотношением Клапейрона-Клаузиуса

$$\left. \frac{dT_m}{dp} \right|_{p=1} = \frac{\Delta V_m}{\Delta S_m} \quad (1)$$

где $\Delta V_m, \Delta S_m$ значения скачка объема и энтропии в точке плавления. Особый интерес представляет применение этого метода для Os: он является одним из 4 элементов периодической системы (Ta, W, Re, Os) с температурой плавления свыше 3000 К, а также характеризуется наивысшими значениями плотности и модуля упругости.

При использовании уравнения (1) наибольшую проблему представляет отыскание скачка объема, поскольку объемы сосуществующих фаз в точке плавления различаются на несколько процентов, что примерно совпадает с точностью определения самих объемов. Поэтому точность определения скачка $\Delta V_m = V_l - V_s$, даже при наличии опытных данных для обеих фаз, не превышает 50-70%, не говоря о том, что при $T_m > 3000$ К данные для плотности (объема) могут отсутствовать. Поэтому здесь принята корреляция ΔV_m с рядом других величин в точке плавления [4]

$$\frac{\beta_m T_m V_s(T_m) \Delta S_m}{C_p(T_m) \Delta V_m} = \mu = 0.6 \quad (2)$$

следующая из приближения к закону Линдемана, определяющему вариацию температуры Дебая вдоль кривой плавления. Корреляция выполняется приближенно, поскольку для

разных металлов параметр $\mu = 0.5 \div 0.7$. Чтобы сузить этот разброс, используем недавние измерения наклона кривой плавления: 47 К/ГПа для Pt и 46 К/ГПа для Pd [5]. Дополняя эти данные достаточно надежными значениями теплоемкости [6, 7], КТР и объема для точки плавления [8, 9], можно убедиться, что для платиновой группы параметр $\mu \cong 0.6$ (0.59 для Pt и 0.62 для Pd). Это оправдывает применение корреляции (2) для Оси Ru.

Для Os необходимо выполнить далекую экстраполяцию данных по КТР, поскольку измерения этой величины ограничены температурой 1300 К. С этой целью мы используем физическую модель Дебая-Грюнайсена (ДГ) [4], позволяющую связать КТР с калорическими свойствами (теплоемкостью C_p , изменением энтальпии $H_T^0 - H_0^0$ и энтальпией сублимации металла ΔH_{subl}^0)

$$\beta = \frac{C_p}{Q_0 \left[1 - 2 \left(H_T^0 - H_0^0 \right) / \Delta H_{subl}^0 \right]} \quad (3)$$

Наличие калорических данных позволяет восстановить зависимость $\beta = \beta(T)$ по значению этого коэффициента в одной температурной точке. Разумная оценка параметра $Q_0 = 1606$ кДж/моль фактически означает согласование термических и калорических данных.

Необходимые для расчета данные, как и результаты расчета, сведены в таблице 1. Калорические данные (теплоемкость и энтальпия) приняты по результатам экспериментов Чеховского и Раманаускаса [1], энтальпия сублимации по измерениям упругости пара [10], скачок энтропии посредством корреляции Каца и Чеховского [3], установивших для металлов четкую зависимость этой величины от температуры плавления, электронной структуры и кристаллической фазы. Для расчетов β и V_s в точке плавления использованы систематизированные в работе [11] значения линейного КТР в интервале 800-1300 К, пересчитанные к объемному КТР $\beta = 2\alpha_a + \alpha_c$.

Таблица 1. Исходные и рассчитанные термодинамические данные для Os

T_m , К	$C_p(T_m)$, Дж/(моль · К)	$H^0(T) - H^0(0)$, кДж/моль	ΔH_{subl}^0 , кДж/моль	ΔS_m , Дж/(моль · К)
3320 [1]	42.25 [1]	103.040 [1]	789.2 [10]	19.14 [3]
$\beta \times 10^6$, К ⁻¹	$V_s \times 10^6$, м ³ /моль	$V_l \times 10^6$, м ³ /моль	$\left. \frac{dT_m}{dp} \right _{p=1}$, К/ГПа	$\Delta V_m \times 10^6$, м ³ /моль
34.23	9.022	9.95 [12]	40.4	0.774

Два наиболее важных результата – наклон кривой плавления и скачок объема. Правильность независимой оценки (2) скачка объема можно проверить путем ее согласования с данными по объему обеих фаз в точке плавления. Оценка для жидкой фазы $V_l^{est}(T_m) = V_s(T_m) + \Delta V_m = 9.8 \times 10^{-6}$ м³/моль, отличается от величины, полученной в левитационном эксперименте [12] (табл. 1), на 1.6%, что укладывается в объявленную его авторами неопределенность в 2%, подтверждая согласованность совокупности данных по термическим и калорическим свойствам Os. Косвенное подтверждение дают результаты расчетов по методу функционала плотности [13], который в комбинации с моделью ДГ позволил рассчитать температурную и барическую зависимость объема Os, включая тепловое расширение. В частности, при 3000 К и нулевом давлении, значение

$\alpha = 11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что примерно соответствует оценке $\beta = 31.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в таблице. Наконец, при сравнении рассчитанного объема в точке плавления с его величиной при 0 К ($8.395 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$) можно убедиться, что приращение составляет 7.47% в согласии с правилом Грюнайзена: $V_m/V_0 = 1.07$ [4].

Для Ru за счет более низкой температуры плавления, объем опытных данных больше, чем для Os. В частности, данные для КТР доступны почти вплоть до температуры плавления [14], что избавляет от необходимости использовать корреляцию (3). Другая особенность – наличие двух наборов данных по калорическим свойствам вблизи от точки плавления с заметным расхождением значений теплоемкости (до 10%). Исходные и полученные оценкой по формуле (2) величины приведены в таблице 2. Соответственно двум значениям C_p , в таблице приведено по две оценки для скачка объема и наклона кривой плавления, с расхождением также примерно в 10%.

Таблица 2. Исходные и рассчитанные термодинамические данные для Ru

T_m , К	$C_p(T_m)$, Дж/(моль К)	ΔS_m , Дж/(моль К)	$\beta \times 10^6$, К ⁻¹	$V_s \times 10^6$, м ³ /моль
2606 [1]	47.48 [1] 52.85 [2]	14.686 [2]	52.86 [14]	8.869 [14]
$V_l \times 10^6$, м ³ /моль	$\left. \frac{dT_m}{dp} \right _{p=1}$, К/ГПа	$\Delta V_m \times 10^6$, м ³ /моль		
9.4 [12]	42.9 38.5	0.63 0.57		

Так же, как и для Os, можно проверить достоверность оценок по согласованию с данными для жидкой фазы. Опытное значение мольного объема по данным левитационного эксперимента $V_l(T_m) = 9.4 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ [12], а оценка $V_l^{est}(T_m) = V_s(T_m) + \Delta V_m$ дает величины 9.499×10^{-6} или $9.435 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$. Отклонение оценок, от опытного значения составляет 1 и 0.5%, то есть, укладывается в диапазон погрешностей левитационного эксперимента (2%) и не дает оснований для предпочтения.

В итоге, с учетом погрешностей величин, включенных в расчет комплекса (2), можно заключить, что погрешность в оценке скачка объема и наклона кривой плавления едва ли превышает 15%. Хотя данные по калорическим свойствам осмия подвержены меньшей неопределенности, чем для рутения, точность расчета в первом случае снижается за счет необходимости в далекой экстраполяции данных по тепловому расширению.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Я. Чеховской, Т.Р. Раманаускас. *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. **4**, 78 (1989).
2. С.А. Кац. *Теплофизические свойства ряда тугоплавких металлов в твердом и жидком состояниях в окрестности точки плавления*. Канд. дисс. ИВТАН, М., 1978.
3. С.А. Кац, В.Я. Чеховской. *ЖФХ*. **54**, 3 (1980) 768.
4. Д.Н. Цагарейшвили. *Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ*. МЕЦНИЕРЕБА, Тбилисси, 1977.
5. D. Errandonea. *Phys. Rev. B*. **87** (2013) Ar#054108.
6. J.W. Arblaster. *Platinum Metals Rev.* **49**, 3 (2005) 141.
7. J.W. Arblaster. *Calphad*. **19**, 3 (1995) 327.

8. С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин. *ТВТ*. **30, 3** (1992) 487.
 9. С.В. Станкус, П.В. Тягельский. *ТВТ*. **30, 1** (1992) 188.
 10. J.W. Arblaster. *Calphad*. **19, 3** (1995) 349.
 11. J.W. Arblaster. *Platinum Metals Rev.* **57, 3** (2013) 177.
 12. T. Ishikawa, P.F. Paradis. *Advances in Materials Research*. **11** (2009)173.
 13. K. Liu, D.-W. He, X.-L. Zhou, H.-H. Chen. *Physica B: Condensed Matter*. **406, 15-16** (2011) 3065.
 14. J.W. Arblaster. *Platinum Metals Rev.* **57, 2** (2013) 127.
-

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАГМООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ

Королева О.Н., Бычинский В.А., Тупицын А.А., Штенберг М.В.

Институт минералогии УрО РАН, Россия, 456317, Ильменский заповедник, 1, г. Миасс,
Челябинская обл. E-mail: koroleva@mineralogy.ru

Магматические расплавы преимущественно состоят из силикатной составляющей, которая представляет собой кремнекислородные тетраэдры (Q^n), соединенные вершинами в кремнекислородные мотивы. Одним из наиболее эффективных экспериментальных методов при изучении структуры расплавов является высокотемпературная спектроскопия комбинационного рассеяния света. Результатами таких исследований являются данные о типах и количестве структурных единиц (Q^n), их взаимодействии при изменении состава и температуры расплава. Однако, технические ограничения не позволяют исследовать сложные расплавы и предполагают работу в узком диапазоне температур. В связи с этим актуальным является использование термодинамического моделирования для получения информации о структуре силикатных расплавов в зависимости от состава и температуры. Формирование термодинамической модели расплавов подразумевает создание базы данных силикатов, согласование их термодинамических характеристик на основе экспериментальных результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и возможность прогнозирования структурных особенностей расплавов в широком диапазоне составов и температур. Как было показано на примере литиево- и натриевосиликатных расплавов [1, 2], результаты, полученные из КР спектров могут быть применены сразу для решения двух задач: для калибровки физико-химических моделей, работающих в широком диапазоне температур и для корректировки созданной ранее базы данных силикатов щелочных металлов.

Вследствие особенностей способов обработки результатов калориметрии и методов оценки неизвестных термодинамических свойств, в справочниках и периодической научной литературе встречаются резко отличающиеся величины термодинамических потенциалов силикатов натрия, калия и лития. Поскольку согласование термодинамических величин следует выполнять на основе представительного количества изоструктурных веществ, расчеты проводились одновременно для силикатов калия, лития и натрия. Получены зависимости термодинамических свойств от типа структурных единиц, позволившие согласовать существенно различающиеся величины термодинамических потенциалов, а также рассчитать термодинамические свойства и оценить температуры плавления неисследованных ранее силикатов щелочных металлов методами, описанными в работе [3].

Результат обработки спектров комбинационного рассеяния представляет собой распределение структурных единиц Q^n в зависимости от температуры и состава. Исходя из предположения о квазикристалличности, термодинамические функции кремнекислородных тетраэдров Q^0 - Q^3 приняты равными термодинамическим функциям M_2SiO_3 , $0,5M_2Si_2O_5$,

M_4SiO_4 и $0,5M_6Si_2O_7$ (где $M - Li, Na, K$), тогда как структурная единица Q^4 характеризуется термодинамическими функциями чистого SiO_2 .

База данных для силикатов щелочных металлов была создана на основе вышеописанных методов [3] и встроена в *Селектор-С*. База включает в себя термодинамические характеристики силикатов лития, натрия и калия в диапазоне температур от 298,15 до 6000 К. Для формирования моделей рассматривалось влияние исходного химического состава (соотношения SiO_2/M_2O) и температуры на компонентный состав силикатного расплава. Состав расплава менялся от чистого кремнезема до ортосиликата (67 мол. % M_2O), температурный диапазон задавался от 298,15 до 1473 К. В системе $M - Si - O$ задавался список потенциально возможных веществ в равновесии состоял из 25 зависимых компонентов.

Было выполнено сопоставление распределения структурных единиц в зависимости от температуры для системы $x\% Na_2O (1-x)\% SiO_2$, при $x = 33, 50, 60, 67$, соответственно, с результатами спектроскопии КР для расплавов и стекол [4] и ЯМР [5] для стекол. Показано, что при увеличении температуры и переходе стекло-расплав наблюдается разупорядочение структуры для состава 33 мол. %, что соответствует сдвигу соответствующего равновесия вправо в сторону образования структурных единиц Q^2 и Q^4 . Для состава 50 мол. % результаты моделирования находятся в пределах погрешности экспериментального метода. Для состава 60 мол. % экспериментальные данные представлены в узком интервале температур, тем не менее, можно говорить о качественном соответствии модели. Для состава 67 мол. % Na_2O экспериментальные данные ограничиваются одной точкой при температуре 1143 К, однако в целом результаты термодинамического моделирования и эксперимента качественно совпадают.

Результаты физико-химического моделирования литиево-силикатного расплава без соответствующих поправок при сопоставлении с экспериментальными данными, также показывают качественное соответствие. Однако, величины количественных отклонений существенны. Эти отклонения обусловлены тем, что в модели не учитывается взаимодействие компонентов расплава. Полученное распределение структурных единиц после введения поправок на термодинамические свойства существенно отличается от первоначального результата. Сопоставление модельных составов со спектроскопическими данными для расплавов позволяет оценить адекватность модели как удовлетворительную, так как соблюдаются основные закономерности изменения структуры расплава в зависимости от соотношения Li_2O/SiO_2 .

Для калиевосиликатной системы, в отличие от литиево- и натриевосиликатной, экспериментальные исследования ограничиваются малощелочными составами, поэтому особенно актуальным является применение расчетных методов, способных спрогнозировать распределение структурных единиц на более широкий диапазон составов, предугадав, таким образом, свойства и особенности структуры высокощелочной системы. База данных для силикатов щелочных металлов была создана на основе вышеописанных методов [3, 4] и встроена в *Селектор-С*. На начальном этапе, не предполагающем введение поправок, было проведено моделирование в диапазоне состава от 0 до 50 мол. % K_2O . Для формирования модели рассматривалось влияние исходного химического состава (соотношения SiO_2/K_2O) и температуры на компонентный состав силикатного расплава. В результате было получено удовлетворительное соответствие количественных данных для состава расплава при 1400 °С. Понижение температуры приводит к увеличению отклонения, что предполагается исправить путем введения поправок и калибровки термодинамической модели на основе экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ 12-05-00294-а и грантом Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-14.122.13.6284).

ЛИТЕРАТУРА

1. О.Н. Королева, А.А. Тупицын, В.А. Бычинский, Н.М. Коробатова. *Материалы IV всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования»* (2012) 164.
2. O.N. Koroleva, A.A. Turitsyn, V.A. Vyshinskiy. *Advanced materials research*. **716** (2013) 490.
3. А.А. Тупицын, А.В. Мухетдинова, В.А. Бычинский. *Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов*. Изд-во Иркут. гос. ун-та, Иркутск, 2009.
4. О.Н. Королева. *Термодинамическое моделирование и спектроскопия комбинационного рассеяния силикатных расплавов: дис. канд. хим. наук*. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук., Екатеринбург, 2009.
5. H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa. *J. Non-Cryst. Solids*. **127** (1991) 53.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ ВОДА - ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД НА УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРУ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА ТРИГЛИЦИНА С ЭФИРОМ 18-КРАУН-6

Кузьмина К.И.¹, Фам Тхи Лан¹, Усачева Т.Р.¹, Терехова И.В.², Кумеев Р.С.², Шарнин В.А.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Иваново, Россия,

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: oxt@isuct.ru

Для выявления возможностей управляющего воздействия растворителя и получения комплексов с заданными структурными и термодинамическими параметрами, необходимо изучение влияния состава и природы водно-органических растворителей на реакции комплексообразования в растворах. В данной работе изучено влияние состава растворителя H₂O–ДМСО на реакцию образования молекулярного комплекса олигопептида триглицина (3Gly) с краун-эфиром 18-краун-6 (18К6) при T=298.15К. Определены структура и устойчивость молекулярного комплекса [3Gly18K6], энтальпии реакции образования [3Gly18K6] и изменения энергии Гиббса сольватации [3Gly18K6] при переходе от H₂O к ее смесям с ДМСО. С этой целью проведены ¹H ЯМР-спектроскопические и калориметрические исследования реакции образования [3Gly18K6] в растворителях H₂O–ДМСО, а также изучены фазовые распределения 3Gly в среде несмешивающихся растворителей {(H₂O–ДМСО)–гексан}.

Согласно ¹H ЯМР данным, в воде наибольшее изменение химического сдвига ($\Delta\delta$) наблюдается для протонов при атоме углерода, связанном с аминогруппой, что подтверждает участие NH₃⁺-группы в комплексообразовании с 18-краун-6. При добавлении органического соразтворителя наблюдается рост $\Delta\delta$ для протонов при атоме углерода, связанном с карбоксильной группой, причем величина $\Delta\delta$ возрастает при увеличении содержания ДМСО. Вероятно, это можно объяснить конформационными изменениями молекулы 3Gly при взаимодействии с 18К6.

Из данных калориметрических титрований рассчитаны термодинамические параметры реакции образования [3Gly18K6]. Установлено, что переход от воды к ее смеси с ДМСО состава X_{ДМСО} = 0.30 мол. д. сопровождается монотонным увеличением устойчивости [3Gly18K6] от lgK⁰ = 1.10 до lgK⁰ = 2.44 и ростом экзотермичности реакции его образования от -5.9 кДж/моль до -16.9 кДж/моль. Полученные калориметрическим методом и

рассчитанные из данных ЯМР значения $\lg K^0[3\text{Gly}18\text{K}6]$ удовлетворительно согласуются между собой.

Влияние растворителя H_2O -ДМСО на изменение устойчивости $[3\text{Gly}18\text{K}6]$ проведено с позиции сольватационного подхода. Для этого методом межфазного распределения определены энергии Гиббса переноса 3Gly из воды в растворители H_2O -ДМСО и рассчитаны изменения энергии Гиббса пересольватации $[3\text{Gly}18\text{K}6]$. Увеличение концентрации ДМСО приводит к росту положительных значений $\Delta_r G^0(3\text{Gly})$, которые полностью или частично компенсируются изменениями в сольватном состоянии $[3\text{Gly}18\text{K}6]$ в интервале $X_{\text{ДМСО}} = 0 - 0.10$ мол.д. Дальнейший рост содержания ДМСО в бинарной смеси приводит к заметному увеличению $\lg K^0[3\text{Gly}18\text{K}6]$, что может быть обусловлено определяющей ролью сольватационного вклада 3Gly в изменении энергии Гиббса реакции образования $[3\text{Gly}18\text{K}6]$ при смене состава растворителя $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ДМСО}$.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ (Er, Eu, Yb) НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗЫ $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$

Мацкевич Н.И., Wolf Th., Greaves C., Вязовкин И.В.,
Adelmann P., Семерикова А.Н., Мацкевич М.Ю.

Институт неорганической химии СО РАН, Россия, Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 3.

E-mail: nata.matskevich@yandex.ru

*Karlsruhe Institute of Technology, Germany, Karlsruhe,
Hermann-von-Helmholtz-Platz, 1*

Birmingham University, United Kingdom, Birmingham, Edgbaston

Флюоритные структуры на основе $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ обладают высокой кислородной проводимостью и являются перспективными материалами для использования в области температур 200-700 °С [1-3]. Ввиду того, что дельта-модификация оксида висмут устойчива в узком интервале температур, в настоящее время прилагаются постоянные усилия по стабилизации данной структуры путем изовалентного и неизовалентного замещения различными металлами.

В настоящей работе исследуются соединения на основе оксида висмута, замещенного Re_2O_7 и оксидами редкоземельных элементов (Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3). Состав исследуемых фаз: $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Eu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$. Соединения были синтезированы методом твердофазного синтеза из Bi_2O_3 , NH_4ReO_4 и R_2O_3 ($\text{R} = \text{Er}, \text{Eu}, \text{Yb}$). Идентификация, проведенная рентгеноструктурным анализом, показала, что соединения является однофазными. Фазы $\text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Eu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ имеют кубическую структуру (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), фаза $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$ имеет тетрагональную структуру (пространственная группа $\text{I}4/\text{m}$).

Термодинамические исследования были проведены с использованием метода калориметрии растворения. Схема термохимических реакций была создана таким образом, что энтальпии растворения исследуемых соединений ($\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Eu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$) сравнивались с энтальпиями растворения оксида висмута (Bi_2O_3), оксида рения (Re_2O_7) и оксидов редкоземельных элементов (Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3). В качестве растворителя была выбрана 2 М соляная кислота. Эксперименты проводились при температуре 298.15К в прецизионном калориметре растворения с изотермической оболочкой [4, 5].

Полученные энтальпии растворения были использованы для расчета энтальпий образования из оксидов, а далее с использованием опорных величин были вычислены стандартные энтальпии образования $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Eu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$,

$\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$. Рассмотрение полученных результатов показало, что термодинамическая стабильность по отношению к бинарным оксидам увеличивается в ряду $\text{Bi}_{12.5}\text{Eu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, то есть с увеличением фактора толерантности.

Соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Eu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ являются термодинамически стабильными как по отношению к бинарным оксидам, так и по отношению к смеси, содержащей $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$. Таким образом, замещение редкоземельными элементами фазы $\text{Bi}_{14}\text{ReO}_{24.5}$ приводит к увеличению термодинамической устойчивости.

Энергии решетки для соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{Eu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ были рассчитаны с использованием цикла Борна-Габера. Рассмотрение показало, что энергия увеличивается в ряду $\text{Bi}_{12.5}\text{Eu}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Er}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$, $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$. Поэтому из всех исследуемых соединений наиболее устойчивой является фаза $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$.

Работа поддерживается Карлсруэ Институтом Технологии (Германия), РФФИ (проект № 13-08-00169) и программой фундаментальных исследований СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Punn, A.M. Feteira, D.C. Sinclair, C. Greaves. *J. Amer. Chem. Soc.* **128** (2006) 15386-15387.
2. N.I. Matskevich, Th. Wolf, C. Greaves, A.N. Bryzgalova. *J. Alloys Comp.* **582** (2014)253-256.
3. N.I. Matskevich, Th. Wolf, P. Adelman, A.N. Bryzgalova. *J. Alloys Comp.* **604** (2014)325-326.
4. N.I. Matskevich, Th. Wolf, Yu.I. Pochivalov. *Inorg. Chem.* **47** (2008) 2581-2584.
5. N.I. Matskevich, Th. Wolf, M.Yu. Matskevich, T.I. Chupakhina. *Eur. J. Inorg. Chem.* **9** (2009)1477-1482.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ОКСИДА РЕНИЯ (VII) В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300-560 К

Мацкевич Н.И., Беспятов М.А., Вязовкин И.В., Ануфриева О.И.

Институт неорганической химии СО РАН, Россия, Новосибирск, пр-т Лаврентьева,3.

E-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Оксид рения (VII) является составной частью недавно открытых висмут-рениевых оксидов [1-2], обладающих высокой кислородной проводимостью. Поскольку рений имеет различные степени окисления, то при характеристике соединений необходимо знать валентность рения. Кроме прямых методов определения этого параметра, к примеру, спектроскопических, существуют косвенные методы. Косвенным методом может быть термодинамическое моделирование, позволяющее выяснить интервал температур для существования рения в той или иной степени окисления. Для проведения термодинамического моделирования необходимо знание термодинамических характеристик всех входящих в систему соединений (энтальпии, энтропии, теплоемкости). Рассмотрение литературы показало, что теплоемкость Re_2O_7 при температурах выше комнатной отсутствует.

В настоящей работе изучался вопрос о возможности описания теплоемкости и термодинамических функций (энтропии и энтальпии) для Re_2O_7 в область высоких температур исходя из экспериментальных данных о теплоемкости в области низких температур. Для этой цели использовалась разработанная методика описания низкотемпературной теплоемкости с помощью аппроксимации, основанной на высокотемпературном разложении теплоемкости по четным моментам спектральной фонной функции[3]. Новым элементом описания является учет всех членов разложения с помощью эффективного параметра, который характеризует граничную частоту колебательного спектра решетки. Предварительно была сделана всесторонняя проверка метода на модельных и хорошо изученных объектах. Метод был проверен на купрате бария,

купрате иттрия, Y123 фазе, для которых известны высокотемпературные данные по теплоемкости. Проверка показала, что можно получить количественную информацию о высокотемпературных термодинамических характеристиках различных веществ, если известны данные по теплоемкости при низких температурах.

В результате анализа низкотемпературных данных, полученных в работе [4] и проведенного расчета, была получена теплоемкость Re_2O_7 до температуры 560 К. При этом были правильно учтены следующие компоненты теплоемкости: решеточная, электронная, ангармоничная.

Выборочные значения теплоемкости Re_2O_7 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Теплоемкость Re_2O_7 в интервале температур 300-560 К

T, К	C, Дж/К моль	T, К	C, Дж/К моль	T, К	C, Дж/К моль
300	166.5	390	184.0	480	195.2
310	168.9	400	185.5	490	196.1
320	171.1	410	186.9	500	197.1
330	173.2	420	188.2	510	198.0
340	175.2	430	189.5	520	198.8
350	177.1	440	190.8	530	199.6
360	179.0	450	192.0	540	200.4
370	180.7	460	193.1	550	201.1
380	182.4	470	194.1	560	201.8

Работа поддерживается РФФИ (проект № 13-08-00169) и программой фундаментальных исследований СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Punn, A.M. Feteira, D.C. Sinclair, C. Greaves. *J. Amer. Chem. Soc.* **128** (2006) 15386.
2. N.I. Matskevich, Th. Wolf, C. Greaves, A.N. Bryzgalova. *J. Alloys Comp.* **582** (2014) 253.
3. V.N. Naumov, N.I. Matskevich, V.V. Nogteva, Yu.G. Stenin. *Russ. J. Phys. Chem. A.* **77** (2003) 340.
4. R.H. Busey. *J. Amer. Chem. Soc.* **78** (1956) 3263.

ЭНЕРГЕТИКА ЦЕРАТА СТРОНЦИЯ, ЗАМЕЩЕННОГО ОКСИДОМ ДИСПРОЗИЯ

Мацкевич Н.И., Wolf Th., Вязовкин И.В., Мацкевич М.Ю., Ануфриева О.И.

Институт неорганической химии СО РАН, Россия, Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 3.

E-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Karlsruhe Institute of Technology, Germany, Karlsruhe,
Hermann-von-Helmholtz-Platz, 1

Перовскиты являются одними из изучаемых в настоящее время типов соединений, поскольку образуют большое количество материалов, применяемых в различных областях. В частности, перовскитовые структуры на основе цератов щелочноземельных металлов используются в твердооксидных топливных элементах.

Настоящая работа посвящена изучению энергетики церата стронция, замещенного оксидом диспрозия состава $\text{SrCe}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{2.95}$. Соединение было синтезировано методом твердофазного синтеза из SrCeO_3 , CeO_2 , Dy_2O_3 . Идентификация, проведенная рентгеноструктурным анализом, показала, что соединение является однофазным с орторомбической структурой (пространственная группа $Pnma$).

Термохимические характеристики были получены с использованием метода калориметрии растворения. Эксперименты проводились в прецизионном калориметре с изотермической оболочкой. Термохимический цикл был построен таким образом, что энтальпия растворения $\text{SrCe}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ сравнивалась с энтальпией растворения смеси хлоридов стронция, церия и диспрозия. В качестве растворителя была выбрана 1 М соляная кислота с добавлением 0.1 М KI. Иодид калия добавлялся для того, чтобы перевести Ce^{+4} в Ce^{+3} .

Полученные энтальпии растворения были использованы для расчета стандартной энтальпии образования замещенного диспрозием церата стронция ($\text{SrCe}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{2.95}$). Далее была рассчитана энтальпия образования $\text{SrCe}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ из бинарных оксидов. На основе полученной информации установлено, что исследуемое соединение является термодинамически устойчивым по отношению к распаду на бинарные оксиды. Термодинамический анализ показал, что добавление оксида диспрозия делает материал термодинамически более стабильным.

С использованием цикла Борна-Габеры была рассчитана энергия решетки $\text{SrCe}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{2.95}$. Сравнение энергии решетки данного соединения с энергией решетки незамещенного церата стронция позволило установить, что $\text{SrCe}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ обладает более высокой энергией решетки и потому является более устойчивым, чем SrCeO_3 .

Работа поддерживается Карлсруэ Институтом Технологии (Германия) и программой фундаментальных исследований СО РАН.

ANALYSIS AND CALCULATIONS OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF ORGANIC ACIDS

Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I.

*A.N. Tupolev Kazan national researching technical university,
Russia, Kazan 420111, K.Marx str.10. E-mail: chem_vvo@mail.ru*

The certain thermodynamic functions of the such organic acids as acetic (I, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), *n*-propanoic (II, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$), *n*-butanoic (III, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), *n*-decanoic (IV, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$), *n*-tetradecanoic (V, $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$) and *n*-eicosanoic (VI, $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$) are known in literature [1-4]. Moreover we showed earlier that their thermodynamic functions ($\Delta_{c,f,s,cp} \Psi^\circ$) the heats of combustion ($\Delta_c H^\circ$) and formation ($\Delta_f H^\circ$), entropy (S°) and heat capacity (C_p), dependent from the number (N) of valence electrons except for a number (h) of a lone electron pairs (g) of heteroatoms in alkanes and amino acids (Eq. 1) [5, 6].

Such circumstance allow us to calculate the equations (2-7) after analysis of thermodynamic functions of acids (I-VI) and interrelations between the some of them (Eq. 8).

$$\Delta_{\text{vap,c,f,s}} \Psi^\circ = i \pm f * (N - hg) \quad (1)$$

$$\Delta_c G^\circ = (-212.3 \pm 64.1) - (10274 \pm 4.3) (N - hg); r 0.999, S_0 37.7, n 3 \quad (2)$$

$$\Delta_f G^\circ = (-485.7 \pm 1.8) - (5.8 \pm 0.1) (N - hg); r 0.999, S_0 1.0, n 3 \quad (3)$$

$$\Delta_c H^\circ = (-12.3 \pm 2.3) - (108.3 \pm 0.04) (N - hg); r 0.999, S_0 3.5, n 6 \quad (4)$$

$$\Delta_f H^\circ = (-440.7 \pm 2.4) - (4.6 \pm 0.04) (N - hg); r 0.999, S_0 3.7, n 7 \quad (5)$$

$$S^\circ = (112.9 \pm 0.3) + (5.6 \pm 0.06) (N - hg); r 0.999, S_0 0.5, n 3 \quad (6)$$

$$C_p = (117.9 \pm 46.9) + (4.1 \pm 0.7) (N - hg); r 0.939, S_0 71.9, n 6 \quad (7)$$

$$S^\circ = (5.6 \pm 11.6) + (1.2 \pm 0.1) C_p r 0.998, S_0 2.9, n 3 \quad (8)$$

Earlier it was informed by us, that the required functions $\Delta_c G^\circ$ and $\Delta_f G^\circ$ could be successfully calculated via equations (9, 10) [5-9].

$$\Delta_c G^\circ = \Delta_c H^\circ - 298.15 \cdot S^\circ \quad (9)$$

$$\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - 298.15 \cdot S^\circ \quad (10)$$

We carried out this condition and calculated the unknown functions $\Delta_c G^\circ$ and $\Delta_f G^\circ$ (Table 1).

It is necessary to specify the important feature of the equations (2-7): all thermodynamic functions and heat capacity are in good dependence on size valence electrons presented carbon acids. Moreover, entropy and heat capacity rather well correlate among themselves.

Table 1. Thermodynamic functions (kJ mol^{-1} and $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) of organic acids in condensed phase at 298.15 K

No of compounds, ($N - hg$)	$-\Delta_c G^\circ$	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_c H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	S°	C_p
1	2	3	4	5	6	7
I, 8	1018.6 ± 5.1	531.6 ± 2.6	874.2 ± 0.2	484.5 ± 0.2	158.0	123.1
II, 14	1679.6 ± 8.4	567.7 ± 2.8	1527.3 ± 0.1	510.8 ± 0.1	191.0	152.8
III, 20	2250.7 ± 11.2	601.1 ± 3.0	2183.5 ± 0.59	533.92 ± 0.59	225.3	177.7
IV, 56			6079.3 ± 0.9	714.1 ± 3.5		475.59
V, 80			8676.7 ± 1.4	834.1 ± 4.2		432.01
VI, 116			12574.2 ± 1.5	1012.6 ± 5.1		545.14

REFERENCES

1. N.D. Lebedeva. *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, **38** (1964) 143.
2. J.F. Martin, R.J.L. Andon. *J. Chem. Thermodynam.* **14** (1982) 679.
3. N. Adriaanse, H. Dekker, *J. Coops. Rec. Trav. Chim. Pays/Bas.* **84** (1965) 393.
4. R.C.F. Schaake, J.C. van Miltenburg, C.G. De Kruif. *J. Chem. Thermodynam.* **14** (1982) 771.
5. V.V. Ovchinnikov. *Am. J. Phys. Chem.* **1** (2013) 8.
6. V.V. Ovchinnikov. *Am. J. Phys. Chem.* **2** (2013) 52.
7. V.V. Ovchinnikov. *Am. J. Phys. Chem.* **3** (2013) 11.
8. V.V. Ovchinnikov. *Chem. Journal.* **2** (2013) 59.
9. V.V. Ovchinnikov. *Am. J. C. Sci.* **4** (2014) 1.

ANALYSIS OF THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF GASEOUS ATOMS OF I-IV GROUPS OF MENDELEEV'S PERIODIC TABLE

Ovchinnikov V.V.

*A.N. Tupolev Kazan national researching technical university,
 Russia, Kazan 420111, K.Marx str.10. E-mail: chem_vvo@mail.ru*

The bond energies of organic and bioorganic compounds define not only a direction of organic reactions, but also an activity of alive organisms. Their values and the importance draw attention of the researchers in chemistry and biochemistry during very big period of time.

The quantitative definition of bond energy is connected both with labour-consuming physical experiment, and with the different theoretical calculations. One of the such calculations is based on the data acquisition about the heat of atomization an organic molecule in a gas phase. In turn, the heat of atomization depends on the sum of the heats of its atoms forming and from the heat (enthalpy) of molecule formation in a gas phase (Eq. 1)

$$\Delta_a H^\circ = \sum \Delta_{\text{atom}} H^\circ_{\text{gas}} - \Delta_f H^\circ_{\text{gas}} \quad (1)$$

Earlier we conducted the analysis of thermodynamic functions of organic compounds I-VII of groups of Mendeleev's Periodic system of elements and have found their dependence on the number of valence electrons of the considered molecules [1-5]. We have become interested not only the heat of formation of gaseous atoms, but and their other thermodynamic functions, which are known in the literature (Table 1) [6, 7].

Table 1. Thermodynamic functions (kJ mol⁻¹ and J mol⁻¹ K⁻¹) of gaseous atoms

I Period, main group						
1	2	3	4	5	6	7
	Atoms	Li	Na	K	Rb	Cs
Number electrons	<i>N</i>	3	11	19	37	55
Functions	$\Delta_f G^\circ$	128.0	77.8	61.2	54.0	50.9
	$\Delta_f H^\circ$	160.8	108.4	91.0	83.3	78.1
	$\Delta_f S^\circ$	138.7	153.6	160.2	170.0	175.5
II Period, main group						
	Atoms	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Number electrons	<i>N</i>	4	12	20	38	56
Table 1 (continued)						
1	2	3	4	5	6	7
Functions	$\Delta_f G^\circ$	288.1	114.4	142.8	130.1	143.2
	$\Delta_f H^\circ$	327.4	149.0	176.6	163.5	174.6
	$\Delta_f S^\circ$	136.1	148.5	154.8	164.5	170.1
III Period, main group						
	Atoms	B	Al	Ga	In	Tl
Number electrons	<i>N</i>	5	13	31	39	81
Functions	$\Delta_f G^\circ$	545.2	285.8	233.8	208.1	145.1
	$\Delta_f H^\circ$	556.5	326.3	272.0	238.5	179.9
III Period, side group						
	Atoms		Sc	Y	La	
Number electrons	<i>N</i>		21	39	57	
	$\Delta_f G^\circ$		302.2	387.0	381.8	

Functions	$\Delta_f H^\circ$		381.6	426.8	430.9	
IV Period, main group						
	Atoms	C	Si	Ge	Sn	Pb
Number electrons	N	6	14	32	50	82
Functions	$\Delta_f G^\circ$	669.5	399.1	335.8	267.3	162.9
	$\Delta_f H^\circ$	715.0	468.7	376.6	302.1	195.8
	iS°	157.9	167.9	167.8		175.3
IV Period, side group						
	Atoms		Ti	Zr	Hf	
Number electrons	N		22	40	72	
Functions	$\Delta_f G^\circ$		429.9	568.4	660.8	
	$\Delta_f H^\circ$		474.5	610.9	702.9	

It has appeared that values of all thermodynamic functions of gaseous atoms and the heat of capacities depend on the general number of electron atoms I-IV of groups in I-III the periods (Eqs. 2-16).

I Period, main group

$$\Delta_f G^\circ = (104.2 \pm 16.8) - (1.2 \pm 0.5) N; r 0.787, S_o 22.5, n5 \quad (2)$$

$$\Delta_f H^\circ = (136.3 \pm 17.5) - (1.2 \pm 0.6) N; r 0.791, S_o 23.4, n5 \quad (3)$$

$$iS^\circ = (143.3 \pm 4.1) + (0.6 \pm 0.1) N; r 0.942, S_o 5.6, n5 \quad (4)$$

II Period, main group

$$\Delta_f G^\circ = (106.2 \pm 1.3) + (0.6 \pm 0.02) N; r 0.999, S_o 1.1, n 3 \quad (5)$$

$$\Delta_f H^\circ = (317.6 \pm 59.7) - (4.6 \pm 2.4) N; r 0.999, S_o 57.7, n 3 \quad (6)$$

$$iS^\circ = (138.9 \pm 3.4) + (0.6 \pm 0.1) N; r 0.956, S_o 4.5, n 5 \quad (7)$$

III Period, main group

$$\Delta_f G^\circ = (299.8 \pm 13.6) - (2.0 \pm 0.3) N; r 0.970, S_o 18.4, n 4 \quad (8)$$

$$\Delta_f H^\circ = (338.8 \pm 17.7) - (2.1 \pm 0.4) N; r 0.975, S_o 16.7, n 4 \quad (9)$$

III Period, side group

$$\Delta_f G^\circ = (270.8 \pm 60.1) + (2.2 \pm 1.4) N; r 0.837, S_o 36.7, n3 \quad (10)$$

$$\Delta_f H^\circ = (359.2 \pm 30.1) + (1.2 \pm 0.7) N; r 0.901, S_o 16.8, n3 \quad (11)$$

IV Period, main group

$$\Delta_f G^\circ = (569.7 \pm 78.1) - (5.5 \pm 1.7) N; r 0.881, S_o 104.0, n 4 \quad (12)$$

$$\Delta_f H^\circ = (626.7 \pm 73.1) - (5.8 \pm 1.6) N; r 0.904, S_o 97.3, n 4 \quad (13)$$

$$iS^\circ = (17.3 \pm 1.2) + (0.4 \pm 0.05) N; r 0.956, S_o 4.5, n 3 \quad (14)$$

IV Period, side group

$$\Delta_f G^\circ = (355.8 \pm 61.3) + (4.4 \pm 1.2) N; r 0.962, S_o 44.6, n 3 \quad (15)$$

$$\Delta_f H^\circ = (400.9 \pm 60.0) + (4.3 \pm 1.2) N; r 0.963, S_o 43.7, n 3 \quad (16)$$

REFERENCES

1. V.V. Ovchinnikov. *Am. J. Phys. Chem.* **1** (2013) 8.
2. V.V. Ovchinnikov. *Am. J. Phys. Chem.* **2** (2013) 52.
3. V.V. Ovchinnikov. *Am. J. Phys. Chem.* **3** (2013) 11.
4. V.V. Ovchinnikov. *Chem. Journal.* **2** (2013) 59.
5. V.V. Ovchinnikov. *Am.J.C.Sci.* **4**(2014) 1.
6. J.D. Cox, G. Pilcher. *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*. Academic Press, New York, 1970.
7. M. Kh. Karapetyanz, M.L. Karapetyanz. *The basic thermodynamic constants of inorganic and organic chemistry*. Khimia, Moscow, 1968.

CALCULATIONS AND OPTIMIZATION OF BOND ENERGIES IN ORGANIC ALKANES AND THEIR NITRO GOMOLOGUES

Ovchinnikov V.V., Kulakov A.A.

*A.N. Tupolev Kazan national researching technical university, Russia,
Kazan, 420111, K.Marx str.10. E-mail: chem_vvo@mail.ru*

It is known, that the formation new and destruction of old bonds in organic and biochemical molecules is very important way of synthesis not only as a new industrial and the vital objects. The important attention to this process is shown not only at practical, but also at theoretical biochemical chemists.

It is necessary to note, that theoretical researchers, as a rule to use a some approaches for the definition of bond energies a gas phase (E_b). One of them is based on the equation (1) which includes the heat of atomization ($\Delta_a H^0$) and formation ($\Delta_f H^0$) molecules, and also heats of formation in a gas phase ($\Delta_f H^0_{\text{atom}}$) all atoms making a molecule [1].

$$\Delta_a H^0 = \sum \Delta_f H^0_{\text{atom}} - \Delta_f H^0 \sim \sum E_b \quad (1)$$

The heat of atomization of a gas molecule corresponds in a first approximation to the sum of all bonds energies ($\sum E_b$).

However it is important to note such circumstance, that the calculated or found by physical methods the separate gaseous bond energies are not always similar to the same bonds in a real molecule as in substance, because there are any interactions (electro negativity of atoms and groups, chemical interface, hydrogen bonds etc).

We believed that it is useful to calculate and mutually to optimize the E_b in organic molecules. We choose a class linear (1-5), branched out (6-13) alkanes[2] and various nitroalkanes (14-20) [3] for joint calculation of bond energies in them (Table 1).

The determination of the heat of atomization values was conducted by the summation of all bond energies in a molecule with the subsequent optimization on all selected molecules, which was conducted on the equation (2) (the parameter g_i was accepted for 1) [4]

$$R = \sum \{ | \Delta_a H^0_1 - \Delta_a H^0_2 | g_i \}^2 \quad (2),$$

where $\Delta_a H^0_1$ is enthalpy of atomization for alkanes and nitro alkanes, which have been taken from references [2, 3], and $\Delta_a H^0_2$ is enthalpy of atomization calculated on the sum of the bond energies in researching molecules.

Table 1. The results of calculation of the atomization ($\Delta_a H^{\circ}_1$) and ($\Delta_a H^{\circ}_2$) alkanes and nitro alkanes (kJ mol^{-1}) and the treatment of its on Eq. (2)

No	Compound	$\Delta_a H^{\circ}_1$	$\Delta_a H^{\circ}_2$	R
Linear alkanes				
1	Pentane	6364.6	6359.7	24.01
2	Hexane	7540.8	7540.0	0.64
3	Heptane	8717.5	8717.3	0.04
4	Oktane	9894.1	9894.7	0.36
5	Nonane	11069.8	11072.1	5.29
Branched alkanes				
6	2-Methylpropane	5174.2	5183.0	77.4
7	2-Methylbutane	6369.3	6364.3	25.0
8	2-Methylpentane	7546.4	7541.7	22.1
9	3-Methylpentane	7544.2	7545.6	0.94
10	2-Methylhexane	8722.9	8719.0	14.8
11	2-Methylheptane	9899.3	9896.4	13.8
12	3- Methylheptane	9896.6	9900.3	13.7
13	3-Methylhexane	8720.5	8722.9	6.0
Nitro alkanes				
14	1,2-Dinitroethane	4423.4	4423.4	0.0
15	1,1-Dinitroethane	4392.4	4392.4	0.0
16	1,3-Dinitropropane	5602.4	5602.4	0.0
17	1,1-Dinitropropane	5558.4	5557.1	1.6
18	1,1- Dinitropentane	7914.4	7915.7	1.8
19	2,3-Dimethyl-2,3-Dinitrobutane	9159.5	9159.5	0.0
20	2,2-Dinitropropane	5587.4	5587.4	0.0
				$\Sigma R = 207.48$

An optimization was conducted by means of program Excel (Microsoft) with the use of function «Search of the decision». Thus was minimized parameter R, which gave an optimal changes of bond energies in researching molecules.

We took all same bond values for all types of alkanes and nitro gomologues as identical: the value of C-H bond energy was accepted as $423.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ and C-C bond energy was accepted as $368.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ [1]. The C-N bond was accepted as $405.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ for nitro alkanes [5]. We suggested the form of nitro alkane molecules as R-N(=O)_2 and two N-O bonds were calculated as equal.

Thus, in all types of researching molecules the same bonds are practically equivalent on the energies. In this cases there are greater opportunities for reduction of parameter R (the sum of the difference of little squares), describing the most correct reception of calculation of bond energies [4]. We conducted the much calculation and received the minimum value of the R-parameter.

The initial unified bond energies were the same (all the same bonds have the identical energy values).

The calculated unified bond energies values (kJ mol^{-1} , $\pm 2\%$) in alkanes and nitro alkanes are presented were: C-H is 410.6 ± 8.2 , C-C is 358.3 ± 7.2 , C-N is 397.4 ± 7.9 and N-O is $402.6 \pm 8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

It is necessary to note that the last value of the bond energy value no bad corresponds to the presented magnitude $393-397 \pm 3-7$ kJ mol⁻¹ in the work [6].

REFERENCES

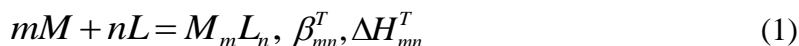
1. J.D. Cox, G.Pilcher. *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*. Academic Press, New York, 1970.
2. V.V. Ovchinnikov. *Amer. Chem. Sci. J.* **4**(2014) 1.
3. V.V. Ovchinnikov. *Amer. Chem. Sci. J.* **3** (2013) 11.
4. V.G. Dashevsky. *The conformations of organic molecules*. Khimia, Moskow, 1974 (in Russian).
5. A. Gordon, R. Ford. *Sputnik Khimika*. Mir, Moskow, 1976 (in Russian).
6. E. William E. Acree, G. Pilcher, Jr, Maria D. M. C. Ribeiro da Silva. *J. Phys. Ref. Data.* **34** (2005) 553.

DETERMINATION OF ENTHALPIES OF COMPLEX FORMATION REACTIONS FROM TEMPERATURE COEFFICIENTS OF THE METAL ION EQUILIBRIUM CONCENTRATION

Povar I.G., Spinu O.O.

*Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, 3 Academiei str., Chisinau, MD 2028,
Republic of Moldova. E-mail: ipovar@yahoo.ca*

The reactions of complex formation of an arbitrary composition $M_m L_n$ in aqueous solutions are represented here by the following scheme:



Near the reaction equation the related thermodynamic characteristics are written, namely, the equilibrium constant β_{mn}^T and the enthalpy of the complex formation reaction ΔH_{mn}^T at the temperature T (below this index is omitted).

There are generally two experimental methods for determining the enthalpies ΔH_{mn} : *a*) direct calorimetric measurements of the variation of the total caloric effect of reactions and *b*) the ΔH_{mn} calculation from the temperature dependences $\ln \beta_{mn} = f(T)$ or variation of the Gibbs energy $\Delta G_{mn}(T)$ of the reactions for different temperatures.

The most general and accurate method is the calorimetric determination of ΔH_{mn} , but this method in a number of cases, especially for elevated temperatures, involves high technical difficulties [1].

Within the second method the ΔH_{mn} calculation is performed according to the equation of reaction-isobar or Gibbs-Helmholtz equation:

$$\Delta H_{mn} = RT^2 \frac{d \ln \beta_{mn}}{dT} \quad (2)$$

$$\Delta H_{mn} = -T^2 \frac{d(\Delta G_{mn}/T)}{dT} \quad (3)$$

Therefore, for the ΔH_{mn} determination it is necessary to know the dependency on temperature of the equilibrium constant or Gibbs energy change.

The equations, which determined the dependence of temperature coefficients of the degree of complexation α on the variation of enthalpies of complex formation reactions, were derived in [2, 3]. In this context, it is of interest to estimate the possibility of determining ΔH_{mn} from the $d \ln \alpha / dT$ values and equilibrium constants at one temperature T .

Authors [3] deduced the equation that takes into account the relationship between the temperature coefficient $d \ln \alpha / dT$ and the sum of variations of enthalpies ΔH_{mn} of separate reactions:

$$RT^2 \frac{d \ln \alpha}{dT} = \sum_{m=1} \sum_{n=1} \kappa_{mn} \Delta H_{mn} \quad (4)$$

where κ_{mn} are the weighting coefficients, determined by the relationship:

$$\kappa_{mn} = \frac{f_{mn}}{F_m} \frac{C_L + C_M \left(\sum_{m=1} \sum_{n=1} \frac{n^2}{m} f_{mn} - \sum_{m=1} \sum_{n=1} \frac{n}{m} f_{mn} - \frac{n}{m} F_n \right)}{C_L + C_M \left(\sum_{m=1} \sum_{n=1} \frac{n^2}{m} f_{mn} - \sum_{m=1} \sum_{n=1} \frac{n}{m} f_{mn} - \frac{F_n^2}{F_m} \right)} \quad (5)$$

Here C_L and C_M symbolize the total concentrations of ligand and metal ion in solution, and f_{mn} denotes the molar fraction of the $M_m L_n$ complex:

$$f_{mn} = \frac{m[M_m L_n]}{C_M} = \frac{m\beta_{mn}[M]^m[L]^n}{C_M} \quad (6)$$

The functions $F_m = \sum_{m=1} \sum_{n=1} m f_{mn}$ and $F_n = \sum_{m=1} \sum_{n=1} n f_{mn}$, for a number of real systems, were examined in [4]. In the case of stepwise reactions in solution ($m = 1, n \equiv i$) the equations (4) and (5) simplify and take the form [3, 4]:

$$RT^2 \frac{d \ln \alpha}{dT} = \sum_{i=1} \kappa_i \Delta H_i \quad (7)$$

$$\kappa_i = f_i \frac{C_L + C_M \left(\sum_{i=1} i^2 f_i - \sum_{i=1} i f_i - i \sum_{i=1} i f_i \right)}{C_L + C_M \left(\sum_{i=1} i^2 f_i - \sum_{i=1} i f_i - \left(\sum_{i=1} i f_i \right)^2 \right)} \quad (8)$$

Weighting coefficients are calculated using the equations (5) and (6) for certain values T , C_L and C_M . The temperature coefficients $d \ln \alpha / dT$ are determined by differentiating the tabulated experimental data $\ln \alpha(T)$ or through differentiating by temperature the equation of temperature dependence $\ln \alpha = f(T)$.

For a number of real systems the best approximation equation of the dependence $\ln \alpha = f(T)$ is found to be:

$$\ln \alpha = A + BT + CT^2 + D/T + E \ln T \quad (9)$$

where $A - E$ are the constants for values C_L and C_M , obtained by computerized treatment of data by the method of least squares. By differentiating the equation (9) in respect to T , the requested value of the temperature coefficient $d \ln \alpha / dT$ is obtained. One can state that for $C_M = const$:

$$RT^2 \frac{d \ln \alpha}{dT} = -RT^2 \left(\frac{d \ln [M]}{dT} \right)_{C_M} = -RT^2 \frac{d \ln a}{dT} + RT^2 \frac{d \ln \gamma}{dT}, \quad (10)$$

where $[M]$ is the equilibrium concentration, a and γ symbolize the activity and activity coefficient of the metal ion, respectively.

The processing of experimental data can be practically carried out by numerical methods, if for data C_L and C_M there are not less than five experimental values $\ln \alpha$ (or $-\ln[M]$) for different temperatures [5, 6]. Also, for convenience, it is necessary to keep constant the area of the temperature variation ($\Delta T = const$, where ΔT is the step of differentiation). Consequently, in the case of formation of N complexes for determining N values of the variation of reaction enthalpies ΔH_{mn} (1) it is necessary to solve a system of N linear equations, written on the basis of the equation (4) and the respective N values of C_L , while maintaining invariant the total concentration of the metal ion C_M .

If under certain parameter values C_L and C_M just a single complex $M_m L_n$ is formed in observable quantity, then equation (7) takes the form:

$$-RT^2 \left(\frac{d \ln [M]}{dT} \right)_{C_M} = RT^2 \frac{d \ln \alpha}{dT} = \frac{1}{m} \Delta H_{mn} \quad (11)$$

Comparing equations (2) and (11) one can conclude that if the accuracy of the $\ln \beta_{mn}$ and $\ln \alpha$ (or $\ln[M]$) measurements is similar, then the error of the determined ΔH_{mn} values is a quantity of the same order. Equation (11) allows the approximate estimation of the actual error of the ΔH_{mn} determination. Thus, the error in the $\Delta H_{mn} \approx 0.5$ kJ/mol in the range of 300 K and the temperature variation interval of 10 degree corresponds to the $\ln[M]$ or $\ln \alpha$ value variation of 0.007 log units.

REFERENCES

1. A.M. Panfilov, N.S. Semionova. *Calculation of the thermodynamic properties at high temperatures*. Educational electronic text edition. Moscow, 2009. (Rus.)
2. I. Fishtik, I. Povar. *Zh. Neorg. Khim.* **35** (1990) 102.
3. I. Fishtik, I. Povar. *Zh. Neorg. Khim.* **35** (1990) 108.
4. I. Povar. *Zh. Neorg. Khim.* **38** (1993) 1902.
5. J. Forsyte, M. Malkolm, K. Moulter. *Machine Methods of Mathematical Calculations*. Mir (World), Moscow, 1980.
6. E. A. Bender. *An introduction to mathematical modeling*. Dover Publications, N.Y., 2000.

COMPUTATION OF ENTHALPIES OF THE INDIUM FLUORIDE COMPLEXES FROM TEMPERATURE COEFFICIENTS OF THE DEGREE OF COMPLEXATION

Povar I.G., Spinu O.O.

Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, 3 Academiei str., Chisinau, MD 2028, Republic of Moldova. E-mail: ipovar@yahoo.ca

In the previous paper [1] we have derived a series of equations that describe the relationship between the temperature coefficient of the degree of complexation $d \ln \alpha / dT$ and the variation of the summary enthalpy ΔH_{mn} of the reaction of forming complexes with the composition $M_m L_n$, multiplied by the weighting coefficients K_{mn} . To determine ΔH_{mn} at temperature T it is necessary to know the set of equilibrium constants at this temperature and the $d \ln \alpha / dT$ values, which are calculated using numerical methods from experimental data $\ln \alpha = f(T)$ or $\ln[M] = f(T)$, where $[M]$ is the equilibrium concentration of metal ion.

The proposed method for determining caloric effects of the reactions of complex formation comprises the following steps. At the beginning, from the equilibrium constants at one temperature the predominance diagrams $f_{mn} = f(-\log C_L)$ of N formed complexes are calculated. Then, for a given value of C_M , the weight coefficients K_{mn} are computed for the N values of C_L , for which the individual complexes $M_m L_n$ are formed in significant amounts. Next, for each of the N values of C_L , not less than five experimental data for different temperatures are measured and using numerical methods $d \ln \alpha / dT$ is determined. Finally, the values of enthalpy changes ΔH_{mn} for N complexes are determined by solving the system of N equations of type [1]:

$$RT^2 \frac{d \ln \alpha}{dT} = \sum_{m=1} \sum_{n=1} K_{mn} \Delta H_{mn} \quad (1)$$

For further elucidation of the possibility to use the proposed method [1] for determining the ΔH_{mn} values, we will examine a "computing experiment" for the system $In^{3+} - F^-$ ($N = 4$).

The quintessence of the "computing experiment" consists of the following stages. From the stability data of formed complexes $\ln \beta_{mn}$, known for different temperatures T , the dependencies $\ln \alpha(T)$ are calculated (in our case $\Delta T = 10$). Subsequently, from the values $\ln \alpha$, obtained by a suitable numerical method, $d \ln \alpha / dT$ is computed. In order to predict the error of the ΔH_{mn} determination, it is given a certain deviation from the calculated $\ln \alpha$ value, comparable to the experimental accuracy for determining the studied quantity. The equilibrium constants of stepwise reactions, which occur in the analyzed system at $T = 298.15$ K, are shown in Table 1.

Table 1. Composition, stability and variations of the enthalpies for the complex formation reactions in the system $In^{3+} - F^-$ at $T = 298$ K

Reactions	$\log \beta_i$	ΔH^{exp} , kJ/mol	ΔH^{calc} , kJ/mol
$In^{3+} + F^- = InF^{2+}$	4.66	10.8	9.6±0.6
$In^{3+} + 2F^- = InF_2^+$	8.13	23.3	23.3±0.5
$In^{3+} + 3F^- = InF_3$	10.28	29.5	29.5±0.5
$In^{3+} + 4F^- = InF_4^-$	11.55	38.1	38.1±0.5

Table 2 illustrates the weight coefficients K_{mn} , calculated by the equation (8) [1], for the various total concentration of fluoride ions in solution ($C_{In^{3+}} = 1 \times 10^{-3}$ mol/L). The values K_i of the coefficients of equation (9) for different C_{F^-} values are gathered in Table 2.

Table 2. The values of weighting coefficients κ_i for the system $In^{3+} - F^-$, $C_{In^{3+}} = 1 \times 10^{-3}$ mol/L for different values of C_{F^-} , $T = 298$ K

$C_{F^-}, mol/L$	$\kappa_1 \times 10^5$	$\kappa_2 \times 10^5$	$\kappa_3 \times 10^5$	$\kappa_4 \times 10^5$
0.1	9.9	2669	35550	61771
0.05	64	8114	50679	41142
0.01	3135	52790	40583	3480
0.005	14730	73981	11479	348

To determine the enthalpies for the reactions of formation of complexes InF_n^{3-n} a system of equations is formed [1]:

$$\begin{bmatrix} \kappa_1^{(1)} & \kappa_2^{(1)} & \kappa_3^{(1)} & \kappa_4^{(1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \kappa_1^{(4)} & \kappa_2^{(4)} & \kappa_3^{(4)} & \kappa_4^{(4)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta H_1 \\ \dots \\ \dots \\ \Delta H_4 \end{bmatrix} = RT^2 \begin{bmatrix} d \ln \alpha^{(1)} / dT \\ \dots \\ \dots \\ d \ln \alpha^{(4)} / dT \end{bmatrix} \quad (2)$$

Indices in brackets refer to the different C_{F^-} values. Values of $d \ln \alpha^{(i)} / dT$ were obtained by differentiating the equation (10) [1]. Definitely, in Table 3 there are compared the ΔH_{mn}^{exp} values measured by the calorimetric method with the ΔH_{mn}^{calc} values obtained by the “computing experiment”. The value of deviation in ΔH_{mn}^{calc} according to the sign “ \pm ” characterizes the total error, introduced by the given error $\Delta \ln \alpha = \pm 0.007$ and the error, obtained within the differentiation of $\ln \alpha(T)$. One can see a satisfactory concordance between the compared values of ΔH_{mn} . The difference in the ΔH_1 value is explained by the fact that the coefficients κ_1 and $d \ln \alpha / dT$ are determined within the C_L range, where the complex InF^{2+} in the whole range of the C_L measurements is formed in non-significant amounts (Fig. 1).

Therefore, it is necessary to perform experimental measurements $\ln \alpha(T)$ within the C_L range, where the respective complexes significantly contribute to the total caloric effect of the complex formation reactions. As one can see from Fig. 2, for the same C_L value, the increase of C_M leads to decreasing the temperature coefficient $d \ln \alpha / dT$. Moreover, it is necessary to take into account that the chosen concentrations C_L and C_M must match the actual range of measured $\ln \alpha$ values. We will note that the ΔH_{mn} determination from the temperature coefficients of the formation function $d \bar{n} / dT$ is accompanied by large errors (± 5 kJ/mol), because this quantity is about one order lower than $d \ln \alpha / dT$ (Fig. 2).

Table 3. The values of coefficients of the equation (9) [1] in the system $In^{3+} - F^-$ for different values of the total concentration of fluoride and $C_{In^{3+}} = 1 \times 10^{-3}$ mol/L; the range of studied temperatures is $278.15 \div 318.15$ K

$C_{F^-}^{-1}, mol/L$	A	$B \times 10^3$	$C \times 10^5$	D	E
0.1	-12.163	7.9499	-4.8663	2301.9	-1.2712
0.05	-9.4862	6.1713	-3.1288	1833.7	-0.9985
0.01	-3.4824	2.3556	0.2424	762.7	-0.3678
0.005	-2802.2	-180.57	103.2	53780	539.11

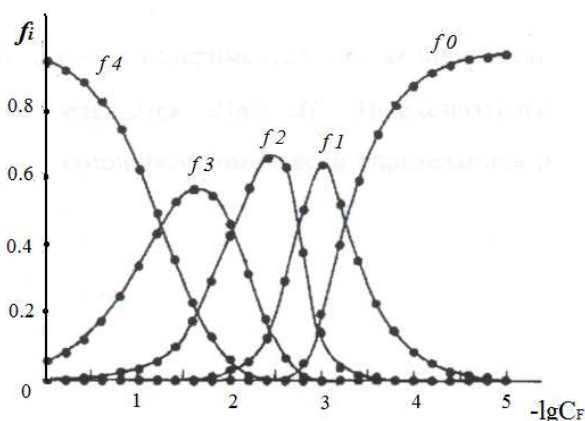


Fig. 1. The predominance diagram for the system $In^{3+} - F^-$, $T = 298.15$ K, $C_{In^{3+}} = 1 \times 10^{-3}$ mol/L

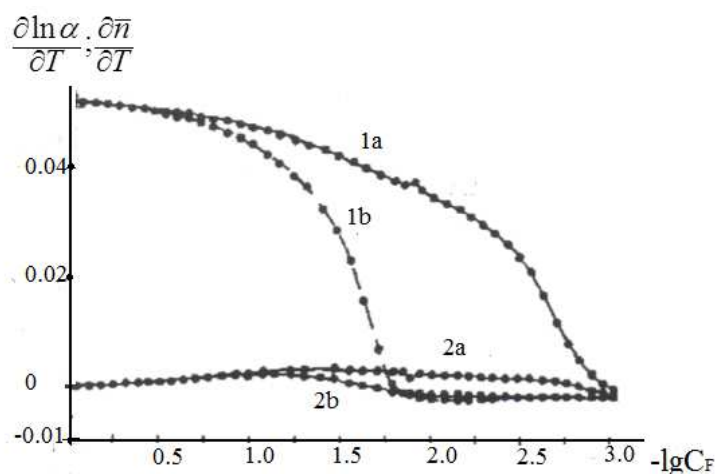


Fig. 2. The dependency of temperature coefficients of the complexation degree $d \ln \alpha / dT$ (1) and $d \bar{n} / dT$ (2) on the total concentration of ligand for the system $In^{3+} - F^-$ at $T = 298.15$ K for different $C_{In^{3+}}$ values, mol/L: a – 0.001; b – 0.01

REFERENCES

1. I.G. Povar, O.O. Spinu. *This Conference Proceedings*. Kazan, RCTP-14 (2014).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗШИХ ГИДРАТОВ ХЛОРИДА И СУЛЬФАТА АЛАНТАНА

Поляченко О.Г., Огородникова Т.Г., Войтенко С.И., Ашмянская Е.И.,
 Дудкина Е.Н., Поляченко Л.Д.

Могилевский государственный университет продовольствия, Беларусь,
 2012027, г. Могилев, пр. Шмидта, 3, e-mail: polyachenok@mogilev.by

Термическая устойчивость низших гидратов солей металлов определяет возможность синтеза соответствующих безводных солей из водных растворов и их использования для осушки газов и органических растворителей. Некоторые из низших гидратов могут быть сравнительно легко получены в состоянии высокой стехиометрической чистоты, они могут использоваться в аналитической химии для приготовления стандартных растворов с точно известной концентрацией металла. Для расчетов равновесия соответствующих процессов

необходимо знать температурную зависимость давления паров воды над этими гидратами и их стандартные термодинамические характеристики.

Возможность точного измерения температурной зависимости давления термического разложения гидратов солей металлов часто ограничивается малой скоростью установления равновесия, возможностью образования метастабильных, высокодисперсных и аморфных фаз, гидролизом солей. Поэтому для получения надежных результатов обычно требуется использование нескольких тензиметрических методов [1–3]. Однако для практических приложений таких тензиметрических и термодинамических результатов часто не требуется их высокая точность, можно ограничиться приближенными данными – значениями стандартных термодинамических характеристик и уравнениями температурной зависимости давления разложения гидратов, полученными дериватографическим вариантом метода «точек кипения». Этот метод реализован нами при атмосферном давлении паров воды [4, 5], когда скорость разложения гидратов обычно достаточно высока; в то же время этот метод мало чувствителен к побочным процессам типа реакций гидролиза. В результате использования установленных ранее [6] закономерностей (ΔS°_{298} процессов дегидратации равно $146,8 \pm 4$ Дж/моль.К, $\Delta C_p^{\circ} = -7,3 \pm 3$ Дж/моль.К) мы имели возможность получить по одной найденной экспериментально точке $P(T)$ требуемые тензиметрические и термодинамические данные. Измерения проводились на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей в стеклянных ампулах с тонким капилляром [2].

Высший гидрат хлорида лантана ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и его сульфат ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) были получены кристаллизацией из водных растворов. Гептагидрат хлорида при нагревании плавится инконгруентно при температуре около 90°C , образующийся после испарения раствора спекшийся продукт дает завышенные величины температур разложения низших гидратов – три- и моногидрата. Поэтому навески растертого $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ высушивались в сушильном шкафу при температуре 80°C в бюксах с периодическим контролем их массы и состава до получения стехиометрически чистого тригидрата. При нагревании навесок $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в дериватографической ампуле при давлении паров воды до 1 атм их плавление не наблюдалось, продукты разложения сохраняли порошкообразный характер. Это позволило в значительной степени снять кинетическое торможение процессов разложения.

Найденные при различных скоростях нагревания температуры разложения гидратов представлены в таблице 1. Для термодинамических расчетов использовались температуры, полученные линейной экстраполяцией на нулевую скорость ($V = 0$), более близкие к равновесным величинам.

Термодинамические характеристики процессов термического разложения изученных гидратов представлены в таблице 2, а полученные уравнения температурной зависимости давления паров воды над гидратами – в таблице 3.

Таблица 1. Температура ($^{\circ}\text{C}$) разложения гидратов при $P(\text{H}_2\text{O}) = 1$ атм

№	Реакция	4,5 $^{\circ}$ /мин	2,3 $^{\circ}$ /мин	$V = 0$
1	$1/2[\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \leftrightarrow 1/2[\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + (\text{H}_2\text{O})$	168,6	168,6	168,6
2	$[\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \leftrightarrow [\text{LaCl}_3] + (\text{H}_2\text{O})$ [7]	205,6	200,7	195,6
3	$1/4[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] \leftrightarrow 1/4[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] + (\text{H}_2\text{O})$	230,1	227,9	225,6
4	$[\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \leftrightarrow [\text{La}_2(\text{SO}_4)_3] + (\text{H}_2\text{O})$	296,4	294,1	291,7

Ход термодинамических расчетов поясняется ниже на примере $\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

$$\Delta_r S^{\circ}_{469} = 146,8 (\pm 4) - 7,3 (\pm 3) \ln(469/298) = 143,5 \pm 5 \text{ (Дж/К)},$$

$$\Delta G^{\circ}_{469} = 0 = \Delta_r H^{\circ}_{469} - T \Delta_r S^{\circ}_{469}, \Delta_r H^{\circ}_{469} = 469 \cdot 143,5 = 67,3 \pm 2 \text{ (кДж)},$$

$$\Delta_r H^{\circ}_{298} = 67300 - 7,3 (298 - 469) = 68,5 \pm 3 \text{ (кДж)},$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298}[\text{LaCl}_3] + S^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}) - S^\circ_{298}[\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 146,8 \pm 4 \text{ (Дж/К)},$$

$$S^\circ_{298}[\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 137,6 + 188,7 - 146,8 = 179,5 \pm 5 \text{ (Дж/К)},$$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298} [\text{LaCl}_3] + \Delta_f H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ_{298} [\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 68,5 \pm 3 \text{ (кДж)},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298} [\text{LaCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = -1071,1 - 241,8 - 68,5 = -1381,4 \pm 4 \text{ (кДж/моль)}.$$

Таблица 2. Характеристики термического разложения гидратов

№ реакции (таблица 1)	$\Delta_r H^\circ$ (Т), кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$ (Т), Дж/моль·К	$\Delta_r H^\circ$ (298), кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$ (298), Дж/моль·К
1	63,6 ± 2 (442)	143,9 ± 5 (442)	64,7 ± 3	146,8 ± 4
2	67,3 ± 2 (469)	143,5 ± 5 (469)	68,5 ± 3	146,8 ± 4
3	71,4 ± 3 (499)	143,0 ± 6 (499)	72,8 ± 4	146,8 ± 4
4	80,3 ± 3 (565)	142,1 ± 6 (565)	82,2 ± 4	146,8 ± 4

Таблица 3. Температурная зависимость P(H₂O)

№ реакции (таблица 1)	Приближенное уравнение температурной зависимости
1	$\ln P/P^\circ = 23,536 - 8043/T - 0,878 \cdot \ln T$
2	$\ln P/P^\circ = 23,536 - 8500/T - 0,878 \cdot \ln T$
3	$\ln P/P^\circ = 23,536 - 9018/T - 0,878 \cdot \ln T$
4	$\ln P/P^\circ = 23,536 - 10148/T - 0,878 \cdot \ln T$

Найденные стандартные термодинамические характеристики изученных гидратов и использованные при расчетах данные для безводных солей [8] представлены в таблице 4.

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики гидратов

Гидрат	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	S°_{298} , Дж/моль·К
LaCl ₃ ·3H ₂ O	-1994,4 ± 10	263,3 ± 13
LaCl ₃ ·H ₂ O [7]	-1381,4 ± 4	179,5 ± 5
La ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O	-6269,0	-
La ₂ (SO ₄) ₃ ·H ₂ O	-5010,6	-
LaCl ₃ [8]	(-1071,1 ± 0,8)	(137,6 ± 0,3)
La ₂ (SO ₄) ₃ [8]	(-3946,8)	(-)

В справочнике [8] имеется стандартная энтальпия образования LaCl₃·H₂O (-1296,6 ± 8 кДж/моль) и LaCl₃·3H₂O (-1979 ± 8 кДж/моль), а данные по энтропии отсутствуют. Величина, приведенная в [8] для моногидрата хлорида лантана, явно ошибочна, т.к. при ее использовании получается экзотермический тепловой эффект реакции 2, что невозможно. Для тригидрата различие сравнительно невелико и укладывается в суммарную погрешность обоих значений.

ЛИТЕРАТУРА

1. O.G. Polyachenok, E.N. Dudkina, N.V. Branovitskaya, L.D. Polyachenok. *Thermochim. Acta* **467** (2008) 44.
2. O.G. Polyachenok, E.N. Dudkina, L.D. Polyachenok. *J. Chem. Thermodyn.* **41** (2009) 74.
3. O.G. Polyachenok, E.N. Dudkina, L.D. Polyachenok. *J. Chem. Thermodyn.* **41** (2009) 414.
4. О. Г. Поляченко, Л. Д. Поляченко, Е. Н. Дудкина, Т. М. Супонева. *XIV Международная конференция по химической термодинамике. Тезисы докладов, СПбГУ, С.-Петербург, 2002.*

5. О.Г. Поляченко, Л.Д. Поляченко, Е.Н. Дудкина, Е.И. Ашмянская, Т.М. Супонева. *XV Международная конференция по химической термодинамике в России*. Тезисы докладов, МГУ, М., 2005.
6. О.Г. Поляченко, Л.Д. Поляченко. *Вестник МДУ имя А.А. Куляшова*, Могилев, **2-3** (2001) 126.
7. O.G. Polyachenok, A.A. Iorbalidi, E.N. Dudkina, L.D. Polyachenok. *XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Abstracts*. Vol. 2: Samara, SSTU, 2011.– P. 63–64.
8. *Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. Вып. 1–10*. Изд-во ВИНТИ АН СССР, М., 1965–1982.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТЕЛЛУРИТА МАГНИЯ-ЦЕРИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 298.15-673 К

Рустембеков К.Т., Махатова Н.А.

*Казахдинский государственный университет имени Е.А. Букетова,
Казахстан, 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28.*

E-mail: rustembekov_kt@mail.ru

Термохимические и термодинамические свойства соединений представляют определенный интерес для моделирования технологического процесса и направленного синтеза веществ с заданными свойствами [1]. В этом плане изучение системы, состоящей из оксидов s-f-металлов и теллура, имеют важное значение для неорганического материаловедения и образующиеся в них новые теллуриды могут обладать одновременно оригинальными и уникальными свойствами.

Цель данной работы - исследование теплоемкости и термодинамических свойств теллурида магния-церия.

Исходными компонентами для синтеза служили оксиды церия (IV), теллура (IV) и карбонат магния («хч») в стехиометрическом соотношении. Методом керамической технологии синтезирован теллурид магния-церия - $MgCeTe_3O_9$. Методика синтеза аналогична, приведенная нами ранее в работе [2]. Образование равновесного состава соединения контролировали методом рентгенофазового анализа. Индицирование рентгенограммы порошка исследуемого соединения проводили методом гомологии [3]. Корректность индицирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных значений $10^4/d^2$ и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей.

Теплоемкость теллурида исследовали методом динамической калориметрии на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298.15 - 673 К. Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре определяли среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей – случайные составляющие погрешности (Δ). Случайные составляющие погрешности опытных значений теплоемкостей не превышали пределов погрешности прибора ($\pm 10\%$). Проверку работы калориметра проводили измерением теплоемкости $\alpha-Al_2O_3$. Найденное опытным путем значение $C_p(298.15)$ для $\alpha-Al_2O_3$ составило 76.0 Дж/(моль·К), что вполне соответствует справочному (79.0 Дж/(моль·К)) [4].

Исследованы удельные теплоемкости теллурида, затем из полученных экспериментальных значений были рассчитаны его мольные теплоемкости (таблица 1).

При исследовании зависимости теплоемкости $MgCeTe_3O_9$ от температуры при 373 и 498 К обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами Прода (рисунок). Эти переходы могут быть связаны с катионным

перераспределением, с изменением магнитного момента и с изменением коэффициента термического расширения синтезированного теллурида.

Таблица 1. Экспериментальные данные по удельной и мольной теплоемкостям $MgCeTe_3O_9$

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·K)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·K)	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г·K)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·K)
298.15	0.3429±0.0103	237±10	498	0.7471±0.0383	509±22
323	0.7109±0.0425	491±25	523	0.7311±0.0399	505±22
348	0.7855±0.0431	536±25	548	0.7048±0.0321	480±21
373	0.8132±0.0400	555±27	573	0.6435±0.0337	438±20
398	0.7499±0.0438	511±26	598	0.5508±0.0325	381±20
423	0.6165±0.0327	419±23	623	0.4502±0.0228	311±17
448	0.6769±0.0375	461±21	648	0.3451±0.0234	232±12
473	0.7161±0.0343	488±24	647	0.2154±0.0112	232±10

На основании экспериментальных данных (табл. 1), с учетом температур фазовых переходов Прода выведено уравнение температурной зависимости теплоемкости соединения

$$C_p^0, \text{ Дж/(моль·K)} = a + bT + cT^{-2}, \quad (1)$$

коэффициенты, которого приведены в таблице 2. Для определения погрешности коэффициентов в уравнениях зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ использовали величины средних случайных погрешностей для рассматриваемых интервалов температур. В связи с тем, что технические характеристики прибора не позволяют непосредственно вычислить стандартную энтропию $S^0(298.15)$ теллурида из опытных данных по $C_p^0(T)$, ее оценили, применяя метод ионных инкрементов.

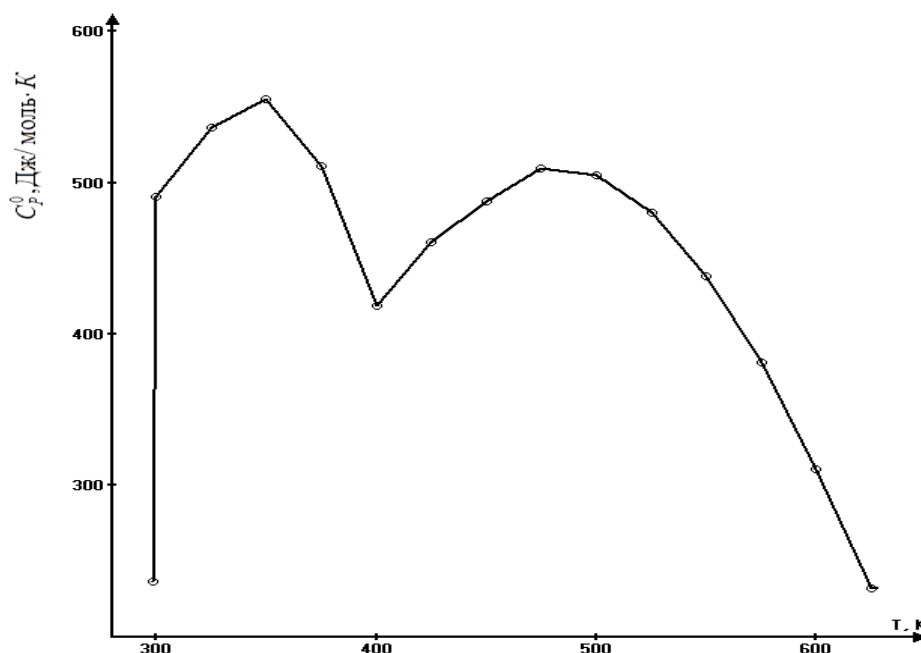


Рис. Температурная зависимость теплоемкости теллурида магния-церия

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) в интервале 298.15 - 673 К

T, К	a	b·10 ⁻³	c·10 ⁵
298–348	16204.7 ± 1188	-30.6 ± 2.7	-6092.2 ± 435
348–423	7722.3 ± 339.6	13.0 ± 0.6	-3219.4 ± 148
423–473	2200.5 ± 80	-2.1 ± 0.3	-1569.8 ± 54
473–673	5396.1 ± 132	-6.4 ± 0.2	-4168.0 ± 77

На основании известных соотношений с использованием опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетного значения $S^0(298.15)$ вычислены температурные зависимости функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298.15)$, $\Phi^{xx}(T)$. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3. Термодинамические функции теллурида $MgCeTe_3O_9$ в интервале температур 298.15 - 673 К

T, К	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta$, Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298.15	237 ± 10	336 ± 34	-	336 ± 34
300	491 ± 25	366 ± 37	9552 ± 601	337 ± 34
325	536 ± 25	406 ± 41	22767 ± 1432	340 ± 34
350	555 ± 27	443 ± 44	36552 ± 2299	345 ± 35
375	511 ± 26	478 ± 48	49993 ± 3145	353 ± 35
400	419 ± 23	507 ± 51	61711 ± 3882	361 ± 36
425	461 ± 21	532 ± 53	72744 ± 4576	370 ± 37
450	488 ± 24	558 ± 56	84631 ± 5323	379 ± 38
475	509 ± 22	584 ± 58	97154 ± 6111	389 ± 39
500	505 ± 22	609 ± 61	109883 ± 6912	399 ± 40
525	480 ± 21	632 ± 63	122238 ± 7689	409 ± 41
550	438 ± 20	652 ± 65	133742 ± 8412	419 ± 42
575	381 ± 20	670 ± 67	143996 ± 9057	429 ± 43
600	311 ± 17	684 ± 68	152667 ± 9603	439 ± 44
625	232 ± 12	695 ± 69	159473 ± 10031	449 ± 45
650	232 ± 10	722 ± 70	164172 ± 10326	458 ± 46

Для всех значений теплоемкости и энтальпии во всем интервале температур оценили средние случайные составляющие и погрешности, а для значений энтропии и приведенного термодинамического потенциала в оценку погрешности включили точность расчета энтропии ($\pm 3\%$). Значение стандартной энтропии было оценено методом ионных энтропийных инкрементов Кумока [5].

Таким образом, впервые методом динамической калориметрии в интервале температур 298.15 - 673 К определены изобарные теплоемкости теллурида магния-церия. Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. На графике зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ для двойного теллурида церия обнаружены резкие аномальные скачки, относящиеся к фазовому переходу Прода. Рассчитаны значения термодинамических функций $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298.15)$, $\Phi^{xx}(T)$. Наличие фазового перехода Прода на графике зависимости $C_p^0 \sim f(T)$ для теллурида позволяет предположить, что данное соединение может обладать уникальными электрофизическими свойствами.

Следует отметить, что аномальные эффекты фазового перехода Прода ранее были обнаружены у двойных селенатов и теллуридов s-d-элементов [6, 7]. Классы этих соединений

в интервале фазовых переходов Прода проявляют полупроводниковые и сегнетоэлектрические свойства.

Результаты исследований могут представлять интерес для неорганического материаловедения и направленного синтеза халькогенидов с заданными свойствами, физико-химического моделирования химических и металлургических процессов с участием соединений теллура, а также могут служить исходными данными для фундаментальных справочников и информационных банков по термодинамическим константам неорганических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.А. Резницкий. *Калориметрия твердого тела*. Изд-во МГУ, М., 1981.
2. К.Т. Рустембеков, А.Т. Дюсекеева. *ЖОХ РАН*. **82** (2012) 1272.
3. Л.М. Ковба, В.К. Трунов. *Рентгенофазовый анализ*. Изд-во МГУ, М., 1976.
4. R.A. Robie, B.S. Hewingway, I.R. Fisher. *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 and (10^5 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures*. United States Government Printing Office, Washington, 1978.
5. В.Н. Кумок. *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. Наука, Новосибирск, 1987.
6. К.Т. Рустембеков, А.Т. Дюсекеева. *Изв. Томского политехн. ун-та*. **315** (2009) 20.
7. К.Т. Rustembekov, A.T. Dyusekeeva. *Russ. J. Phys. Chem A*. **87** (2013) 714.

РАСТВОРИМОСТЬ СВИНЦА И ВИСМУТА В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА

Рябов А.В.

ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ),

Россия, 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: avrmetall@ya.ru

Широко известные недостатки легкообрабатываемых марок стали, обеспечивающих возможность комплексной автоматизации производства, обуславливают продолжение поиска новых способов улучшения условий процесса резания металлических материалов, в том числе и за счет альтернативных легирующих элементов, в качестве одного из которых может рассматриваться висмут.

В литературе имеется материал по влиянию висмута и свинца на свойства стали и ее обрабатываемость резанием, но почти не изучены физико-химические условия растворения свинца и висмута в твердом, жидком железе и его сплавах.

Сложность определения растворимости связана с физико-химическими свойствами свинца (низкая температура плавления - 271°C, высокая плотность – 11,35 кг/м³) и висмута (низкая температура плавления - 271°C, температура кипения ниже температуры выплавляемой стали – 1560°C, высокая упругость пара, высокая плотность – 9,750 кг/м³). Для проведения экспериментов необходимо создать следующие условия: герметизация рабочего пространства, создание и поддержание высокой температуры (1500...1700 °C) в течение определенного периода времени, получение высокого давления в реакционной зоне, получение закаленного слитка после опыта, автоматическое регулирование продолжительности эксперимента. Поэтому для проведения опытов была модернизирована и воссоздана печь высокого давления в ЮУрГУ, на кафедре общей металлургии.

Насыщение жидкого железа висмутом и свинцом проводили через газовую фазу в закрытом молибденовом контейнере с притертой крышкой, помещенном в графитовый

тигель с завинчивающейся крышкой. Опыты проводили в атмосфере аргона в интервале температур 1550...1620°C с шагом 10°C. Продолжительность эксперимента составляло 1 час.

Изучение растворимости висмута и свинца в сплавах железа с хромом, марганцем, кремнием, никелем, вольфрамом, ванадием, оловом, кобальтом, фосфором, серой, алюминием, углеродом и рядом других элементов проводилось при температуре 1550...1650 °C с шагом 25°C по методике аналогичной для определения растворимости висмута и свинца в жидком железе.

По результатам экспериментальных опытов были вычислены параметры взаимодействия первого и второго порядка, построены тройные диаграммы состояния Fe-Bi-X и Fe-Pb-X (X – Cr, Ni, Si, Mn, W, V, Sn, Co, P, S, Al и ряд других элементов), перестроены диаграммы состояния Fe-Bi и Fe-Pb, получены данные о растворимости висмута в железе и его сплавах при повышенном (2 атм.) и атмосферном давлении, получены температурные зависимости растворимости висмута и свинца в жидком железе в интервале температур 1550...1620 °C.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №13-08-00638.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

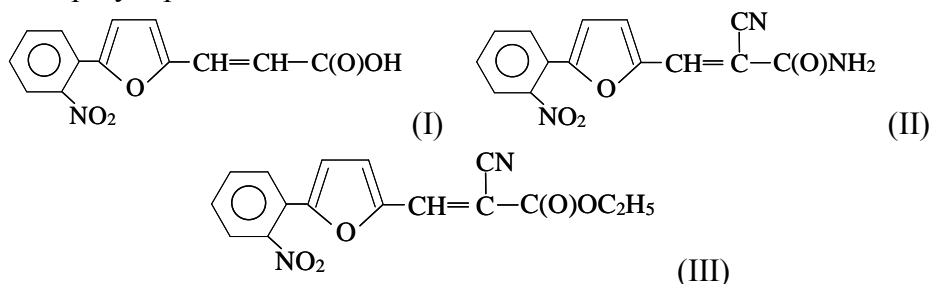
Собечко И.Б., Величковская Н.И., Кос Р.В., Маршалек А.С.,

Четвержук Я.А., Ван-Чин-Сян Ю.Я.

Национальный университет “Львовская политехника”, Украина, 79013, г. Львов.

E-mail: phys.chem.lp@gmail.com

Производные фурана, используются в качестве исходных веществ при синтезе биологически активных соединений. Как известно, синтез и дальнейшую очистку полученных веществ проводят в органических растворителях, природа которых при этом играет существенную роль. Для характеристики взаимодействия компонентов в растворе используют термодинамические функции, а именно, по величине энтальпии растворения ($\Delta_{\text{sol}}H$) судят о степени взаимодействия компонентов раствора, а по изменению энтропии ($\Delta_{\text{sol}}S$) – о степени разупорядочения системы.



Энтальпию и энтропию растворения 3-(2-фурил)-2-пропеновой кислоты (I), 2-фурил-2-циано-2-пропенамида (II) и этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноата (III) в насыщенных растворах определяли по температурной зависимости их растворимости в органических растворителях с различной полярностью.

Исследованные вещества получали взаимодействием фурфурола с малоновой кислотой в присутствии пиридина (I); с цианоацетамидом в присутствии триэтиламина (II); с цианоуксусным эфиром в присутствии пиперидина (III). Полученные кристаллические вещества очищали трехкратной перекристаллизацией из смеси этанол – диметилформамид.

В качестве растворителей использовали бензол (БЗ), ацетонитрил (АН), диметилкетон (ДК) и *изо*-пропанол (*и*-ПР). Перед проведением опытов растворители очищали фракционной перегонкой с последующей идентификацией по показателю преломления; методом газожидкостной хроматографии установлено наличие в них не более 0,1%, масс примесей.

Растворение веществ проводили в герметичном стеклянном сосуде с тефлоновой мешалкой и термометром. Температуру воды в термостате поддерживали с точностью $\pm 0,1$ град. Скорость вращения мешалки составляла 50 об/мин., при этом вся твердая фаза находилась во взвешенном состоянии. В предварительных опытах установлено, что при выбранном режиме перемешивания во всех растворителях ощутимые изменения растворимости исчезают через 40-45 мин. Во всех последующих опытах насыщение растворов проводили в течении 60 минут при постоянном перемешивании.

При помощи пипетки с поршнем отбирали пробы (сериями из 2-3 образцов) и переносили в бюксы, предварительно взвешенные с точностью $\pm 0,0002$ г. Бюксы быстро закрывали и взвешивали, определяя, таким образом, массу насыщенного раствора. После взвешивания бюксы приоткрывали и ставили сушиться до постоянной массы в термошкаф с температурой 333-343К. После сушки взвешивали массу сухого остатка кислоты и рассчитывали ее мольную долю. Для подтверждения установления равновесия опыты проводили как в режиме повышения температуры, так и в режиме ее понижения; отсутствие петли гистерезиса на кривой температурной зависимости растворимости убеждает в достижении равновесия.

Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов по линейной форме уравнения Шредера и представлены в таблице

$$\ln N_2 = - \Delta_{\text{sol}}H/RT + \Delta_{\text{sol}}S/R,$$

где $A = \Delta_{\text{sol}}S/R$, $B = \Delta_{\text{sol}}H/R$. Все погрешности наведены для уровня значимости 0,95.

Термодинамические параметры растворимости исследованных веществ в органических растворителях

Раств.	Интервал		A	- B	n	$\Delta_{\text{sol}}H$ кДж/моль	$\Delta_{\text{sol}}S$ Дж/мольК
	Темпер., К	Конц., $x \cdot 10^2$					
3-(2-фурил)-2-пропеновая кислота (I)							
АН	277,4- 323,2	0,60- 4,40	3567 \pm 36	8,00 \pm 0,12	51	29.66 \pm 0.30	66.5 \pm 1.0
БЗ	288,5- 325,1	0,43- 3,50	4866 \pm 58	11,59 \pm 0,19	33	40.46 \pm 0.48	96.4 \pm 1.6
ДК	275,6- 322,5	5,58- 15,71	2012 \pm 32	4,27 \pm 0,11	39	16.73 \pm 0.27	35.50 \pm 0.87
<i>и</i> -ПР	275,6- 322,4	3,60- 12,93	2635 \pm 54	6,15 \pm 0,18	36	21.91 \pm 0.45	51.1 \pm 1.5
2-фурил-2-циано-2-пропенамид (II)							
АН	297,4- 323,5	2,84- 6,84	3247 \pm 97	5,02 \pm 0,31	39	26.99 \pm 0.81	41,7 \pm 2,6
БЗ	307,5- 335,0	0,20- 0,39	2519 \pm 237	2,04 \pm 0,74	33	20,9 \pm 2,0	17,0 \pm 6,1
ДК	279,5- 312,7	1,13- 4,06	2556 \pm 82	4,69 \pm 0,27	48	21,25 \pm 0,68	39,0 \pm 2,2
<i>и</i> -ПР	293,0-	0,20-	5490 \pm 163	12,57 \pm 0,53	38	45,6 \pm 1,4	104,5 \pm 4,4

	327,5	1,57					
этил-2-циано-3-(2-фурил)-2-пропеноат (Ш)							
АН	265,0-304,5	2,01-11,95	3726±118	10,05±0,72	37	30,97±0,98	83,6±3,4
БЗ	277,0-309,5	3,17-14,75	4534±217	11,57±0,72	32	37,7±1,8	96,2±6,0
ДК	252,0-305,6	2,47-11,05	2369±132	5,67±0,49	50	19,7±1,1	47,1±4,1
<i>и</i> -ПП	278,2-329,6	0,19-5,73	6001±217	15,30±0,73	39	49,9±1,8	127,2±6,1

n-количество экспериментальных точек

Термодинамические параметры растворимости, представленные в таблице, характеризуют не только процесс образования раствора (смешение компонентов), но и фазовый переход кристаллической веществ в жидкую фазу раствора. Довольно высокие значения параметров растворения исследуемых веществ в полярных растворителях связано с их способностью образовывать водородные связи с растворителем.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$

Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Шилов А.Л.
 Санкт-Петербургский государственный университет,
 Университетский пр., дом 26, 198504, Санкт-Петербург

Информация о процессах испарения и термодинамических свойствах стекол и расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ представляет значительный интерес для получения волоконных световодов с заданными физико-химическими свойствами.

Стекла в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ были синтезированы в тиглях из Al_2O_3 в силитовой печи при температурах 1373-1773К. Температура синтеза определялась содержанием легколетучего оксида висмута. Химический анализ образцов показал, что максимальные потери при синтезе не превышали 1 мол. % Bi_2O_3 .

Процессы испарения и термодинамические свойства стекол и расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ были изучены методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии при ионизирующем напряжении 30 В на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для изучения физико-химических свойств труднолетучих веществ. Испарение проводилось из молибденовых эффузионных камер Кнудсена, покрытых изнутри тонкой пленкой иридия. Соотношение площадей эффузии и испарения эффузионных камер составляло 1:100. Нагрев камер осуществлялся печью сопротивления, температура измерялась платина-платинородиевой термопарой с точностью до 1К. Калибровка аппаратуры проводилась по давлению пара CsCl , использованного в качестве стандарта давления.

Анализ полученных масс-спектров пара над стеклами и расплавами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ показал, что в температурном интервале 1273-1473К в газовой фазе присутствуют молекулярные формы, соответствующие продуктам испарения индивидуального оксида висмута, а оксиды германия и кремния при этом остаются в составе конденсированной фазы. Определение активностей оксида висмута было выполнено методом сравнения ионных токов с использованием в качестве стандарта индивидуального Bi_2O_3 .

Установлено, что в стеклах и расплавах системы $\text{Vt}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$ в изученном температурном интервале наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в соответствии с проектом № 13-03-00718.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДУЛЯЦИОННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ В МЕХАНОХИМИИ

Малкин А.И., Киселев М.Р., Ключев В.А., Лознецова Н.Н.,

Попов Д.А., Топоров Ю.П.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31 стр. 4.

E-mail: yupt@rambler.ru

Известно [1], что использование метода ДСК в режиме модуляции позволяет разделять тепловой поток, затрачиваемый на нагрев образца (т.е. теплоёмкость C_p) на две составляющие: термодинамическую (обратимую $C_{\text{обр}}$), идущую на нагрев той части материала, которая находится в состоянии, близком к равновесному, и кинетическую (необратимую- $C_{\text{необр}}$), идущую на нагрев той части материала, которая находится в состоянии отличном от равновесного и способна к кинетическим процессам при нагреве. Поэтому измеряемая методом МДСК удельная теплоемкость может быть представлена как сумма двух компонент

$$C_p = C_{\text{обрат}} + C_{\text{необр}}.$$

В случае материалов с нарушенной структурой кинетическая составляющая определяется затратами энергии на отжиг дефектов структуры.

В то же время также известно [2], что широко используемая в механохимии механоактивация материалов, изменяющая их физико-химические свойства, обусловлена созданием в объеме активируемого материала разного рода дефектов, концентрация которых определяет степень изменения свойств.

По этой причине метод МДСК, позволяющий фиксировать степень изменения дефектности по изменению соотношения $C_{\text{необр}}/C_{\text{обрат}}$ в материале после активации, может оказаться весьма полезным методом оценки эффективности процесса механоактивации материалов.

Авторами метод МДСК был использован при исследовании механоактивации металлических порошков для подбора оптимальных режимов активации, обеспечивающих максимальную дефектность активируемого материала. Исследования проводились на дифференциально-сканирующем калориметре DSC Q-100 фирмы Intertech Corporation, позволявшем проводить измерения в модуляционном режиме. Исследуемым материалом являлись высокодисперсные промышленные порошки металлов, которые подвергались механоактивации в активаторе марки АГО-2У, представляющим собой шаровую планетарную мельницу с охлаждаемыми водой вертикально расположенными барабанами.

В качестве иллюстрации возможностей метода МДСК в механохимии целесообразности его использования для оценки степени механоактивации материалов на рисунке 1 приведены снятые в модуляционном режиме кривые температурных зависимостей удельной теплоемкости C_p и её составляющих $C_{\text{обрат}}$ и $C_{\text{необр}}$ порошкообразного вольфрама (марки ПВН-1), после механоактивации продолжительностью 15 мин. С этой же целью в таблице 1 приведены значения (при 100 С) соотношения, $C_{\text{необр}}/C_p$ того же порошка, подвергнутого механоактивации разной продолжительности, откуда видно, что максимальная дефектность

материала, наблюдалась не при максимальной длительности обработки, а при 20 минутной обработке.

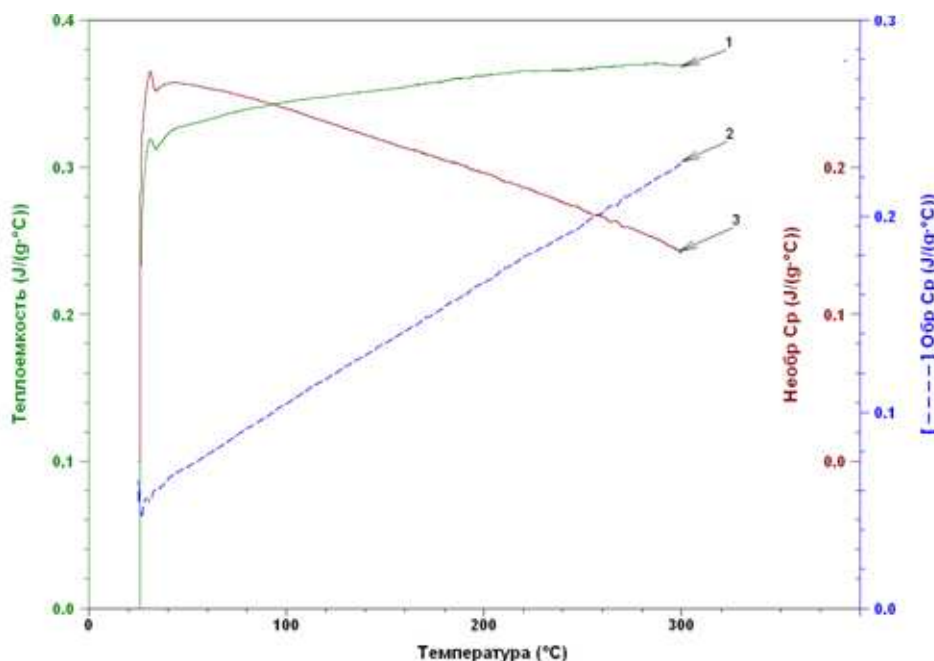


Рисунок 1. Температурные зависимости теплоемкости механоактивированного порошка вольфрама: C_p (1), $C_{обрат}$ (2) и $C_{необр}$ (3)

Таблица 1. Влияние времени активации на соотношение $C_{необр}/C_p$

Время активации, мин	5	10	15	20	50	После отжига
$C_{необр}/C_p$	0,50	0,63	0,66	0,99	0,96	0,26

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Reading. *TRIP*. **1**, **8**(1993).
2. В.В. Болдырев и др. *Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий*. Издательство СО РАН, Новосибирск, 2009.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Ba_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$

Филонова Е.А.¹, Медведев Д.А.², Скутина Л.С.¹

¹ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19.

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620990 Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

E-mail: Elena.Filonova@urfu.ru

Интерес исследователей к сложным оксидам со структурой двойного перовскита с общей формулой $MM'MoO_{6-\delta}$ вызван в первую очередь тем, что данные оксиды могут быть использованы в качестве анодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ. В связи с этим в настоящей работе поставлена цель по комплексному изучению свойств оксидов ряда $Ba_2Ni_{1-x}Mg_xMoO_6$.

Образцы состава $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0.0; 0.25; 0.5; 1.0$) были получены методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Для исследования свойств $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0.0; 0.25; 0.5$) сформированы пленки методом прокатки с добавлением органической связки с последующим спеканием. Плотность и пористость материалов определена методом гидростатического взвешивания. Фазовый анализ оксидов проведён с помощью метода рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Inel Equinox 3000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Идентификация фаз выполнена в программных пакетах *fpeak.exe* и *Main Menu*. Уточнение параметров кристаллической структуры образцов проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы *Fullprof*. Нейтронографические исследования образца $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ были выполнены на дифрактометре Д-7А, расположенном на горизонтальном канале реактора IVV 2М в ИФМ УрО РАН. С целью изучения структуры образцов $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ получены изображения в электронном микроскопе SEM JSM-5900 LV.

Измерения относительного расширения спечённых оксидов $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ с увеличением температуры на воздухе были проведены на дилатометрах DIL 402 С и TESATRONICT-80 в интервале температур 298-1373 К. С целью изучения термодинамической устойчивости $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ в восстановительной среде был проведён отжиг образца в термогравиметрической установке в смеси 50% H_2/N_2 . Химическая совместимость сложного оксида $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ с электролитами $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{2.85}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1.67}\text{W}_{0.33}\text{O}_{5.5}$ была изучена методом контактных отжигов.

С целью изучения динамики синтеза сложного оксида $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ реакционная шихта была подвергнута рентгенофазовому анализу после пиролиза и после каждой стадии отжига при 1073, 1173, 1273 и 1373 К. Обнаружено, что целевая фаза образуется уже при 1073 К.

По данным РФА сложные оксиды $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0.0; 0.25$) при 300 К на воздухе имеют кубическую структуру (пространственная группа *Fm3m*), а сложные оксиды $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0.5; 1.0$) имеют тетрагональную структуру (пространственная группа *I4/m*).

Согласно полученным данным ЛКТР для $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ в интервале температур 298-523 К имеет значение $11.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (высокотемпературная рентгенография, дилатометрия) и $13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале температур 523-1173 К (дилатометрия). Обнаружено, что допирование магнием по подрешётке никеля повышает значения КТР.

По данным термогравиметрического анализа установлено, что $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ в восстановительной атмосфере разлагается при $T = 1165 \text{ K}$.

Методом гидростатического взвешивания установлено, что образец $\text{Ba}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ обладает лучшей спекаемостью по сравнению с составами $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{MoO}_6$. Подтверждением полученных сведений служит также анализ микроструктуры спеченных материалов при помощи СЭМ.

Получены зависимости электропроводности от температуры и парциального давления кислорода для $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ ($x = 0.0; 0.25$). Установлено, что сложные оксиды $\text{Ba}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MoO}_6$ обладают полупроводниковым типом проводимости, а понижение парциального давления кислорода вызывает увеличение проводимости практически на 2 порядка величины.

Анализ рентгенограмм смесей $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ и изучаемых электролитов показал, что при температуре 1373 К оксид $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$ не реагирует только с электролитами $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1.67}\text{W}_{0.33}\text{O}_{5.5}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 13-03-00065.

РАСШИРЕНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ПО ЭНТАЛЬПИЯМ ОБРАЗОВАНИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАДИКАЛОВ

Чернова Е.М., Орлов Ю.Д., Туровцев В.В.
Тверской государственный университет
Российская Федерация, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
E-mail: Chernova_elenam@mail.ru

Экспериментальное определение термодинамических свойств свободных радикалов (R) ограничено их высокой реакционной способностью. Поэтому, зачастую, получить для них значение нужного параметра можно только расчетными методами. Здесь наиболее продуктивным подходом является установление количественных корреляций «строение-свойство» (QSPR). Поиск QSPR подразумевает наличие базы данных соединений, охарактеризованных требуемой величиной. Найденные корреляции чаще всего тестируются на хорошо известных свойствах углеводородов.

Алкильные радикалы, являются первыми органическими R , охарактеризованными энтальпиями образования ($\Delta_f H^0$). Соответствующие значения $\Delta_f H^0$ являются ключевыми в термохимии, поскольку они являются реперами при создании методов расчетного прогнозирования. Однако в процессе расширения количественной базы свойств R многие значения $\Delta_f H^0(R)$ неоднократно пересматривались, в том числе и для ряда алкильных радикалов.

В настоящей работе на основе новой базы данных [1] по энтальпиям образования алкильных радикалов произведено согласование известных и расчет новых значений $\Delta_f H^0(R)$ по энтальпиям разрыва связей ($D(R-X)$), где R – алкильный радикал, $aX=H, Cl, Br$. При этом использовано соотношение (1), связывающее энтальпии образования R и X с $\Delta_f H^0$ исходной молекулы RX .

$$D(R-X) = \Delta_f H^0(R\bullet) + \Delta_f H^0(X) - \Delta_f H^0(RX). \quad (1)$$

Величины $\Delta_f H^0(RX)$ и $\Delta_f H^0(X)$ были выбраны из [2]. В результате нами впервые были определены значения энтальпий образования для 13-ти алкильных радикалов, что позволило увеличить соответствующий фонд данных более чем на 30%. Также были пересмотрены некоторые уже известные величины. Новый расширенный фонд содержит значения $\Delta_f H^0$ для 46-ти алкильных радикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y.-R.Luo, *Comprehensive handbook of chemical bond energies*, L., N.-Y.: CRC Press, Boca Raton, 2007.
2. NIST Scientific and Technical Databases version 2011. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

КАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РОДИЯ

Чеховской В.Я.
Объединенный институт высоких температур РАН, Россия
125412, Москва, ул. Ижорская, д.13/19. E-mail: madge@proc.ru

Калорические свойства металлов платиновой группы в области высоких температур изучены недостаточно. Учитывая это, в Объединенном институте высоких температур РАН было выполнено целенаправленное исследование энтальпии и теплоемкости этих металлов

(в том числе родия [1]) в области температур, близких к температурам их плавления. Результаты исследования энтальпии и средней теплоемкости родия в интервале температур 1080–2180 К получены методом смешения в двух сериях, которые отличаются использованием различных вольфрамовых нагревателей в печи, и приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные значения энтальпии и средней теплоемкости родия

№ опыта и серии	T, К	H(T)-H(T ₀) Дж/моль	Δ, %	C _p (моль К) ⁻¹ Дж(моль К) ⁻¹	№ опыта и серии	T, К	H(T)-H(T ₀) Дж/моль	Δ, %	C _p (моль К) ⁻¹ Дж(моль К) ⁻¹
25-1	1082	22845	-0,1	29,145	10-1	1841	49909	-0,2	32,348
7-2	1139	24769	0,1	29,457	9-2	1847	50290	0,1	32,489
15-1	1240	28042	-0,3	29,773	11-2	1853	50506	0,0	32,483
14-2	1251	28484	0,0	29,893	20-1	1936	53758	-0,2	32,822
19-1	1312	30501	-0,2	30,084	18-1	1960	54653	-0,3	33,881
13-1	1322	31057	0,4	30,334	4-2	1972	55343	0,0	33,063
2-2	1372	32539	-0,4	30,301	21-1	2014	57010	-0,1	33,225
3-2	1424	34515	0,1	30,657	22-1	2045	58430	0,0	33,449
1-2	1491	36912	0,1	30,944	5-2	2081	59932	-0,1	33,616
16-1	1575	40195	0,7	31,480	23-1	2118	61754	0,2	33,933
12-2	1630	42088	0,3	31,601	24-1	2161	63678	-0,2	34,183
8-2	1725	45556	0,1	31,928	6-2	2181	64439	-0,1	34,224
17-1	1788	47748	-0,4	32,049					

Хронология выполненных исследований соответствует номерам опытов в Таблице 1, а серии обозначены цифрами 1 и 2. Температура плавления родия равна 2237 К. Образец родия для исследования был изготовлен методом порошковой металлургии. Он имел вид усеченного конуса высотой 35 мм с диаметрами 21/19 мм. По оси образца находилась цилиндрическая полость, предназначенная для измерения его температуры в высокотемпературной вольфрамовой печи электрического сопротивления при помощи оптического монохроматического пирометра.

Используя полученные экспериментальные данные по энтальпии родия и наиболее точные литературные данные по истинной теплоемкости в интервале температур 233–267 К, методом наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты аппроксимирующих уравнений в интервале температур 298 ÷ T_{пл} = 2237 К для истинной теплоемкости (1), энтальпии (2) и средней теплоемкости (3):

$$C_p = 24,13 + 7,88 \cdot 10^{-3} T - 125900 T^{-2} + \frac{354}{RT^2} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (1)$$

$$H(T) - H(T_0) = 24,13(T - T_0) + \frac{7,88 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - T_0^2) - 125900(T^{-1} - T_0^{-1}) + 354E \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \quad (2)$$

$$\bar{C}_p = \frac{H(T) - H(T_0)}{T - T_0} = 24,13 + \frac{7,88 \cdot 10^{-3}}{2} (T + T_0) - \frac{125900}{TT_0} + \frac{354E}{T - T_0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (3)$$

где $T_0=298,15$ К; $E=202500$ Дж·моль⁻¹ – энергия образования вакансий; $R=8,314$ Дж (моль·К)⁻¹ – универсальная газовая постоянная. В Таблице 1 приведены относительные отклонения опытных величин энтальпии родия от расчетных по уравнению (2) –Δ%. Эти отклонения не превышают 0,7%.

Общая погрешность расчета энтальпии по уравнению (2) при доверительной вероятности 0,95 равна: 0,43% при 1200 К; 0,41% при 1600 К и 0,44% при 2100 К. Используя уравнения (1)–(3) и наиболее точные литературные калорические данные в области температур 0÷298,15 К [4], была рассчитана Таблица 2 термодинамических функций родия в интервале температур 0÷ $T_{пл}$: теплоемкость, энтальпия, энтропия и приведенная энергия Гиббса. Полученные данные по энтальпии и теплоемкости родия сравниваются с имеющимися литературными данными.

Таблица 2. Термодинамические функции родия

T, K	$C_p(T)$ Дж(моль К) ⁻¹	$-\Phi(T)$ Дж(моль К) ⁻¹	$S(T)-S(0)$ Дж(моль К) ⁻¹	$H(T)-H(0)$ Дж/моль	T, K	$C_p(T)$ Дж(моль К) ⁻¹	$-\Phi(T)$ Дж(моль К) ⁻¹	$S(T)-S(0)$ Дж(моль К) ⁻¹	$H(T)-H(0)$ Дж/моль
5	0,0251	0,0118	0,0239	0,06	240	23,84	11,70	26,26	3494
10	0,0629	0,0245	0,0516	0,27	250	24,09	12,30	27,24	3734
15	0,1360	0,0394	0,0892	0,75	260	24,32	12,90	28,19	3976
20	0,2840	0,0585	0,146	1,75	270	24,53	13,48	29,11	4220
25	0,5770	0,0844	0,237	3,82	280	24,73	14,05	30,00	4466
30	1,090	0,121	0,384	7,90	290	24,92	14,62	30,88	4714
40	2,740	0,245	0,905	26,38	300	25,10	15,18	31,72	4965
45	3,842	0,339	1,290	42,78	400	26,50	20,28	39,15	7548
50	5,040	0,457	1,756	64,96	500	27,57	24,67	45,18	10253
60	7,466	0,765	2,891	127,6	600	28,51	28,53	50,29	13058
70	9,731	1,161	4,214	213,7	700	29,39	31,96	54,75	15953
80	11,77	1,632	5,650	321,4	800	30,24	35,06	58,73	18934
90	13,56	2,161	7,142	448,3	900	31,07	37,90	62,34	22000
100	15,11	2,734	8,653	591,8	1000	31,88	40,51	65,66	25147
110	16,40	3,341	10,16	749,8	1100	32,69	42,94	68,73	28376
120	17,58	3,971	11,64	920,0	1200	33,50	45,21	71,61	31686
130	18,55	4,616	13,08	1101	1300	34,31	47,34	74,32	35076
140	19,39	5,272	14,49	1291	1400	35,12	49,36	76,90	38548
150	20,12	5,932	15,85	1488	1500	35,96	51,28	79,35	42102
160	20,75	6,594	17,17	1693	1600	36,86	53,11	81,70	45742
170	21,31	7,254	18,45	1903	1700	37,84	54,86	83,96	49476
180	21,80	7,910	19,68	2119	1800	38,99	56,54	86,16	53316
190	22,23	8,561	20,87	2339	1900	40,38	58,15	88,30	57282
200	22,62	9,206	22,02	2563	2000	42,10	59,71	90,41	61403
210	22,97	9,842	23,13	2791	2100	44,29	61,22	92,52	65718
220	23,29	10,47	24,21	3023	2200	47,05	62,69	94,64	70280
230	23,58	11,09	25,25	3257	2237	48,25	63,23	95,43	72043

Приводятся параметры термических вакансий родия, рассчитанные на основании полученных опытных данных: энергия образования термических вакансий родия $E = 202500$ Дж/моль = 2,1эВ; концентрация вакансий при температуре плавления $C = 0,66\%$; энтропия образования вакансий $\Delta S = 48,8$ Дж/(моль·К). Для металлов имеется критерий энергии образования вакансий [2], равный $E/(RT_{пл}) = 9 \pm 2$, который для 18 металлов имеет разброс не превышающий $\pm 22\%$. По этому критерию можно оценить достоверность полученных данных по энергии образования вакансий. Для родия этот критерий равен, $202500/(8,314 \cdot 2237) = 10,9$ при этом отклонение от 9 не превышает допустимой величины 22%.

Имеется теоретическая оценка допустимого перегрева начала плавления металлов $T_{пер}$ по отношению к равновесной температуре плавления $T_{пл}$ в том случае, если скорость объемного импульсного нагрева превышает скорость образования термических вакансий: $T_{пер}/T_{пл} = 1,3$. Эту оценку можно практически получить, если использовать высокотемпературные измерения теплоемкости [3] так, как показано на рисунке. Для этого проводится экстраполяция низкотемпературных измерений теплоемкости в виде прямой 2, в которой отсутствуют дефекты кристаллической решетки в металле (тепловые вакансии), и величина теплоемкости при температуре плавления $C_{pT_{пл}} = 48,25$ Дж(моль·К)⁻¹ в виде горизонтальной прямой 3. Пересечение прямых 2 и 3 дает оценку перегрева начала плавления бездефектного родия $-T_{пер} = 3061$ К, при этом получаем отношение $T_{пер}/T_{пл} = 3061/2237 = 1,37$. Помимо графической оценки $T_{пер}$, показанной на рисунке, можно для этой цели использовать уравнение (1) и величину $C_p = 48,25$ Дж(моль·К)⁻¹

$$T_{пер} = \frac{48,25 - 24,13}{7,88 \cdot 10^{-3}} = 3061 \text{ К}$$

Аналогичные расчеты для других металлов дали следующие результаты: для осмия $T_{пер}/T_{пл} = 1,30$; вольфрама – 1,24; молибдена – 1,22; ниобия – 1,26; ванадия – 1,35; хрома – 1,44.

Так как $T_{пер}$ соответствует условию, когда время нагрева металла меньше времени образования тепловых вакансий, то $T_{пер}$ можно определять экспериментально, если одновременно измерять время импульсного нагрева металла и его температуру плавления. Температура плавления перестает увеличиваться, когда время нагрева будет равно времени образования вакансий. В таком опыте можно измерить временные параметры образования термических вакансий.

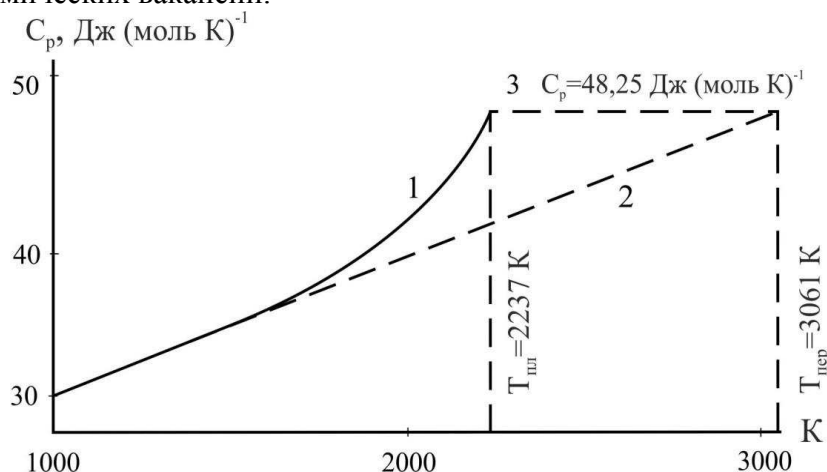


Рис. Зависимость истинной теплоемкости родия от температуры – 1; экстраполяция линейной зависимости C_p – 2; теплоемкость родия при температуре плавления $C_p = 48,25$ Дж (моль·К)⁻¹ – 3; предельная температура начала неравновесного плавления родия – $T_{пер} = 3061$ К

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Р. Раманаускас, В.Я. Чеховской, В.Д. Тарасов. *ТВТ*. **26** (1986) 1227.
2. В.Я. Чеховской, М.И. Савенкова. *ЖФХ*. **87** (2013) 1625.
3. В.Я. Чеховской, В.Д. Тарасов. *ТВТ*. **50** (2012) 775.
4. G.T. Furukawa, M.L. Reilly, J.S. Gollaher. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **3** (1974) 163.

СОГЛАСОВАНИЕ БАЗЫ ДАННЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИЛИКАТОВ, ГЕРМАНАТОВ И БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Штенберг М.В., Тупицын А.А., Бычинский В.А., Королева О.Н.

*Институт минералогии УрО РАН, Россия, 456317, Ильменский заповедник, 1, г. Миасс,
Челябинская обл. E-mail: shtenberg@mineralogy.ru*

Силикаты являются важнейшим классом соединений и широко распространены в земной коре, а также служат основным компонентом в магматических расплавах. Одной из задач экспериментальной минералогии является установление особенностей формирования структурных группировок в расплавах, которые впоследствии при кристаллизации переходят в минералы. Структура и свойства германатов являются сходными со структурой и свойствами силикатов находящихся в высокобарических условиях [1].

В настоящее время существует большое количество термодинамических моделей силикатных расплавов, в которых в качестве компонентов используются оксиды (модель однокатионных оксидов и двухрешеточная модель), набор ионов кислорода разных видов: свободный кислород, немостиковый и мостиковый атомы кислорода, в той или иной форме учитывается степень полимеризации анионных группировок. Большой интерес представляет термодинамический подход (модель ассоциированных растворов), разработанный для оксидных стекол [2], в рамках которого оксидные расплавы рассматриваются как растворы, образованные непрореагировавшими исходными оксидами и солеобразными продуктами их взаимодействия. Кроме модели, использующей стехиометрические уравнения реакций между структурными единицами, существует подход, основанный на минимизации свободной энергии Гиббса, который достаточно хорошо зарекомендовал себя при термодинамическом моделировании природных систем. Исследование строения модельных расплавов и стекол дает основу для описания структуры, физико-химических свойств магматических расплавов и геологических процессов, происходящих с их участием [3].

Для выполнения корректного термодинамического моделирования структуры магматических расплавов, необходимы данные по высокотемпературным характеристикам силикатов, боратов, германатов, которые большей частью табулированы в справочниках и базах данных. Несмотря на большое количество справочных изданий по термодинамическим характеристикам (ТКВ, ТСИВ, JANAF, YOKOKAWA и т.д.) и баз данных (NIST, FACT) веществ, единой согласованной базы термодинамических данных, применимой для описания расплавов, которая бы позволила создать корректную физико-химическую модель, не существует. Этот ряд зачастую ограничивается мета и дисиликатами, метаборатами, метагерманатами щелочных и щелочно-земельных металлов, тогда как для полноты модели необходимы термодинамические функции даже метастабильных соединений. Предварительные исследования в данной области показали, что есть необходимость критического выбора и математической обработки экспериментальных и справочных характеристик силикатов, боратов, германатов щелочных металлов. Большое значение имеет разработка методов оценки термодинамических характеристик компонентов расплавов, которые не были определены экспериментально.

Для решения задачи оценки термодинамических свойств соединений предполагается использовать различные методы. Существует несколько групп полуэмпирических методов расчета [4]:

- методы сравнительного анализа, основанные на корреляционных зависимостях между физико-химическими величинами;
- аддитивные методы, учитывающие вклад отдельных составляющих в общее численное значение физико-химического параметра;
- комплексные методы, представляющие комбинацию сравнительных и аддитивных методов;
- «модельные», позволяющие корректировать известные и рассчитывать неизвестные термодинамические свойства веществ на основе расчетов равновесного состояния систем.

Методы сравнительного анализа зачастую имеют невысокую точность и требуют использование параметров, которые неизвестны для многих веществ. Тем не менее, эти методы можно использовать для предварительной оценки термодинамических свойств.

Аддитивные методы хорошо зарекомендовали себя при расчетах свойств органических и неорганических соединений. В аддитивных методах используют более доступные, чем при сравнительном анализе, параметры веществ, что дает этим методам более широкое применение при расчетах термодинамических свойств неизвестных соединений.

В «модельных» методах используется модели ассоциированных растворов, минимизация изобарно-изотермического потенциала позволяющие учитывать при расчетах косвенные экспериментальные данные.

Классическим аддитивным методом является метод Неймана-Коппа:

$$F(A_n B_m) = nF(A) + mF(B),$$

где, F – любая термодинамическая функция.

В качестве компонентов A и B могут выступать элементы, оксиды, либо более сложные соединения.

Регрессионный анализ как разновидность аддитивного метода широко используется при расчетах термодинамических свойств минералов, интерметаллидов и газообразных веществ [5].

В данной работе были исследованы зависимости функций энтальпии образования, энтропии в зависимости от состава соединения. И выполнена оценка значений этих функций для неизвестных соединений. Состав силикатов, боратов и германатов представлялся соответственно в виде $mMe_2O \cdot nSiO_2$, $mMe_2O \cdot nB_2O_3$, $mMe_2O \cdot nGeO_2$, где Me_2O (K_2O , Na_2O , Li_2O).

Выполненные расчеты позволили установить зависимость энтальпии образования от состава. Для силикатов лития, натрия и калия подобная зависимость имеет вид:

$$\Delta_f H^\circ (mMe_2O \cdot nSiO_2) = -919,788 \cdot x(SiO_2) - 650,962 \cdot x(K_2O) - 625,385 \cdot x(Na_2O) - 720,705 \cdot x(Li_2O) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для боратов зависимость энтальпии образования выражается в виде уравнения:

$$\Delta_f H^\circ (mMe_2O \cdot nB_2O_3) = -1302,931 \cdot x(B_2O_3) - 733,409 \cdot x(K_2O) - 687,196 \cdot x(Na_2O) - 752,634 \cdot x(Li_2O) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В справочниках отсутствует информация по энтальпиям образования германатов, в виду чего для нахождения коэффициентов уравнения требуется использовать метод аналогии и корреляционного анализа.

Как видно, вклад оксидов щелочных металлов в значение функции для силикатов и боратов сопоставимы между собой, что указывает на корректность применяемого подхода.

Уравнения энтропии для силикатов и боратов имеют следующий вид:

$$S^\circ (mMe_2O \cdot nSiO_2) = 44,4 \cdot x(SiO_2) + 101,8 \cdot x(K_2O) + 76,0 \cdot x(Na_2O) + 35,0 \cdot x(Li_2O) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$
$$S^\circ (mMe_2O \cdot nB_2O_3) = 43,3 \cdot x(B_2O_3) + 117,1 \cdot x(K_2O) + 103,0 \cdot x(Na_2O) + 60,7 \cdot x(Li_2O) \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Таким образом, аддитивными методами был произведен расчет термодинамических свойств силикатов и боратов неизученных экспериментально. В дальнейшем будут проведены расчеты по свойствам германатов с помощью корреляционного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-35-50376 мол_нр и гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых (МК-14.122.13.6284).

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.Ю. Пушаровский. *Соросовский образовательный журнал*. **3** (1998) 83.
 2. В.А. Shakhmatkin, N.M. Vedishcheva, A.C. Wright. *J. Non-Cryst. Solids*. **293-295** (2001) 220.
 3. В.Н. Быков, В.Н. Анфилогов, А.А. Осипов. *Спектроскопия и структура силикатных расплавов и стекол*. ИМин УрО РАН, Миасс, 2001.
 4. А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. *Термодинамические расчеты в металлургии: справ. изд.* Металлургия, М., 1985.
 5. А.А. Тупицын, А.В. Мухетдинова, В.А. Бычинский. *Подготовка термодинамических свойств индивидуальных веществ к физико-химическому моделированию высокотемпературных технологических процессов*. Изд-во Иркут. гос. ун-та, Иркутск, 2009.
-

СЕКЦИЯ 3

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Крашанинин В.А., Гельчинский Б.Р., Ильиных С.А., Чачин А.И.

*Институт металлургии УрО РАН, Россия,
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101. E-mail: krash_55@mail.ru*

Проведение компьютерного моделирования плазменного напыления порошков и детальное изучение процессов, происходящих в плазменной струе позволяет выбрать варианты напыления, исследовать влияние параметров режима на температурное состояние, оценить формируемую структуру и прогнозировать свойства в зоне термического влияния. Компьютерное моделирование параметров плазменного потока позволяет определить и оптимизировать скорость и максимальные ускорение частиц порошка, траекторию движения частиц до столкновения с основанием, температуру их нагрева, время пребывания в плазменной струе, скорость испарения частиц, а так же начальную скорость ввода частиц в плазменную струю.

В данной работе проведено моделирование процесса плазменного напыления (движение и нагрев частиц порошка в плазменной струе) покрытий из следующих Zn-содержащих порошковых материалов:

1. Zn – 100%.
2. Al – 50% + Zn – 50%.

Частицы порошка вводятся в плазменную струю в твердом состоянии, после чего начинается их интенсивный нагрев, в результате которого они могут быть проплавлены частично или по всему объему. Условие полного проплавления частицы является необходимым для получения качественного покрытия. С другой стороны, после полного проплавления может происходить испарение частиц, что приводит к потере напыляемого материала. Для анализа изменения скорости и температуры в центре напыляемых частиц Zn-содержащих порошковых материалов была адаптирована модель «HeatTransfer» программного комплекса Plasma 2002 [1-2]. Для расчёта новая модель «Coatingtopology» использует геометрические размеры частиц, свойства их материала, параметры плазмообразующего газа, тип плазматрона и технологические параметры процесса напыления, позволяет провести моделирование для необходимого числа частиц. При этом можно задать пределы и степень разброса параметров частиц. Выходными данными являются семейство траекторий частиц в плоскостях XY и YZ, а также распределения частиц в плоскости основания в зависимости от температуры и скорости при достижении покрытия.

В качестве входных данных для модели движения и нагрева частиц порошка использованы полученные на этапе моделирования незагруженной плазменной струи (аргоновой) распределения полей скоростей и температур. При моделировании были приняты следующие технологические параметры и программные установки:

1. Дистанция напыления 120 мм.
2. Количество моделируемых частиц 100, при этом средний диаметр частиц составлял 40–100 мкм при дисперсии 4 мкм.

Термодинамические свойства вышеуказанных материалов и систем представлены в таблице 1.

Результаты для рассматриваемых порошков для четырех диаметров частиц (40, 60, 80 и 100 мкм) представлены на рисунках 1 и 2. Получено также распределение частиц порошка по диаметру, температуре и скорости у поверхности напыляемого основания.

Таблица 1 – Термодинамические свойства порошковых материалов

Свойство	Zn – 100%	Al – 50% + Zn – 50%
Плотность напыляемого материала	7 133 кг/м ³	4 915 кг/м ³
Теплопроводность напыляемого материала	116 Вт/м*К	176,5 Вт/м*К
Теплоемкость напыляемого материала	383 Дж/кг*К	642 Дж/кг*К
Температура плавления частиц	692,73 К	813,11 К
Температура кипения частиц	1180 К	1986 К
Теплота плавления	1,1*10 ⁵ Дж/кг	9,015*10 ⁵ Дж/кг
Теплота испарения	17,3*10 ⁵ Дж/кг	19,45*10 ⁵ Дж/кг
Молекулярная масса	3,93*10 ⁻²⁵ кг	2,78*10 ⁻²⁵ кг

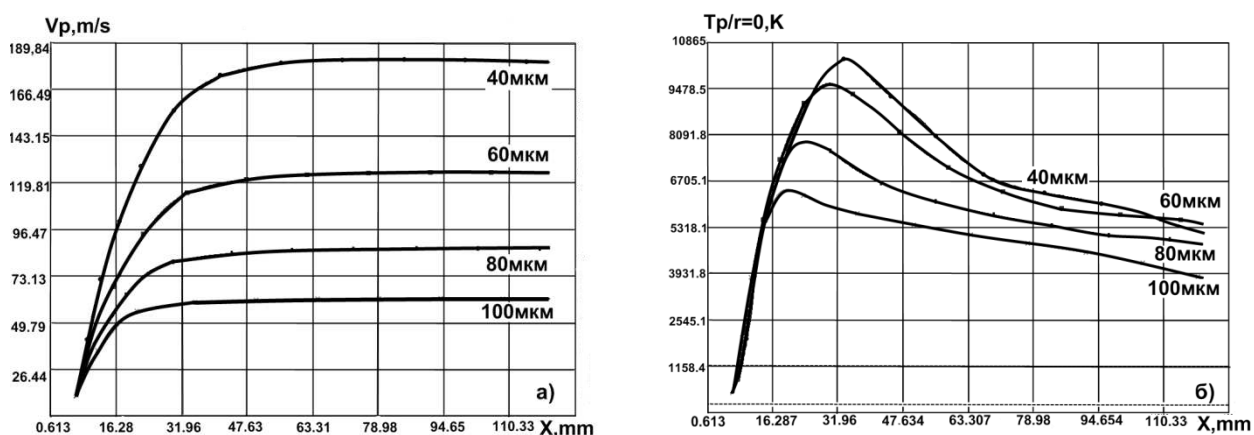


Рисунок 1. Изменение скорости (а) и температуры в центре частиц (б) (Zn) в зависимости от дистанции напыления для различных их диаметров (40, 60, 80 и 100 мкм).

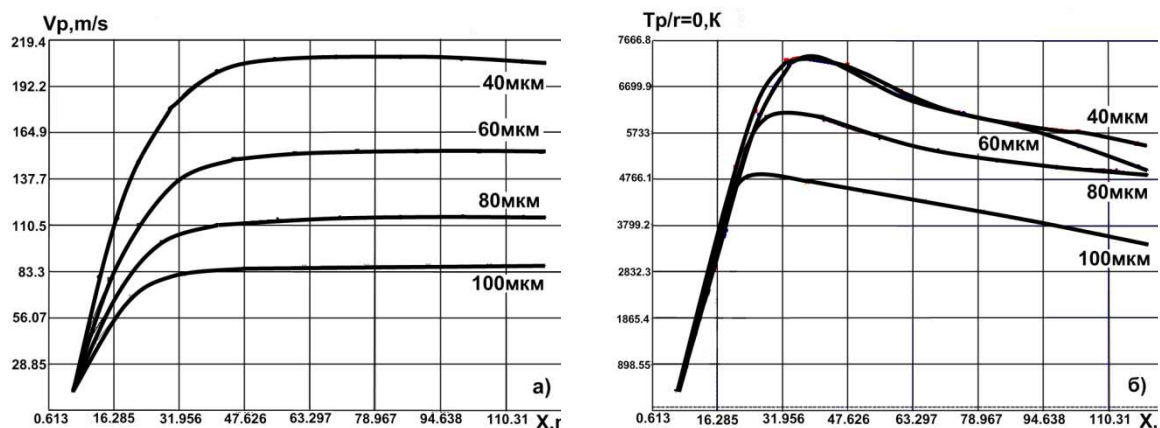


Рисунок 2. Изменение скорости (а) и температуры в центре частиц (б) (Al – 50% + Zn – 50%) в зависимости от дистанции напыления для различных их диаметров (40, 60, 80 и 100 мкм)

Сравнение результатов моделирования для рассматриваемых порошков показывает, что скорость частиц порошка AlZn в плазменной струе выше, чем для частиц порошка Zn, но температура в центре частиц порошка AlZn, наоборот, ниже. Это связано с тем, что частицы порошка AlZn находятся в плазменной струе меньше время. Анализ показывает также, что

скорость частиц и температура их нагрева в основном зависят от траектории движения частицы, площади поверхности и массы её, времени нахождения в плазменной струе. Начальная скорость ввода частицы в плазменную струю также существенно влияет на температуру, скорость и время пребывания в струе.

Представленные результаты моделирования динамики нагрева и движения частиц Zn-содержащих порошков позволяют определить набор и значения параметров технологического процесса нанесения покрытий: диаметр и скорость движения частиц порошка, расход порошка, дистанцию и время напыления, число проходов плазменной струи над основанием, влияние скорости частиц в момент соударения с подложкой на структуру (пористость и шероховатость поверхности покрытий), влияние температуры предварительного подогрева подложки на распределение напряжений в системе покрытие-подложка.

Работа выполнена при финансовой поддержке УрО РАН (Программа ОХНМ РАН, грант N 12-Т-3-1028) и РФФИ (грант № 13-08-12111 офи-м).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ф. Ильюшенко, С.П. Кундас, А.П. Достанко и др. *Процессы плазменного нанесения покрытий: теория и практика*. Минск, Армита, 1999.
2. С.П. Кундас, Д.В. Марковник, В.А. Гуревич, И.Н. Цырельчук. *Материалы, технологии и оборудование для упрочнения и восстановления деталей машин: Тематический сборник*. Минск: УП «Технопринт», 2003.

АТОМИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ТРЕКОВ ТЯЖЕЛЫХ ИОНОВ В ДИОКСИДЕ УРАНА

Писарев В.В., Стариков С.В.

*Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, 125412, Москва, ул.
Ижорская, д. 13 стр. 2. E-mail: pisarevvv@gmail.com*

В работе предложена модель для атомистического описания двухтемпературной релаксации в треках тяжёлых ионов в диоксиде урана. В предлагаемой модели ионная подсистема описывается методом классической молекулярной динамики, а электронные возбуждения описываются уравнением теплопроводности, которое численно решается на сетке. Взаимодействие между ячейкой атомистического моделирования и ячейкой для решения уравнения теплопроводности реализовано в рамках подхода Даффи-Резерфорда [1]. Передача энергии между электронной и ионной подсистемами осуществляется через пространственно неоднородный термостат, параметры которого зависят от локальной электронной температуры. В дополнение к модели Даффи-Резерфорда введены эффекты, вызываемые неоднородностью электронного давления [2].

Для молекулярно-динамического (МД) моделирования диоксида урана использовался потенциал взаимодействия MOX-07 [3]. Рассматривался режим электронного торможения иона, когда ион передает энергию преимущественно в электронную подсистему материала. Воздействие быстрого тяжёлого иона имитировалось заданием начального профиля электронной температуры, затем в МД моделировании исследовалась релаксация этого профиля. Показано, что в объёме диоксида урана образование треков происходит за счет плавления и рекристаллизации вещества в области около траектории иона. Трек представляет собой область повышенной концентрации дефектов. Площадь зоны расплава

линейно зависит от энерговклада, что позволяет оценить пороговый энерговклад для формирования трека величиной 20 кэВ/нм, что согласуется с литературными данными [4].

При пролёте иона вблизи поверхности трек может образовываться за счёт деформации поверхности на нанометровом масштабе. Показано, что в этом случае существенную роль в модификации поверхности играют эффекты электронного давления, таким образом, микроскопический механизм образования приповерхностного трека схож с лазерной абляцией.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.M. Duffy, A.M. Rutherford. *J. Phys.: Condens. Matter.* **19** (2007) 016207.
2. G.E. Norman, S.V. Starikov, V.V. Stegailov et al. *Contrib. Plasma Phys.* **53** (2013) 129.
3. С. Поташников, А. Боярченко, К. Некрасов, А. Купряжкин. *Альтернативная энергетика и экология.* **8** (2007) 43.
4. HJ. Matzke, P.G. Lucuta, T. Wiss. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* **167** (2000) 920.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МАТЕРИАЛОВ В ОБЛАСТИ ПРЕДПЛАВЛЕНИЯ ПРИ БЫСТРОМ НАГРЕВЕ

Сенченко В.Н.¹, Беликов Р.С.^{1,2}, Попов В.С.^{1,2}

¹ Объединённый институт высоких температур РАН, Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская 13, к.2. E-mail: pyrolab@ihed.ras.ru

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Россия, 141700, Московская область, Долгопрудный, Институтский пер., 9.

Созданная экспериментальная установка и метод позволяют исследовать с высокой точностью теплофизические свойства тугоплавких электропроводных материалов в области предплавления и в жидкой фазе. Проблема исследований свойств актуальна для высокотемпературной техники и энергетики, в первую очередь в связи с созданием ядерных реакторов нового поколения и авиационных двигателей, работающих при экстремально высоких температурах.

В последнее время значительно возрос интерес к численному моделированию термодинамических свойств тугоплавких металлов различными методами, к примеру: исходя из первых принципов [1,2], с помощью самосогласованной термодинамической модели твёрдого тела [3], методами молекулярной динамики и др. В этих работах отмечается существенное усиление влияния решеточного ангармонизма и точечных дефектов на термодинамические и упругие свойства тугоплавких металлов в области предплавления $0.6T_{пл} < T < T_{пл}$, которая является “трудной” для расчетов и где отмечается острый недостаток экспериментальных данных. Поэтому для проверки расчетов используются экспериментальные данные 70-х и 80-х годов прошлого века, которые показывают значительный разброс. В недавних обзорах [4,5] подчеркивается малочисленность экспериментальных исследований кинетики образования равновесных вакансий, значительный разброс имеющихся опытных данных и трудности исследования в области высоких температур. К примеру, данные различных авторов по концентрации равновесных вакансий в тугоплавких металлах при $T_{пл}$ лежат в интервале от 0.01 до 4.2 % (Ta, W, V и др.). Таким образом, исследуя поведение теплоемкости (наиболее сильно зависящей от тепловых дефектов) в области предплавления в широком диапазоне скоростей нагрева ($10^5 - 10^8$) Кс-1 представляется возможным изучить кинетику образования вакансий металлов.

На рисунке 1 показана блок-схема экспериментальной установки, основными элементами которой являются: камера высокого давления, система высокого давления, высоковольтный импульсный источник тока, быстродействующий пирометр, система регистрации электрических величин и обработки данных. Созданная установка позволяет реализовать скорости нагрева в широком диапазоне от 10^5 до 10^8 Кс⁻¹, а исследуемые образцы могут иметь большое сечение до нескольких мм² и размещаться в камере при высоком статическом давлении окружающего газа до 7000 бар. На установке также реализована обратная связь выключения импульса греющего тока при достижении образцом заданной температуры по сигналу от пирометра, задержка выключения составляет не более 3 мкс.

Суть реализованного метода заключается в быстром нагреве образца до $T_{пл}$ и выше за время от 25 мкс до 1000 мкс за счет объемного выделения тепла при прохождении по образцу электрического тока большой плотности. Нагрев осуществляется в изобарических условиях в камере высокого давления при статическом давлении буферного (инертного) газа до 7000 бар. Введенная энергия или энтальпия $H(t)$ может быть определена путем измерения импульса тока $I(t)$ и падения напряжения $e(t)$ между потенциальными зондами в средней части образца:

$$H(t) = \frac{1}{m} \left\{ \int_0^t [I(t)e(t) - \varepsilon_T \sigma S (T(t)^4 - T_0^4) - q_{\Sigma}] dt + H_0 \right\}$$

где ε_T - интегральная излучательная способность материала образца, σ - постоянная Стефана-Больцмана, S - площадь поверхности образца, заключенной между потенциальными зондами, m - масса части образца, заключенной между потенциальными зондами, H_0 - начальная энтальпия образца, T_0 - температура окружающей образец среды, q_{Σ} - мощность тепловых потерь за счет теплопроводности в узлы крепления образца и теплоотдачи в буферный газ. Таким образом, измеряя температуру поверхности образца во время эксперимента $T(t)$, ток $I(t)$ и напряжение $e(t)$, можно определить зависимость $H_P(T)$ и $C_P(T)$ путем дифференцирования вышеозначенного выражения.

Для измерения температуры образца был разработан оригинальный быстродействующий пирометр. Измерения температуры осуществляются в узком спектральном интервале около 25 нм в области длин волн $\lambda_1 = 0,650$ мкм и $\lambda_2 = 0,900$ мкм. Узкая спектральная полоса монохроматора с дифракционной решеткой обеспечивает постоянство эффективной длины волны в широком температурном диапазоне 1800 - 7000К. В пирометре установлена полевая зеркальная диафрагма, которая вместе с входным объективом формирует площадку визуирования на поверхности исследуемого объекта диаметром 0.3 мм.

Были проведены эксперименты на образцах из Та и Мо. Для приготовления образцов из Та использовалась фольга толщиной 0.05 мм и полоса толщиной 0.3 мм из высокочистого 99.9% тантала. Для приготовления образцов из Мо использовалась фольга толщиной 0.05 мм и полоса толщиной 0.3 мм из высокочистого 99.97% молибдена.

Для уменьшения методической погрешности определения истинной температуры были изготовлены образцы из фольги, имевшие U образную форму поперечного сечения. Излучение полости, при выбранной геометрии было близко к излучению серого тела.

На рисунке 2 приведены полученные экспериментальные данные по теплоемкости Та и данные из других источников. Погрешность измерения теплоемкости не превышала $\pm 4\%$ в области температур 2600-3250К. Из рисунка видно, что наши экспериментальные результаты показывают хорошее согласие с [3] до температуры 3200 К.

Данные [3] были получены расчетным путем и учитывают влияние нелинейного вклада ангармонизма решетки, электронной составляющей теплоемкости, вклад равновесных вакансий. При более высоких температурах в диапазоне $T_{пл}$ - 100К, полученные экспериментальные данные показывают ускоренный рост теплоемкости.

Основной вывод, сделанный на основании выполненного исследования, заключается в том, что определение истинной температуры по измеренной яркостной температуре с привлечением стационарных данных по спектральной излучательной способности дает большую методическую погрешность и может привести к существенным погрешностям определения теплоемкости в области предплавления.

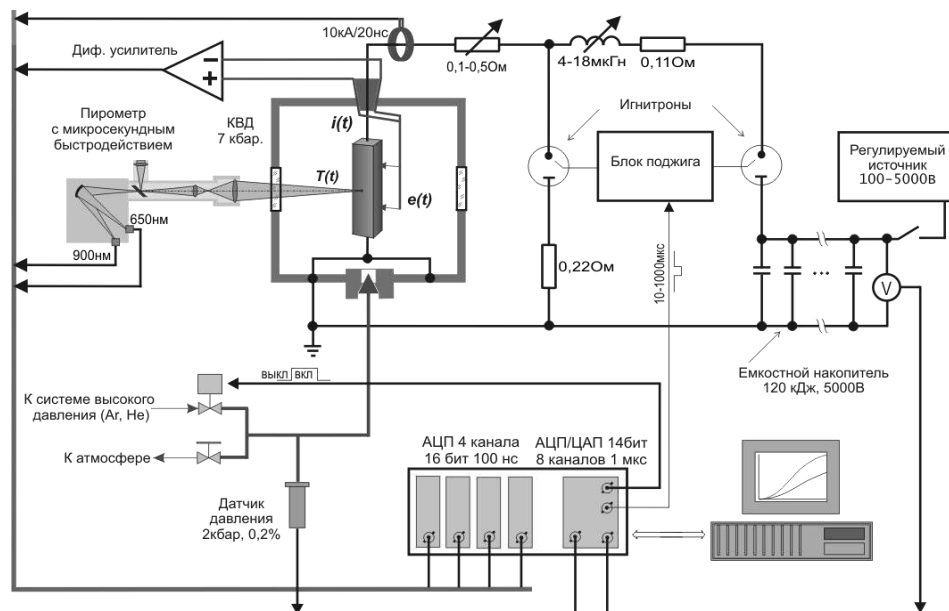


Рисунок 1. Схема модернизированной установки с нагревом образца импульсом электрического тока в условиях высокого статического давления буферного газа

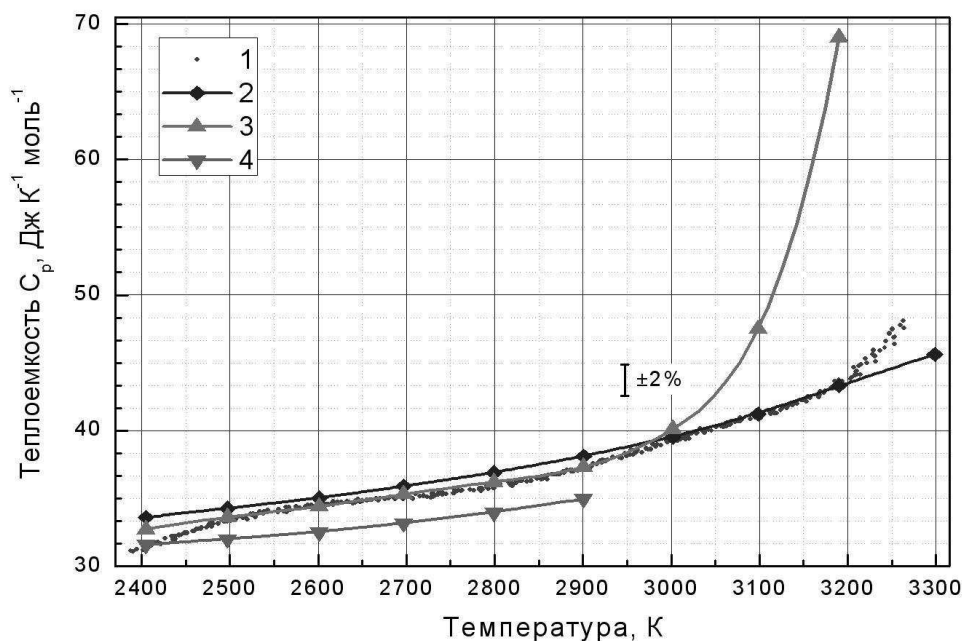


Рисунок 2. Температурная зависимость теплоемкости тантала: 1 – настоящая работа, 2 – [3], 3 – [6], 4 – [7]

Разработка и применение на действующей экспериментальной установке нового микросекундного полихроматического пирометра [8] позволит уменьшить погрешность для расчета истинной температуры образца в области предплавления.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-08-00925-(08-202) - а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z.L. Liu, L.C. Cai, X.R. Chen, Q. Wu. *J. Phys. Condens. Matter.* **21** (2009) 95408.
 2. V. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, Neugebauer *J. Physical Review B.* **79** (2009) 134106.
 3. В.Ю. Бодряков. *ТВТ.* **51** (2013) 233.
 4. В.Я. Чеховской, В.Э. Пелецкий. *ТВТ.* **49** (2011) 45.
 5. Y.A. Kraftmakher. *Physics Reports* **356** (2002) 1.
 6. С.В. Лебедев, Г.И. Можаров. *ТВТ.* **15** (1977) 53.
 7. И.И. Новиков, П.Г. Стрелков. *Исследования при высоких температурах.* Новосибирск, Наука, 1966.
 8. В.Н. Сенченко. *Сборник четвертой Всероссийской конференции по проблемам термометрии «Температура-2011».* Санкт-Петербург, 2011.
-

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ОДНОМЕРНАЯ ЗАДАЧА СВЯЗАННОЙ ОБОБЩЁННОЙ ТЕРМОУПРУГОСТИ ДЛЯ ПОЛУПРОСТРАНСТВА

Сокотущенко В.Н.

Объединенный институт высоких температур РАН,

Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2. E-mail: sokotushenko@mail.ru

Рассматривается упругое однородное изотропное полупространство при отсутствии массовых сил и с учётом конечности скорости распространения тепла и связанности полей деформации и температуры. Предполагается, что на границе заданы равномерно распределенные по пространственным координатам температура или тепловой поток, изменяющиеся по времени по закону дельта-функции Дирака, а перемещения и напряжения равны нулю. Начальные условия однородные. На бесконечности возмущения отсутствуют.

В линеаризованной постановке [1,2] задача сводится к начально-краевой задаче для системы уравнений в частных производных нестационарной связанной задачи обобщённой термоупругости. Для ее решения используются два подхода: применение преобразования Лапласа по времени с последующим решением краевой задачи для обыкновенного дифференциального уравнения и использование преобразований Лапласа, как по времени, так и по пространственной координате. Во втором варианте в изображения входят две постоянные, которые затем определяются из условий ограниченности решений.

Показано, что при втором подходе изображения имеют более простой вид. Однако в обоих вариантах точное определение оригиналов затруднено. Поэтому используется метод малых параметров, за которые принимается либо время, либо коэффициент связанности механического и температурного полей, либо обратная скорости распространения тепла величина, либо оба последних параметра. Построены соответствующие степенные ряды, коэффициенты которых найдены в явном виде. Приведены примеры расчетов и дана оценка их сходимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Д. Коваленко. *Термоупругость.* Киев: Высшая школа, 1975.
 2. В. Новацкий. *Динамические задачи термоупругости.* М.: Мир, 1970.
-

РАСЧЁТ УДАРНЫХ АДИАБАТ ДЛЯ SiO_2 ПО МОДЕЛИ ХАРТРИ–ФОКА–СЛЭТЕРА

Кадатский М.А., Хищенко К.В.

*Объединенный институт высоких температур РАН,
Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2. E-mail: makkad@yandex.ru*

Представлены результаты численных расчетов термодинамических характеристик (в том числе ударных адиабат) смесей химических элементов Si и O по модели Хартри–Фока–Слэтера (ХФС) [1] в широкой области давлений и температур. Исследована зависимость полученных результатов от выбора методики построения уравнения состояния для смеси. В частности, применена методика определения самосогласованных потенциалов для смеси простых веществ, предложенная Н.Ю. Орловым [2]. Для ячеечных моделей строения вещества этот метод позволяет согласовать химические потенциалы, рассчитанные отдельно для каждого из компонентов смеси. В качестве других (более простых) квантово-статистических моделей для сравнения выбраны модель постоянной плотности электронов, модель Томаса–Ферми (ТФ) и модель ХФС без учёта зонной структуры. Также проведено сравнение с имеющимися для диоксида кремния данными ударно-волновых экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ф. Никифоров, В.Г. Новиков, В.Б. Уваров. *Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы и методы расчета росселандовых пробега и уравнений состояния*. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000.
 2. Н.Ю. Орлов. *ЖВ МиМФ*. **26** (1986) 1215.
-

СЕКЦИЯ 4

НАНОМАТЕРИАЛЫ, НАНОЖИДКОСТИ, МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ КАК ОБЪЕКТЫ МЕТОДОВ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКОВ СКВАЖИН

Адебайо А.А., Барабанов В.П., Крупин С.В., Церажков П.И.

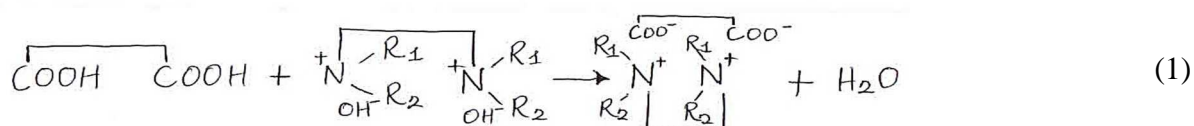
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: membrana@kstu.ru

В настоящее время наращивание объемов реализации нефти на внутреннем и внешнем рынках требует не только освоения новых месторождений, но и повышения выхода нефтедобычи. Это связано с тем, что большинство крупных месторождений мира находятся на поздней стадии разработки. Средняя конечная нефтеотдачи пластов по различным странам и регионам составляет от 25-40% [1]. Соответственно, растет актуальность научно-технических разработок новых методов увеличения нефтеотдачи и поиска способов более эффективного использования ранее применяемых методов.

Многие нефтяные компании, в том числе и российские, озадачены решением вопросов интенсификации нефтедобычи. В связи с этим, растет интерес к реагентам повышения нефтеотдачи пластов. Количество нефти, добываемой с помощью методов увеличения нефтеотдачи в России составляет 1,5 млн т/год. Из них, порядка 20% составляют потекотклоняющие технологии [2]. Это обусловлено тем, что при интенсивном режиме эксплуатации нефтяных месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, резко возрастает обводненность скважин, что вынуждает решать задачу сокращения водопритоков из продуктивных пластов. В промышленности существует ряд методов снижения обводнения скважин. Эффективность этих методов зависит от условий месторождений и в среднем не достигает 60%. Для условий месторождений России разработан ряд тампонажных материалов и водоизолирующих реагентов, представленные в работах [3]. Полиэлектролиты представляют собой полимеры в составах молекул которых входят группы, способные к ионизации в растворе.

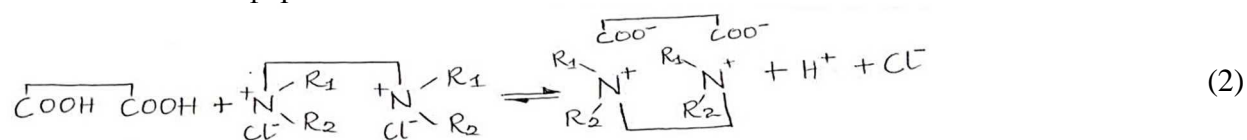
Известно, что полиэлектролиты в зависимости от природы функциональных групп диссоциируют по разным схемам. Полиэлектролиты подразделяются на поликатионы (при диссоциации которых основная макромолекула приобретает положительный заряд), полианионы (заряд ионизированной полимерной молекулы отрицательный) и полиамфолиты (макромолекулы содержит как положительные, так и отрицательные заряды). Полиэлектролитные комплексы образуются в результате реакции разного рода между противоположно заряженными полиэлектролитами, образовавшие макромолекулы удерживаются солевыми связями. Реакции взаимодействия происходят по следующим схемам:

- а) Реакция нейтрализации между растворами поликислоты и сильного полиоснования:



Реакция протекает необратимо с большим тепловым выходом, вследствие образования слабодиссоциирующего продукта – воды. Другим продуктом реакции является осадок полиэлектролитного комплекса.

- б) Реакция обмена между полиэлектролитами, когда один или оба полиэлектролита находятся в солевой форме:

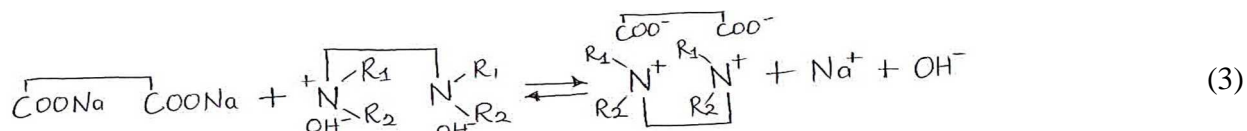


Поликислота

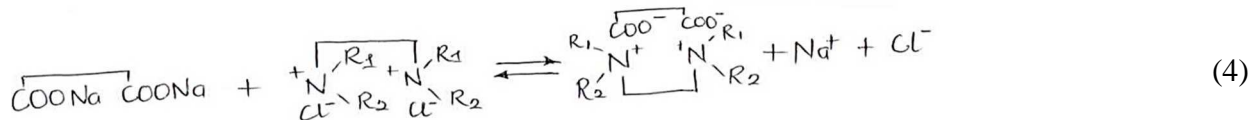
соль полиоснования

ПЭК

кислота



Соль поликислоты полиоснования ПЭК щелочь



Соль поликислоты полиосоль ПЭК нейтральная соль

В результате реакций обмена образуется нерастворимое соединение – полиэлектролитный комплекс и низкомолекулярный продукт реакции- минеральная кислота (схема (2), щелочь (схема (3) или нейтральная соль (схема (4)). Реакции обмена обратимы. Увеличивая концентрацию низкомолекулярного продукта реакции (электролита) в растворе (т.е. в надосадочной жидкости- часть суспензии расположенная над осадком), можно смещать равновесие реакции (2)- (4) влево. Особенно просто это осуществить в реакциях (2) и (3), когда один из полимерных реагентов- слабый полиэлектролит и реакция сопровождается выделением протонов или гидроксил-ионов.

Равновесия подобных реакций обмена между низкомолекулярными веществами полностью смещены влево, то есть реакция практически не осуществимо. Следовательно, прохождение реакций обмена между полиэлектролитами нельзя объяснить опецифическим сродством реакционных групп. Движущей силой процесса являются не энергетические изменения, а выигрыш в энтропии системы за счет высвобождения низкомолекулярных ионов, ранее связанных с полиионом. Реакции подобного типа называются кооперативными реакциями и возможны лишь в химии высокомолекулярных соединений. Реакция образования полиэлектролитного комплекса протекает в узком интервале рН надосадочной жидкости. Положение области на шкале рН, в которой происходит реакция, определяется характеристическими константами диссоциации слабых поликислот и полиоснований. Крутизна зависимости степени связывания полиэлектролитов от рН различна для различных пар полиэлектролитова также для реакции одной и той же пары полиэлектролитов в кислой и щелочной средах.

Действие водоограничительного материала (ВОМ) на основе интерполимерных комплексов (ИПК)в пресных и слабоминерализованных пластовых водах (плотность 1060 кг/м³) основано на формировании прочного водонерастворимого материала в результате разбавления исходных реагентов водой. Эффективное действие ВОМ ИПК в высокоминерализованных пластовых водах может быть основано как на формировании прочного водонерастворимого материала, так и на продуктах взаимодействия компонентов ИПК с многозарядными катионами пластовых вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обзор современных методов повышения нефтеотдачи пласта <http://www.petros.ru/rus/news/?action=show&id=276>
2. Р.Х. Муслимов. *Современные методы повышения нефтеизвлечения: проектирование, оптимизация и оценка эффективности*. Казань: ФЭН, 2005.
3. А.А. Ахметов. *Капитальный ремонт скважин на Уренгойском месторождении*. Уфа: УГНТУ, 2000.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ

Ананьев С.Ю.¹, Mases M.², Waldbock J.³, Noël M.², Lee Y.², Dossot M.³,
Devaux X.³, McRae E.³, Soldatov A.V.², Милявский В.В.¹, Долгобородов А.Ю.¹

¹*Объединенный Институт Высоких температур РАН,
Россия, 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2. E-mail: Serg.ananev@gmail.com*

²*Lulea University of Technology, Sweden, Lulea.*

³*CNRS-University of Lorraine, France, Villers-lès-Nancy.*

Данное исследование было направлено на изучение свойств двустенных (ДУНТ) и одностенных (ОУНТ) углеродных нанотрубок под воздействием высоких давлений, возникающих при ударно-волновом нагружении, а также на определение давлений, выше которых происходят необратимые повреждения структуры нанотрубок. Ранее были проведены эксперименты, показывающие высокую структурную стабильность ДУНТ при статическом сжатии.

В экспериментах нагружались несколько образцов углеродных нанотрубок различной чистоты: ДУНТ с содержанием нанотрубок около 60% в исходном веществе, ДУНТ с содержанием нанотрубок 95%, и ОУНТ, содержащие более 95% нанотрубок в исходном веществе. Пиковые давления в образцах достигались за счет многократных переотражений ударной волны между стенками ампулы сохранения и были равны 14 - 98 ГПа для ДУНТ и 19 - 52 ГПа для ОУНТ. Анализ образцов после нагружения проводился методом электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и методом комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС). Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что происходят значительные повреждения нанотрубок - они ломаются, сплюсчиваются и даже разворачиваются вдоль оси, образуя листы графена. Структурные повреждения нанотрубок, а также отношение интенсивностей D- и G-пикулов увеличиваются с ростом давления в ударной волне. Пороговое давление структурной стабильности ДУНТ лежит между давлениями в 26 и 30 ГПа и около 19 ГПа для ОУНТ. Как ДУНТ, так и ОУНТ продемонстрировали более высокую устойчивость к структурным повреждениям при статическом сжатии, чем при ударно-волновом нагружении.

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ СВОБОДНОЙ СТРУИ РАСШИРЯЮЩЕГОСЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА ЧЕРЕЗ КАНАЛЫ МИКРОННЫХ РАЗМЕРОВ

Блинов Т.Х., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Кузнецова И.В., Сабирзянов А.Н.
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: blinov_timur@mail.ru

Одной из актуальных задач современной медицины является получение микро- и наноразмерных фармацевтических субстанций. Размер частиц определяет размеры поверхности, что в свою очередь контролирует скорость растворения, усвояемость и действие лекарства. Одним из методов получения фармацевтических субстанций высокой чистоты является метод быстрого расширения сверхкритических растворов (метод RESS – Rapid Expansion of Supercritical Solution). В процессе быстрого расширения сверхкритических растворов в области свободной струи происходит три основных механизма образования и роста частиц: образование критических зародышей, конденсация и коагуляция. На механизм образования частиц влияют такие параметры, как плотность, давление, температура, скорость и явления в процессе истечения: турбулентность, ударные волны и смешение с

фоновым газом. Механизмы образования и роста частиц мало изучены диска Маха в связи со скачкообразным изменением термодинамических параметров и механическим взаимодействием растущих частиц с ударными волнами. Для экспериментального измерения температурного профиля потока после выхода из канала расширения возможно применение системы из хромель-копелевой термопары, а так же использовать тепловизор. Экспериментальный анализ поля температуры в потоке позволяет идентифицировать геометрию боковых ударных волн и диска Маха по скачкообразному изменению температуры.

Экспериментальная часть

Опыты в данной работе проводились на модернизированной установке RESS-100-2 Base (рис. 1) фирмы Thar Technologies Inc. Данная установка включает в себя: насос высокого давления, теплообменник охлаждения CO_2 , электронагреватель, насытитель со смотровым окном и мешалкой, устройство расширения, сборник частиц, систему контроля и защиты. Установка обладает следующими техническими характеристиками: рабочее давление $6 \div 60$ МПа (с мешалкой до 40 МПа); номинальный массовый расход сверхкритического растворителя $8 \cdot 10^{-4}$ кг/с (пиковое значение расхода может достигать $1,6 \cdot 10^{-3}$ кг/с); рабочая температура от комнатной до 393 К.

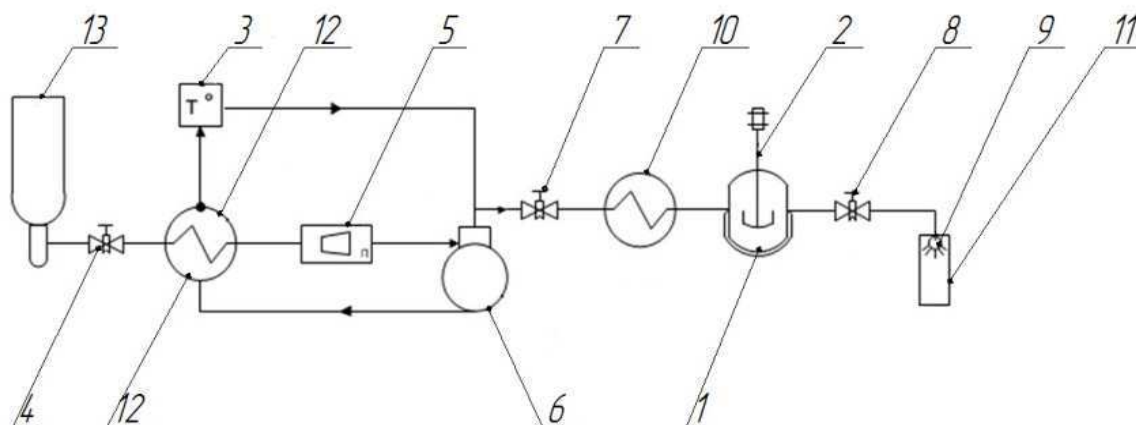


Рис. 1. Экспериментальная установка TharRESS-100-2 Base. 1 - насытитель; 2 - мешалка; 3 - термостат; 4, 7, 8 - вентиль; 5 - расходомер; 6 - насос высокого давления; 9 - устройство расширения; 10 - теплообменник на нагрев (электронагреватель); 11 - камера расширения; 12 - теплообменник - охладитель; 13 – баллон с CO_2

На первом этапе данной работы для исследования температурного поля в струе расширяющегося потока углекислого газа предлагается использовать систему из хромель-копелевой термопары. Изменяя место положение термопары, измеряется температура в любой исследуемой точке расширяющегося потока (рис. 2).

Устройство 4, которое передвигает рамку с термопарой 2, необходимо для точного расположения термопары на определенном расстоянии от сопла 1, которое измеряется с помощью линейки 3. Процесс измерения температуры потока происходит следующим образом. Сверхкритический диоксид углерода расширяется в атмосферу. Рамка с термопарой устанавливается по центру сопла и далее измерение температуры потока происходит с помощью прибора ТРМ 200. После чего рамка спускается ниже на 1 мм и процесс повторяется.

Также для исследования температурного поля в струе расширяющегося потока углекислого газа предлагается использовать инфракрасный тепловизор FlukeTi-25 (рис 3).

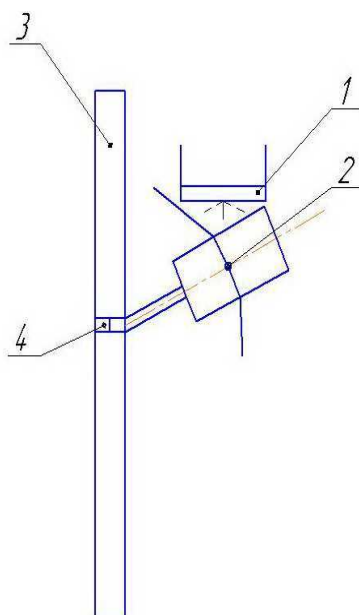


Рис. 2. 1-сопло; 2-термопара; 3-линейка; 4-устройство передвижения

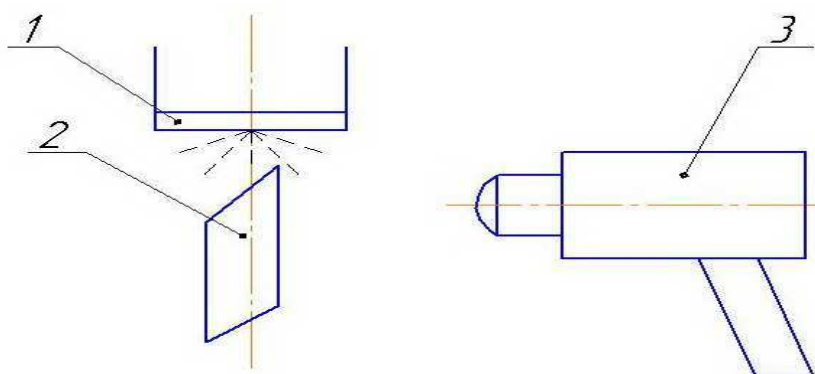


Рис.3. 1-сопло; 2-металлическая пластинка; 3-тепловизер

Сверхкритический диоксид углерода, расширяясь в атмосферу через сопло 1, попадает на металлическую пластинку 2, у которой в свою очередь меняется температурное поле. Это изменение отмечается с помощью тепловизера 3. Использование данных методик позволяют качественно исследовать профиль температурного поля в струе расширяющегося потока.

Работа выполнена в рамках Соглашения №14-08-31319\14 от 14.02.2014 с федеральным государственным бюджетным учреждением «Российский фонд фундаментальных исследований».

ЛИТЕРАТУРА

1. И.В. Кузнецова, И.И. Гильмутдинов, И.М. Гильмутдинов и др. *Вестник Казанского технологического университета*. **1** (2012) 111.
2. И.В. Кузнецова, Р.Р. Илалов, И.И. Гильмутдинов и др. *Вестник Казанского технологического университета*. **3** (2011) 38.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И ПОЛНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ PtOs₃ И Pt₃Os₃

Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: garifz@kstu.ru

Биметаллические нанокластеры, в которых атомы платины соединены с атомами осмия представляют интерес как экспериментальных, так и теоретических исследований, для использования в каталитических реакциях. Взаимодействием Pt(PBu₃)₂ с Os₃(CO)₁₂ были получены соединения PtOs₃(CO)₁₂(PBu^t)₃ и Pt₃Os₃(CO)₁₂(PBu^t)₃, анализ которых был проведен методом рентгеновской дифракции [1].

Нами были оптимизированы биметаллические нанокластеры PtOs₃ и Pt₃Os₃ (рис.1) с использованием DFT методов с различными базисными наборами.

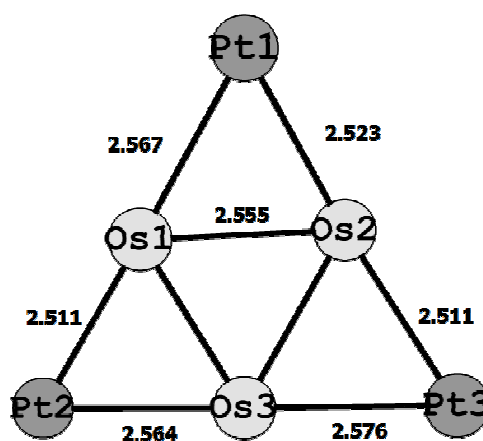


Рис. 1 Структура нанокластера Pt₃Os₃ (метод B3LYP/LanL2DZ)

Расчетные геометрические параметры и полная электронная энергия основной структуры нанокластера PtOs₃ в состоянии с мультиплетностью 3 приведены в таблице 1, а расчетные геометрические параметры и полная электронная энергия нанокластера Pt₃Os₃ - в таблице 2.

Таблица 1. Геометрические параметры и полная электронная энергия (E) нанокластера PtOs₃ с мультиплетностью 3 (длины связей в Å)

Метод	r(Pt1-Os1)	r(Pt1-Os2)	r(Os1-Os2)	r(Os2-Os3)	r(Os1-Os3)	E, Хартри
B3LYP/LanL2DZ	2.515	2.652	2.389	2.636	2.361	-392.1241
B3LYP/CEP-121G	2.563	2.563	2.355	2.437	2.437	-393.3749
Эксперимент [1] в соед. PtOs ₃ (CO) ₁₂ (PBu ^t) ₃	2.793	2.860	2.959	2.911	2.863	-

Как видно из таблицы 1, значения расчетных длин связей Pt-Os и Os-Os меньше, чем наблюдаемые в эксперименте. По методу B3LYP/CEP-121G нанокластер PtOs₃ имеет симметричные стороны, в отличие от наблюдаемого в эксперименте.

Как видно из таблицы 2, рассчитанное методом B3PW91/LanL2DZ значение длины связи Os1-Os2 больше, чем значения, рассчитанные методами B3LYP/LanL2DZ и B3LYP/CEP-121G и наблюдаемые в эксперименте.

Таблица 2. Геометрические параметры и полная электронная энергия (E) нанокластера Pt₃Os₃ с мультиплетностью 3 (длины связей в Å)

Метод	r(Pt1-Os1)	r(Pt2-Os1)	r(Pt1-Os2)	r(Pt2-Os3)	r(Os1-Os2)	r(Pt3-Os2)	E, Хартри
V3LYP/LanL2DZ	2.567	2.511	2.523	2.564	2.555	2.511	-630.5733
V3LYP/CEP-121G	2.521	2.512	2.562	2.568	2.534	2.512	-633.0732
V3PW91/LanL2DZ	2.506	2.456	2.497	2.655	3.350	2.518	-630.8419
Эксперимент [1] в соед. Pt ₃ Os ₃ (CO) ₁₂ (PBu ^t ₃) ₃	2.779	2.818	2.818	2.788	2.972	2.803	-

ЛИТЕРАТУРА

1. R.D. Adams, B. Captain, Lei Zhu. *Inorganic Chemistry*, **1** (2006) 430.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕКСТОЛИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

Данилова-Третьяк С.М., Евсеева Л.Е., Танаева С.А.

*Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова НАН Беларуси,
Белоруссия, 220072, Минск, ул. П.Бровки, 15*

Широкое применение в технике получили композиционные материалы, армированные тканями. В частности, эффективными конструкционными материалами являются стекло- и асботекстолиты на фенолоформальдегидных и других термостабильных связующих. Теплофизические характеристики таких материалов зависят от плотности и химико-минералогического состава, а также от структуры, пористости, влажности материалов и заданного температурного диапазона эксплуатации.

Проведены сравнительные экспериментальные исследования теплофизических свойств традиционных и модифицированных асботекстолитов в диапазоне температур $-150 + 150$ °С в зависимости от типа углеродного нанонаполнителя.

Показано, что наибольшее увеличение (почти в два раза) коэффициентов тепло- и температуропроводности наблюдается для текстолита, модифицированного мелкофракционной нанонаполнителя, углеродными нанотрубками. Удельные теплоемкости модифицированных и традиционных асботекстолитов практически совпадают в пределах погрешности измерений.

Изучено влияние глубокого охлаждения и знакопеременных тепловых нагрузок (термоциклирования) на теплофизические свойства традиционных и модифицированных текстолитов. Показано, что термоциклирование понижает коэффициент теплопроводности и температуропроводности. Причем, наибольшее уменьшение происходит при первых термоударах. При дальнейшем увеличении числа термоциклов происходит залечивание дефектов и небольшое повышение теплопроводности. Модификация углеродными наноматериалами оказывает неоднозначное влияние на коэффициент теплопроводности исследуемых материалов при термоциклировании. Наибольшее уменьшение теплопроводности текстолитов после термоциклирования наблюдается при модификации крупной фракцией углеродных наноматериалов и наименьшее – при модификации углеродными нанотрубками.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ НАНОСТРУКТУРИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Загребин Л.Д.¹, Артанов А.М.¹, Перевозчиков С.М.¹, Мухаметшина И.Ю.¹, Ладьянов В.И.²

¹ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т.Калашиникова», Удмуртская Республика, г. Ижевск, 426069, ул. Студенческая 7.

²Физико-технический институт УрО РАН,
Удмуртская Республика, г. Ижевск, 426000, ул. Кирова, 132

Применение традиционных материалов в различных отраслях промышленности в настоящее время зачастую не удовлетворяют современным запросам, так как исчерпали ресурс эксплуатационных и других свойств. Решением проблем может стать переход к наноструктурным материалам, которые отличаются по своим свойствам от материалов в крупнокристаллическом состоянии, но схожим по химическому составу. Ранее [1, 2] мы рассматривали температурную зависимость теплопроводности исследуемых материалов. В данной статье мы рассмотрим влияние на температурную зависимость теплоемкости при введении примеси в 3d переходные металлы и эпоксидную смолу.

В качестве объекта теплофизического исследования для 3d переходных металлов было выбрано механически сплавленное карбонильное железо с добавлением изоэлектронных *sp*-элементов (*sp* = C, Ge, Sn). Целью настоящей работы является рассмотреть изменения теплоемкости железа с *sp*-элементами (*sp* = C, Ge, Sn) от температуры. Во втором случае в качестве объекта теплофизического исследования был выбран эпоксидный полимер, включающий в качестве основы эпоксидную диановую смолу марки ЭД-20 и отвердитель аминного типа – полиэтиленполиамин (ПЭПА), модифицированного медь/углеродным НК в соотношении 0,001, 0,003 и 0,005 % НК к 1 масс.ч., из которого подготовлены цилиндрические образцы для определения температурной зависимости теплоемкости. Отверждение ЭП осуществлялось при температуре 293-298 К.

Для получения данных о температурной зависимости теплоемкости были проведены исследования теплоемкости динамическим методом, калориметрическим прибором ИТ-С-400 [3].

На рисунке 1 представлена температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 298-448 К различных по составу смесей наноконпозитов Fe(68)-M(32) (M = Ge, Sn). Рассмотрим температурную зависимость теплоемкости порошка чистого Fe и смеси порошка Fe(95) с *sp*-элементом C(5). Система Fe(95)-C(5) была выбран в связи с тем, что, образовавшийся в процессе механического измельчения цементит [4] полностью растворяется в железе. Больше атомное процентное содержание углерода замедляет в процессе механического измельчения процесс растворения цементита. При этом остаточный цементит не значительно влияет на теплофизические свойства образца. В системе Fe-C на первом этапе происходит уменьшение теплоемкости, связанное с тем что структура в процессе механического сплавления и отжига не завершила процесс полного перехода в нанокристаллическую фазу и присутствует остаточная аморфная фаза. При температуре 348 К процесс перехода из аморфной фазы завершается, материал переходит в более стабильную нанокристаллическую фазу.

Известно, что смеси порошка Fe(68) с *sp*-элементом Sn(32) при комнатной температуре представляет собой антиферромагнетик [5]. При температуре 378К теряет свои магнитные свойства, теплоемкость достигает максимального значения и превращается в парамагнетик. Теплоемкость смеси порошка Fe(68) с *sp*-элементом Ge(32) представленного на рис. 1 на всем температурном интервале практически не изменяется, подчиняясь закону Дюлонга-Пти.

Определение температурной зависимости теплоемкости эпоксидных смол проведены на четырех видах образцов, различающихся по составу. В качестве эталона, сравниваемых с

материалами, модифицированными нанокompозитами, взят эпоксидный полимер на основе смолы марки ЭД-20.

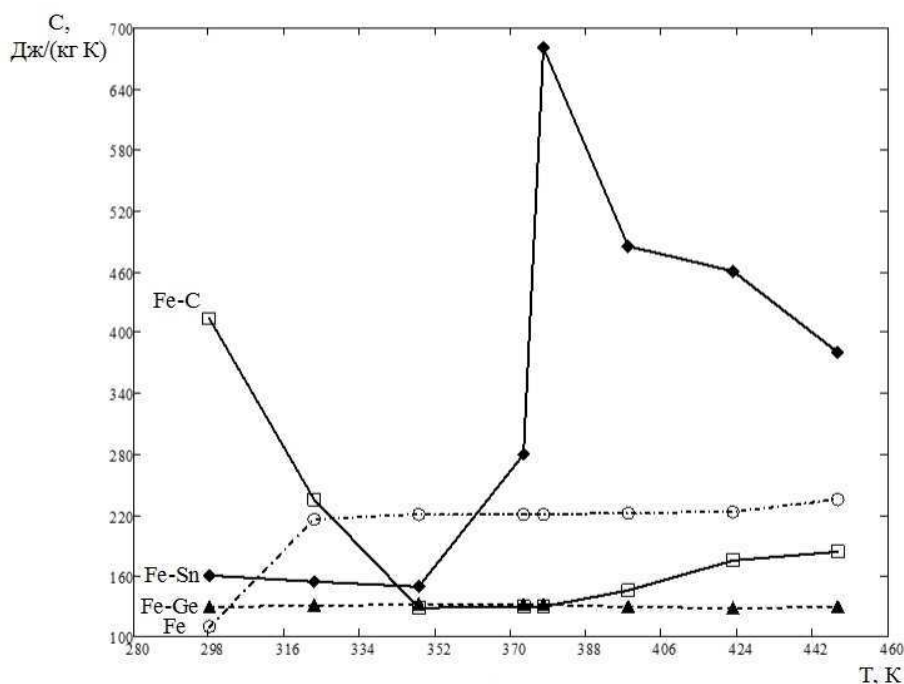


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости наноструктурируемого чистого Fe, Fe(68)-M(32) (M = Ge, Sn) и Fe(95)-C(5)

Введение НК способствует повышению теплоемкости эпоксидного полимера. По данным исследования теплоемкость немодифицированного эпоксидного полимера при 298 К составляет 1794 Дж/кг·К, тогда как у эпоксидных полимеров, содержащих 0,001, 0,003 и 0,005 % медь/углеродного нанокompозита 1855, 1912 и 2397 Дж/(кг·К) соответственно.

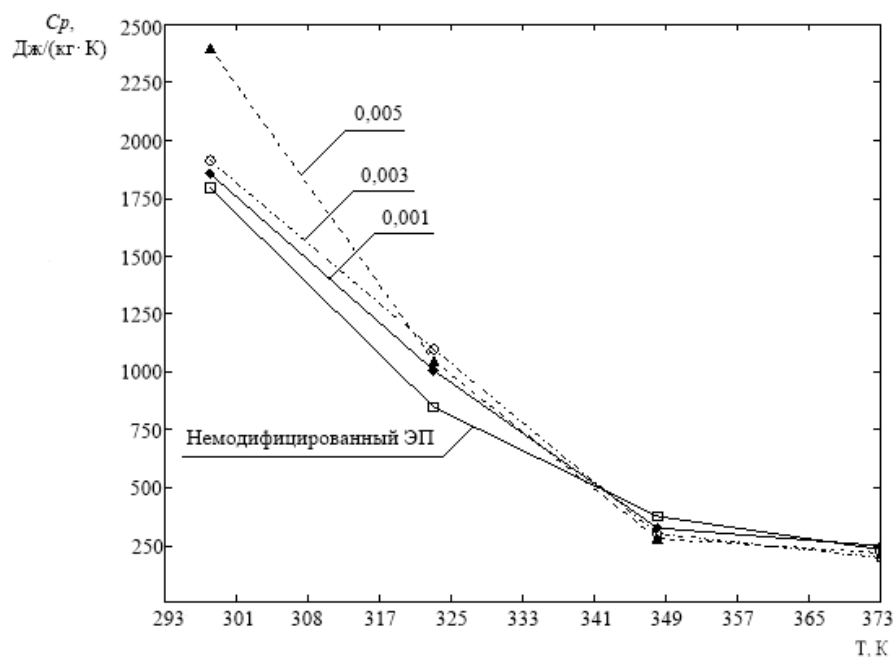


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости эпоксидного полимера модифицированной Cu/C нанокompозитами и немодифицированного образца

Рост теплоемкости модифицированных эпоксидных полимеров связан с образованием дополнительных координационных связей между частицами медь/углеродного НК и макромолекулами полимера, увеличением степени конверсии эпоксидных групп и образованием фазы с более упорядоченной структурой.

С увеличением температуры уменьшается число межмолекулярных водородных связей, уменьшается энергия вращательной и колебательной составляющей пика, что приводит к перераспределению электронной плотности и уменьшению длин связей аминных групп (рисунок 2) приводящее к уменьшению теплоемкости эпоксидных полимеров. До температуры 342 К теплоемкость уменьшается по экспоненциальному закону. Выше температуры 342 К происходит разрушение межмолекулярных водородных связей эпоксидных полимеров и теплоемкость немодифицированных и модифицированных медь/углеродными нанокompозитами практически не различаются между собой (подчиняется закону Дюлонга-Пти и близка $3R$).

Исследованы температурные зависимости теплоемкости эпоксидных полимеров, модифицированных медь/углеродными наноструктурами и механоактивированных нанокристаллических сплавов Fe с *sp*-элементами (*sp* = C, Ge, Sn). Определен характер изменения теплоемкости и от масс. % нанокompозита в образце для эпоксидных материалов и установлено что введение металл/углеродных нанокompозитов приводит к повышению термостабильности эпоксидных полимеров, способствуя смещению точки разложения. Также установлено что введение *sp*-элементов в нанокристаллическое Fe приводит к существенным изменениям теплоемкости. Теплоемкость сильно зависит от вводимого *sp*-элемент, степени разупорядоченности полученного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.Д. Загребин, А.М. Артанов, И.Ю. Мухаметшина, А.Л. Ульянов. *Нанотехника*. **1**(2014) 79.
2. А.М. Артанов, Л.Д. Загребин, И.Ю. Мухаметшина и др. *Нанотехника*. **1**(2013) 57.
3. Е.С. Платунов, И.В. Баранов, С.Е. Буравой и др. *Теплофизические измерения*. СПб.: Изд-во СПбГУНиПТ, 2010.
4. Г.А. Дорофеев, Е.П. Елсуков, А.Л. Ульянов. *Известия РАН Сер. Физическая*. **10** (2005) 1465.
5. Е.П. Елсуков, Г.А. Дорофеев, Г.Н. Коныгин и др. *Химия в интересах устойчивого развития*. **6** (1998) 131.

ЛАЗЕРНЫЕ ФОТОАКУСТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Козлов Д.Н.¹, Kiefer J.², Seeger T.³

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

Россия, ул. Вавилова 38, 119991, Москва. E-mail: dnk@kapella.gpi.ru

²Technische Thermodynamik, University of Bremen, Germany, Badgasteiner Str. 1, D-28359 Bremen. E-mail: jkiefer@uni-bremen.de

³Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, University of Siegen, Germany, Paul-Bonatz-Str. 9-1 D-57076 Siegen. E-mail: thomas.seeger@uni-siegen.de

Ионные жидкости (ИЖ) - соли органических кислот с низкой температурой плавления - обладают набором уникальных свойств, обеспечивающих широкое применение таких жидкостей на практике, например, в качестве растворителей, экстрагентов, катализаторов или электролитов. Высокие растворяющая способность, электропроводность и электрическая

стабильность, негорючесть и нетоксичность, исключительно низкое давление пара и высокая вязкость различных ИЖ сохраняются в широком температурном диапазоне. Возможность комбинировать различные катионы и анионы при синтезе ИЖ позволяет получать жидкости с заданными специфическими свойствами.

В докладе представлены результаты использования лазерно-индуцированных решеток (ЛИР) - пространственно-периодических модуляций показателя преломления среды, обусловленных генерацией в ней ультразвуковых волн и стационарных модуляций плотности импульсом лазерного излучения накачки наносекундной длительности, - для измерений физико-химических параметров ИЖ, имеющих один и тот же катион, 1-этил-3-метилимидазолий, [EMIm], и различные анионы, такие как дицианамид, [N(CN)₂], метилсульфит, [MeSO₃], трицианометанид, [C(CN)₃], бис(трифторметилсульфонил)имид, [NTf₂], и этилсульфат, [EtSO₄]. Измерения проводились при комнатной температуре (301 К). ЛИР генерировались в результате релаксации энергии квази-резонансного возбуждения обертоновых и составных валентных колебаний СН-связей в катионах [EMIm] излучением Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм [1]. Частота возникающего ультразвука составляла 30-50 МГц. Регистрация временной эволюции интенсивности дифрагированного на ЛИР непрерывного пробного лазерного излучения позволила измерить не только скорость звука в исследуемых ИЖ и коэффициент их температуропроводности, но и коэффициент затухания ультразвуковых волн. Из этой величины, с использованием известных из литературы значений сдвиговой вязкости и теплопроводности ИЖ, удалось, насколько нам известно, впервые определить объемную вязкость трех из пяти исследуемых ИЖ.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.N. Kozlov, J. Kiefer, T. Seeger, A.P. Fröba, A. Leipertz. *J. Phys. Chem.* **B115** (2011) 8528.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНАТА БАРИЯ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Каллаев С.Н.^{1,2}, Омаров З.М.¹, Ферзилаев Р.М.¹, Садыков С.А.², Абдулвахидов К.³

¹Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, Россия, 367003, Махачкала, ул. М.Ярагского, 94. E-mail: kallaev-s@rambler.ru

²Дагестанский государственный университет, Россия, 367000, Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а. E-mail: ssadyk@yandex.ru

³Южный федеральный университет, Россия, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42. E-mail: phys.kam@mail.ru

Нанокристаллическая сегнетокерамика достаточно широко исследовалась в последние годы, тем не менее, осталось много нерешенных проблем, связанных с природой фазовых переходов и особенностями поведения физических и структурных свойств в таких керамиках в широкой области температур. Более того, структура и свойства таких соединений и их изменения при внешних воздействиях в последнее время является предметом обсуждения. Все это стимулирует и делает актуальными дальнейшие подробные исследования оксидных керамических материалов с наноразмерными структурами. В частности, исследование теплоемкости в широком температурном интервале позволяет получить важную информацию о природе физических явлений в наноматериалах: температуре фазового перехода, его размытия, (избыточной) энтропии и величине спонтанной поляризации.

В настоящей работе представлены результаты исследований теплоемкости наноструктурированной керамики BaTiO₃ в широкой области температур 150-600К.

Керамика BaTiO_3 для исследований, получена твердофазным методом, спеканию которой предшествовала обработка при комнатной температуре синтезированной шихты внаковальнях Бриджмена силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД) [1]. Спекание образцов осуществлялось в вакууме (10^{-3} мм.рт.ст.) при температуре 1000°C в течение 1 часа.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC - 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (Германия). Скорость изменения температуры образца составляла $5 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$. Точность измерения теплоемкости не превышала 3%.

На рис.1 приведены микрофотографии эталонного и одного из наноструктурированных образцов (120 MPa), сделанные на электронном микроскопе Supra-25. Сравнительный анализ размеров и формы частиц до и после механического воздействия показал, что во втором случае все частицы имеют неправильную форму. Разброс их размеров в зависимости от приложенного давления составлял интервал 50-1200 нм. Некоторые большие размеры частиц - это следствие слипания более мелких частиц под воздействием приложенного давления.

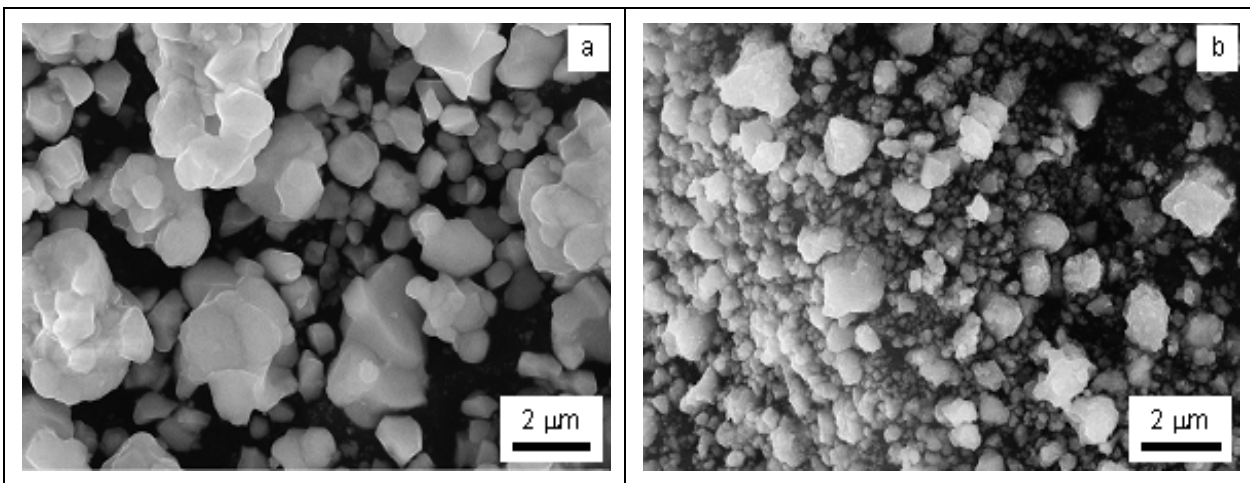


Рис.1. Микрофотографии эталонного (а) и наноструктурированного (при $P=120 \text{ MPa}$) (б) образцов BaTiO_3 .

На рис.2 представлена температурная зависимость теплоемкости эталонного и наноструктурированных образцов керамики BaTiO_3 в интервале температур 290-600 К, включающий область сегнетоэлектрического перехода из кубической в тетрагональную фазу. Видно, что в нанокристаллических образцах титаната бария наблюдаются размытые аномалии теплоемкости, причем, температура, соответствующая максимуму аномальной части теплоемкости и ее величина, уменьшается с увеличением сдвиговой нагрузки.

Таким образом, проявляются две особенности фазовых переходов в наноструктурированной керамики BaTiO_3 : существенное размытие фазового перехода в широком интервале температур (как в релаксорах) и нелинейное убывание температуры фазового перехода с увеличением приложенного давления.

Из температурной зависимости теплоемкости BaTiO_3 можно найти изменение энтропии фазового перехода и температурную зависимость спонтанной поляризации $P_S(T)$, используя известные термодинамические соотношения [2]

$$\Delta S = \int \frac{C_p(T) - C_p^0(T)}{T} dT, \quad (1)$$

$$P_S(T) = \left(\Delta S(T) \frac{2\epsilon}{\alpha} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где $C_p^0(T)$ - фоновая теплоемкость образца, ϵ_0 -диэлектрическая проницаемость вакуума, α -коэффициент в температурной зависимости множителя при P^2 в термодинамическом потенциале Ландау $F = \frac{1}{2\alpha}(T - T_c) \frac{P^2}{\epsilon_0} + \frac{1}{4} B \frac{P^4}{\epsilon_0^2} + \dots$. Для титаната бария $1/\alpha \approx 1.7 \cdot 10^5 \text{K}$ [2].

Фоновая теплоемкость $C_p^0(T)$ определяется путем экстраполяции данных по температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ выше и ниже фазового перехода.

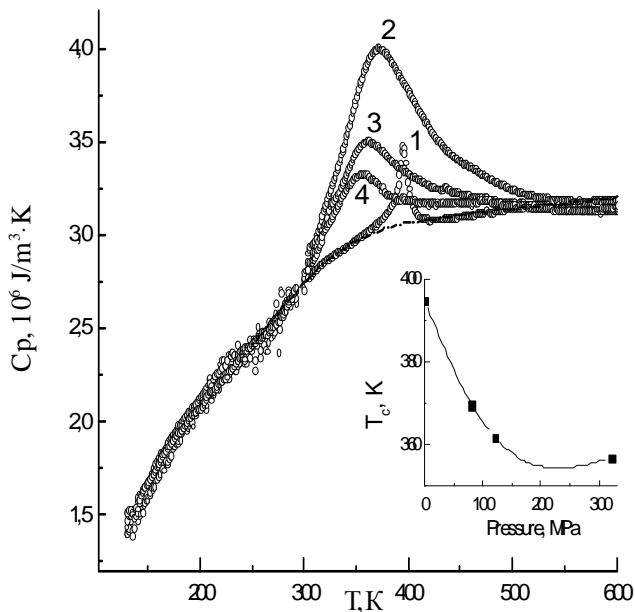


Рис.2. Температурная зависимость теплоемкости эталонного (1) и наноструктурированных образцов керамики BaTiO_3 при различных давлениях обработки: 2-80, 3-120, 4-320 МПа. На вставке: зависимость температуры фазового перехода (температура максимума теплоемкости) от величины давления при обработке

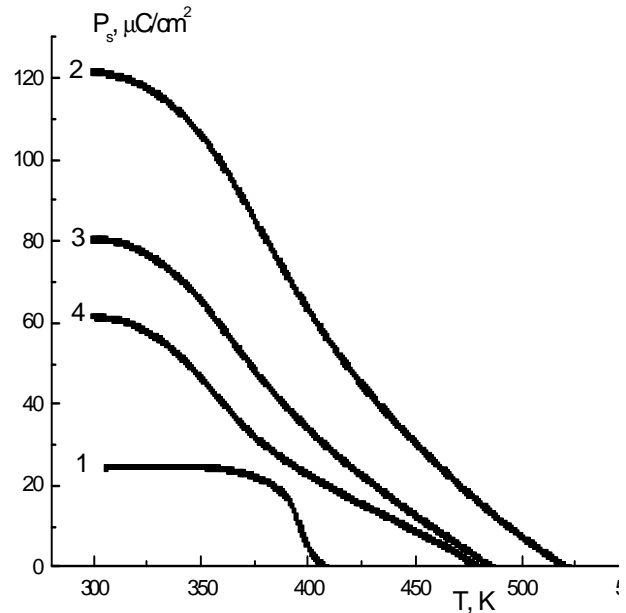


Рис.3. Температурная зависимость поляризации эталонного (1) и наноструктурированных образцов керамики BaTiO_3 при различных давлениях обработки: 2-80, 3-120, 4-320 МПа

На рис.3 приведена температурная зависимость спонтанной поляризации, рассчитанная из выражения (2). Из рис.2 и 3 видно, что фазовый переход происходит в температурном интервале $\sim 150\text{K}$, что свидетельствует о существенном его размытии. Величина P_s для эталонного образцасоставляет $\sim 24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, а P_s наноструктурированных образцов в несколько раз больше.

Рассмотрим результаты исследований с учетом особенностей структуры керамики BaTiO_3 . На начальном этапе спекания сегнетоэлектрические кристаллиты, из которых состоит обработанный методом СВСД прессованный порошок-заготовка, в структурном отношении далеки от совершенства. Количество дефектов микроскопического (вакансии) и макроскопического (дислокации, трещины) характера, содержащихся в кристаллитах, зависит от значений давления, приложенного в процессе обработки. Рост давления обработки до 25 МПа приводит к уменьшению размеров кристаллитов и сужению интервалов их разброса [1]. При повышении давления одновременно с увеличением удельной поверхности (содержания более мелких зерен) происходит повышение плотности дислокаций в кристаллитах, что легко обнаруживается по уширению дифракционных пиков на рентгенограммах [3].

Высокая концентрация дефектов [4] и создаваемое дислокациями поле деформаций [5] может существенно повлиять на особенности термодинамических величин образца в области фазового перехода. Согласно [4], сильные дефекты (т.е. высокая их концентрация) приводят к увеличению величины теплоемкости и размытию скачка теплоемкости при приближении к точке фазового перехода, что и наблюдается в эксперименте (см. Рис.2).

В [6] показано, что упорядоченные области вблизи дислокационных линий могут возникать значительно выше температуры перехода в идеальном кристалле. В нашем случае, упорядоченными областями могут являться нанодомены с неоднородной локальной поляризацией, которые возникают случайным образом в кристаллитах. Упорядоченные области образуют сложный случайный каркас, состоящий из упорядоченных доменов в различных кристаллитах и принизывающих весь кристалл, хотя и занимающих малую долю его объема. Корреляционная длина таких областей очень мала и макроскопическая поляризация не возникает. При определенной температуре $T_f > T_c$ такая структура может перейти в состояние с преобладающим числом доменов с определенным знаком P , т.е. имеет место фазовый переход в дислокационном каркасе. С понижением температуры толщина упорядоченных областей каркаса растет, и при $T = T_c$ должны возникать сравнительно большие упорядоченные кластеры, захватывающие многие дислокации. В результате в области $T \approx T_c$ упорядочение распространяется на весь объем кристалла, и на эксперименте это должно проявиться как размытый фазовый переход второго рода.

Сильное размытие фазового перехода $T - T_c \approx 10^2 \text{K}$ (на порядок больше, чем предсказывают теоретические оценки в [4,5]), которое наблюдается в эксперименте (Рис.2 и 3), может быть обусловлено дополнительно с влиянием границ кристаллитов на поля дислокаций и с макроскопически неоднородной пластической деформацией. Смещение фазового перехода в область низких температур при повышении давления может быть связано с уменьшением размеров кристаллитов (размерный эффект).

Таким образом, результаты работы показывают возможность получения наноструктурированной керамики BaTiO_3 и управления его физическими свойствами методом СВЧ. При этом дефектная структура играет основную роль в формировании физических свойств керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. К.Г. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова, и др. *ЖТФ*. **77** (2007) 69.
2. Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. М.: Наука, 1995.
3. М.А. Витченко, И.В. Мардасова, Э.Н. Омаева, и др. *Письма в ЖТФ*. **33** (2007) 45.
4. А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собянин. *ЖЭТФ*. **76** (1979) 345.
5. И.М. Дубровский, М.А. Кривоглаз. *ЖЭТФ*. **77** (1979) 1017.
6. В.М. Нарбутовский, Б.Я. Шапиро. *ЖЭТФ*. **75** (1978) 948.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОМПЛЕКСОВ – ПРЕКУРСОРОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ РЗЭ

Коротеев П.С., Ефимов Н.Н., Рюмин М.А., Кирдянкин Д.И.,
Доброхотова Ж.В., Новоторцев В.М.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Россия, 119991 Москва, ГСП-1 Ленинский пр. 31. E-mail: rymintin@igic.ras.ru*

Задача разработки методов синтеза оксидных материалов на основе переходных металлов и РЗЭ составляет важное направление современного материаловедения. Методы получения

компактных сложнооксидных материалов можно разделить на собственно керамические и методы с использованием прекурсоров. В последнее время получение порошков сложных оксидов проводится с использованием прекурсоров - как в виде твердых растворов, так и в виде механических смесей различных соединений. Однако использование гетерометаллических полиядерных карбоксилатных комплексов, содержащих атомы различных металлов в разном соотношении, является более перспективным.

Получение и исследование *3d-4f*-гетерометаллических комплексов, в частности, карбоксилатов – обширная и интенсивно развивающаяся область. Основным типом известных гетерометаллических *3d-4f*-комплексов являются соединения, в которых ионы различных металлов связаны посредством различных полидентатных органических лигандов. В то же время, гетерометаллические карбоксилаты, содержащие переходный металл в металлоорганическом фрагменте, сравнительно мало изучены; были исследованы, в основном, производные ферроцена [1]. Ранее нами были получены и исследованы *3d-4f*-карбоксилаты с различным соотношением Ln:Mn, содержащие фрагмент цимантрена. Большинство этих комплексов имеет биядерное строение [2-4] и могут быть использованы как предшественники смешанных оксидов.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения из основных и полимерных цимантренкарбоксилатов РЗЭ (с соотношением Ln:Mn, равным 1:2) манганитов LnMn_2O_5 (Ln=Dy, Er) и исследование их магнитного поведения.

В качестве прекурсоров манганитов были использованы биядерные комплексы $[\text{Ln}_2(\text{OOCСум})_4(\text{NO}_3)_2(\text{DME})_2]$ (Ln=Dy (1), Er (2)) $\text{Сум} = (\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{DME} = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ и новые координационные полимеры $[\text{Ln}(\text{СумCOO})_2(\text{OAc})(\text{MeOH})]_n$ (Ln=Dy (3), Er (4)) (рис.1).

Низкотемпературное поведение биядерных комплексов рассмотрено на примере комплекса $[\text{Dy}_2(\text{OOCСум})_4(\text{NO}_3)_2(\text{DME})_2]$ (1), а координационных полимеров - на примере $[\text{Dy}(\text{СумCOO})_2(\text{OAc})(\text{MeOH})]_n$ (3). Методом адиабатической калориметрии получены зависимости $C_p^0(T)$. Отсутствие аномалий на $C_p^0(T)$ позволяет считать, что экспериментально фиксируемые фазовые и структурные превращения до начала разложения отсутствуют (подтверждено методом РСА).

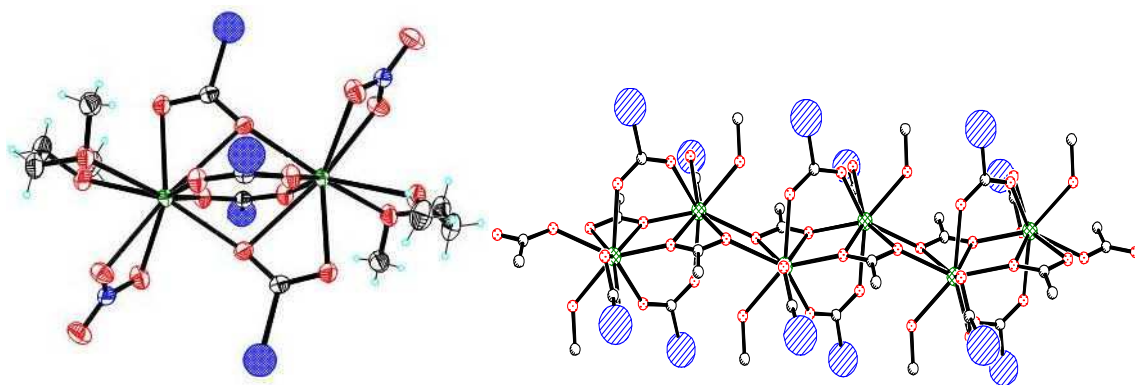


Рис. 1. Структура комплексов 1 и 2 (слева) и 3 и 4 (справа)

Методами ДСК и ТГА выполнено исследование твердофазного термолита комплексов в потоке аргона и воздуха. Термическое разложение исследуемых комплексов носит стадийный характер. Первая стадия как на воздухе, так и в инертной атмосфере отвечает удалению нейтрального лиганда. В случае координационных полимеров отмечается образование термически стабильного интермедиата в температурном интервале шириной $\approx 100^\circ\text{C}$.

На рис. 2 представлены результаты исследования термолита комплексов Er в потоке воздуха. При термолите в потоке воздуха выше 285°C наблюдается достаточно быстрая

убыль массы, сопровождающаяся значительными экзотермическими эффектами. Окончание процессов разложения по кривым ТГА и ДСК отвечает температуре 400-450 °С.

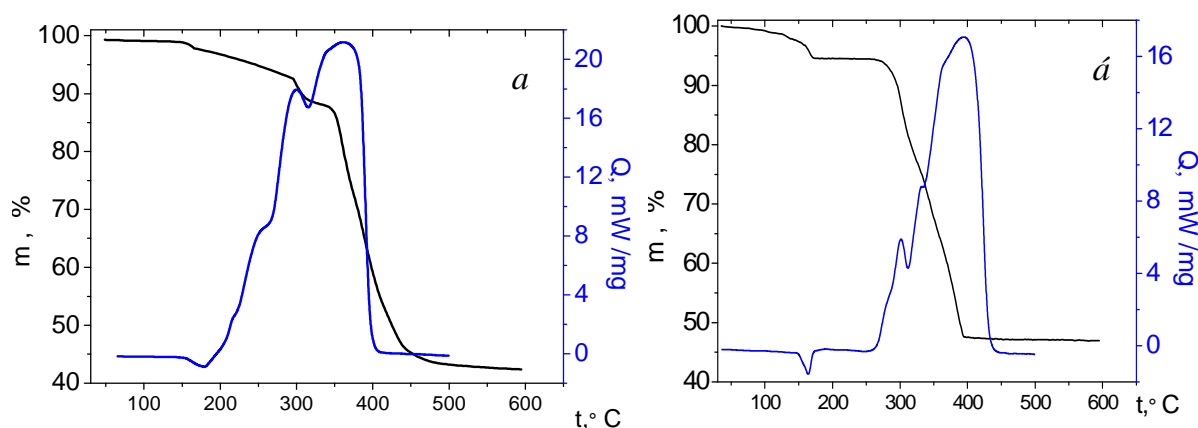


Рис. 2. Кривые ТГА и ДСК в потоке воздуха комплексов: 2 (а) и 4 (б)

В настоящей работе в препаративных количествах были получены продукты твердофазного термолитиза эрбий- и диспрозийсодержащих комплексов - LnMn_2O_5 (2' и 4'; 1' и 3', номер образца манганита соответствует номеру исходного прекурсора).

Был проведен препаративный термолитиз на воздухе (скорость нагрева 3°/мин до 900 °С, с последующим термостатированием при данной температуре в течение 12 часов) двух эрбийсодержащих комплексов 2 и 4. В результате термолитиза комплексов 2 и 4 были получены образцы ErMn_2O_5 . Параметры решетки основной фазы образцов ErMn_2O_5 (2' и 4') и размеры кристаллитов отличались незначительно, тогда как для образцов DyMn_2O_5 (1' и 3') различия в объеме элементарной ячейки и размерах кристаллитов более значимы.

Магнитные измерения проводились на PPMS-9, получены температурные зависимости намагниченности в постоянном поле (100 и 5000 Э), в динамическом режиме, а также полевая зависимость при температуре 4 К.

Температурная зависимость статической магнитной восприимчивости образцов ErMn_2O_5 в магнитных полях напряженностью $H = 5$ кЭ и 100 Э имеет вид, характерный для парамагнитных систем (рис. 3).

На первой производной магнитной восприимчивости по температуре обнаружен максимум при $T = 8$ К, указывающий на возможное появление магнитного упорядочения в системе. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при температуре $T = 4$ К, имеют вид, характерный для метамагнетиков (рис. 4). Исследования в режиме динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле ($H_{DC} = 0$ Э) (на частотах 0.1, 1, 2, 5, 10 кГц, амплитуда модуляции переменного магнитного поля $H_{AC} = 1$ Э) подтверждают наличие магнитного перехода с появлением дальнего магнитного порядка в интервале температур $T = 6-12$ К. При температуре $T = 30$ К происходит переход в сегнетоэлектрическое состояние, приводящий к смещению ионов кислорода в цепочках Mn–O–Mn.

Температурные зависимости статической магнитной восприимчивости обоих образцов DyMn_2O_5 в магнитных полях напряженностью $H = 5$ кЭ и 100 Э имеют вид, характерный для парамагнитных систем при температурах $T > 20$ К. При более низких температурах наблюдается изменение хода зависимости $\chi(T)$, свидетельствующее о наличии перехода в магнитоупорядоченное состояние (рис. 5).

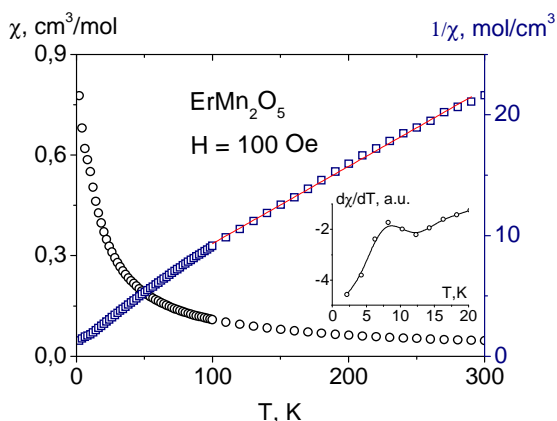


Рис. 3. Зависимости $\chi(T)$ и $1/\chi(T)$ ErMn_2O_5 в поле $H = 100$ Э. На вставке производная $\chi(T)$ по температуре (в условных единицах)

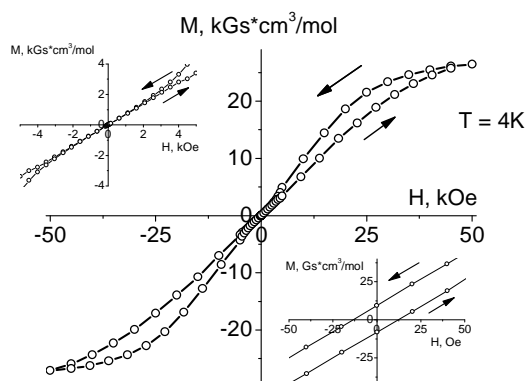


Рис. 4. Полевая зависимость намагниченности при температуре $T = 4$ К. На вставке: сверху-слева – область магнитных полей $H = \pm 5$ кЭ; снизу-справа – область магнитных полей $H = \pm 50$ Э

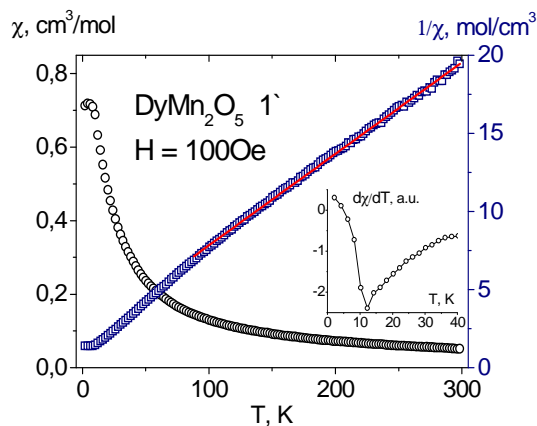
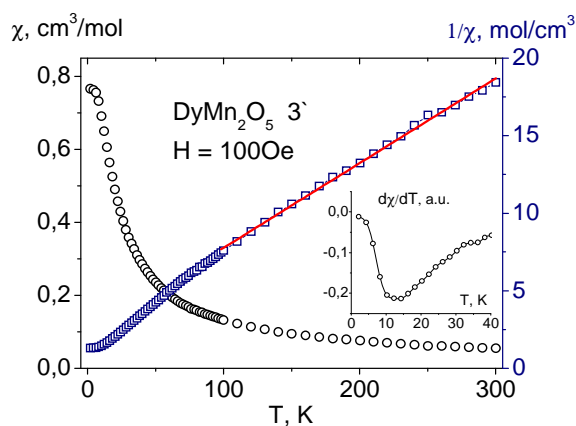


Рис. 5 – Зависимости $\chi(T)$ и $1/\chi(T)$ образца DyMn_2O_5 (3') (слева) и DyMn_2O_5 (1') (справа) в магнитном поле $H = 100$ Э. Линия – теоретическая кривая (аппроксимация з. Кюри-Вейса). На вставках производная $\chi(T)$ по температуре (в условных единицах)

Следует отметить, что на зависимостях $\chi(T)$ в полях как $H = 5$ кЭ, так $H = 100$ Э спад производной магнитной восприимчивости по температуре в случае DyMn_2O_5 (3') отмечается в более широком интервале температур относительно аналогичной зависимости для DyMn_2O_5 (1'). Такое «уширение» может быть связано с большей размерной однородностью образца 3'. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при температуре $T = 4$ К, также имеют вид, характерный для метамагнетиков. Отмечено различие в величине коэрцитивной силы образцов 3' и 1', которое может быть обусловлено различными размерами кристаллитов. Исследования в режиме динамической магнитной восприимчивости в нулевом внешнем магнитном поле ($H_{DC} = 0$ Э) подтверждают наличие магнитного перехода с появлением дальнего магнитного порядка в интервале температур $T \sim 10$ К.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00938).

ЛИТЕРАТУРА

1. P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, N.N. Efimov et al. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. **40** (2014) 496.
2. P.S. Koroteev, M.A. Kiskin, Zh.V. Dobrokhotova et al. *Polyhedron*. **30** (2011) 2523.
3. P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, M.A. Kiskinet al. *Polyhedron*. **43** (2012) 36.
4. P.S. Koroteev, Zh.V. Dobrokhotova, A.B. Ilyukhin et al. *Polyhedron*. **65** (2013) 110.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПО ТИПУ “ЯДРО-ОБОЛОЧКА”

Вахитов Т.Р., Катнова Р.Р., Николаева О.П.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68.

E-mail: slim45@mail.ru

Вопрос стабилизации и получения композиционных наночастиц (НЧ) с заранее заданными формами и свойствами остается весьма актуальным, из-за того, что необходимо обеспечить как длительное хранение, так и возможность дальнейшей транспортировки их дисперсий. Они в свою очередь могут применяться в различных областях жизнедеятельности человека [1].

Анализ литературы [2] показал возможности повышения стабильности наносистем и получения композиционных наночастиц (КНЧ) различными способами. В данной работе было проведено исследование, направленное на получение наночастиц типа “ядро из диоксида кремния – серебряная оболочка”. С помощью как существующих, так и специально разработанных методик были синтезированы сферические КНЧ, диаметр которых не превышает 100 нм. С использованием методов спектроскопии и динамического рассеивания света были охарактеризованы коллоидно-химические свойства дисперсий синтезированных наночастиц. В конечном итоге были определены оптимальные рецептуры загрузки и условия получения КНЧ.

В качестве ядра использовались НЧ SiO_2 в виде водного золя, полученные плазменным методом на высокочастотной индукционной установке (ВЧИ) при атмосферном давлении в «лаборатории плазменных методов получения наночастиц» при центре коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО «КНИТУ». Препаратом серебряной оболочки служил нитрат натрия и оксид серебра, для стабилизации НЧ в процессе синтеза использовали натриевую соль полиакриловой кислоты. Процесс образования КНЧ «ядро-оболочка» контролировали по диаграммам распределения, полученным при помощи прибора 90 Plus/MAS, и по положению пика поверхностно плазмонного резонанса (ППР) на спектрах экстинкции, полученных при помощи спектрофотометра Proscan. После предварительных исследований, проведенных на кафедре “Химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий”, а также научной группой из Московского Государственного университета [3], по поиску экспресс-метода определения размера наночастиц серебра, было определено, что положение пика ППР имеет прямую зависимость от размера сферических НЧ серебра.

Процесс получения НЧ диоксида кремния с серебряной оболочкой проводили разными способами в несколько стадий. Первый способ на начальной стадии предусматривает проведение электрохимического взаимодействия в воде между распределенными в объеме НЧ и гидроксидом аммония, при этом происходит формирование оболочки вокруг частиц отрицательно заряженного диоксида кремния из положительно заряженных ионов аммония NH_4^+ . При этом наблюдается изменение дзета-потенциала золя и уход его в положительную область.

На второй стадии при добавлении оксида серебра образуется положительно заряженный комплекс состава $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, который также удерживается вблизи с ядром за счет электрического взаимодействия.

Далее в реакционную смесь в качестве стабилизирующего вещества добавляется полиакрилат натрия и после обработки в ультразвуковом гомогенизаторе образуются КНЧ по типу «ядро-оболочка».

Синтезированные по первому методу КНЧ обладают хорошей стабильностью, о чем свидетельствуют высокие значения ζ -потенциала от -40 до -70 мВ. Стоит отметить, что не существует стандартного метода расчета дзета-потенциала, который бы не зависел от

измерения подвижности, поэтому используется модельный расчет. Две наиболее применяемые модели, основанные на классических, но противоположных предельных ситуациях: уравнения Смолуховского и Хюккеля.

При синтезе НЧ диоксида кремния с серебряной оболочкой по второму способу на первой стадии наночастицы диоксида кремния в воде обрабатываются силанами (аминопропилтриэтоксисилан, аминопропилтриметоксисиланом) под действием ультразвукового поля, при этом протекает реакция взаимодействия гидроксильных групп поверхности наночастиц SiO_2 с алкоксигруппамисиланов предположительно по следующему механизму.

На следующей стадии вводится водный раствор лимонной кислоты, при этом предполагается взаимодействие хемосорбированной на поверхности наночастиц диоксида кремния алкиламинной группы с карбоксильной группой кислоты.

На следующей стадии в реакционную смесь вводится насыщенный раствор нитрата серебра, при этом начинается восстановление серебра до металлической формы и формирование его тонкого слоя на поверхности HCSiO_2 .

Спектры экстинкции для КНЧ «ядро-оболочка» (на рисунке 1 изображен типичный спектр экстинкции для метода I, на рисунке 2, соответственно, для метода II) получены при помощи спектрофотометра МС 122 в качестве эталона использовался 1%-ный водный золь SiO_2 .

Из рис. 1 видно наличие пика ППР наносuspензии, полученной методом I, характерного для металлических наночастиц серебра, при этом его положение приходится на 430 нм.

При рассмотрении спектра (рисунок 2) наносuspензии, полученной методом II, наблюдается пик ППР (415 нм) не так явно, как в предыдущем случае (рисунок 1), однако характеры зависимостей близки.

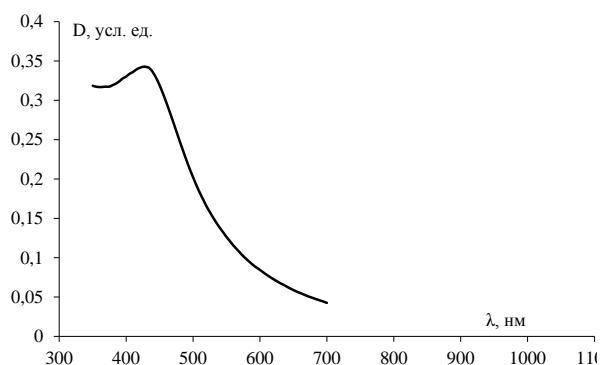


Рисунок 1 - Спектр экстинкции для наносuspензии, полученной методом I, спустя сутки после проведения опыта

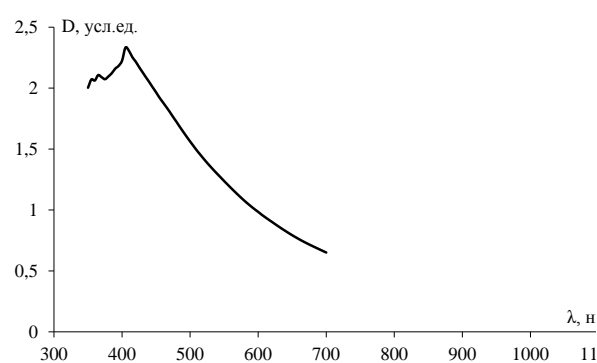


Рисунок 2 - Спектр экстинкции для наносuspензии, полученной методом II, спустя сутки после проведения опыта

При помощи анализатора частиц были получены дисперсионные зависимости размеров частиц. На рисунке 3 представлено распределение для метода I, при pH равном 11.4, когда также наблюдаются оптимальные значения дзета-потенциала (-62 и -71 мВ). Для сравнения приведено распределение для метода II, данные для рисунка 4 взяты при использовании аминопропилтриэтоксисилана (pH равен 4.13, дзета-потенциал 43 и 55 мВ).

Также были проведены исследования на электронном микроскопе ЭММА-4, которые представлены на рисунках 5 и 6. Данные по размерам с микроскопа соотносятся с полученными на анализаторе частиц. Кроме того, на фотографиях видно, что серебро обволакивает всю частицу диоксида кремния.

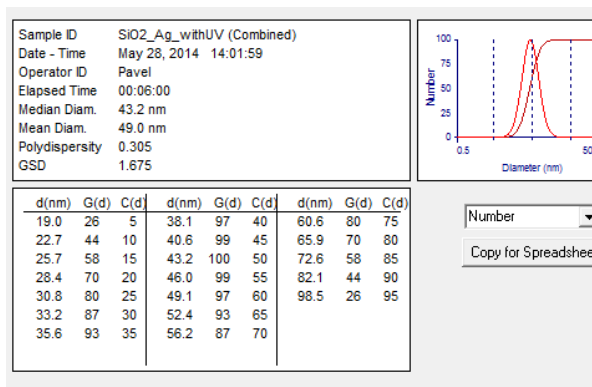


Рисунок 3 - распределение по размерам для метода I

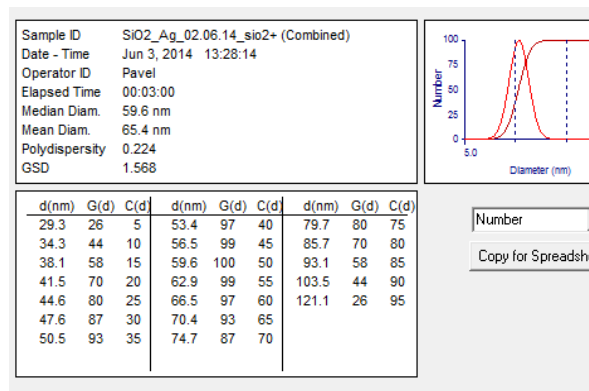


Рисунок 4 – распределение по размерам для метода II

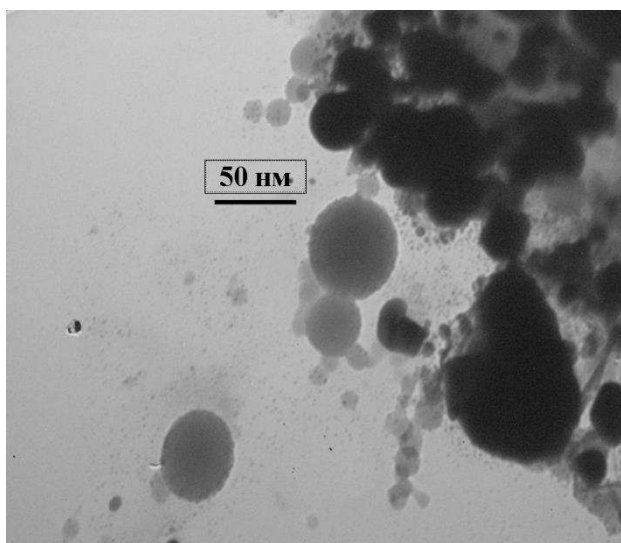


Рисунок 5 – Фотография дисперсии, полученной методом I

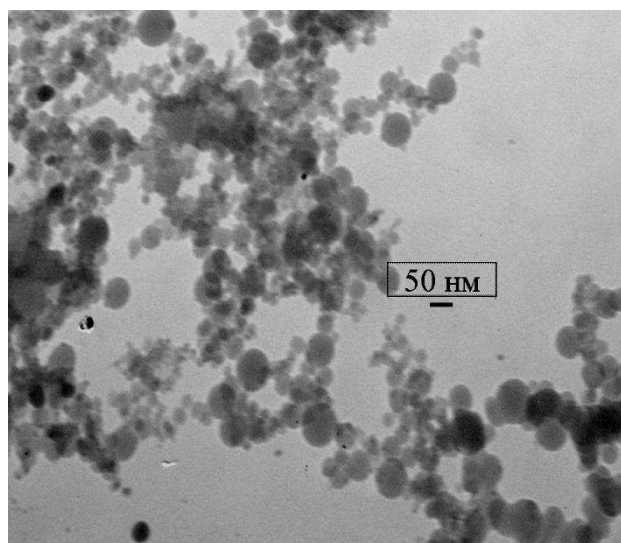


Рисунок 6 – Фотография дисперсии, полученной методом II

В ходе работы были исследованы два способа синтеза и свойства композиционных наночастиц, при этом определены оптимальные условия, отвечающие максимальной стабильности полученных наносистем. Для первого метода -рН: 4,30-4,35, а для второго 11,10-11,20.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин. *Успехи химии*.3(2008) 241.
2. М.А. Филиппенко. *Композитные наночастицы со структурой «ядро/оболочка»: синтез, свойства и возможности применения в лечении злокачественных новообразований*. дис. ... канд. хим. наук. М. 2011.
3. Ю.А. Крутяков. *Синтез, люминесцентные и антибактериальные свойства наночастиц серебра*. автореф. дис. ... канд. хим. наук. М. 2008.

SIMULATION OF THE ARGON CLUSTERS BOMBARDMENT OF A COPPER FILM ON GRAPHENE

Galashev A.Y., Rakhmanova O.R.

*Institute of Industrial Ecology, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Russia, 620990,
Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Str. 20. E-mail: galashev@ecko.uran.ru*

The bombardment with the cluster beam can be effective method of graphene cleaning. It is important here however to find the correct bombardment energy to avoid the damage of graphene membrane. Molecular dynamics (MD) simulation of plasma interaction on a graphite surface [1] has shown that the graphite surface absorbs the most part of hydrogen atoms when the energy of incident beam is 5 eV. At the same time almost all hydrogen atoms are reflected from the surface at the beam energy 15 eV. Vertical bombardment by Ar_{10} clusters with kinetic energy $E_k < 30$ eV executed in MD model [2] does not result in the break of graphene sheet during 100 runs. Graphene is broken at $E_k = 40$ eV.

The aim of the present work is to investigate stability of the thin copper film on graphene under Ar_{13} clusters bombardment with kinetic energies 5, 10, 20 and 30 eV and incident angles of the cluster beam 90° , 75° , 60° , 45° and 0° .

There is no graphene surface cleaning after vertical bombardment at energy 5–20 eV. Bombardment with the 10 and 20 eV energies gives significant damage of graphene edges up to knocking out carbon atoms. Copper film becomes looser and Cu atoms form a column. The graphene sheet is partly cleaned of copper atoms after bombardment with energy 20 eV at incident angle $\theta = 75^\circ$. Graphene is almost cleaned of Cu atoms at angles $\theta = 45^\circ$ and $\theta = 60^\circ$. In every case after finishing of inclined bombardment the graphene sheet is removed in parallel or perpendicular (down) direction in relation to its initial position. It allowed removing copper from graphene totally only after bombardment at 45° . In the case of bombardment by the method of the “nap of the earth” flight (incident angle 0°) a big amount of metal atoms is still on the graphene surface when the emitted cluster energy is 10 eV. But the number of copper atoms is reduced at energy 20 eV (Fig.1).

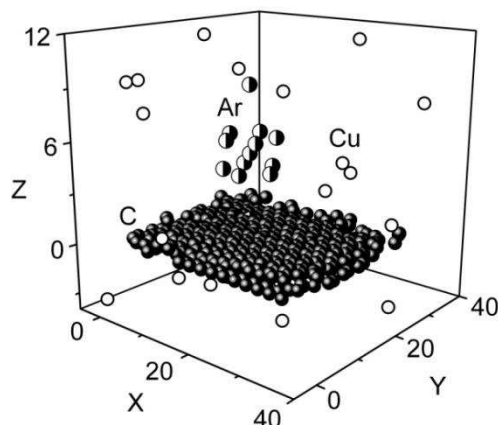


Fig. 1. Configuration of a system “copper film on the graphene sheet” bombarded by Ar_{13} cluster with energy 20 eV during final impacts cycle at the incident angle $\theta = 90^\circ$. Coordinates are in angstroms

At any cluster incident angle the mobility of Cu atoms in horizontal plane exceeds considerably (in order) the mobility of ones in vertical direction. After the first cycles of cluster impacts there are high values of D_{xy} components, especially at the incident angle $\theta = 60^\circ$ (Fig.

2a). It seems reasonable because the copper film has not yet adapted to the bombardment. The more intensive fluctuations and significantly higher D_{xy} values testify continuous fast destruction of copper film during clusters impacts at incident angle 45° . Vertical components D_z of copper film self-diffusion coefficient have mostly the same behavior as $D_{xy}(n)$ function (Fig. 2b).

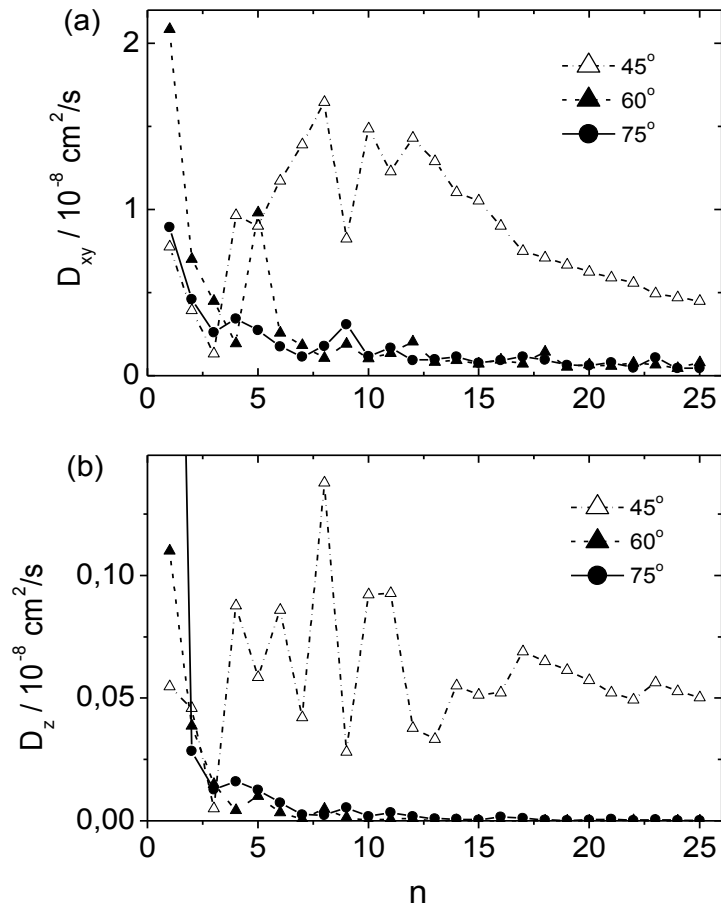


Fig. 2.(a) – horizontal D_{xy} and (b) – vertical D_z components of self-diffusion coefficient of Cu film for series of bombardments by Ar_{13} clusters at different incident angles and kinetic energy 20 eV; n is the cycles of 5 impacts each.

Stresses in xy plane of copper film at every bombardment have extensive fluctuations which become weaker during the last impact series. At all incident angles excluding $\theta = 90^\circ$ the σ_{zz} stresses are considerably higher than σ_{zx} and σ_{zy} ones. At $\theta = 90^\circ$ and energy of 10 eV the σ_{zx} , σ_{zy} and σ_{zz} stress components for metal film in horizontal plane have comparably low values during the whole run (Fig. 3a, σ_{zz} is only shown). For the energy 20 eV at the initial target bombardment ($n \leq 10$) there are significant fluctuations of all stress components in horizontal plane. The σ_{zz} component has the most intensive fluctuations. Such fluctuations at energy of bombardment clusters 20 and 30 eV are connected with impacts of Ar atoms compressing the film and knocking out Cu atoms. The fluctuation size of σ_{zz} value is further decreased because of metal film loosening in vertical direction.

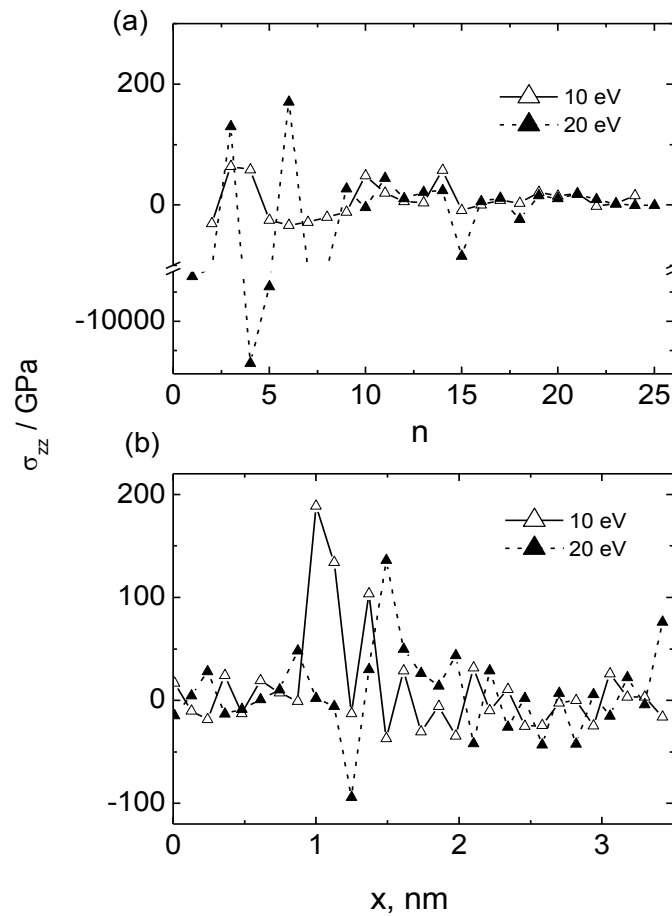


Fig. 3.(a) σ_{zz} stress in xOy plane of metal film and (b) σ_{zz} stresses distribution in the graphene sheet by the rows of C atoms along the “chair” direction for bombardment series by Ar_{13} clusters at incident angle $\theta = 90^\circ$.

On the contrary, stress distribution in the graphene sheet does not almost depend on the direction of incident cluster beam. Cluster impacts are mainly weakened by the copper film. Stresses distribution in graphene between the rows in the “chair” direction at Ar_{13} cluster bombardment with energies 10 and 20 eV at $\theta = 90^\circ$ is shown in Figure 3b. Because of strong shot-interacting bonds in graphene there are no essential differences between stresses values of σ_{zx} , σ_{zy} and σ_{zz} for series of cluster bombardment with energies 10 and 20 eV. The σ_{zx} and σ_{zy} stresses are uniformly distributed in the plane of graphene sheet. For both energies the maximum σ_{zz} stress in this area of graphene sheet exceeds by 4-7 times the maximum values of σ_{zx} and σ_{zy} stresses. It is connected with impulses transmitted to graphene from Cu atoms which they get as a result of interactions with Ar atoms.

The graphene roughness increases significantly by the end of bombardment. It does not depend on the incident angle and energy of Ar_{13} clusters' beam. Significant growth of roughness is limited by rigid bonds in graphene. Roughness R_a of the graphene sheet rises nonmonotonically during bombardment (Fig.4). When the clusters energy is 10 eV the increase of R_a is slow with low amplitudes. There are considerable fluctuations of $R_a(n)$ function especially in the values range of $10 \leq n \leq 25$ when energies are 20 and 30 eV. The decrease of initial growth of roughness in the

case of energy 20 eV is connected with the reduction of final R_a value because of the smoothing effect. At the final bombardment step the Ar_{13} cluster flies rather low over graphene surface and “polishes” it not meeting Cu atoms.

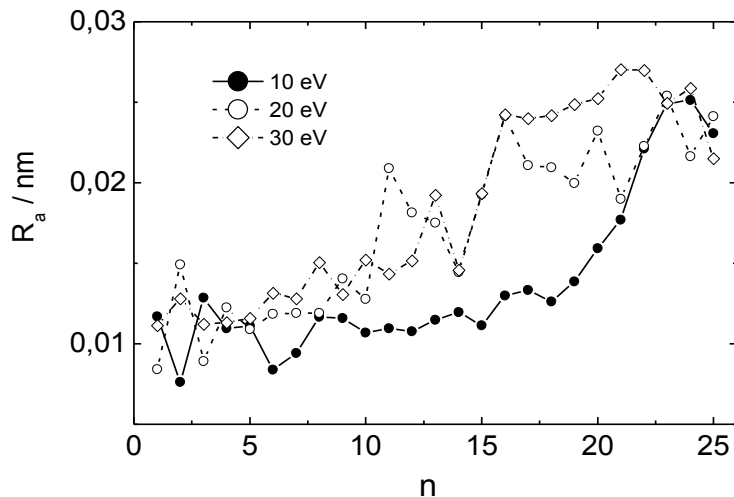


Fig. 4. Roughness of the graphene surface at bombardment of “metal film on a graphene sheet” system by Ar_{13} clusters at incident angle $\theta = 90^\circ$.

Instability of two-dimensional crystals with respect to the displacement of atoms in the third dimension is well known and experimentally expressed in a rippled graphene surface. Cluster bombardment of the target greatly enhances this instability and ultimately leads to the surface topography characterized by a large (relative to the value of R_a of non bombarded graphene) roughness. To use such cleaning method it is important to protect graphene edges because they can be strongly damaged. If it is possible to execute accurate bombardment, the “nap of the earth” flight method is the most effective one here. The total cleaning can be obtained with emitted clusters energy 20 eV and higher. The graphene edges at such cleaning method are less damaged.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 13-08-00273.

REFERENCES

1. A. Ito, H. Nakamura. *Commun. Comput. Phys.* **4** (2008) 592.
2. N. Inui, K. Mochiji, K. Moritani. *Nanotech.* **19** (2008) 5055011.

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF THE THERMAL STABILITY OF METAL FILMS ON GRAPHENE

Galashev A.Y.

*Institute of Industrial Ecology, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Russia, 620990,
Yekaterinburg, S. Kovalevskaya Str. 20. E-mail: galashev@ecko.uran.ru*

The interface between graphene and a metallic substrate is of great importance for the use of graphene in integrated electronics, as heat-insulating materials, and in electromechanical devices, including those for protecting their microscopic units from aggressive environmental factors. Most thin films are mechanically weaker comparing to corresponding bulk materials. Their substantial

strengthening can be achieved through application of graphene – a monolayer material with outstanding mechanical strength.

The purpose of this work was to investigate the dynamical, mechanical, and transport properties of thin metal (Al and Ni) films brought into contact with single-layer graphene, as well as to analyze the influence of these films on the thermal stability of graphene.

The initial packing of metal atoms was represented by a monolayer in the form of a loose (111) plane of the face-centered cubic (fcc) lattice (parallel to the graphene plane). The metal atoms were arranged directly against the centers of hexagonal cells formed by carbon atoms. The metal film was initially in a stretched state due to the lattice mismatch between graphene and metal. In addition to system I, where the metal film was located above the graphene sheet, we also considered system II with two identical symmetrically arranged metal films with respect to the graphene sheet. Configuration of the system II with Al atoms in the initial (300 K) and final (3300 K) temperatures are shown in Fig. 1. The convergence of Al atoms on both sides of the graphene sheet is natural due to the fact that their initial loose packing is not consistent with the condensed state of the system under these conditions. A small portion of the lower Al atoms bends around the sheet of graphene climbing to the top.

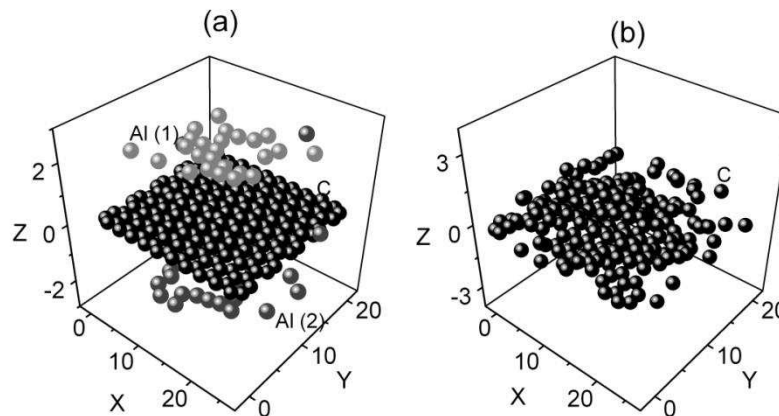


Fig. 1. System configuration of "two aluminum films on a graphene sheet" corresponding to temperatures: (a) – 300K, (b) – 3300K at time 200 ps, the coordinates are in angstroms.

top. One of such atoms joined the upper group of Al atoms. Fig. 1b represents the same amount of space as in Fig. 1a at 3300 K. It is apparent that there is not a single metal atom in the immediate vicinity of the graphene sheet. At this temperature there is a significant change in the structure of graphene sheet. The edges of the sheet break first. The central part of the sheet remains solid, but its hexagonal cell structure is not clearly shown. This structure indicates that the graphene sheet at $T = 3300$ K consisting of 406 atoms C is in the melting stage. Melting of small clusters of graphene takes place in some temperature region and begins before melting of the "infinite" size graphene [1]. The first nucleation of melting for graphene cluster C_{54} starts around 2300 K and modifies the edges [2]. The melting temperature of extended graphene was estimated to be about 4900 K [3].

The self-diffusion coefficient of the Ni films for both the horizontal (D_{xy}) and vertical (D_z) directions varies very slightly to a temperature of 1800 K. This is associated with the conservation of the connectivity of atoms in the films, as well as with the densification of the structure at moderate temperature. However, the coefficients of mobility of the atoms in different directions significantly increase after the temperature of 1800 K (Fig. 2). It is worth noting that the most significant increase in the coefficient D_{xy} is observed for the Ni film covering the graphene sheet on one side. This is associated with the weak influence exerted by graphene on the Ni atoms of the single-sided coating at high temperatures. The metal atoms, which interact through the graphene

sheet, mutually inhibit their own horizontal displacements. The increase in the coefficient D_{xy} of the Ni atoms for system I, on the average over the entire temperature interval, exceeds the corresponding characteristic for the upper and lower metallic films in system II by a factor of 5.7. A more similar behavior is observed for the self-diffusion coefficient D_z of the vertical directions for the Ni films in the single-sided and two-sided coatings of the graphene sheet. At the highest temperature (3300 K), the displacements of atoms in the vertical direction are still more preferred in the case of the single-sided coating. In each case, graphene offers resistance to the movement of the Ni atoms from only one side, and the metal atoms that interact through the graphene sheet weakly hold each other from the removal from the sheet in the vertical direction.

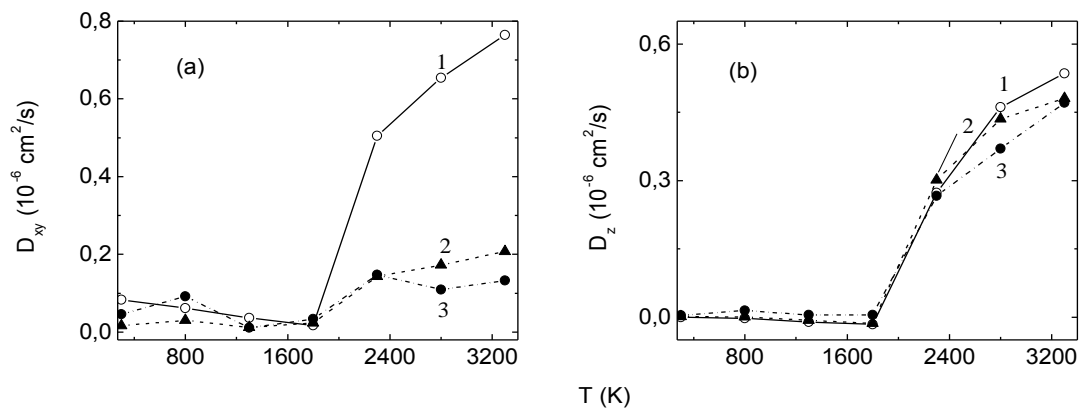


Fig.2. Temperature dependences of the self-diffusion coefficient of nickel films on the graphene surface during the displacement of the Ni atoms in the (a) horizontal directions and (b) vertical direction for (1) Ni film on one side of the graphene sheet, (2) upper Ni film on the graphene sheet with the two-sided coverage, and (3) lower Ni film on the graphene sheet with the two-sided coverage.

Fig. 3 reflects the temperature changes of stress in the Al film plane. The Al film for the system I experiences the most extreme temperature fluctuations of stresses. As the temperature increases the stresses in the film reduce and eventually disappear completely. Extremely low stresses for the Al film of the system I are achieved at the temperature 2300 K, and the film itself can exist at $T = 3300 \text{ K}$. Al films for the system II are stored on the graphene up to the temperature of 1300 K, and for $T = 1800 \text{ K}$ only their residues are observed. Therefore, nonzero stresses are observed in these films up to the temperature of 1800 K. The σ_{zz} stress created by vertical forces in Al films significantly (ten or more times) exceeds σ_{zx} and σ_{zy} stresses created by horizontal forces due to greater convergence of C and Al atoms.

In the presence of a single metal film on graphene sheet the amplitude scale of the σ_{zx} stress (Fig. 4a) is considerably smaller than that of the σ_{zy} stress (Fig. 4b). Consequently, emerging interatomic forces acting in the direction of "chair" are superior to forces oriented in the direction of "zigzag". The middle part of graphene sheet in "zigzag" direction has higher stresses than the edges. With increase in temperature, the amplitude of stress oscillation decreases, moreover the amplitude of the σ_{zy} value changes more than similar characteristic of the σ_{zx} stress. Stress σ_{zz} acting in the plane of the graphene sheet due to vertical forces has a slightly different temperature behavior than that of σ_{zx} and σ_{zy} stresses created by horizontal forces (Fig. 4c), even at 3300 K the swing of the

σ_{zz} value fluctuations greatly exceeds the relevant characteristics σ_{zx} and σ_{zy} values at this temperature.

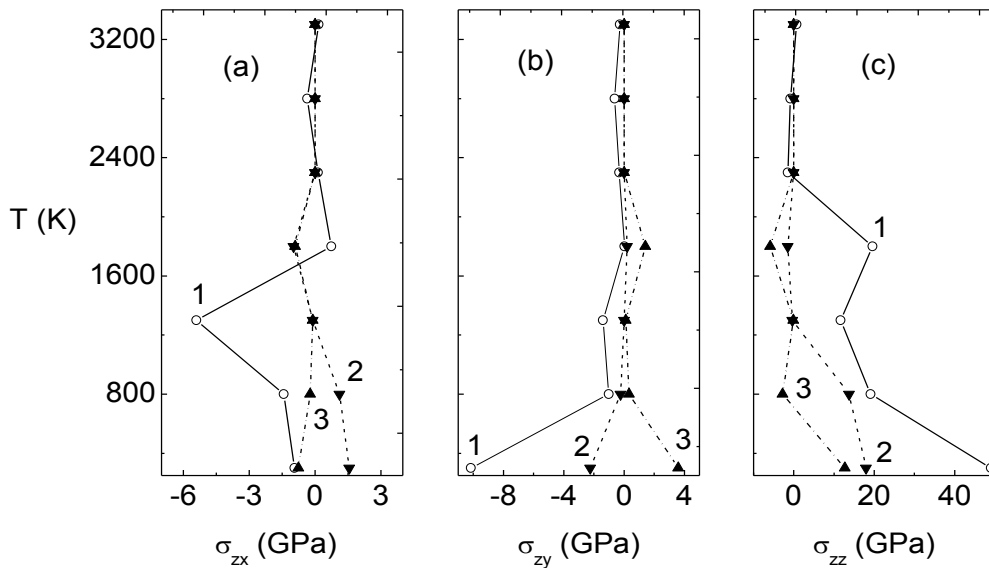


Fig. 3. Thermal relaxation of the stresses (a) σ_{zx} , (b) σ_{zy} , and (c) σ_{zz} in the plane of aluminum films: (1) Al film on one side of the graphene sheet, (2) upper Al film on the graphene sheet with the two-sided coverage, and (3) lower Al film on the graphene sheet with the two-sided coverage

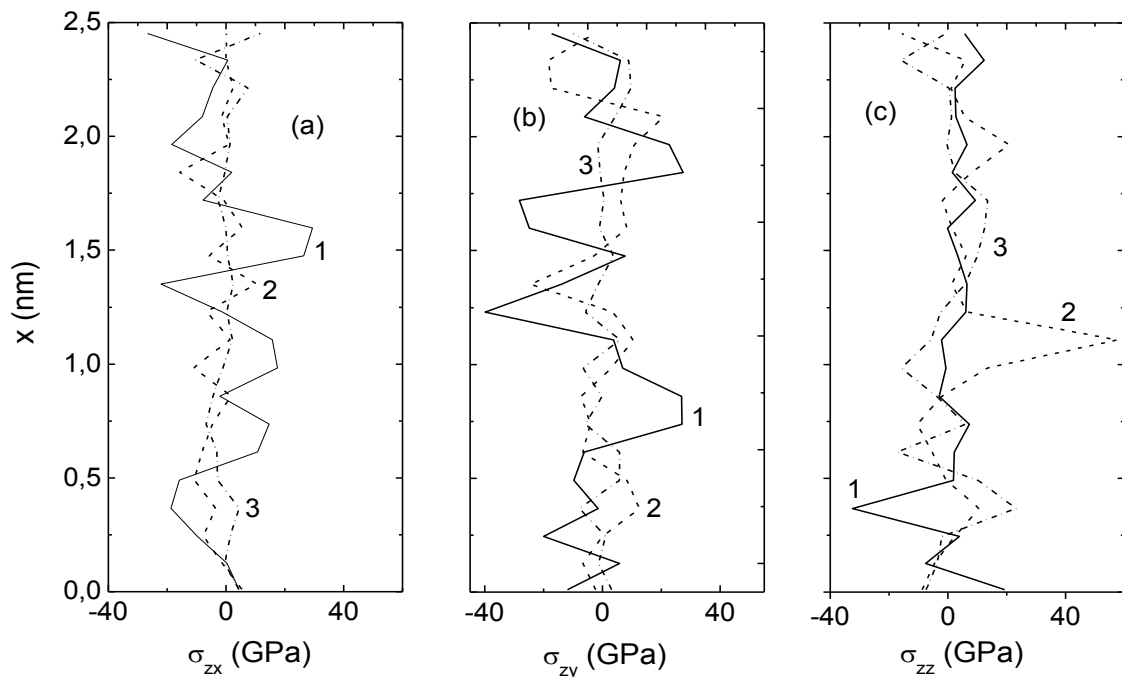


Fig. 4. Stress distribution (a) – σ_{zx} , (b) – σ_{zy} , (c) – σ_{zz} in the Al covered graphene sheets by rows of C atoms extending along the "chair" direction at different temperatures: 1 – 300 K, 2 – 1300 K, 3 – 3300 K

Metal atoms bound to the substrate and far removed from each other move closer when the temperature rises to a certain value. At unilateral coating of graphene sheet metal atoms remain on the surface at higher temperatures than at bilateral coating.

REFERENCES

1. J. Hu, X. Ruan, Y.P. Chen. *Nano Lett.* **9** (2009) 2730.
2. G.R. Berdiyrov, M. Neek-Amal, F.M. Peeters, A.C.T. van Duin. *Phys. Rev. B.* **89**(2014)024107.
3. K.V. Zakharchenko, A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson. *J. Phys: Condens. Matter.* **23** (2011)202202.

ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ, ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЯХ

Гришин П.В., Баранский М.В., Катнов В.Е.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: PVGrishin@live.ru

В полимерной и лакокрасочной промышленности для улучшения эксплуатационных характеристик и снижения стоимости материалов применяют высокодисперсные минеральные порошковые наполнители, как правило, представляющие собой оксиды металлов и неметаллов. Высокая стоимость и специфические свойства наноразмерных наполнителей обуславливают ограниченность их применения в составе лакокрасочных рецептур, как правило, их используют в качестве функциональных добавок. При этом существуют разные методы получения наночастиц, которые влияют на физико-химические свойства наноразмерных продуктов.

В данной работе исследовано влияние способа получения наноразмерного диоксида кремния на свойства наполненных им полимерных композиционных покрытий. В качестве пленкообразующих систем использовались водные акрилатные и уретановые дисперсии. Для получения наночастиц использовались химический (золь-гель [1]) и физический (плазменный[2]) методы. Для контроля размерного распределения и стабильности наночастиц использовался анализатор частиц 90Plus/BI-MAS производства Brookhaven. Оптические свойства наносуспензий и покрытий определяли при помощи спектрофотометра ProscanMC122. Контроль эксплуатационных свойств покрытий осуществляли по методикам, утвержденным в ГОСТ.

Размерное распределение наночастиц, полученных разными методами, представлено на рисунке 1.

Плазменный синтез наночастиц диоксида кремния проводился на высокочастотной индукционной (ВЧИ) плазменной установке при атмосферном давлении в «лаборатории плазменных методов получения наночастиц» при центре коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВПО «КНИТУ».

Суть метода состоит в том, что исходный порошок, попадая в поток ВЧИ-плазмы, сублимируется, после чего в результате резкого охлаждения в зоне выхода потока из кварцевого плазмотрона, конденсируется на внутренних стенках реакционной камеры, оставшаяся часть наночастиц улавливается в барботере, заполненном водным раствором стабилизирующих и модифицирующих добавок [3-5].

На полидисперсность и размерное распределение получаемого нанопорошка сильно влияют параметры работы плазменной установки, а именно, напряжение и сила тока на индукторе, расход порошка и плазмообразующего газа, соотношение компонентов газовой смеси, способ подачи порошка и улавливания наночастиц. В связи с этим были подобраны оптимальные параметры работы установки, при которых достигается получение высокой доли наноразмерных частиц при максимальной загрузке исходного сырья.

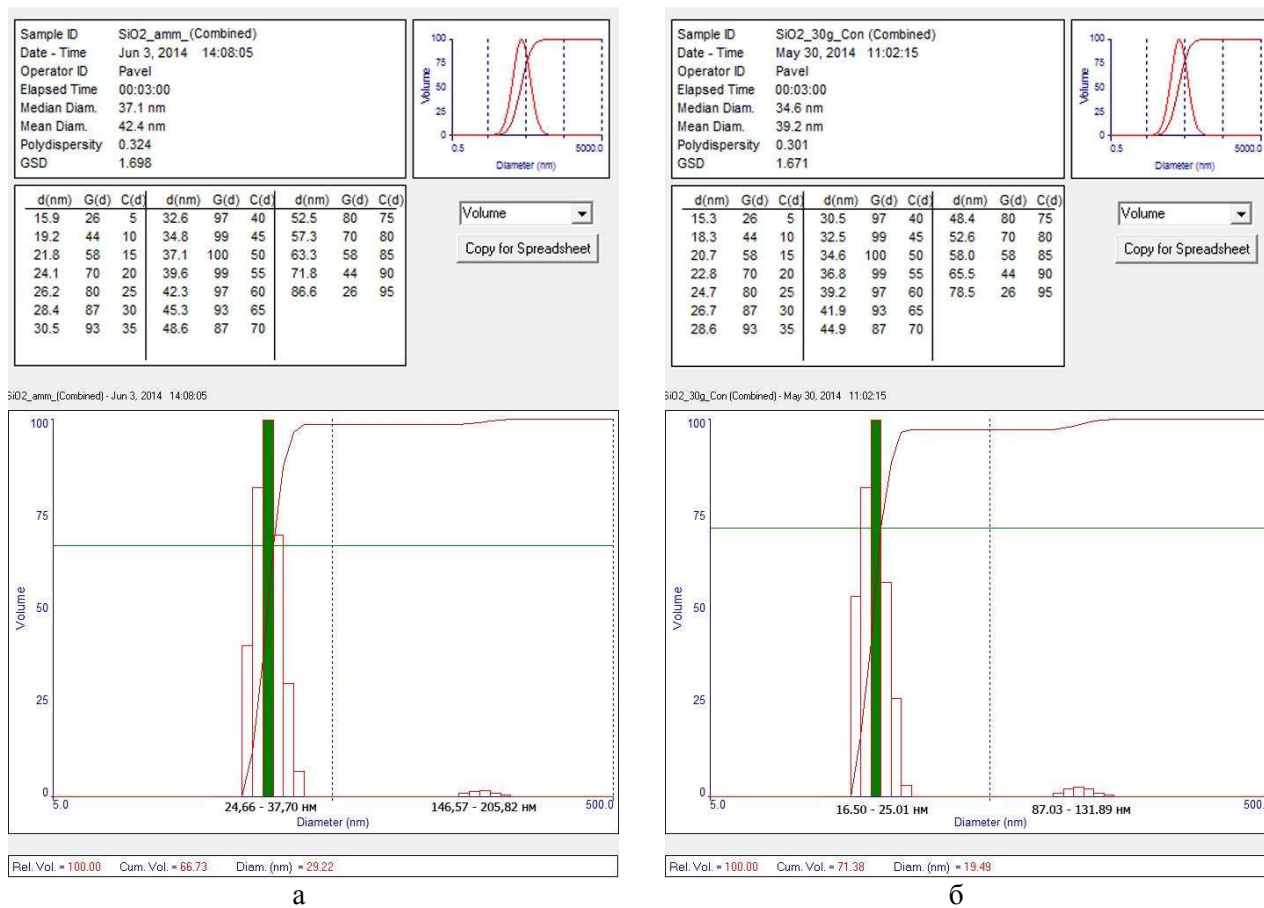


Рисунок 1. Размерные распределения водных золь, полученных золь-гель (а) и плазменным (б) методами соответственно

Для получения высокодисперсных суспензий из синтезированного нанопорошка, необходимо разрушение агрегатов путем дополнительного диспергирующего воздействия и сепарирования для избавления от крупнодисперсных фракций, которые могут присутствовать из-за транзита некоторых частиц исходного порошка через плазму без сублимации. При использовании в технологической схеме плазменной установки барботера, данные стадии можно исключить, если не предъявляется требование к более высокой степени дисперсности суспензий, поскольку при данной схеме агрегации наночастиц практически не происходит.

Синтезированный нанопорошок SiO₂ был опробован в качестве наполнителя в составе прозрачных полимерных покрытий на основе водных акрилатных и уретановых дисперсий. На рисунке 2 приведены концентрационные зависимости потери массы при абразивном истирании (а) и прозрачности (б) полиуретановых покрытий при использовании в качестве наполнителя наноразмерного диоксида кремния, полученного разными методами.

В ряде других работ [6-8] было исследовано влияние модифицирования поверхности наноразмерных частиц диоксида кремния на свойства наполняемых им материалов. Исследования показали, что полимерные материалы имеют области оптимальных концентраций наночастиц диоксида кремния, при которых достигается существенное улучшение эксплуатационных характеристик без изменения их оптических свойств.

Таким образом, способ получения наночастиц влияет на свойства наполняемых им покрытий, а предварительная поверхностная модификация наночастиц силановыми аппретами позволяет увеличить степень сродства полимерной матрицы неорганическими наночастицами.

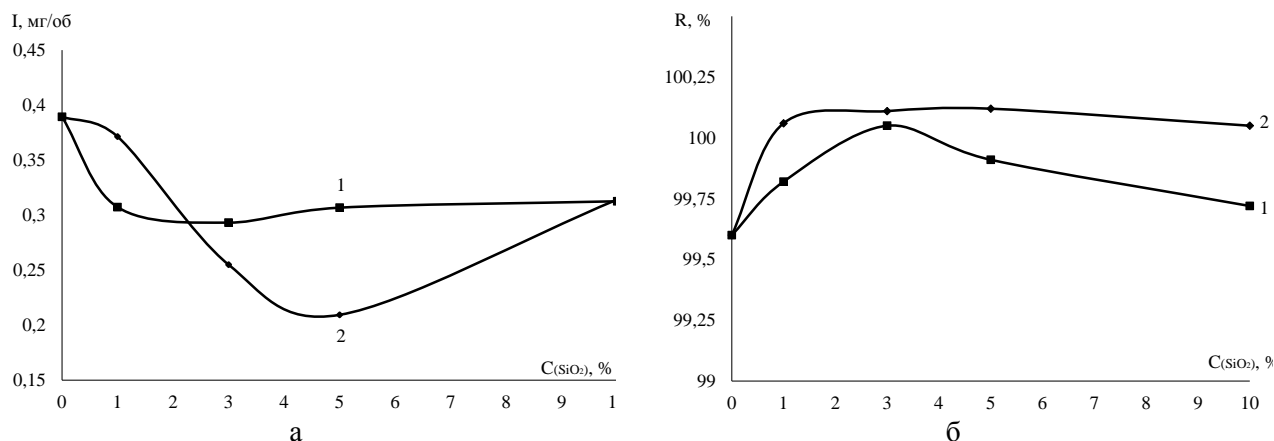


Рисунок 2. Зависимость абразивного износа (а) и светопропускания (б) покрытий на основе ПУ ВД от содержания диоксида кремния, полученного золь-гель (1) и плазменным (2) методами соответственно

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Сулова, Н. Турова. *Журнал неорганической химии*. **12** (2006) 1963.
2. П.В. Гришин, В.Е. Катнов, Р.Р. Катнова, *Сб. Перспективное развитие науки, техники и технологий*. **1**(2013) 342.
3. С. Староверов, П. Нестеренко, Г. Лисичкин. *Вестник Московского университета. Серия 2.4* (1980) 370.
4. А. Киселев, Б. Кузнецов, С. Ланин. *Коллоидный журнал*. **3**(1982) 456.
5. Г. Лисичкин. *Соросовский образовательный журнал*. **4** (1996) 52.
6. В.Е. Катнов, С.Н. Степин, Катнова, и др. *Вестник Казанского технологического университета*. **7** (2012) 95.
7. В.Е. Катнов, П.В. Гришин, В.С. Чапчина. *Мат-лы Науч. школы «Технические решения и инновации в технологиях переработки полимеров и композиционных материалов»*. Казань: Ихлас, 2012.
8. М.С. Петровнина, П.В. Гришин, В.Е. Катнов. *Сб. Перспективное развитие науки, техники и технологий*. **3**(2013) 70.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ, КАК ФАКТОР УВЕЛИЧЕНИЯ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕР – МИНЕРАЛЬНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ

Гришин П.В., Баранский М.В., Катнова Р.Р.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Россия, 420015, Казань, ул. К.Маркса, 68. E-mail: PVGrishin@live.ru

Наноразмерные объекты с давних пор применяют в составе лакокрасочных материалов. Это прежде всего ультрадисперсные фракции, содержащиеся в природных материалах — тальк, слюда, асбест, продукты на основе глины (бентонит), которые используются в качестве наполнителей. В качестве наноструктурированных пленкообразователей применяют жидкие стекла, частично гидролизированный тетраэтосилилан (этилсиликат) и микрогелевые пленкообразователи.

Главная идея использования наноматериалов состоит в том, чтобы их применяли в лакокрасочных системах не как обычные наполнители, а в качестве добавок, способных

значительно улучшить защитные и эксплуатационные характеристики лакокрасочных покрытий [1].

Нанодисперсные объекты получают в виде золя, геля, концентрированной дисперсии или тонкодисперсного порошка, нанопористого тела [2]. Диапазон методов их получения чрезвычайно широк. Выбор той или иной технологии определяется рядом факторов, к числу которых относятся физико-химические свойства получаемых частиц, производительность, энергоёмкость процесса, экологичность и т.д.

Принципиально с точки зрения предназначения все методы синтеза наночастиц также можно разделить на две большие группы. Первая группа объединяет способы, позволяющие получать и изучать наночастицы, но на основе этих методов трудно создавать новые материалы. Сюда можно отнести конденсацию при сверхнизких температурах, лазерное испарение и др. Вторая группа включает методы, позволяющие на основе наночастиц получать наноматериалы и нанокомпозиты. Это в первую очередь различные варианты механохимического дробления, конденсация из газовой фазы, плазменные методы и некоторые другие.

Наполнение лакокрасочных материалов наночастицами сопровождается существенным упрочнением полимерной матрицы в связи с воздействием на нее дисперсной фазы с высокоразвитой поверхностью [3], а также сохранением оптических свойств покрытий (блеск и оптическая прозрачность), что имеет исключительную значимость при нанесении лаковых покрытий. Однако, в связи с различием химической природы поверхности наполнителя и полимерной матрицы, степень межфазного взаимодействия в данной системе достаточно низкая. В связи с этим целесообразна их модификация веществами, обладающими средством как к дисперсной, так и к полимерной фазе. В качестве модифицирующих агентов дисперсных материалов часто используются силаны, имеющие большое разнообразие прививаемых к поверхности наполнителя функциональных групп.

Одним из самых важных этапов в процессе модификации является нахождение оптимального содержания модифицирующей добавки. Поскольку наноразмерные наполнители, применяемые в лакокрасочных материалах, как правило, представляют собой суспензии или золи [4], в процессе их модифицирования важно, чтобы с одной стороны, все молекулы модификатора хемосорбировались на частицах наполнителя и не оставались в дисперсионной среде, а с другой, для поддержания высокой скорости модифицирования, необходимо, чтобы модификатор был в избытке.

В данной работе в качестве модификатора наночастиц использован аминпропилтриэтоксисилан Silquest VS 142 производства фирмы Momentive, для модификации использовались наночастицы SiO_2 , полученные плазмодинамическим способом [5] в центре коллективного пользования Казанского национального технологического университета (КНИТУ). Наносуспензии получали диспергированием порошка SiO_2 путем ультразвукового воздействия [6, 7] на гомогенизаторе UP 400S в среде ацетона. Оптимальное содержание силана определяли путем анализа зависимостей дзета-потенциала (ζ) и размерного распределения частиц (d) в исследуемой наносуспензии от содержания модифицирующей добавки.

Измерение дзета-потенциала и размерного распределения частиц проводили на комплексе для анализа свойств наночастиц ZetaPALS 90 Plus производства компании Brookhaven Instruments.

Из полученных данных видно, что при содержании силана выше 2% относительно массы оксида кремния, средний размер частиц значительно увеличивается, а дзета-потенциал практически равен нулю, что говорит об агрегативной нестабильности суспензии. При этом визуально наблюдалось выпадение осадка, свидетельствующее о значительном укрупнении частиц.

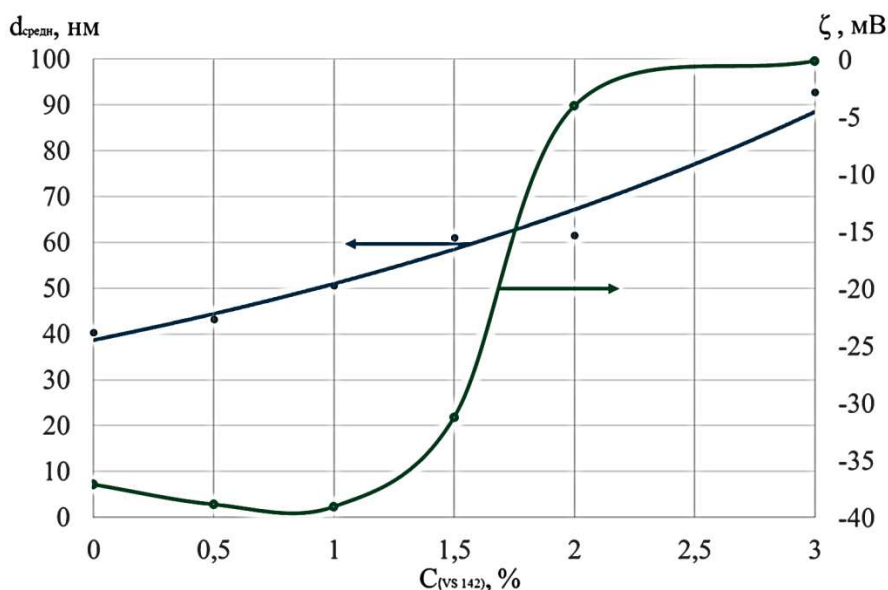


Рисунок 1. Зависимость размера частиц и дзета-потенциала диоксида кремния (SiO_2) в ацетоновой наносuspension от содержания модифицирующей добавки

Таким образом, было найдено оптимальное содержание модифицирующей добавки, при котором наносuspension сохраняет необходимые коллоидно-химические характеристики, равное 1 % от массы оксида кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т.В. Калинская, А.С. Дринберг, Э.Ф.Ицко. *Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности*. М.: ЛКМ-пресс, 2011.
2. Л.О. Толбанова. *Методы получения наноматериалов: текст лекций*. Томск, 2010.
3. G. Michael. *ЛКМ и их применение*. 6(2007) 42.
4. В.Е. Катнов, С.Н. Степин, Катнова, и др. *Вестник Казанского технологического университета*. 7(2012) 95.
5. П.В. Гришин, В.Е. Катнов, Р.Р. Катнова. *Сб. Перспективное развитие науки, техники и технологий*. 1 (2013) 342.
6. О.В.Абрамов, И.Г.Хорбенко, Ш.Швегла. *Машиностроение*. Москва, 1984.
7. С. В. Калашников, А. В. Номоев, Н. А. Романов. *Сб. трудов 4-й всерос. науч. конф. с междунар. участием*. Улан-Удэ, 2012.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА-4 И ФТОРОПЛАСТА-3М

Худяков В.В., Бузник В.М., Баронин Г.С., Дивин А.Г.,
Юрков Г.Ю., Дьяченко А.Н., Кобзев Д.Е.

Тамбовский государственный технический университет, Россия,
392032, Тамбов, ул. Мичуринская, 112. E-mail: kafedra@uks.tstu.ru

В настоящей работе проведены исследования теплофизических и трибологических свойств композиционных полимерных материалов на основе фторопласта-4, полученных молекулярным смешением [1]. Исследуемые свойства полимеров необходимы при обработке

технологии изготовления готовых изделий и оценки эксплуатационных характеристик разрабатываемых композиционных материалов.

Теплофизические исследования проводились на информационно–измерительной системе неразрушающего контроля твердых материалов (ИИС НК ТФСМ). Трибологические характеристики оценивались на машине трения в режиме абразивного износа.

В качестве модифицирующих добавок использованы кобальто-фторорганический порошок (КоФП), кремний-фторорганический порошок (КФП) и титано-фторорганический порошок (ТФП), полученные из газовой фазы.

На рисунке 1 (а, б) приведены зависимости тепло- и температуропроводности образцов полимерной системы на основе политетрафторэтилена с модифицирующими добавками – КоФП, КФП и ТФП от концентрации модификаторов (0,05; 0,1; 0,5; 1; 5 массовых частей на 100 массовых частей фторопласта-4).

Экспериментально установлено, что наибольший эффект во всех используемых теплофизических методах исследований обеспечивают малые доли вносимых модификаторов, а именно 0,05 и 0,1 масс. част. на 100 массовых частей ПТФЭ.

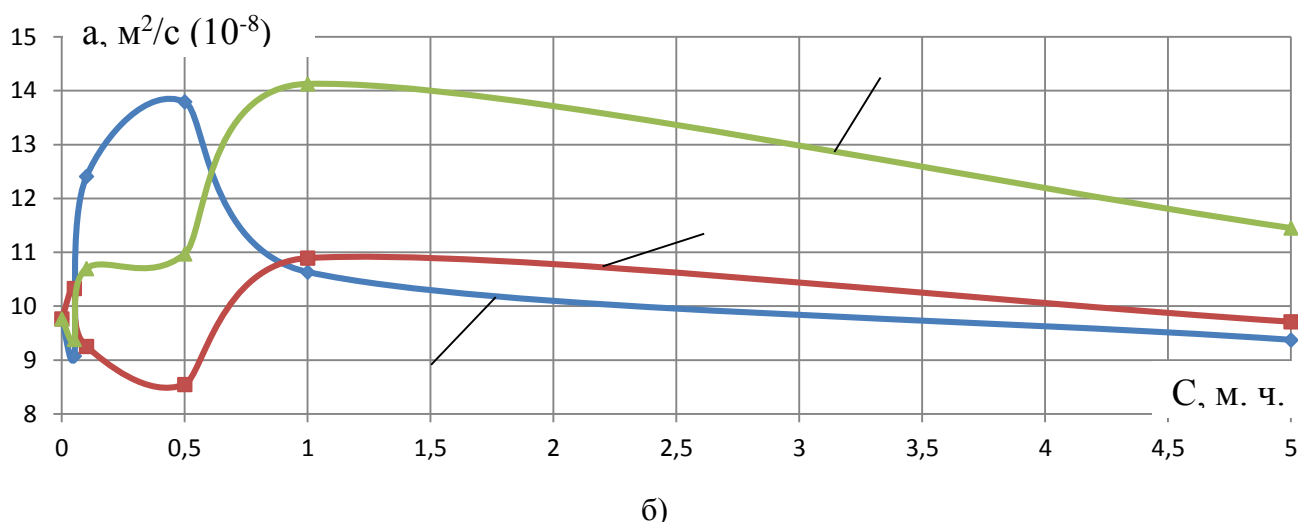
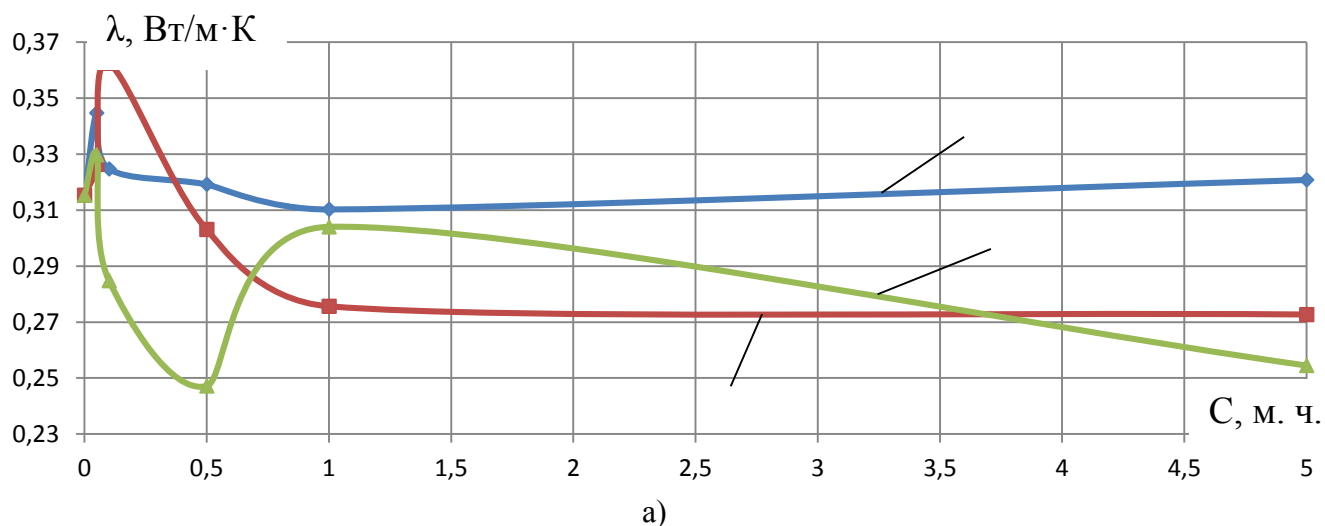
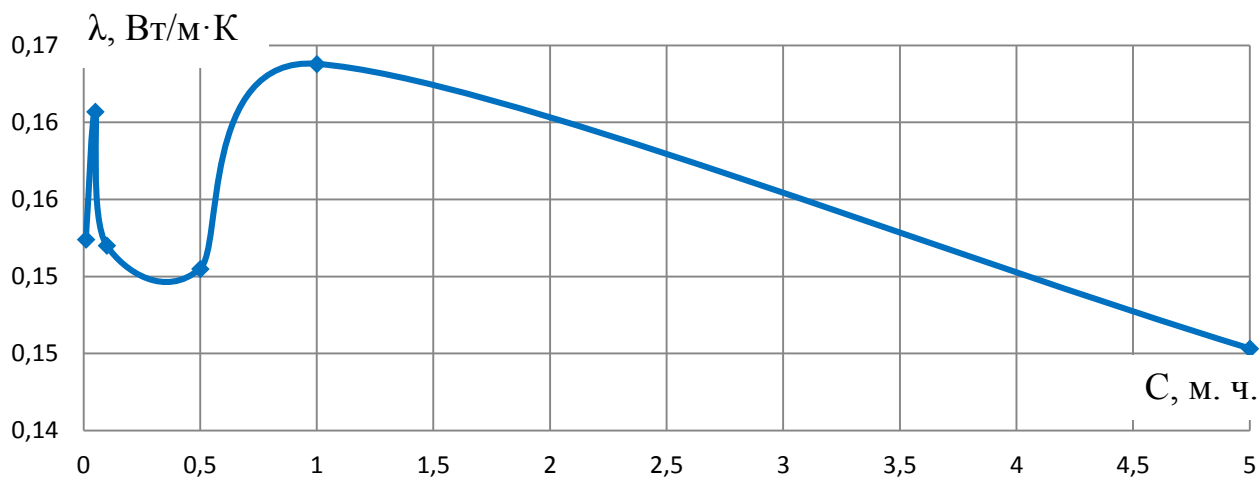
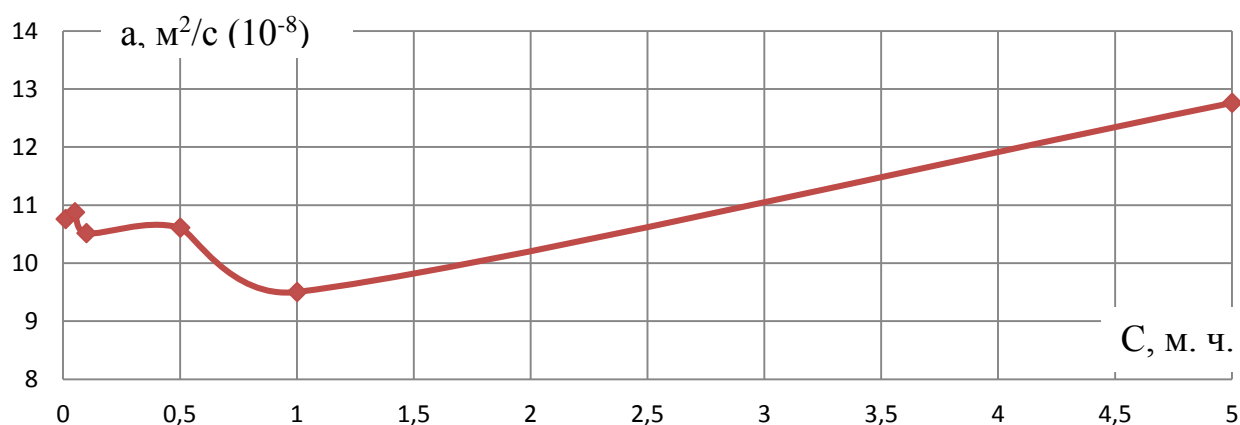


Рисунок 1. График зависимости тепло- (а) и температуропроводности (б) образцов композитов ПТФЭ от концентрации добавок ТФП (1), КоФП (2), КФП (3)



а)



б)

Рисунок 2. График зависимости тепло- (а) и температуропроводности (б) образцов композитов фторопласта-3М от концентрации добавки ТФП

Исследование триботехнических характеристик проводилось на машине трения определением весового и размерного износа. Образцы цилиндрической формы, диаметром 50мм, высотой 14мм закреплялись винтом в центре. В качестве контртела использовалась шлифовальная сетка зернистостью K150. Весовой износ определялся изменением массы образца до и после испытания на аналитических весах. Размерный износ рассчитывался как разница в высоте исследуемого объекта микрометром по трем точкам под углом 120°.

На рисунке 2 (а, б, в) представлены экспериментальные зависимости размерного износа полимерного композита от концентрации модификаторов КоФП, КФП, ТФП.

В ходе проведения эксперимента на машине трения были выявлены методические особенности, которые необходимо выполнять во время испытаний:

- поддержание постоянного усилия прижима контртела к образцу во время эксперимента;
- направление векторов скорости движения контртела по исследуемому образцу и его расстояние от центра контртела.

Для выполнения приведенных методических факторов целесообразна разработка информационно-измерительной системы для сбора, обработки и хранения получаемых результатов, в частности разработка алгоритма определения коэффициента трения, а также автоматизации, например, реализация программного управления усилием прижима.

Экстремальные концентрационные зависимости теплопроводности и триботехнических свойств исследуемых композитных материалов свидетельствуют о том, что нанокompозиты, полученные молекулярным смешением имеют как однофазное, так и многофазное строение. Экстремумы в области малых добавок (до 1 масс. част.), как керамических (КФП), так и металлических (КоФП, ТФП) подтверждают переход системы из однофазной структуры в многофазную, а точка экстремума указывает на метастабильное состояние системы, где отмечается наивысшая гомогенность системы [2,3].

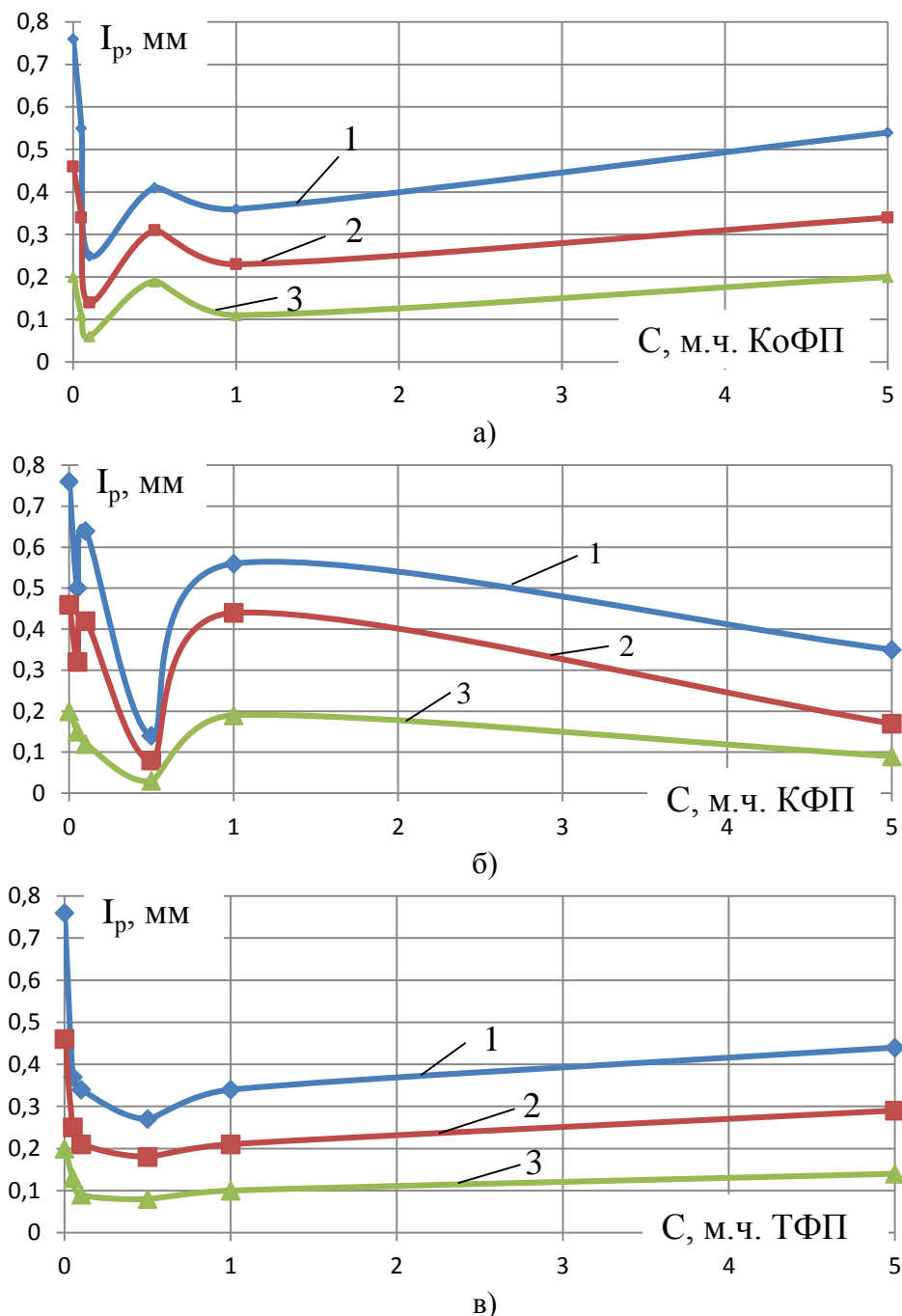


Рисунок 3. Графики весового износа I_p (мм) полимерных композитов на основе фторопласта-4 от содержания модификаторов КоФП (а), КФП (б), ТФП (в). Время абразивного износа 60 мин (1), 40 мин (2), 20 мин (3); частота вращения контртела 12 об/мин; усилие прижима 0,5 кгс

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части (код проекта 2079).

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ, код проекта НШ – 2411.2014.3

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Худяков, Г.С. Баронин, Д.Е. Кобзев, Н.Ю. Сипратов. Сб. VI международная конференция: перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. («композит-2013»). Саратов: Саратовский государственный технический университет, 2013.
2. В.Н. Кулезнев. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
3. Г.С. Баронин, М.Л. Кербер, Е.В. Минкин, Ю.М. Радько. Переработка полимеров в твердой фазе: физико-химические основы. М.: Машиностроение-1, 2002.

СОСТАВ «НОРМАЛЬНЫХ» И «ПОРАЖЕННЫХ» КОСТНЫХ ТКАНЕЙ ПО ДАННЫМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Голованова О.А., Герк С.А.

ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского», Россия,
644077, Омск, пр.Мира, 55-А. E-mail: golovanoa2000@mail.ru

В настоящее время интенсивно проводятся исследования по изучению биогенных и абиогенных минералов. Анализ процессов их образования, изменений состава, структуры и свойств является необходимым при решении ряда экологических. К таким биоминералам относится костная ткань. Детальное ее изучение в условиях «нормальной» и патогенной костной минерализации позволяет выявить особенности протекания ряда заболеваний, в частности, коксартроза.

Для получения полной информации по проблеме изменения костной ткани при патологии необходимо исследование костной ткани взаимодополняющими физико-химическими методами.

Таким образом, целью работы является изучение состава костных тканей человека и его патогенных изменений с помощью термического анализа.

Объектами исследования выступают «нормальные» контрольные (4 шт.) и пораженные коксартрозом (108 шт.) головки бедренных костей жителей Омской области удаленные при эндопротезировании. С учетом процессов старения кости выделены четыре возрастные группы пациентов (30-49, 50-59, 60-69, 70-90 лет), с дополнительным разделением по половому признаку. Термический анализ проведен на дериватографе SIIDiamond - TG-DTA, PerkinElmer. Исследуемый температурный интервал -25-1000 °С; чувствительность измерения веса - $2 \cdot 10^{-3}\%$, погрешность $\sim 0,1\%$; чувствительность измерения термоэффектов $6 \cdot 10^{-4}$ В, погрешность $\sim \pm 6$ °С, чувствительность измерения веса $\sim 10^{-5}\%$. По полученным термогравиметрической (ТГ), дифференциально-термической (ДТГ) кривым определялись массовые изменения костной ткани при нагревании.

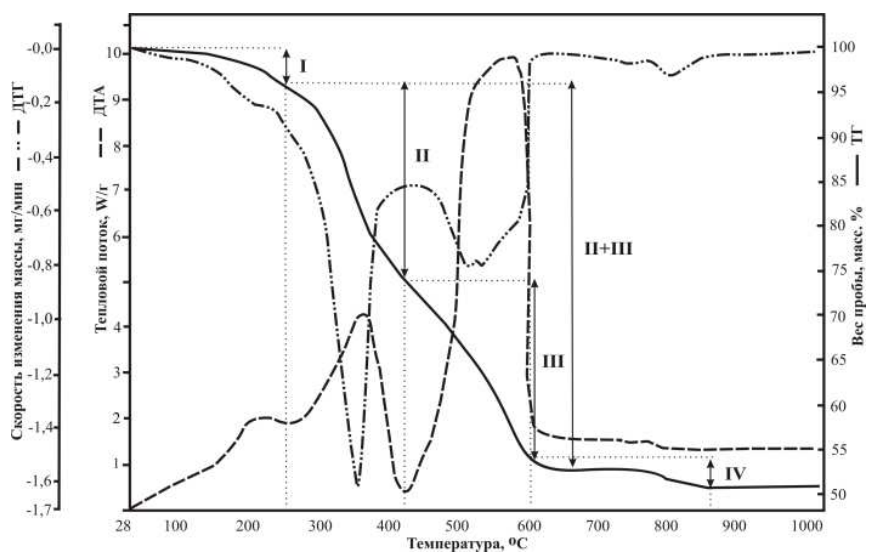
В ходе анализа термических данных на всех дериватограммах исследованных костных тканей - изменённых и контрольных выделено четыре температурных диапазона (далее I-IV), соответствующих термопреобразованию разных по своей природе костных составляющих (табл. 1), (рис. 1).

Следует отметить, что убыль массы летучих компонентов (температурный интервал IV, табл. 1) происходит, преимущественно за счет удаления CO_2 минеральной костной компоненты при переходе нестехиометричного карбонатгидроксилапатита в

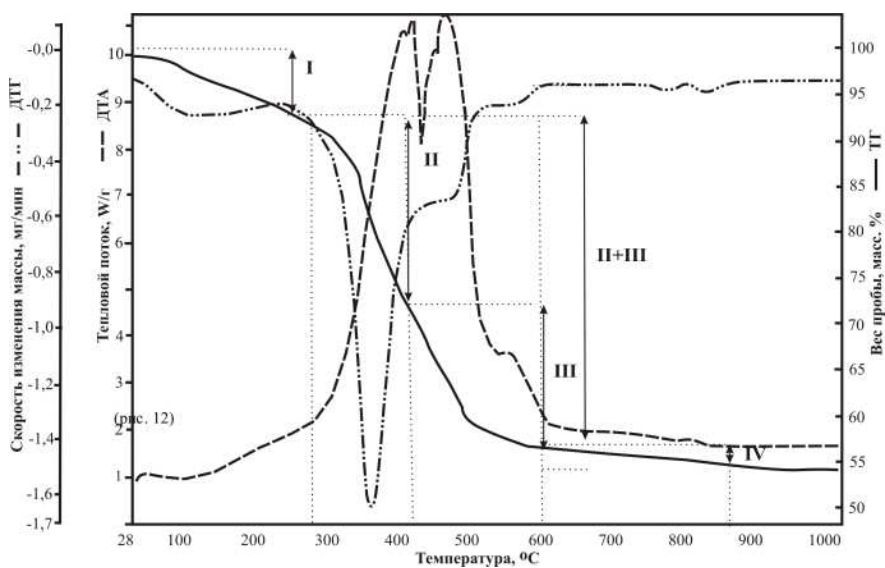
стехиометричный и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Дальнейшее преобразование апатита происходит при температурах 1300-1500 °С, что превышает максимальную температуру опыта и в рамках исследования не рассматривалось.

Таблица 1. Массовые потери веществ костной тканью в ходе термического анализа

Т, °С (условное обозначение)	Убыль массы (Δm), масс. %
25 – 200 (I)	адсорбционная вода
200-430 (II)	структурная вода и низкомолекулярные органические вещества (НОВ), представленные неколлагеновыми белками с малой молекулярной массой (альбумин и др.)
430 – 600 (III)	высокомолекулярные органические вещества (ВОВ) (коллаген)
600-1000 (IV)	летучие вещества (CO_2 и т.д.)



(1)



(2)

Рис. 1. Дериватограммы костной ткани в «нормальной» (1) и пораженной костных тканей человека (2)

Исследование массовых термических потерь (кривые ТГ и ДТГ) контрольных костных образцов (рис. 2) показало, что во всех срезах головки бедренной кости (верхний - средний - нижний) наблюдаются одинаковое уменьшение массы веществ во всем промежутке исследуемых температур. Это указывает на одинаковое распределение веществ во всех трех срезах головки бедренной кости.

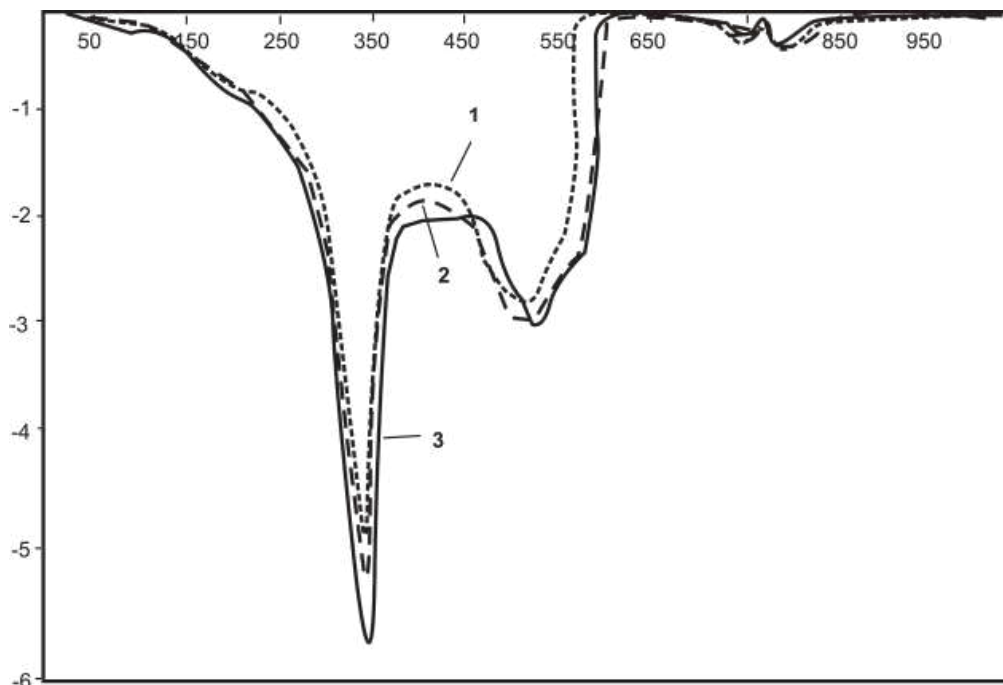


Рис. 2. Термические кривые костной ткани человека в «норме»: верхний (1), средний (2), нижний (3) срезы головки бедренной кости

Напротив, в патогенных пробах согласно математической обработке дериватограмм и анализу кривых ДТА патогенной костной ткани величина массовых потерь веществ и наблюдаемые при этом энергетические эффекты определяется степенью поражения ткани, что подтверждается результатами дискриминантного анализа. Так, на диаграмме канонических рассеиваний (рис. 3) видно, что состав верхнего (более поврежденного) среза отличается по содержанию адсорбированной воды, органических веществ, летучих компонентов от «нормы» и менее поврежденных средних и нижних проб. В связи с этим оценка глубины поражения образцов костной ткани женщин осуществлялась путем сравнения весовых потерь в верхнем и среднем срезах с составом нижней пробы.

Показано, что в костных срезах принадлежащих мужчинам и женщинам возрастных групп 30-59 лет по мере развития изменений наблюдается уменьшение потерь высокомолекулярных веществ (рис. 4, 5). Это может быть связано, с их разрушением до низкомолекулярных продуктов и/или с более плотной упаковкой деформированных коллагеновых волокон. Последнее предположение объясняет повышенную твердость патогенных костных образцов. При этом в поврежденной костной ткани мужчин увеличиваются массовые потери низкомолекулярной органики, участвующей в костном обмене. В костных образцах бедренных головок женщин патогенных изменений их содержания не установлено. По нашему мнению, это объясняется особенностями физиологии мужского и женского организма.

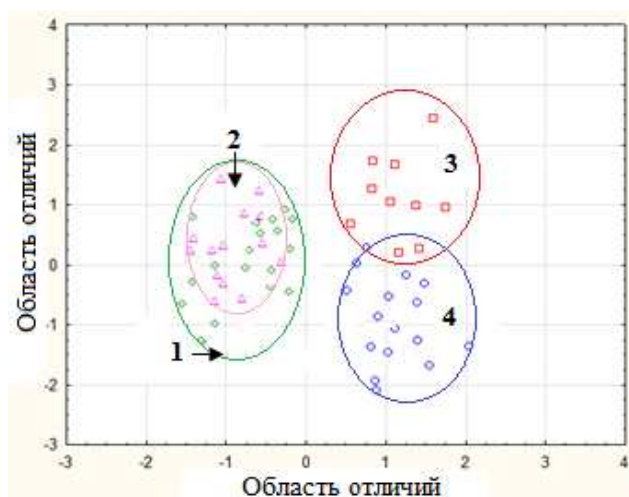


Рис. 3. Диаграмма разделения костной ткани «нормальной» костной ткани (1) и пораженных нижнего (2), среднего (3), верхнего (4) костных срезов по содержанию адсорбционной воды, органических веществ, летучих компонентов

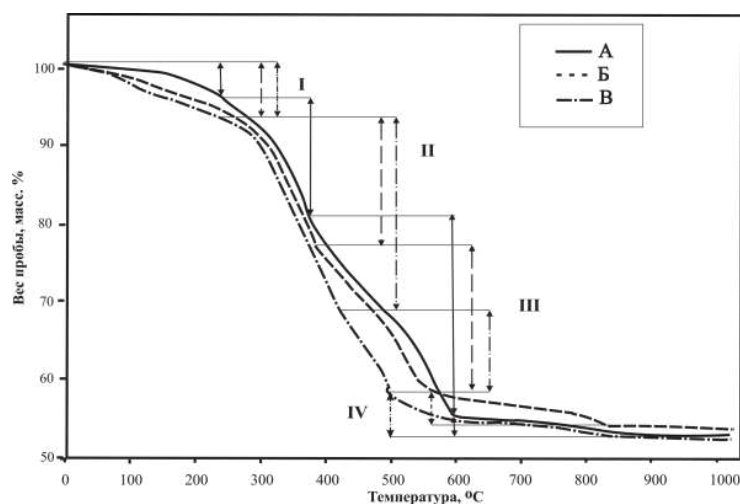


Рис. 4. Кривые массовых потерь костной тканью адсорбированной воды (I), НОВ (II), ВОВ (III) веществ, летучих соединений (IV): А) «норма», Б) женские образцы; В) мужские образцы

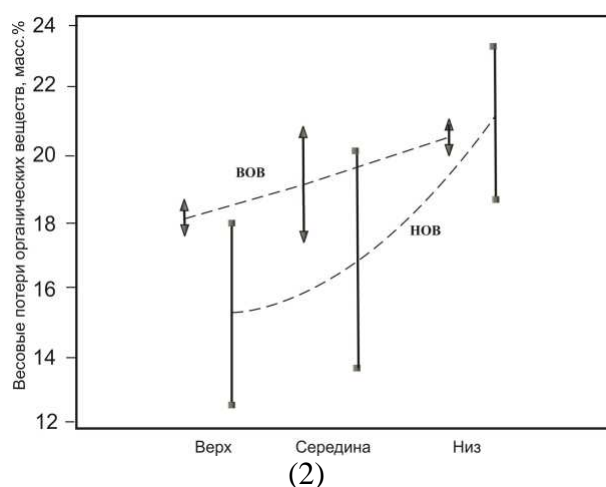
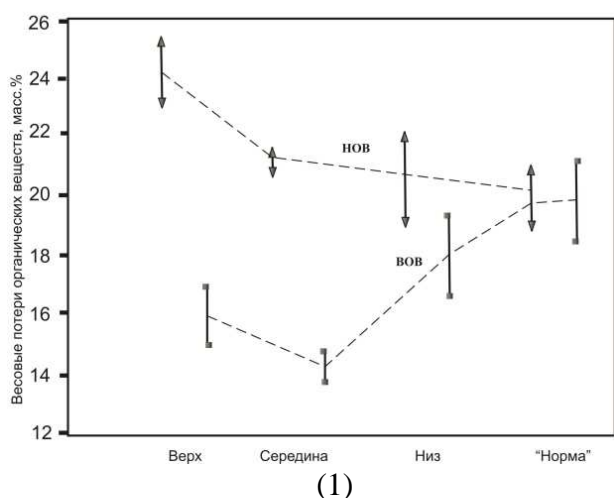


Рис. 5. Содержание НОВ и ВОВ органических веществ в срезах костных тканей: мужчин (1) и женщин (2)

Вид кривых ДТА подтверждает приведенное заключение (рис. 6).

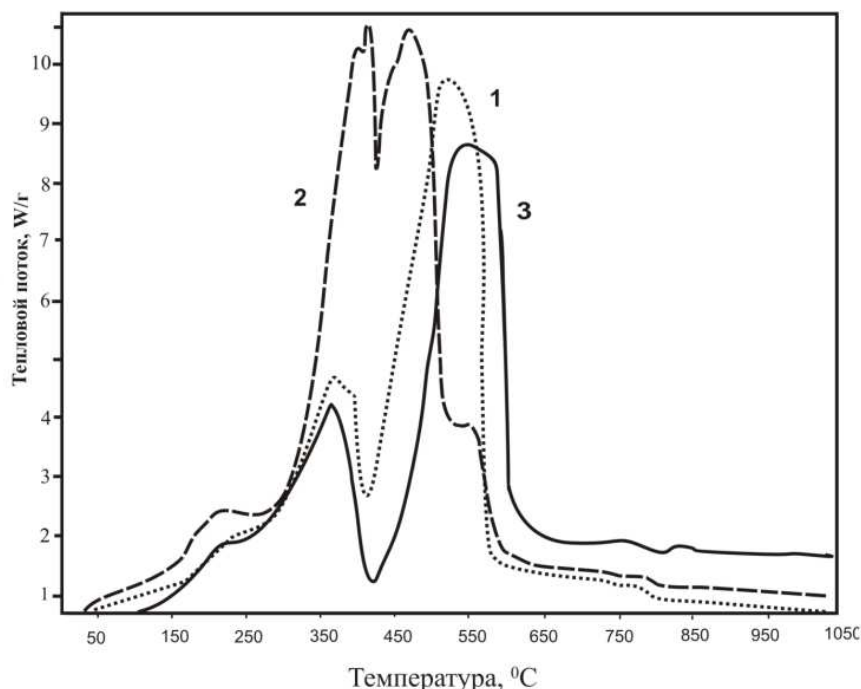


Рис. 6. Формы кривых ДТА верхних срезов «нормальной» (1) и патогенных костных тканей (2), (3)

Так, на кривых различных срезов контрольных образцов (рис. 6, кривая 1) в температурном интервале разложения органической компоненты характерно наличие двух экзотермических пиков (максимумов) 360 °C и 540 °C, соответствующих разложению НОВ и ВОВ соответственно. При этом различные тепловые эффекты и одинаковые величины массовых потерь данных процессов указывают на различную структурную организацию молекул.

Для поврежденных образцов в данном температурном диапазоне отмечаются два вида кривых ДТА с различной вариацией экзотермических максимумов: аналогичная «норме» кривая с двумя пиками (рис. 3.16, кривая 2) при тех же или более высоких температурах (+10 °C) с меньшим тепловым эффектом для ВОВ, большим или аналогичным – для НОВ, что может быть связано с более плотной упаковкой коллагеновых волокон вследствие перераспределения механической нагрузки на бедренную головку при повреждении, что обуславливает повышенную твердость пораженных участков костных проб; кривая с тремя экстремумами (рис. 6, кривая 3) с большим тепловым эффектом, из которых два соответствуют термодиссоциации ВОВ при более низкой температуре 460 °C и аналогичного «норме» экстремуму 540 °C, третий небольшой пик – распаду НОВ при более высоких температурах 390-410 °C. Это указывает на частичное дегенеративное разрушение коллагеновой фазы до НОВ. Более низкие температуры разложения ВОВ, наблюдаемые в данном случае, с одной стороны, и наибольший наблюдаемый тепловой эффект с другой, свидетельствуют о меньшем числе поперечных внутри- и межмолекулярных связей между коллагеновыми волокнами, нарушении упорядоченности их расположения.

Данные причины объясняют уменьшение потерь ВОВ в костных срезах принадлежащих мужчинам, и женщинам возрастных групп 30-59 лет, а также увеличение содержания низкомолекулярной органики в костной ткани мужчин по мере развития заболевания.

Удаление CO₂ связано со структурными изменениями апатита кости, наибольшие его весовые потери при повреждении свидетельствуют о преобладании карбонат-ионов в структуре патогенного биоминерала. Большее содержание в пораженной костной ткани воды

негативно сказывается на кристалличности костного апатита. Такая костная поверхность в большей степени адсорбирует углекислый газ, образуя аморфный слой состава $[\text{CO}_2\text{-nH}_2\text{O}]$, что приводит к понижению окристаллизованности и большей растворимости данного минерала.

Таким образом, отмеченные закономерности по термическим особенностям костных тканей указывают на изменение их структуры и состава (минерального и органического) при повреждении.

КОМПЛЕКСНОЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОФЛЮИДОВ ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ/ Al_2O_3 НА ЛИНИИ КИПЕНИЯ

Железный В.П., Геллер В.З., Шимчук Н.А., Лукьянов Н.Н., Никулин. А.Г.
Одесская национальная академия пищевых технологий, Украина, 65039, Одесса,
ул. Канатная, 112. E-mail: vzhelzny@mail.ru

Влияния наночастиц на теплофизические свойства веществ и теплообменные характеристики рабочих тел и теплоносителей в последние годы привлекает пристальное внимание исследователей. Несмотря на обилие опубликованных работ, посвященных изучению нанofлюидов в настоящее время преждевременно говорить о решении таких важных вопросов как корректная физическая интерпретация полученных данных, моделирование теплофизических свойств и процессов теплообмена.

С учетом изложенного, в качестве объекта исследования были рассмотрены модельные системы: чистый изопропиловый спирт (ИПС) и приготовленные на его основе нанofлюиды с различными массовыми концентрациями наночастиц Al_2O_3 . Образцы приготавливались путем добавления чистого (99,8%) изопропилового спирта CAS 67-63-0 к исходному нанofлюиду (CAS 1344-28-1 - 20% наночастиц Al_2O_3 в изопропиловом спирте). Средний размер наночастиц в приготовленных нанofлюидах составлял 50 нм.

В докладе представлены результаты исследования влияния наночастиц Al_2O_3 на давление насыщенных паров, поверхностное натяжение, вязкость, теплопроводность, теплоемкость и температуру плавления изопропилового спирта.

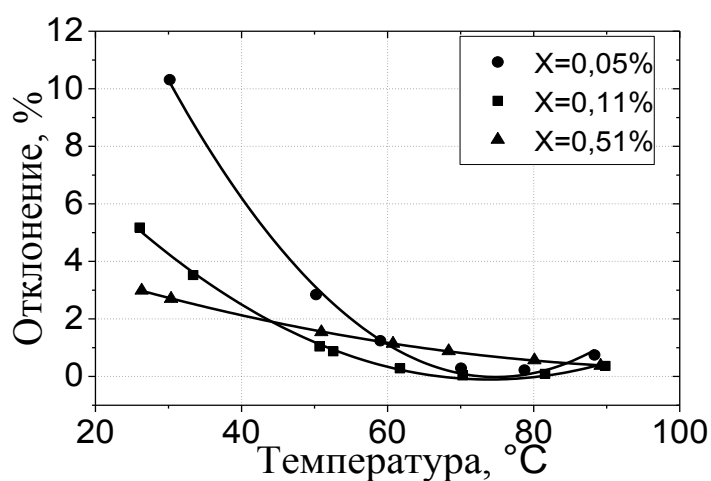


Рис. 1. Относительные отклонения давления насыщенных паров наноспирта от давления насыщенных паров чистого изопропилового спирта при различных температурах

Для исследования давления насыщенных паров наножидов был использован статический метод. Выполненный анализ погрешности показывает, что доверительный интервал погрешности измерения давления насыщенных паров в исследованном интервале температур не превышает 0,3%. Результаты выполненного исследования демонстрирует рисунок 1, на котором показаны отклонения давления насыщенных паров наноспирта и чистого спирта при различных температурах.

Из приведенной на рисунке 1 информации следует, что примеси наночастиц Al_2O_3 в изопропиловом спирте при температурах до 80С способствуют повышению давления насыщенных паров. При более высоких температурах относительный эффект присутствия наночастиц Al_2O_3 незначителен.

Поверхностное натяжение наножидов измерено на установке, реализующей дифференциальный капиллярный метод. Выполненный анализ погрешности показывает, что доверительный интервал погрешности измерения поверхностного натяжения в исследованном интервале температур не превышает 1%. Результаты выполненного исследования демонстрирует рисунки 2, 3.

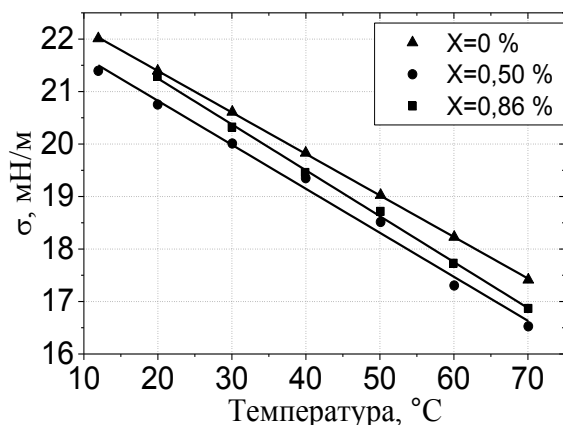


Рис. 2. Температурная зависимость поверхностного натяжения наножидов

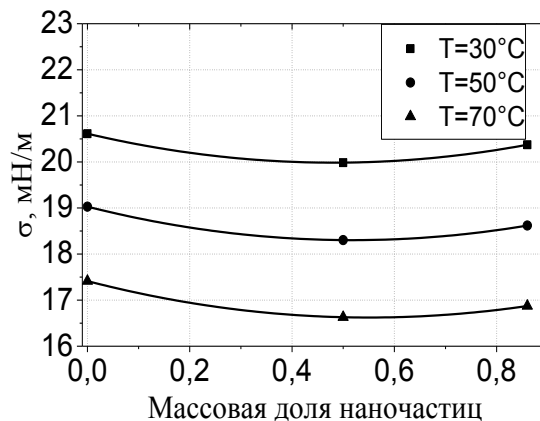


Рис. 3. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения наножидов

Анализируя приведенную на рис.3 информацию можно констатировать, что примеси наночастиц Al_2O_3 в изопропанол при массовых концентрациях до 0.5% приводят к понижению поверхностного натяжения. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц до $X=0.8\%$ поверхностное натяжение наноспиртов начинает возрастать. Следует заметить, что давление насыщенных паров функционально связано с поверхностным натяжением наножидов (см. рис.4).

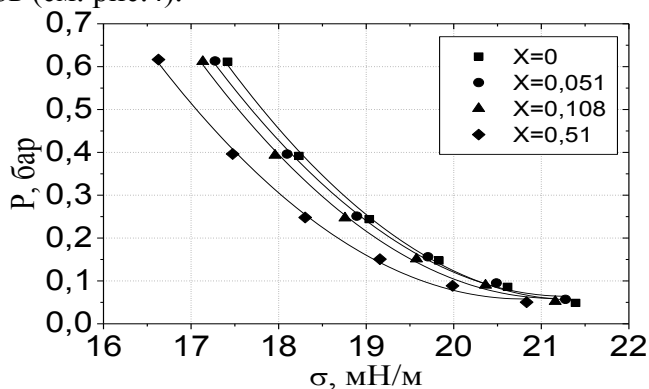


Рис. 4. Зависимость давления насыщенных паров наножидов от поверхностного натяжения

Измерения кинематической вязкости выполнено с помощью стеклянных вискозиметров типа ВПЖ–4 с диаметрами капилляров от 0,62 до 1,12 мм. Вискозиметры были установлены внутри стеклянного сосуда Дьюара, в котором температура поддерживалась в пределах $\pm 0,02$ К. Погрешность результатов измерений вязкости не превышала $\pm 1,2\%$.

Результаты измерений вязкости нанофлюидов изопропиловый спирт/ наночастицы Al_2O_3 представлены на рисунках 5 и 6.

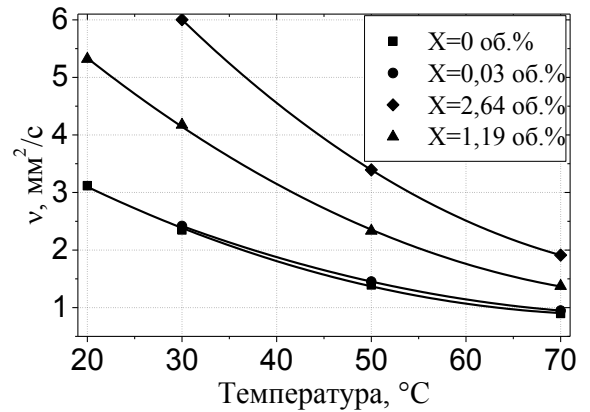
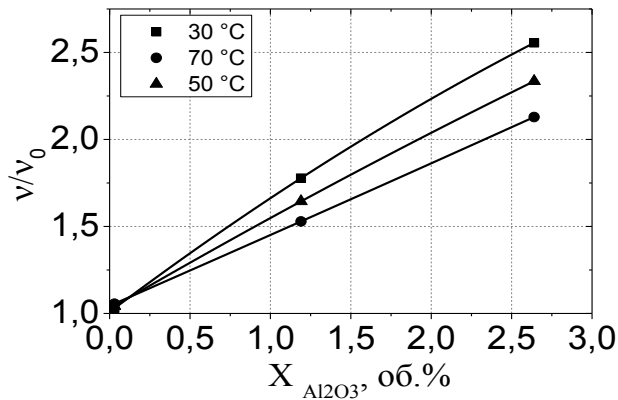


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости наноспиртов от концентрации наночастиц Al_2O_3 при различных температурах. v_0 – вязкость изопропилового спирта, v – вязкость изопропилового спирта с добавками наночастиц

Рис. 6. Зависимость вязкости от температуры изопропилового спирта с наночастицами Al_2O_3

Анализ приведенных на рисунках 5 и 6 результатов измерений показывает, что присутствие наночастиц существенно увеличивает вязкость исследованных образцов нанофлюидов (примерно на 50% на 1% концентрации наночастиц).

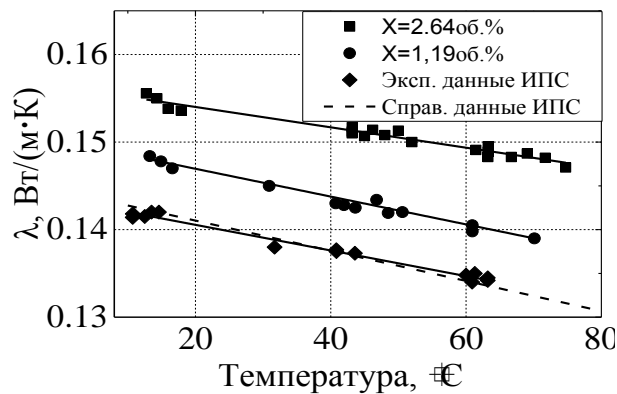


Рис.7. Температурная зависимость теплопроводности нанофлюидов изопропиловый спирт/ Al_2O_3 . при разных концентрациях наночастиц

Для экспериментального исследования теплопроводности системы изопропиловый спирт/наночастицы Al_2O_3 были разработаны два измерительных устройства, которые реализуют стационарный и не стационарный метод нагретой нити (диаметр нити-нагревателя составил 0,1 мм, толщина слоя среды – 0,55 мм).

Результаты измерений теплопроводности для системы изопропиловый спирт/ Al_2O_3 , показывают (см. рисунки 7 и 8), что эффект влияния наночастиц Al_2O_3 на теплопроводность

изопропилового спирта достигает примерно 4% на 1% объемной концентрации наночастиц Al_2O_3 .

Измерения теплоемкости нанофлюидов и температуры фазового перехода твердая фаза - жидкость выполнено методом непосредственного нагрева в калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Измерение изобарной теплоемкости проведено для нанофлюида, который имел массовую концентрацию наночастиц 0.1%. Выполненный анализ показывает, что погрешность полученных данных для изобарной теплоемкости не превышает 0,75%. Полученные результаты демонстрирует рисунок 9.

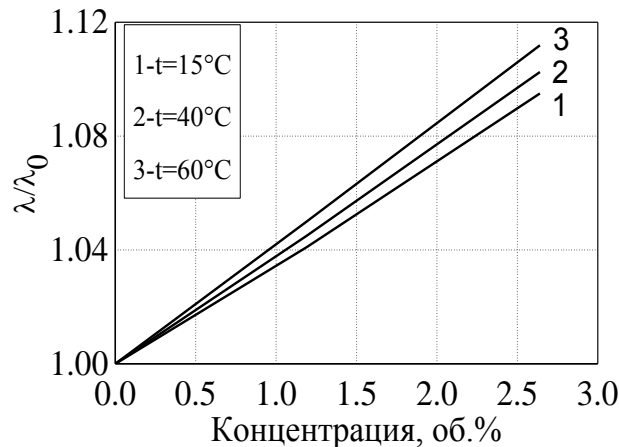


Рис. 8. Концентрационная зависимость приведенной теплопроводности λ/λ_0 при различных температурах, где λ_0 - теплопроводность изопропилового спирта

Исследование влияния наночастиц Al_2O_3 на температуру плавления выполнено методом термограмм на калориметре переменной температуры при концентрациях наночастиц Al_2O_3 в изопропанол: 0,024%; 0,05%; 0,1%; 0,24%; 0,48%; 0,75%. Результаты проведенного исследования демонстрирует рисунок 10

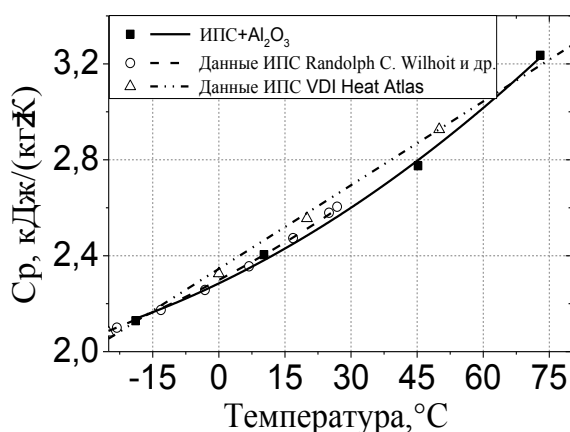


Рис. 9. Температурная зависимость приведенной теплоемкости при массовой концентрации наночастиц Al_2O_3 0.1%.

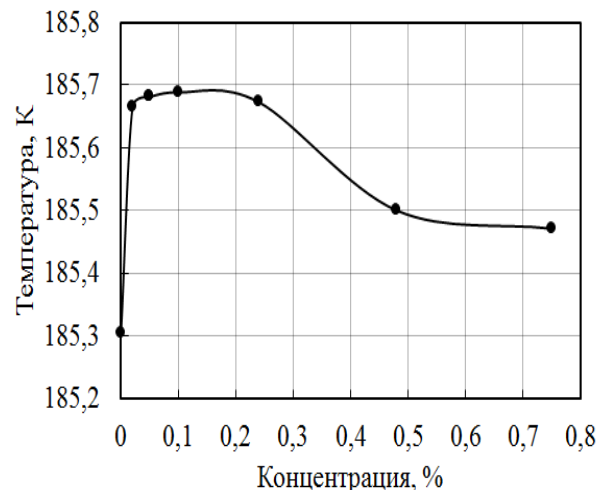


Рис. 10. Концентрационная зависимость температуры плавления наноспиртов

Анализируя полученную экспериментальную информацию можно констатировать, что примеси наночастиц Al_2O_3 влияют на теплофизические свойства изопропилового спирта.

Наибольшее влияния наночастицы оказывают на вязкость и теплопроводность изопропилового спирта. Примеси наночастиц Al_2O_3 способствуют понижению поверхностного натяжения и увеличению давления насыщенных паров изопропилового спирта. В работе показано, что изменение давления насыщенных паров изученных нанофлюидов функционально связано с изменением поверхностного натяжения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ И ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ РАСТВОРОВ ХЛАДАГЕНТ/ НАНОМАСЛО

Железный В.П., Лукьянов Н.Н., Рябикин С.С., Никулин А., Полюгач М.П., Ивченко Д.А.

*Одесская национальная академия пищевых технологий, Украина, 65039, Одесса,
ул.Канатная, 112. E-mail: vzhelezny@mail.ru*

При исследовании перспектив применения нанотехнологий в холодильной технике важно выделить эффект влияния наночастиц на теплофизические свойства растворов хладагент/компрессорное масло (РХМ).

В настоящее время влияние наночастиц на поверхностное натяжение и давление насыщенных паров РХМ является наименее изученным вопросом, а вопросы изменения концентрации наночастиц в поверхностном слое жидкой фазы вообще не являлись предметом экспериментальных и теоретических исследований. Вместе с тем эти термодинамические свойства в значительной мере определяют показатели эффективности компрессорной системы и интенсивность процессов теплообмена при кипении рабочего тела в испарителе холодильной установки.

В докладе рассмотрены поверхностные свойства модельных систем - R11/Агринол и R11/Агринол/ TiO_2 . Определение давления насыщенных паров нано РХМ производилось статическим методом. Схема экспериментальной установки для исследования давления насыщенных паров РХМ и нанофлюидов на их основе представлена на рисунке 1.

Измерительная ячейка расположена в термостате 15. Измерение температуры осуществлялось платиновым термометром сопротивления 13 (TR10А с погрешностью не выше $\pm 0,05$ К). Термометр устанавливался вблизи средней части измерительной ячейки 1. Для измерения давления насыщенных паров в верхней части балластного капилляра присоединён пьезоэлектрический преобразователь давления 10, который оснащён стабилизированным источником питания 8 и подключен к мультиметру 11. Контроль за температурой капилляра осуществлялся термопарой 12, соединённой с мультиметром 12. Термостат оснащён системой автоматического регулирования температуры 6. Колебания температуры в термостате не превышали 0.02 К.

Средний размер наночастиц в приготовленных нанофлюидах составлял 25 нм.

Исследование давления насыщенных паров РХМ выполнено при массовых концентрациях масла: 0%, 9%, 28%, 60%. Исследование влияния наночастиц на давление насыщенных паров РХМ выполнено на концентрации наночастиц TiO_2 0,14%, и масла 54%, 25%, 3%. Выполненный анализ показывает, что в проведенных исследованиях погрешность измерения температуры не превышает 0,05 К, концентрации масла - 0,012%, концентрации наночастиц 1%, давления насыщенных паров РХМ от 0,2 до 0,3%.

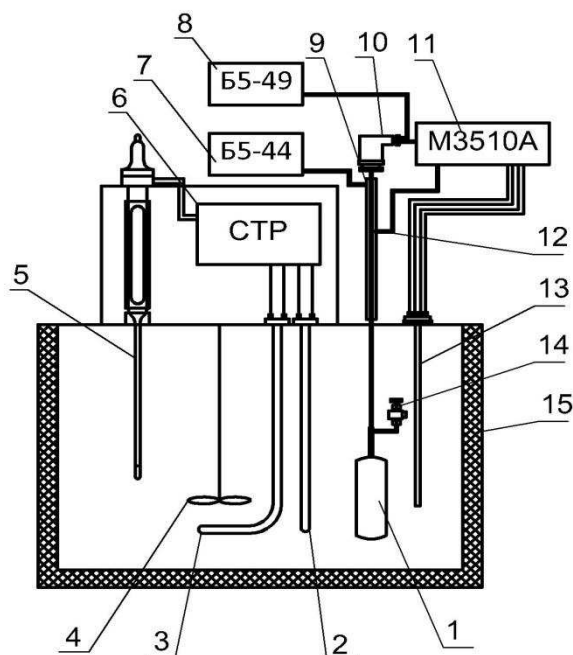


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для определения давления насыщенных паров. 1 – измерительная ячейка; 2 – фоновый нагреватель; 3 – разгонный нагреватель; 4 – мешалка; 5 – контактный термометр, 6 – система терморегулирования; 7 – источник постоянного питания Б5-44; 8 – источник постоянного питания Б5-49; 9 – нагреватель на балластном капилляре; 10 – преобразователь давления WIKА S-10; 11 – мультиметр M3510A; 12 – термопара (DT838); 13 – платиновый термометр сопротивления TR10A; 14 – вентиль. 15 – термостат

Результаты исследования давления насыщенных паров РХМ представлены на рисунке 2. Полученные результаты позволяют прийти к заключению о том, что примеси наночастиц TiO₂ приводят к весьма значительному возрастанию давления насыщенных паров растворов хладагент/масло.

Исследование влияния наночастиц TiO₂ на поверхностное натяжение производилось дифференциальным методом капиллярного поднятия. Схема экспериментальной установки для исследования поверхностного натяжения объектов исследования представлена на рисунке.

Основным элементом измерительной ячейки 1 является кассета с семью капиллярами различного диаметра 11, которые установлены в стеклянной трубе 12. Уплотнение ячейки осуществляется фланцами 12. На верхнем фланце установлен вентиль 14, через который осуществляется вакуумирование и заправка ячейки исследуемым образцом. Термостатирование измерительной ячейки осуществляется в жидкостном термостате, который имеет смотровые окна. Измерение температуры осуществляется платиновым термометром сопротивления 7. Для измерения уровней жидкости в капиллярах использовался катетометр 10. Термостат оснащен системой автоматического регулирования температуры 9.

Исследование влияния примесей масла на поверхностное натяжение хладагента производилось при массовых концентрациях масла в растворах 53%, 30%, 11%. Исследование влияния наночастиц на поверхностное натяжение растворов хладагент/масло производилось на концентрациях наночастиц 0,14%, и концентрациях масла 53%, 30%, 11%. Полученные результаты демонстрируют рис. 5,6.

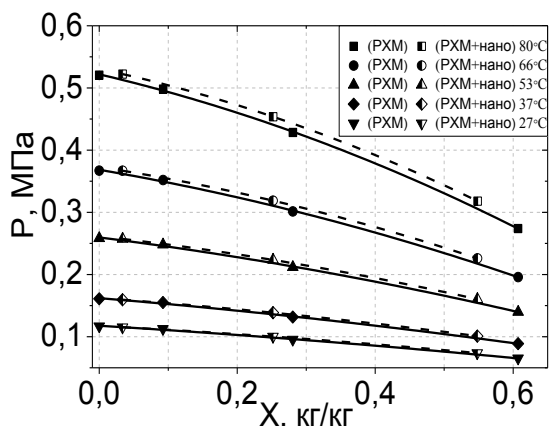


Рисунок 2 Концентрационная зависимость давления насыщенных паров R11/Агринол и R11/Агринол/TiO₂

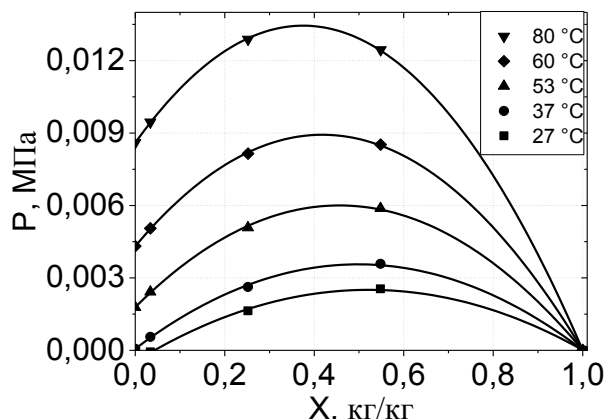


Рисунок 3 Концентрационная зависимость разности давлений насыщения растворов R11/Агринол и R11/Агринол/TiO₂

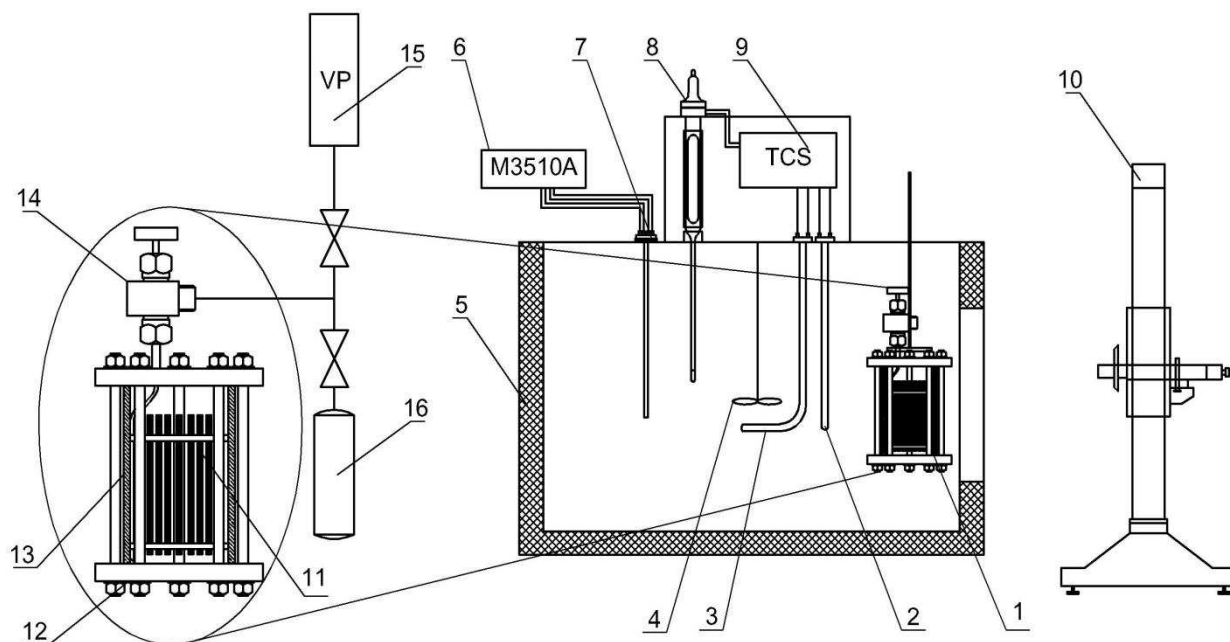
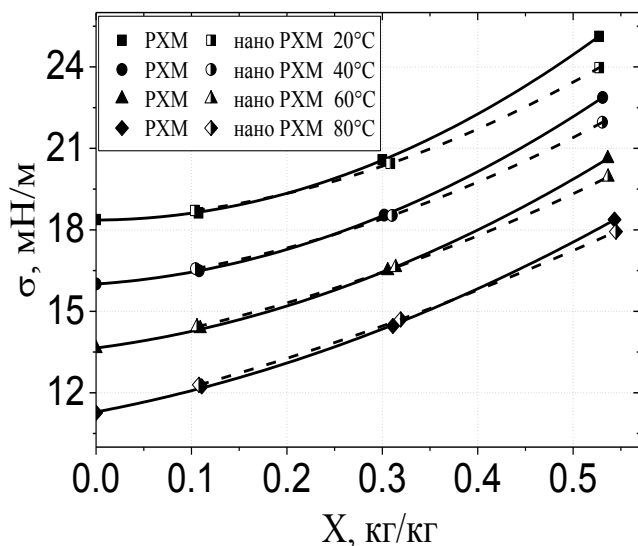


Рисунок 4. Схема экспериментальной установки по исследованию поверхностного натяжения растворов R11/Агринол и R11/Агринол/TiO₂. 1 – измерительная ячейка; 2 – фоновый нагреватель; 3 – регулирующий нагреватель; 4 – мешалка; 5 – термостат; 6 – мультиметр M3510a; 7 – платиновый термометр сопротивления; 8 – контактный термометр; 9 – система терморегулирования температуры; 10 – катетометр; 11 – капилляры; 12 – фланец; 13 – стеклянная труба; 14 – вентиль; 15 – вакуумный насос; 16 – баллон с исследуемым веществом

Из информации, приведенной на рис. 5 и 6 следует, что примеси наночастиц в растворах хладагент/ масло способствуют понижению их поверхностного натяжения. Этот эффект при повышении температуры уменьшается. Более того проведенные исследования подтверждают сформулированный в работе [1] вывод о наличии функциональной зависимости давления насыщенных паров от поверхностного натяжения раствора. В докладе приведен анализ температурно-концентрационной зависимости поверхностного натяжения и давления насыщенных паров.



Рисинок 5. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения растворов R11/Агринол и R11/Агринол/TiO₂ на различных изотермах

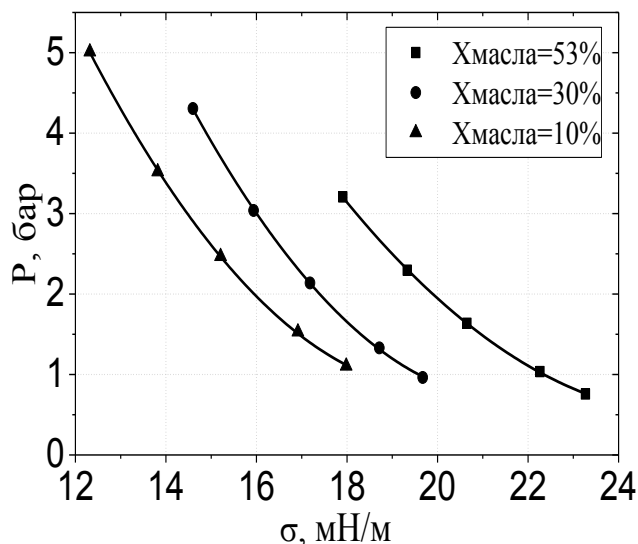


Рисунок 6. Зависимость давления насыщения нано PXM от поверхностного натяжения R11/Агринол/TiO₂

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Zhelezny, V. Sechenyh, D. Ivchenko, Yu. Semenyuk. *Int. J. of Refrig.* **40** (2014) 241.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ/ВОДА

Железный В.П., Ивченко Д.А., Рябикин С.С., Шимчук Н.А.
 Одесская национальная академия пищевых технологий, Украина,
 65039, Одесса, ул. Канатная, 112. E-mail: vzhelezny@mail.ru

Создание систем косвенного охлаждения является одним из способов снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду за счет сокращения прямой эмиссии хладагентов обладающих высоким значением потенциала глобального потепления. В этом типе холодильного оборудования перенос тепла от охлаждаемого объекта к хладагенту осуществляется посредством промежуточной среды – хладоносителя (ХН). Холодильные установки с промежуточным хладоносителем требуют дополнительных финансовых затрат на создание теплообменных аппаратов и энергетических затрат на работу циркуляционного насоса. Эти затраты можно существенно уменьшить или даже полностью компенсировать за счет выбора хладоносителей с оптимальными теплофизическими, физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

Проблема выбора хладоносителей обычно решается путем подбора рецептур, способных обеспечить для хладоносителей комплекс свойств отвечающих определенным термодинамическим, физико-химическим, токсикологическим и технологическим параметрам. Помимо этого эмпирического подхода, в настоящее время все большее внимание исследователей привлекают возможности применения нанотехнологий при формировании теплофизических свойств хладоносителей.

Целью настоящей работы является изучение влияния наночастиц на теплофизические свойства широко применяемого на практике хладоносителя ХНТ-40, содержащиеся в литературе данные о теплофизических свойствах для которого весьма противоречивы.

Для того чтобы оценить влияния наночастиц на теплофизические свойства хладоносителя ХНТ-40 необходимо располагать надежными экспериментальными данными о его теплофизических свойствах. С этой целью были проведены экспериментальные исследования плотности, вязкости, теплопроводности и теплоемкости теплоносителя ХНТ-40.

В результате проведенного экспериментального исследования была измерена плотность образца хладоносителя ХНТ-40 в интервале температур 233-353К. Определение плотности масла выполнено пикнометрическим методом. Колебания температуры в термостате не превышали $\pm 0,05$ К. Погрешность измерения температуры менее 0,2 К. Все измерения проводились многократно с целью уменьшения влияния случайной погрешности измерений. Полученные экспериментальные данные аппроксимированы уравнением

$$\ln \rho' = \ln \rho_c + B_1 \cdot \tau^{\beta \cdot F_1(\tau)} \quad (1)$$

где ρ – плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$); B_1 – амплитуда, характеризующая индивидуальные свойства вещества; $\tau = \ln(T_c/T)$ – приведенная температура; β – критический показатель степени, равный 0.3245; $F_1(\tau)$, – универсальная кроссоверная функция. ($F_1(\tau) = 1 - 1.113 \cdot \tau^{0.4} / \ln \tau$).

При аппроксимации получены следующие значения коэффициентов B_1 , T_c , ρ_c , для ХНТ-40 ($B_1 = 1.705$; $T_c = 1918$ К; $\rho_c = 0.284$ г/см³); для ХНТ-40(мод), ($B_1 = 1.5806$; $T_c = 915.6$ К; $\rho_c = 0.3572$ г/см³).

Выполненный анализ показывает, что погрешность измерения плотности в проведенных исследованиях не превышала -0.05%.

Экспериментальные исследования вязкости хладоносителя ХНТ-40 проведены в интервале температур 233-362 К на экспериментальной установке, основным элементом которой является стеклянный капиллярный вискозиметр с висячим уровнем.

Проведенные исследования показали, что колебания температуры в термостате не превышали $\pm 0,05$ К. Погрешность измерения температуры менее 0,2 К. Все измерения проводились многократно с целью уменьшения влияния случайной погрешности измерений.

Для аппроксимации экспериментальных данных было использовано уравнение Вальтера

$$\lg(\lg(\nu + A)) = B + C \cdot \lg(T), \quad (2)$$

где ν – кинематическая вязкость ($\text{мм}^2/\text{с}$); T – температура (К). В результате аппроксимации были получены следующие коэффициенты уравнения (2) для ХНТ-40: $A=3.609$; $B=1.575$; $C=2.473$; ХНТ-40(мод) $A=5.39$; $B=2.355$; $C=1.636$.

Выполненный анализ показывает, что доверительный интервал погрешности измерения кинематической вязкости в исследованном диапазоне параметров не превышал $0.5 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Для экспериментального исследования теплопроводности ХНТ-40 был использован нестационарный (диаметр нити-нагревателя 0,05 мм) метод нагретой нити. Полученные экспериментальные данные в интервале температур 273-373К аппроксимированы уравнением колебания температуры в термостате не превышали $\pm 0,05$ К.

$$\lambda^2 = A + B / T^2, \quad (3)$$

В результате аппроксимации были получены следующие коэффициенты уравнения (3): $A = 0.2495$; $B = -10066$.

Выполненный анализ показывает, что погрешность измерения температуры в проведенных исследованиях не превышала 0.2К. Относительная погрешность полученных экспериментальных данных менее 1.8%.

Измерения теплоемкости хладоносителя ХНТ-40 выполнено методом непосредственного нагрева в калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Полученные

экспериментальные данные по теплоемкости в интервале температур 233-383 аппроксимированы уравнением

$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2, \quad (4)$$

где C_p – изобарная теплоемкость (кДж/(кг·К)); T – температура, К; A , B и C полученные при аппроксимации экспериментальных данных коэффициенты: $A = 1.5172$; $B = 0.007149$; $C = -2.267 \cdot 10^{-6}$.

Выполненный анализ показывает, что погрешность измерения теплоемкости в проведенных исследованиях не превышала 0.7%.

Оценка влияния наночастиц на теплофизические свойства хладоносителя ХНТ-40 проведена для образцов ХНТ-40/изопропанол (сурфактант)/наночастицы TiO_2 следующих составов: для теплопроводности – 99.45/0.45/0.10 масс.%; теплоемкости – 99.45/0.45/0.10 масс.%; вязкости – 99.5/0.5/0.0; 99.41/0.48/0.11; 97.05/2.4/0.55 масс.%. Размер наночастиц оксида титана не превышал 25 нм.

Полученные результаты демонстрируют рисунки 1-3.

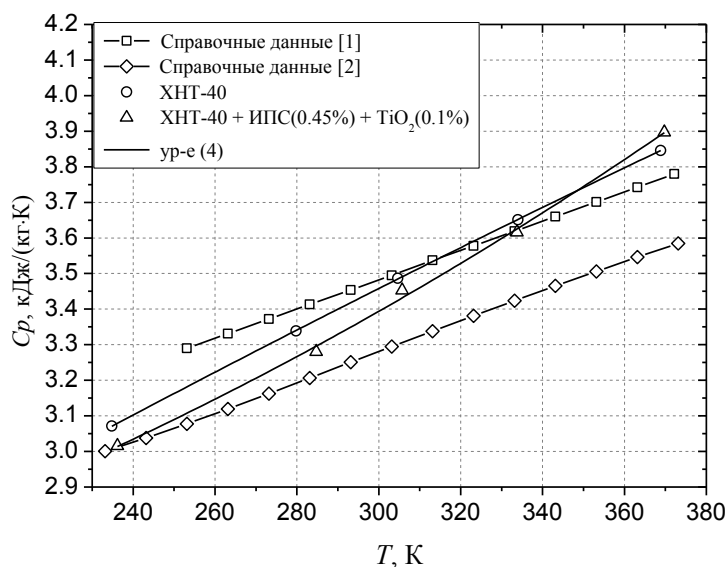


Рисунок 1. Температурная зависимость теплоемкости ХНТ-40 и наножидкости (99.45% ХНТ-40, 0.45% изопропанол (сурфактант), 0.1% TiO_2)

Результаты сравнения вязкости и теплопроводности наножидкости и ХНТ-40 представлены в приведенной форме на рисунках 2 и 3.

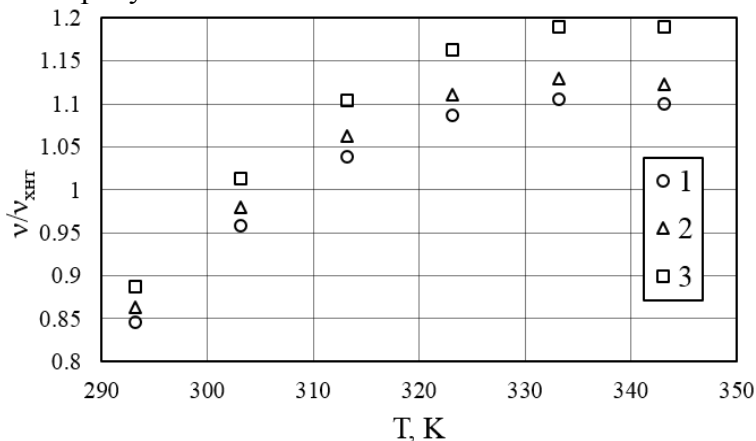


Рисунок 2. Зависимость отношения вязкости исследованных наножидкостей к вязкости чистого ХНТ-40: 1- ХНТ-40/ИПС 0.50%; 2- ХНТ-40/ИПС 0.48%/TiO₂ 0.11%; 3- ХНТ-40/ИПС 2.40%/TiO₂ 0.55%

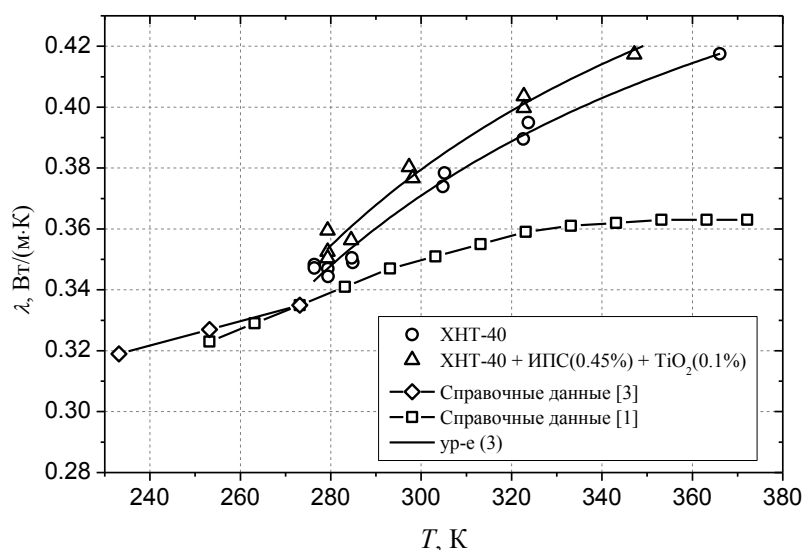


Рисунок 3. Температурная зависимость теплопроводности хладагента ХНТ-40 и нанодобавки ХНТ-40 + ИПС(0.45%) + TiO₂(0.1%)

Из представленных рисунков следует, что примеси изопропилового спирта (сурфактанта) в ХНТ-40 приводят к снижению вязкости хладагентов в области низких температур. В области высоких температур примеси изопропанола в ХНТ-40 приводит к увеличению вязкости. Примеси наночастиц TiO₂ в растворах изопропилового спирта с ХНТ-40 всегда приводят к увеличению вязкости и теплопроводности хладагента. Таким образом, варьируя концентрацией сурфактанта и наночастиц возможно получение нового поколения хладагентов обладающих указанной в сертификате вязкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. ASHRAE. *Handbook Fundamentals*. Atlanta: S-I Edition, 1993.
2. M. Conde. *Engineering. Thermophysical properties of brines*. Zurich, 2011.
3. Ю.А. Желиба, Д.А. Войтко. *Промежуточные теплоносители и хладагители*. Одесса, 2012.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСИ ДМЕ/ТЕГ И СМЕСИ КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ N₂/Ar

Железный В.П., Шестова Т.Д.

Одесская национальная академия пищевых технологий, Украина, 65039, Одесса,
ул. Канатная, 112. E-mail: shestova_tatyana@mail.ru

Градиентная теория [1-4] позволяет исследовать локальные термодинамические характеристики поверхностного слоя между сосуществующими равновесными фазами растворов. Для этого необходимо располагать информацией о параметрах термодинамического равновесия и параметре влияния неоднородности среды.

В качестве объекта исследования был рассмотрен бинарный раствор криогенных жидкостей – аргона и азота, а также бинарный раствор, состоящий из компонентов с существенно отличающимися физико-химическими свойствами, компонентами которого являются диметиловый эфир (ДМЕ) и триэтиленгликоль (ТЕГ). При выполнении расчетов

использовались данные по термодинамическим свойствам растворов Ar/N₂ и чистых компонентов приведенные в базе справочных данных [5]. Экспериментальные данные по фазовому равновесию жидкость-пар, плотности жидкой фазы и поверхностному натяжению для DME/TEG были взяты из работы [6].

В рамках градиентной теории возможно использование любой термодинамической модели фазового равновесия. В настоящей работе авторы использовали уравнение состояния (УС) Пенга-Робинсона с ранее разработанной методикой определения коэффициентов УС [7].

Для расчета давления насыщенных паров и поверхностного натяжения растворов DME/TEG и N₂/Ar была использована модель одножидкостного приближения, что позволяет использовать в достаточно широком интервале параметров состояния хорошо апробированные для чистых веществ уравнения состояния и отказаться от применения многочисленных и недостаточно физически аргументированных правил смешивания.

Для решения этих проблем авторами предложена новая методика определения коэффициентов кубического уравнения состояния (УС) Пенга-Робинсона [7]

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2}, \quad (1)$$

где T – температура, К; P – давление, Па; v – мольный объем, м³/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $a(T)$ – температурная зависимость, учитывающая силы притяжения между молекулами, b – коэффициент УС, м³/моль.

В настоящей работе значения коэффициентов УС (1) чистых компонентов раствора предлагается рассчитывать по следующим формулам [7]:

$$b = 0.6426 \cdot v_{nb}, \quad (2)$$

где v_{nb} – мольный объем при нормальной температуре кипения;

$$a(t) = (A + B \cdot \exp(t))^2 \quad (3)$$

где $t = 1 - T/T_C$ – приведенная температура.

Погрешность расчета давления насыщенных паров чистых веществ по методике изложенной в статье [7] в интервале приведенных температур $t = (0.1 - 0.5)$ не превышает 2-4%.

В рамках предлагаемой методики коэффициент b в уравнении состояния (1) для растворов может быть рассчитан по формуле:

$$b = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot (1 - x_1), \quad (4)$$

где b_1, b_2 – коэффициенты УС для чистых компонентов смеси, определенные по уравнению (2), x_1 – мольная доля одного из компонентов в растворе.

При расчете фазовых равновесий растворов DME/TEG и N₂/Ar коэффициенты A и B в уравнении (3) являются подгоночными параметрами, значения которых определялись при обработке экспериментальных данных по давлению насыщенных паров [6] для растворов DME/TEG и справочных данных [5] и для растворов N₂/Ar.

Поверхностное натяжение в рамках градиентной теории для чистых веществ рассчитывалось по формуле [2]:

$$\sigma = \int_{\rho_v}^{\rho_L} \sqrt{2k \{ \rho \cdot [\mu(\rho) - \mu_s] - [P(\rho) - P_s] \}} d\rho, \quad (5)$$

где ρ_v, ρ_L – равновесные значения плотности паровой и жидкой фаз раствора соответственно, ρ – плотность в поверхностном слое, μ_s, P_s – химический потенциал и давление насыщенных паров объемной фазы, $\mu(\rho), P(\rho)$ – химический потенциал и давление в поверхностном слое, k – параметр влияния неоднородности среды.

Полученная информация о свойствах раствора P_S , σ , ρ_L , ρ_V позволяет приступить к изучению свойств поверхностного слоя раствора N_2/Ar и DME/TEG. Для этого были рассчитаны значения параметров влияния неоднородности раствора по формуле [2]:

$$k(T) = \frac{I}{2} \cdot \sigma^2 \cdot \left[\int_{\rho_V}^{\rho_L} \sqrt{\rho \cdot [\mu(\rho) - \mu_S] - [P(\rho) - P_S]} d\rho \right]^{-2}. \quad (6)$$

Располагая информацией о параметре влияния неоднородности среды в одножидкостном приближении градиентной теории можно рассчитать локальные значения плотности по высоте поверхностного слоя z жидкой фазы раствора с помощью следующего выражения [2]:

$$z = z_* + \int_{\rho(z_*)}^{\rho(z)} \sqrt{\frac{k(T)}{2 \cdot \{\rho \cdot (\mu(\rho, T) - \mu_S) - (P(\rho, T) - P_S)\}}} d\rho. \quad (7)$$

В соответствии с часто используемыми интегральными теориями, такими как обобщенная теория Ван-дер-Ваальса [1] профиль плотности имеет форму, которую можно описать уравнением для гиперболического тангенса. Если положение эквимолекулярной поверхности раздела фаз Гиббса было выбрано при значении толщины $z=0$, то профиль плотности можно описать следующим выражением:

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_l + \rho_v) - \frac{1}{2}(\rho_l - \rho_v) \cdot \tanh\left(\frac{2 \cdot z}{d}\right), \quad (8)$$

где d – мера толщины поверхностного слоя раствора является подгоночным параметром. На рисунке 1 приведены профили плотности поверхностного слоя растворов, рассчитанные по уравнению (8).

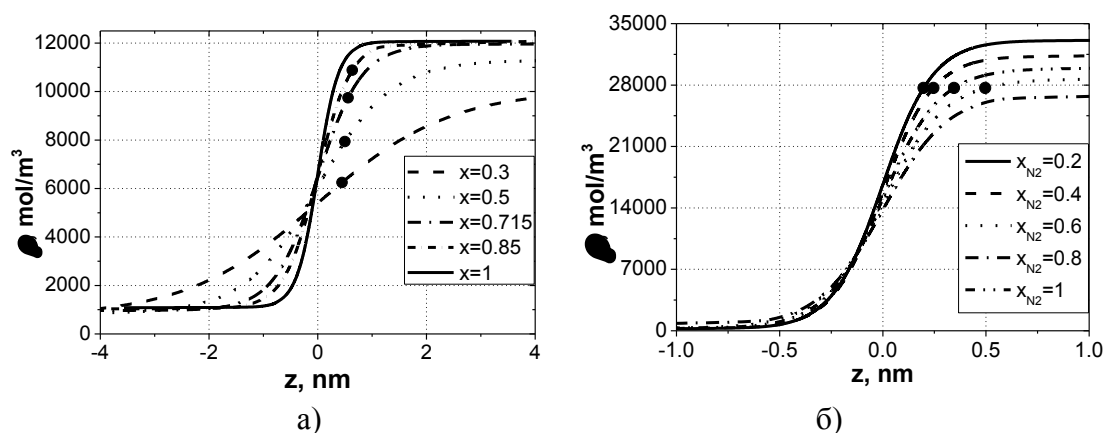


Рисунок 1. Изменение мольной плотности раствора: а) DME/TEG ($T=353$ К) б) N_2/Ar ($T=84$ К) по высоте поверхностного слоя при температуре

Концентрационная зависимость компонентов в поверхностном слое раствора при различных температурах может быть рассчитана из данных о локальных значениях плотности раствора в различных точках поверхностного слоя и данных о температурной и концентрационной зависимостях плотности жидкой фазы растворов.

В рамках проведенного исследования показано, что поверхностный слой растворов N_2/Ar и DME/TEG имеет сложную структуру и состоит из двух подслоев. Первый подслой (далее подслой 1) состоит из раствора с монотонно увеличивающейся концентрацией летучего компонента по толщине слоя от концентрации в объемной фазе до $x=1$, которая на рисунке 1 обозначена (\bullet). Второй подслой (далее подслой 2) поверхностного слоя раствора, который граничит с паровой фазой состоит из чистого наиболее летучего компонента.

Для того чтобы изучить характер изменения свойств компонентов в поверхностном слое таких растворов и подойти к решению задачи определения эквивалентной концентрации поверхностного слоя, целесообразно исследовать термодинамическое поведение парциальных мольных плотностей

$$\hat{\rho}_i = X_i \cdot \rho, \quad (9)$$

где X_i – мольная доля компонента в смеси; ρ – мольная плотность смеси, моль/м³.

Анализ полученных данных показал, что профили парциальной плотности растворов DME и N₂ с понижением температуры и повышением содержания нелетучего компонента в смеси имеют экстремум. В то время, как на кривых профилей плотности чистых веществ TEG и Ar ничего подобного не наблюдается.

В настоящей работе авторы предприняли попытку разработки теоретически обоснованной методики определения эффективного состава поверхностного слоя растворов. Методика основана на использовании понятия «стандартизированной» поверхностной сегрегации $\Delta C(z)$ [8].

Авторы предлагают использовать координаты точек экстремумов «стандартизированной» поверхностной сегрегации для определения эквивалентной концентрации поверхностного слоя растворов.

С использованием приведенной выше методики были рассчитаны данные по эффективной поверхностной концентрации для растворов DME в DME/TEG и N₂ в N₂/Ar. На рисунках 2а и 2б представлены результаты этих расчетов в виде зависимости избыточной концентрации DME и N₂ от концентрации в объемной фазе раствора.

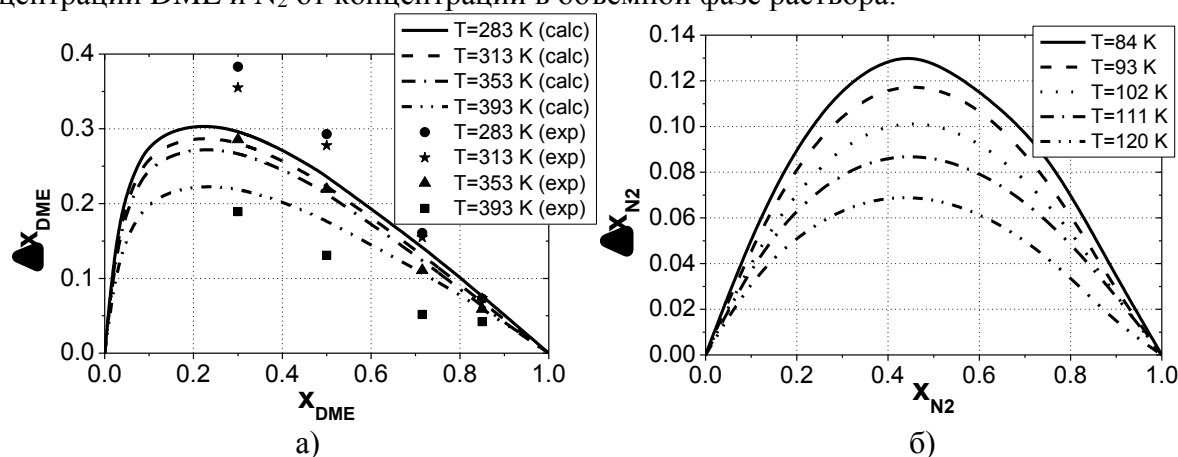


Рисунок 2. Зависимость избыточной концентрации а) DME и б) N₂ от концентрации в объемной жидкой фазе раствора

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Van der Waals, Ph. Kohnstamm. *Maas and van Suchtelen*. **1** (1908) 207.
2. P. M. W. Cornelisse, C. J. Peters, Arons J. De Swaan. *Mol. Phys.* **80** (1993) 941.
3. С. Miqueu, В. Mendiboure, А. Graciaa, J. Lachaise. *Fuel*. **87** (2008) 612.
4. Т. Д. Шестова, Т. Л. Лозовский, В. П. Железный. *Журн. физ. хим.* **88** (2014) 851.
5. E. W. Lemmon, M. O. McLinden, M. L. Huber. *NIST standard reference database 23. REFPROP Ver. 7.0* (2002).
6. Д. А. Ивченко, Ю. В. Семенюк, В. П. Железный. *Холодильна техника і технологія*. **132** (2011) 25.
7. T. D. Shestova, A. S. Markvart, T. L. Lozovsky, V. P. Zhelezny. *Russian J. of Phys. Chem. A*. **87** (2013) 883.
8. M. Telo da Gama, R. Evans. *Molecular Physics*. **48** (1983) 229.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ ИНТЕРФЕЙСОВ

Курбанова Э.Д., Полухин В.А., Белякова Р.М., Ригмант Л.К.

Институт Металлургии УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

Email: kurbellya@mail.ru

В рамках компьютерного моделирования проведен анализ полученных результатов с учетом влияния на процессы термической эволюции кластеров переходных металлов Ni, Pd, Cu с разной упаковкой (ГЦК, Ih и случайной) при закреплении их на графеновой подложке [1-4]. В случае интерфейса никель-графен с односторонним Ni/G (как при двухстороннем Ni/G/Ni) размещении на листе графена плоскостей(111) никеля температурные изменения потенциальных энергий взаимодействия никель-никель U_{Ni-Ni} , никель-углерод U_{Ni-C} и углерод-углерод U_{C-C} (рис. 1) отражали существенно более сильные корреляции разноименных связей Ni-C в сравнении с таковыми Cu-C. Уменьшение значений U_{Ni-Ni} было существенно хуже при температуре 800 К в системе Ni/G, а с добавлением второй поверхности – система Ni/G/Ni снижение U_{Ni-Ni} имело место только при $T=1300$ К, в связи с конкуренцией за регибридизацию с атомами графена между атомами металла в обеих поверхностях. Объемная энергия металла соответствовала энергии связи рассматриваемого элемента, экспериментальное значение которой при $T=300$ К для никеля определено как -4.44 эВ/атом [3]. Близкое значение U_{Ni-Ni} (-4.39 эВ/атом) для ГЦК кристалла никеля дал МД расчет для NPT ансамбля [5]. Энергия U_{Ni-Ni} для кластера Ni_{23} , рассчитанная методом МД с использованием потенциала Саттона–Чена, составила -3.70 эВ/атом [6]. Величина U_{Ni-Ni} для сильно растянутой пленки Ni при рассматриваемых температурах была выше.

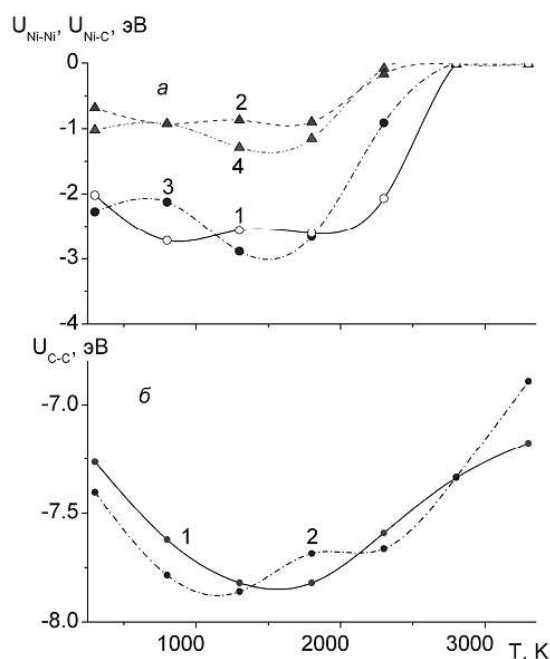


Рисунок 1. Температурная зависимость парциальных потенциальных энергий: 1, 3 – U_{Ni-Ni} ; 2, 4 – U_{Ni-C} для систем: 1, 2 – при одностороннем покрытии никелем листа графена (Ni/G); 3, 4 – при двухстороннем (Ni/G/Ni); (б) потенциальная энергия U_{C-C} : 1 – свободный лист графена, 2 – лист графена, покрытый пленкой Ni с одной или двух сторон

При дальнейшем нагреве величина U_{Ni-Ni} для обеих систем возрастала, особенно заметно после температуры 2300 К для системы Ni/G и температуры 1800 К для системы Ni/G/Ni. Подобным же образом менялась зависимость $U_{Ni-C}(T)$ для той и другой системы, за

исключением того, что не зафиксировано снижения величины $U_{\text{Ni-C}}$ начальным нагревом системы Ni/G. Лишь после достижения температуры 1800К имел место рост энергии $U_{\text{Ni-C}}$ для обеих систем. Потенциальная энергия для чистого листа графена (в отсутствии металлической пленки) имела минимум при температуре 1800 К (кривая 1, рис. 2б).

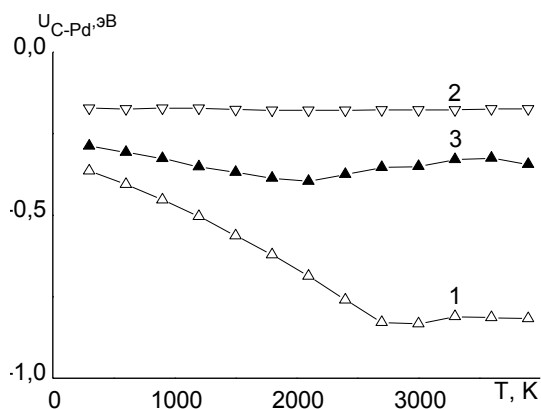


Рисунок 2. Энергия взаимодействия углерод–палладий для систем: 1 – ГЦК, 2 – Ih, 3 – ГПУ

Анализ температурных зависимостей $U_{\text{C-C}}(T)$ для графена в присутствии одной и двух пленок из атомов Ni, показал почти полную их идентичность (кривая 2 рис. 1б) [7]. В области более низких температур ($T \leq 1300$ К) присутствие переходного металла стабилизировало структуру графенового листа, так что его энергия $U_{\text{C-C}}$ снизилась по сравнению с изолированным состоянием. Этот результат согласуется с данными работы [8], где показано уменьшение напряжений в графене, после его покрытия пленкой Ni. В данном случае уменьшение энергий $U_{\text{Ni-Ni}}$ и $U_{\text{C-C}}$ при контакте листа графена и поверхности Ni (в том числе кластера никеля) связано со значительным притягивающим взаимодействием между ними [9]. Лишь при температуре нагрева свыше 1300К отмечен рост потенциальной энергии. Увеличение энергии графена с нагревом при наличии атомов металла происходило быстрее (после 1300К), чем при их отсутствии. Значение энергии $U_{\text{C-C}}$ при $T = 3300$ К для систем Ni/G и Ni/G/Ni на 4 % выше, чем для свободного листа графена.

Поскольку влияние регбридизации в системах Cu/G, Ni/G и Pd/G было различным, то масштабы формирования тетраэдрических координаций sp^3 с включением в них атомов металла в разных системах имели свои особенности. Среди первоначально образуемых локальных координаций в интерфейсах таких структур могут иметь месторазнообразности ринг-кластеров углерода, центрированных на ГПУ-узлах или треугольных ГЦК-узлах (с тройками атомов С вокруг атомов субстрата). Наиболее заметное изменение в прилегающих к подложке координаций атомов Pd отмечалось для ГЦК кластера. Такое разнообразие структурных трансформаций объяснимо, если принять во внимание различие в энергиях взаимодействия атомов металла и углерода. Так наиболее низкие значения энергии взаимодействия атомов Pd с атомами С отмечены для системы, образующей интерфейс графена с кристаллическими (ГЦК) кластерами Pd₁₃ (рис. 2). Минимальной энергией связи атомов Pd–Pd обладали Ih-кластеры Pd₁₃, поэтому претерпели наименьшие изменения в конфигурации, как эффект относительной энергетической автономности. И только для икосаэдрических кластеров Pd₁₃ энергия сцепления с графеном слабо менялась вплоть до 4000К.

Структура кластеров Pd₁₃ с другими типами упаковок в этом интервале температур нагрева уже разрушалась, при этом наименее устойчивыми к повышению температуры были кластеры со случайной упаковкой атомов: их начальные координаты под действием атомов углерода полностью распались, образовав преимущественно разноименные связи Pd–С при температуре 3900К (рис. 2). Таким образом, наиболее устойчивыми к разогреву оказались кластеры с гранями (111) из начальной икосаэдрической структурой или появившейся после

изомеризации и преобразования неустойчивых граней (100) и (110). Несмотря на флюидизацию в результате инициированного нагревом диффузионного движения атомов поверхностной оболочки контуры фасеточной морфологии кластеров сохранялись, постепенно размываясь, вплоть до полного проплавления всех оболочек. Под влиянием взаимодействия с графеновой подложкой существенно будут меняться и термодинамика нагрева, и кинетика «плавления» кластера. При нагреве и «плавлении» кластера на подложке Pd₅₆₁/G изменения претерпевал и характер температурной зависимости фононного вклада в удельную теплоемкость C_V .

Следует отметить, что немонотонная температурная зависимость калорической кривой в большей мере отражает сложные процессы структурных трансформаций и модификацию состояний кластеров, чем постепенное снижение, к примеру модулей сдвига. Перераспределение энергии с увеличением ее поверхностного вклада ΔG_s и убывания внутренней $\Delta G = \Delta G_{in} + \Delta G_s$, приводит к неаддитивности термодинамических составляющих, как проявление терморазмерного эффекта особенно резко проявляющегося на характере термической зависимости теплоемкости C_V , рассчитанной по формуле $C_V = (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2) / Nk_B T^2$ в методе молекулярной динамики для изолированного нанокластера Pd₅₆₁ при разогреве от 300К до 1500К. От начальной стадии нагрева и до завершения стадии «квазиплавления» и начала интенсивного проплавления всех оболочек крайне неравномерно вплоть до аномального претерпевают изменение теплоемкости $C_V = T(dE/dT)_p, C_p = T(dE/dT)_p + (3R/2)\delta(E)$, определяемые статистически при постоянном давлении как $C = [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2] / (k_B T^2)$, где $E = K + U$. Под влиянием даже небольшого нагрева или при слабом взаимодействии атомов металла и графена в контактной зоне в результате регибридизации связей sp^2 в sp^3 может происходить взаимная перестройка координаций атомов металла с образованием интерфейсной субструктуры (муаре) как суперпозиции двух поверхностных слоев металла и графена с несоизмеримыми параметрами [1,10,11]. Это сказалось на температурной зависимости удельной теплоемкости $C_V(T)$ для кластера на графене в связи с проявлением теплового эффекта (за основным пиком $C_V(T)$), как результат регибридизации $sp^2 \rightarrow sp^3$ связей с формированием новых координаций муаровой структуры в увеличивающейся зоне контакта. Поскольку по степени регибридизации системы Cu/G и Pd/G существенно различаются, учитывая более сильные взаимодействия разноименных атомов Pd-C, то естественно это отразилось и на температурных зависимостях их теплоемкостей C_V (рис. 3), в частности в отсутствии хорошо разрешенного пика правее главного для системы Cu/G.

Однако, при затвердевании на графеновой подложке организация структуры нанокластеров Pd₅₆₁ из пяти оболочек не соответствовала таковой ГЦК как изолированных нанокластеров, так и массивных образцов. В нанодиапазоне на разной стадии нагрева и затвердевания она была представлена икосаэдрической и ГПУ-координациями [12-14]. Оказалось, что сформированные координации не соответствовали таковым для изолированных кластеров с максимально возможной плотностью связей. Для Ni₅₆₁ на подложке наиболее энергетически стабильна оказалась не икосаэдрическая структура, а ГЦК. При даже максимально доступном времени медленного охлаждения капель Fe₅₅₋₅₆₁ стабильной структурой затвердевания оказывалась аморфная структура вне зависимости от числа атомов в кластере и были это модели изолированных капель или размещенных на графеновой подложке [15].

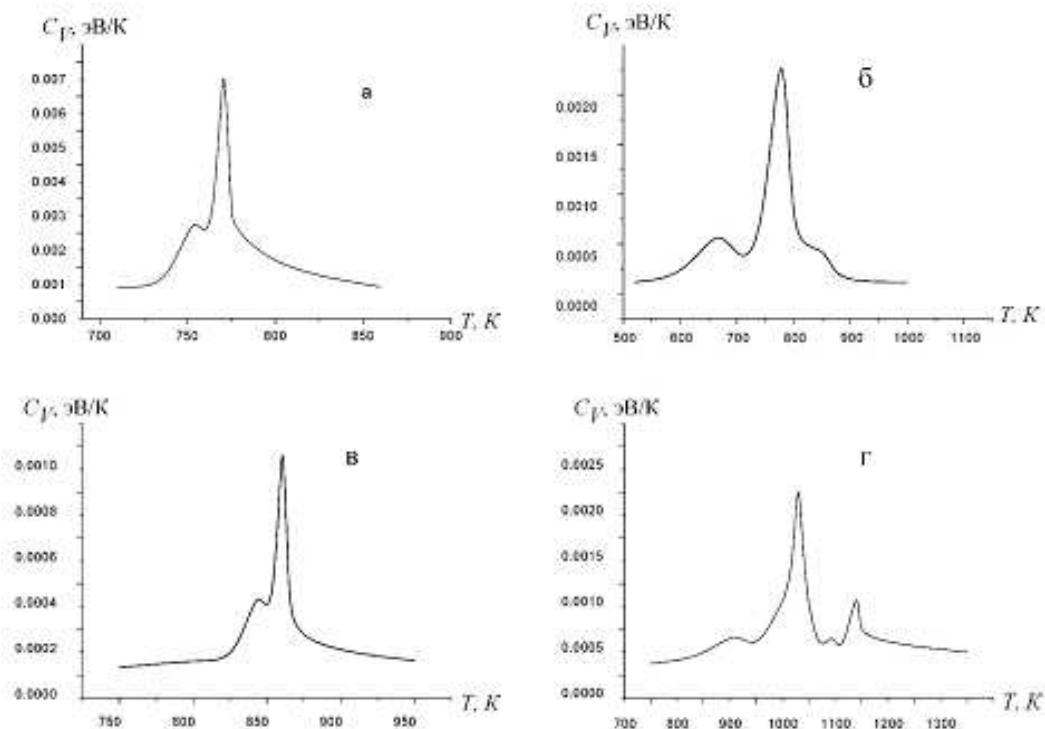


Рисунок 3. Сравнение температурных зависимостей теплоемкости C_V при нагреве от 300К до 1300К изолированных кластеров: ГЦК- Cu_{50} (а), Иh-Pd_{561} (б) и размещенных на графеновой подложке, соответственно, меди (в) и палладия (г)

ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, A.E. Galashev. *Russian Metallurgy (Metally)*. **8** (2012) 696.
2. V.A. Polukhin, Yu.Ya. Gafner, I.V. Chepkasov, E.D. Kurbanova. *Russian Metallurgy (Metally)*. **2** (2014) 3.
3. S. Erkoç. *Int. J. Mod.Phys.* **C11** (2000) 1013.
4. C.J.Gong, G. Lee, B. Shan, E.M. Vogel, R. M. Wallace. K. Cho. *Appl. Phys.* **108** (2010) 123711.
5. A.N. Simonov, P.A. Pyrjaev, B.L. Moroz, V.I. Bukhtiyarov, V.N. Parmon. *Electrocatal.* **3** (2012) 119.
6. J.K. Nørskov, F. Abild-Pedersen. *Nature*, **461** (2009) 1223.
7. A.E. Galashev, V.A. Polukhin. *Physics of the Solid State*. **55** (2013) 2250.
8. H.-Y. Song, X.-W. Zha. *Commun Theor. Phys. (Beijing, China)*. **54** (2010) 143.
9. Y. Shibuta, J.A. Elliott. *Chem. Phys. Lett* **472** (2009) 200.
10. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev.Mod. Phys.* **81** (2009) 109.
11. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al. *Nature*. **438** (2005) 197.
12. Y. H. Chui, G. Grochola, I.K. Snook, S.P. Russo. *Phys. Rev.*, **B75** (2007) 033404.
13. F.R. Negreiros, E.A. Soares, V.E. De Carvalho. *Phys. Rev.*, **76** (2007) 205429.
14. J.V. Goloven'ko, Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, L.V. Redel'. *ФММ*. **114** (2013) 1041.
15. В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. *Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз*. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011.

COMPUTER DESIGN OF STABLE BIMETALLIC CORE-SHELL NANOALLOYS WITH CUBOCTAHEDRAL SHAPE

Myasnichenko V.S.¹, Sdobnyakov N.Yu.²

¹Scientific Production Company «Katren»,

Russia, 656038, Novosibirsk, Timakova st., 4. E-mail: virtson@gmail.com

²Tver State University, 170100, Russia, Tver, Zhelyabova st., 33.

1. Introduction

The modern intense researches of the structure and properties of bimetallic nanoalloys are motivated by fundamental questions regarding the role of system size and geometry on the properties of matter.

Understanding and controlling the structural properties and mechanical behaviors of the metallic nanostructures are crucial for the practical application, in such areas as the rational design of novel materials with the given mechanical, electrical, magnetic and optical properties, low energy electronic devices and catalytic agents with controlled properties [1-3].

The work deals with the results of molecular-dynamic simulation of the atomistic structures stability in bimetallic copper-based clusters, using many-body tight-binding interatomic potential.

2. Simulation methods

The features of the melting process for $Cu_{N-1}Me$ ($Me = Au, Pb, Th, Ca, Sr$) nanoalloys and $Cu_{N-x}Me_x$ ($Me = Au, Ag; x \leq 15$) nanoalloys with the smooth heating up from $1K$ was simulated in a series of computer experiments. Two magic numbers $N = 55$ and 147 are considered. In this case cluster has the cubooctahedron (CO) form with the central atom. This form is one of the least stable for monometallic fcc clusters [4-5].

All simulations have been performed using the Cleri-Rosato tight-binding (TB) interatomic potentials with parameters reported in the work [6]. This potential has been used in several studies of transition- and noble-metal bulk and cluster systems [7-9]. It is derived from Gupta's expression for the cohesive energy of a bulk material [10] and is generated by fitting experimental data to a pair potential containing repulsive pair and attractive many-body terms. The Cleri-Rosato potential parameters for all $Me - Me$ bonds are taken from [11]. The fixed radius of truncating on the fifth coordination sphere inclusively is applied.

At least five equal experiments were done for the each cluster type. The initial cluster arrangement was defined as a CO block of fcc crystal, which shell consisted entirely of Cu atoms. The model system was then heated up to the temperature corresponding to structurally-phase transition. Speed of temperature's change $u = 0.3K / ps$.

Such heating results in the transition of cluster from fcc solid to icosahedral state which was fixed on the sharp change of first coordination number and was confirmed based on the analysis of radial distribution function of atoms $g(r)$. Symmetry in the immediate environment of atom was calculated by common neighbors analysis method [12].

Table 1. Tight-binding interatomic potential parameters used in this work.

Nanoalloy	$A(eV)$	$\zeta(eV)$	p	q	$r_0(\text{\AA})$
$Cu - Cu$	0.078	1.236	11.183	2.320	2.556
$Cu - Au$	0.154	1.561	11.050	3.047	2.715
$Cu - Ag$	0.098	1.227	10.700	2.805	2.722
$Cu - Ca$	0.062	0.919	11.197	2.502	3.251
$Cu - Sr$	0.045	0.829	11.762	2.065	3.429
$Cu - Pb$	0.082	1.037	10.625	2.838	3.028
$Cu - Th$	0.097	1.608	10.509	2.058	3.075

The temperature in the course of simulation was defined by average of kinetic energy of atoms. The kinetic energy was calculated by high-speed Verlet algorithm [13] with the step time $h = 2.0 fs$. Simulation was carried out in microcanonical ensemble on the basis of the methods explained in [14].

All obtained atomsconfigurations of the clusters were saved automatically in the database. It made it possible to combine the results obtained simultaneously by several computers and visually analyze the obtained structures. All simulations are executed in an authoring software [15].

3. Results

During structurally–phase transition the average neighbours number on the first coordination sphere changes from 7.85 to 8.51 ($N = 55$), and from 8.98 to 9.47 ($N = 147$). The angular and radial distribution of atoms in the system also changes. The distances between central atom and its neighbors are shorter than that bonds lengths between the other atoms, in the relaxed monometallic Ih cluster.

The substitution of the central atom of copper by metal atom with bigger lattice constant (atomic radius) increases the critical temperature T_{cr} of structural-phase transition in the fcc copper-based nanoalloy. The results of simulations for $Cu_{54}Me$ and $Cu_{146}Me$ nanoalloys are given in Figure 1.

It is possible to make inference that exists the optimum atomic number for a substitution atom. The maximum T_{cr} value among the considered compositions is reached when using of a certain metal for substitution of central Cu atom. In this case, the formation of the icosahedral core creates more internal stress, then stress in pure copper cluster.

Above results were considered for a case of one atom of replacement metal Me . The number of Me atoms in the core of bimetallic cluster with a copper shell significantly influences the temperature of it's structural and phase transformation. The essential increase of T_{cr} parameter requires using not less then $x = 9$ atoms of gold (silver) in the nanoalloys with $N = 55$ atoms.

Results of the second series of our simulations are given in Figure 2. The optimal compositions for $Cu_{55-x}Au_x$ and $Cu_{55-x}Ag_x$ are contain $x = 13$ gold atoms and $x = 12$ silver atoms respectively. In the future we will show that these compounds have minimal mixing energies.

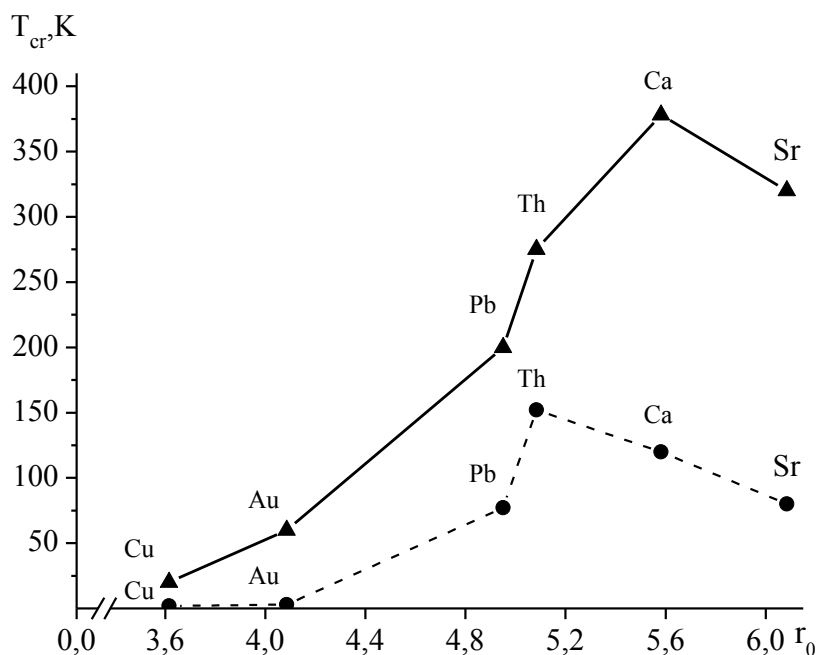


Fig 1. Dependence of the temperature of structural transition on the size of the one substitution atom, r_0 (Å) : ● – 55-atomic and ▲ – 147-atomic clusters respectively

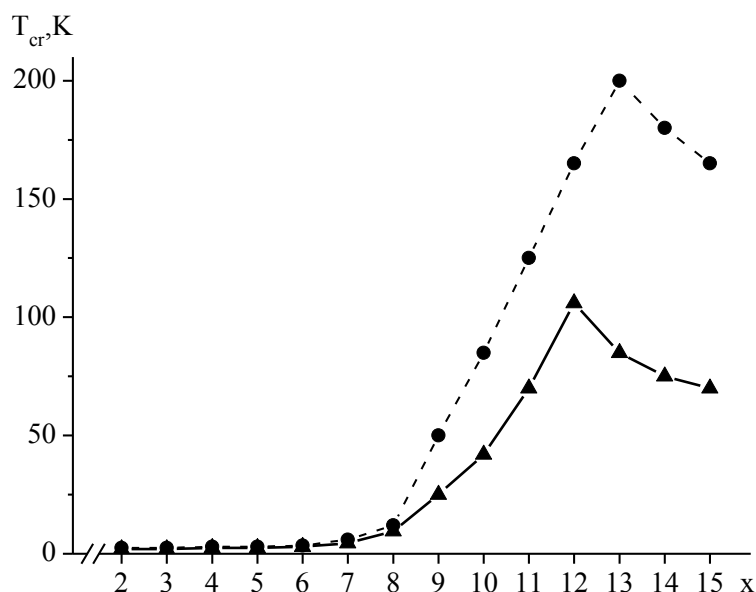


Fig 2. Dependence of the temperature of structural transition on quantity and sort of replacement atoms: ● – Au-containing nanoparticles, ▲ – Ag-containing nanoparticles. The minimum temperature for all considered isomers of a certain structure is specified

Conclusions

The possibility of essential increasing of the structural-phase transition temperature for bimetallic cuboctahedral cluster was shown in the molecular-dynamic research of copper-containing bimetallic clusters.

This study was partially supported by RFBR, research projects No 13-03-00019, 14-32-50145.

REFERENCES

1. A. W. Woods, S.S. Cardoso. *Nature*. **385** (1997) 518.
2. X. Zheng, X. Shi, Z. Dai, Z. Zeng. *Physical Review B*. **74** (2006) 085418.
3. V.S. Myasnichenko, M.D. Starostenkov. *Applied Surface Science*. **260** (2012) 51.
4. V.S. Myasnichenko, M.D. Starostenkov. *Fundamental problems of the modern materials science*. **8** (2011) 49 [in Russian].
5. V.S. Myasnichenko, M.D. Starostenkov. *Fundamental problems of the modern materials science*. **9** (2012) 284 [in Russian].
6. F. Cleri, V. Rosato. *Physical Review B*. **48** (1993) 22.
7. G. W. Turner, R. L. Johnston, and N. T. Wilson. *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 4773.
8. R. Ferrando, A. Fortunelli, R.L. Johnston. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **10** (2008) 640.
9. X. Wu, G. Wu, Y. Chen, Y. Qiao. *The Journal of Physical Chemistry A*. **115** (2011) 13316.
10. R. J. Gupta. *Phys. Rev. B*. **23** (1981) 6265.
11. M.A. Karolewski, *Radiation Effects and Defects in Solids*. **153** (2001) 239.
12. J.D. Honeycutt, H.C. Andersen. *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 4950.
13. D. Frenkel, B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. San Diego: Academic Press, 2002.
14. M.P. Allen, D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987.
15. V.S. Myasnichenko. *Molecular dynamics simulation and bio-inspired optimization of binary and ternary metallic nanostructures*. Russian registration certificate № 2011615692, July 20, 2011.

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА КОАЛЕСЦЕНЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ

Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С.

Тверской государственный университет, Россия, 170002, Тверь, Садовый пер, 35.

E-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Способность предсказывать и управлять размером и структурой частиц, очень важна для прикладных наук, поскольку расположение атомов – ключевой момент, определяющий оптические, электронные, теплофизические свойства таких частиц. Быстрое развитие электроники, которое приводит к уменьшению элементов интегральных микросхем, ставит перед физиками много новых задач. Появляется необходимость создания структур и проводников с необычными магнитными и электронными свойствами. Такими свойствами обладают металлические наноструктуры, нанопровода или наноконтакты между двумя электродами.

В последние годы достигнут значительный прогресс, как в теории, так и в развитии соответствующих численных алгоритмов в физике конденсированных сред. Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл \leftrightarrow расплав, является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. Практическая значимость исследования фазовых превращений в наночастицах, в частности фазового перехода кристалл \leftrightarrow расплав, связана с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов и возможного их практического применения в нанoeлектронике. Исследование особенностей процесса плавления и кристаллизации нанокластеров позволяет прогнозировать интервал температур, оптимальный для нанокристаллических рабочих элементов.

В данной работе для исследования процесса коалесценции нанокластеров металлов, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [4], был применен метод Монте-Карло. Для атомов золота параметры потенциала Гупта взяты из работы [4]. Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии $U(T)$ системы наночастица – пар.

В данной работе были исследованы системы с различной формой наночастиц: сфера – сфера, сфера – конус, сфера – плоскость, конус – плоскость. Для всех исследованных нами систем были рассчитаны зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии, а также средние значения первого координационного числа. Для системы сфера – сфера (рис. 1) ориентация решетки (010) была выбрана для увеличения площади контакта между наночастицами. Во всех других системах решетка имела ориентацию (001). Анализ показывает, что в случае, когда нанокластеры в начальной конфигурации соприкасаются, формирование манжеты при коалесценции начинается сразу, о чем свидетельствует падение (по абсолютной величине) и в дальнейшем, при некоторой температуре, наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, при этом если первоначальное расстояние между нанокластерами составляет 1,2 нм, то коалесценция не происходит, а наблюдается только фазовый переход кристалл – жидкость, положение которого определяется числом атомов в кластере с учетом размерной зависимости температуры плавления [5, 8-12]. Для расстояния между наночастицами 0,6 и 0,9 нм сначала наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, дальше происходит коалесценция наночастиц с формированием манжеты. В отличие от системы сфера – сфера, в системе сфера – конус коалесценция прекращается, уже начиная с расстояния 0,6 нм. Очевидно, что при расположении атомов в форме конуса появляется избыточная свободная энергия, связанная с линейным и поверхностным

натяжением. Таким образом, форма конуса, является самой неустойчивой формой в процессе плавления, это объясняется тем, что атомы, находящиеся на вершине и в основании конуса, слабее связаны с наночастицей. После разрушения вершины и основания конуса наночастица формируется в цилиндр, затем образуется сфера [13]. В системе плоскость – конус процесс коалесценции во всех случаях происходит после фазового перехода кристалл – жидкость. Особенностью этого случая является наночастица золота, имеющая форму плоскости и содержащая 1237 атомов. После плавления, она превращается в большую сферу, и тем самым сокращает расстояние до второй наночастицы, поэтому коалесценция происходила и при расстоянии 0,9 нм. Случай с системой сфера – плоскость имеет схожие черты со случаем плоскость – конус, но в отличие от последнего в этой системе коалесценция происходила и при расстоянии между двумя наночастицами в 1,2 нм. До фазового перехода частицы спекались только, когда начальное расстояние составляло 0,0 нм. По-видимому, такие результаты связаны с тем, что в зону контакта входят те наночастицы, расстояние между которыми не превышает радиуса насыщения металлического потенциала ($<6\text{Å}$ [14]). Благодаря своему короткодействующему характеру металлическое взаимодействие проявляется в зоне непосредственного контакта наночастиц и отвечает только за их слипание. Последнее означает, что вид металлического потенциала не влияет на особенности взаимного упорядочения наночастиц.

Анализируя данные для температур плавления и коалесценции систем с различным количеством частиц и расстояниями между ними, можно сделать вывод, что при начальных расстояниях между нанокластерами в диапазоне от 0,0-0,3 нм процесс коалесценции происходит до начала процесса плавления, что приводит к поверхностным дефектам. Это обуславливается перетеканием слабо связанных атомов с поверхности одной наночастицы на поверхность другой (поверхностная диффузия). В конфигурациях, когда ориентация решетки была отлична от (001), этот процесс сопровождался вращением одной из наночастиц или системы в целом (рис. 1). В таких случаях образование манжеты происходит намного быстрее, при этом значительно увеличивается площадь контакта наночастиц и двухгранный угол. В то время как при начальных расстояниях, лежащих в диапазоне от 0,6 до 1,2 нм, процесс коалесценции частиц происходит уже после процесса плавления. Практически для всех исследованных нами систем, при начальном расстоянии между наночастицами 1,2 нм коалесценции не происходит.

Показано, что самой неустойчивой формой с точки зрения сохранения структуры при коалесценции является конус, а самой стабильной формой является форма сферы. Также, проведенный анализ результатов работы показал, что ориентация решетки и форма наночастиц влияют на процесс последующей коалесценции систем и прочность образуемой манжеты, что является очень важным фактором для создания наноконтактов. Характер коалесценции существенно отличающихся по размеру частиц показывает, что геометрические размеры манжеты (двухгранный угол, «эффективная длина») зависят от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации. Кроме того, от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации зависит температура, при которой формируется манжета, а также температура, при которой происходит полное спекание наночастиц. Очевидно, что на скорость протекания процесса коалесценции будет также влиять величина межфазного натяжения и соответствующий размерный эффект [16]. При этом следует помнить, что наличие межфазной границы является еще одним фактором, способствующим устойчивости такого рода наносистем в рамках подхода, описанного нами [17]. Необходимо также отметить, что в процессе плавления и коалесценции существенным образом меняется структура частицы с меньшим числом атомов, притом, что ядро более крупной частицы может оставаться достаточно упорядоченным вплоть до окончания процесса предплавления. При этом очевидным является тот факт, что восстановление структуры, в случае охлаждения, будет иметь иные закономерности, нежели те, которые

наблюдаются при плавлении и последующей кристаллизации одиночных наночастиц [5, 10-13].

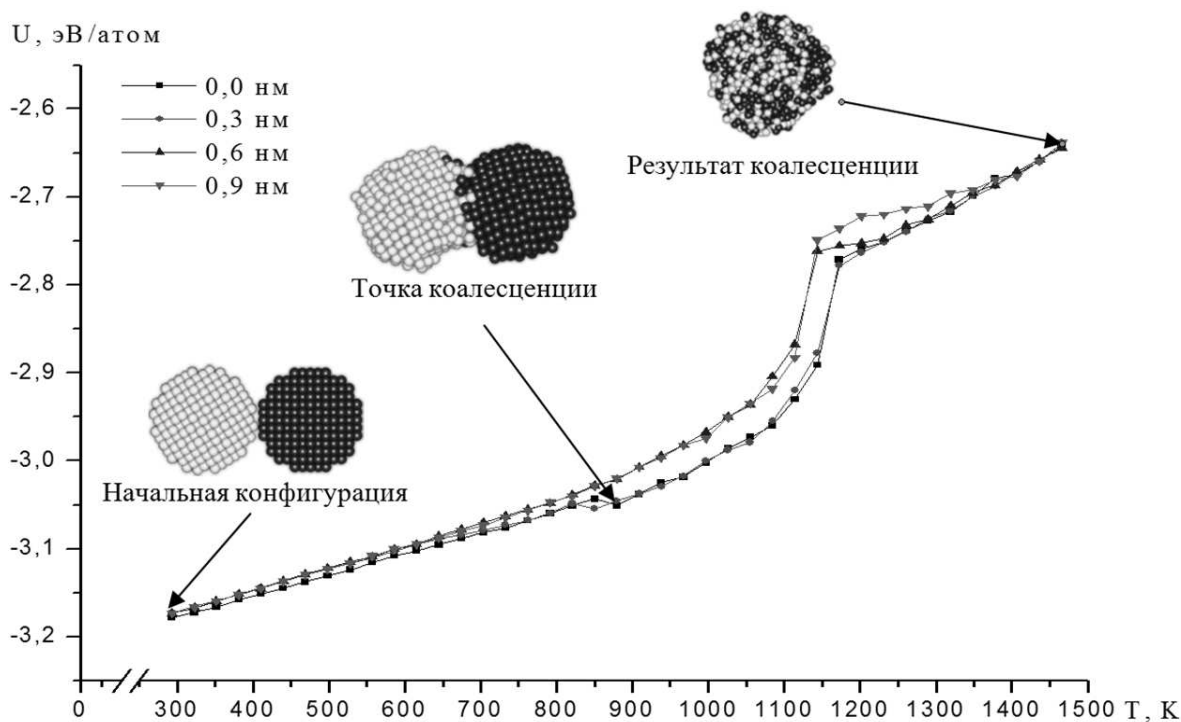


Рис. 1. Зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии для двух наночастиц $Si_{627} - Si_{627}$, для различных значений первоначального расстояния между частицами. Мгновенные конфигурации системы показаны для расстояния 0,0 нм

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 13-03-00119-а и 14-32-50145-мол-нр).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий. *Физика твердого тела*. **53** (2011) 2237.
2. А.Л. Клавсюк, С.В. Колесников, Е.М. Смелова, А.М. Салецкий. *Письма в ЖЭТФ*. **91** (2010) 169.
3. Е.М.Смелова, К.М. Цысарь, Д.И.Бажанов, А.М.Салецкий. *Письма в ЖЭТФ*. **93** (2011) 144.
4. R.P. Gupta. *Physical Review B*. **23** (1981) 6265.
5. Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов. *Физика металлов и металловедение*. **111** (2011) 15.
6. N. Metropolis, A.W.Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, E. Teller. *Journal of Chemical Physics*. **21** (1953) 1087.
7. X. Yu, P.M. Duxbury. *Physical Review B*. **52** (1995) 2102.
8. Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. **5** (2011) 109.
9. Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев. *Расплавы*. **5** (2012) 88.
10. А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров и др. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: ТвГУ*. **4** (2012) 129.
11. Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров *Вестник ТвГУ. Серия «Физика»*. **16** (2012) 54.

12. Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов и др.. *Металлы*. **2** (2012) 48.
13. А.Е. Бандин, С.А. Безносок. *Известия АлГУ*. **3-2** (2011) 127.
14. P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur. *Journal of Chemical Physics*. **128** (2008) 124909-1.
15. Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: ТвГУ*. **2** (2010) 129.
16. A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. **76** (2002) 1872.
17. V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov. *Central European Journal of Physics*. **1** (2003) P.344.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКООБРАЗНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Малкин А.И., Киселев М.Р., Ключев В.А., Лознецова Н.Н., Попов Д.А., Топоров Ю.П.
ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия,
119071, Москва, Ленинский проспект, 31 стр. 4. Email: yupt@rambler.ru

Одним из способов модифицирования свойств порошкообразных материалов является их механическая активация, осуществляемая с помощью разного рода устройств. Ранее [1] было обнаружено влияние механоактивации на теплоемкость C_p порошкообразных металлов. Оказалось, что после обработки в планетарном активаторе C_p порошка возрастает. Аналогичный результат наблюдался при исследовании металлов после интенсивной пластической деформации [2]. В данной работе изучено влияние механической активации на теплофизические свойства такого химически стойкого полимерного материала, как политетрафторэтилен (ПТФЭ).

Исследовался полимер торговой марки «Флуралит» (производства ООО «Флуралит Синтез», Москва) в виде ультрадисперсного порошка с размером сферических частиц около 1 мк. Активация осуществлялась в планетарном активаторе марки АГО-2У с помощью шаров (сталь ШХ15, диаметр 6-8 мм) при охлаждении барабанов проточной водой. Предварительные исследования с помощью ИК-спектроскопии показали, что при использованных режимах обработка в планетарном активаторе не приводит к деструкции полимерных молекул, а сопровождается только дефектообразованием и аморфизацией полимера.

Исследования термофизических свойств порошков ПТФЭ до и после механоактивации проводились по стандартной технологии на исследовательском комплексе DSC Q100 фирмы Intertech Corporation (USA), позволявшем проводить исследования не только в обычном, но и модуляционном режиме. Исследовалось влияние механоактивации, осуществлявшейся в разных средах, на процесс и энтальпию плавления полимера, на величину удельной теплоемкости и её температурную зависимость.

Результаты исследований представлены на рис. 1 в виде ДСК-кривых и на рис. 2 в виде кривых температурных зависимостей теплоемкости исходного порошка ПТФЭ (на обоих рисунках кривые 1) и порошков ПТФЭ, механоактивированных в течение 15 мин, всухую на воздухе (кривые 2), в гексане (кривые 3) и растворе эпиплама в хладоне(4).

Анализ ДСК-кривых свидетельствует о том, что механоактивация не приводит к заметному изменению температуры плавления полимера ($T_{пл}$ у исходного 277,2°С и у механоактивированных 277±0,5 °С). Однако энтальпия процесса плавления полимера после механоактивации изменяется (у исходного порошка $\Delta H = 36,08$ Дж/г, у механоактивированного в сухую – 40,28 Дж/г, активированного в гексане – 23,92 Дж/г).

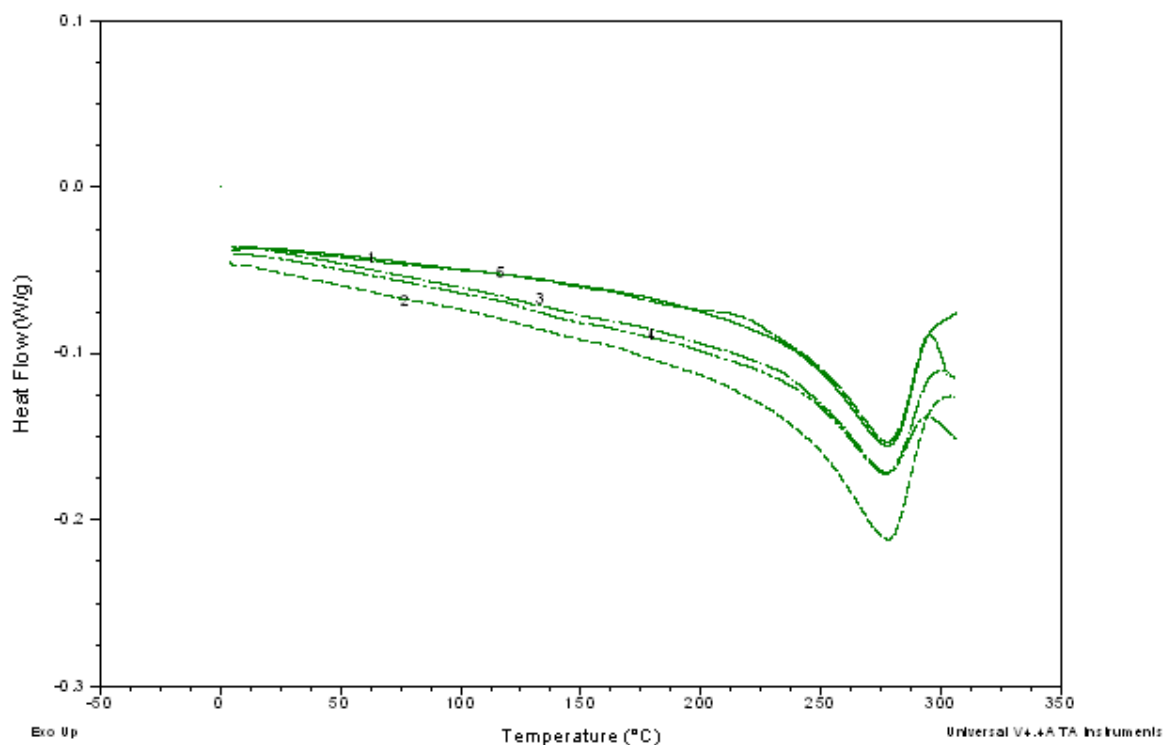


Рисунок 1. ДСК-кривые порошков ПТФЭ: исходного (1) и активированных (2-4), (5) – ДСК-кривая ПТФЭ, обработанного в гексане, после 2,5-летней выдержки

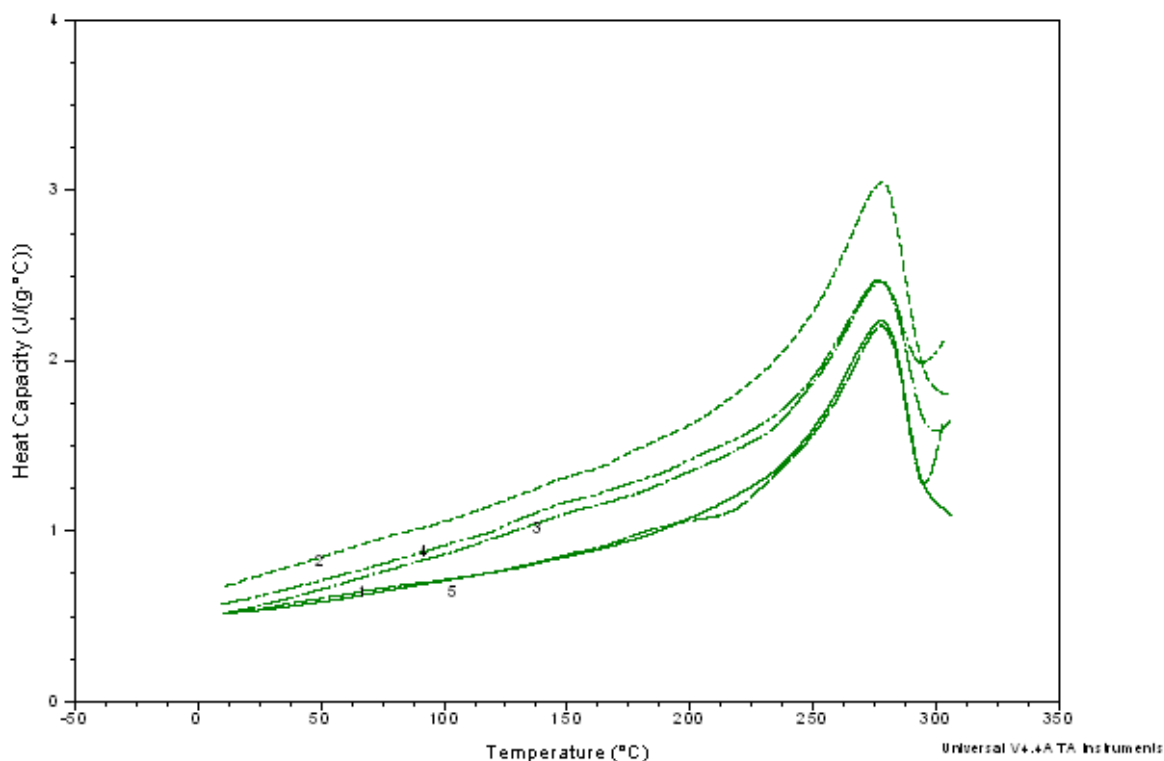


Рисунок 2. Температурные зависимости удельной теплоемкости порошков ПТФЭ.

Проведенные методом модуляционной ДСК измерения, результаты которых приведены на рис.2, показали, что механоактивация приводит не только к изменению энтальпии плавления, но и к изменению удельной теплоемкости полимера. При этом величина

C_p полимера после механической активации увеличивается, причем степень изменения C_p зависит от среды, в которой происходит процесс активации. Максимальное увеличение теплоемкости наблюдается при активации в сухую в воздушной среде. Так, если C_p исходного порошка ПТФЭ при 50⁰ С составляет 0,5845 Дж/г °С, то у активированного в сухую - $C_p = 0,8478$ Дж/г °С, а у порошка, активированного в гексане (и в растворе фторсодержащего ПАВ в хладоне) - $C_p = 0,6845$ Дж/г °С. Очень важен обнаруженный факт того, что при достаточно продолжительной выдержке порошков на воздухе эффект влияния активации на C_p практически исчезает (ДСК-кривые исходного ПТФЭ и ПТФЭ, обработанного 2,5 года назад в гексане, совпадают).

Таким образом, результаты проведенной работы показали, что механоактивация ПТФЭ, даже не приводящая к деструкции макромолекул полимера, существенно изменяет его фундаментальные термофизические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Малкин, М.Р. Киселев, В.А. Ключев, Н.Н. Лознецова, Ю.П. Топоров *Письма в ЖТФ*. **6** (2012) 510.
2. Р.З.Валиев, И.В. Александров. *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией*. М.: Логос, 2001.

DYNAMICS OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURE IN TERNARY EPOXY-AMINE SYSTEMS

Senchikhin I.N., Zhavoronok E.S., Vysotskii V.V., Roldugin V.I.
*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow, Leninskii prosp., 31, corp.4,
E-mail: isenchikhin.ras@gmail.com*

In our previous investigation of interaction between aliphatic oligoamine and binary mixtures of epoxy oligomers (EO) of different reactivity by differential scanning calorimetry (DSC) we observed an increase in the width of the glass transition with increasing of conversion [1]. The fact testifies to the statement that curing process has a microheterogeneous behavior. For a more detailed study of this question, kinetics of initial stages was monitored by dynamic light scattering. The presence of nanometer dimensions dispersed phase both in the reagents (aliphatic EO, EO based on bisphenol A, and a hardener) and the reacting systems was found. In addition, it was shown that the particles of the disperse phase (which are considered as aggregates of EO molecules) take part in curing starting from early stages of the process.

Today we present new results of the started work. Studies were conducted on the instrument Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK; laser wavelength of 633 nm), in the temperature range 20–60°C. Presence/absence of crystalline phase was controlled by DSC Q100 (TA Instruments, USA) in dynamic mode at a heating rate of 10 K/min.

Aggregates sizes vs. EO ratio both in binary mixtures and curing systems are discussed. In case of binary mixtures, temperature dependence of sizes is analyzed for every composition. By the method, proposed in [2], the relative numerical concentration of aggregates was evaluated and its evolution during epoxy-amine systems curing was traced as well. For systems with a high content of EO based on bisphenol A (aromatic EO), possible crystallization was taken into account.

REFERENCES

1. I.N. Senchikhin, E.S. Zhavoronok, V.V. Vysotskii, V.I. Roldugin. *Russ. J. Phys. Chem. A.* **87** (2013) 145.
 2. V.V. Vysotskii, O.Ya. Uryupina, A.V. Gusel'nikova, V.I. Roldugin. *Colloid J.* **71** (2009) 739.
-

FORMATION OF DIFFUSIVE NANOSTRUCTURED LAYERS ON A SURFACE OF STEEL

Abdullin I., Khubatkhuzin A., Khristolubova V.

Kazan National Research Technological University, Russia, 420015, Kazan, K.Marksa, 68.

E-mail: vallerrriya@mail.ru

Improvement of quality, reliability and durability is one of the fundamental problems in the Russian industry of mechanical engineering, Sealings are applied in the rotating equipment. Due to the influence of extreme conditions, for example corrosive medium, the unfavorable moments at start-up and turndown of compressors occur, they can easily collapse. Moreover, sealants are exposed to considerable wear and can break even during their exploitation in the equipment, especially because of a friction and therefore the replacement is often demanded. Sealants are made by a method of powder metallurgy industry the firm alloys executed on the basis of tungsten carbides, titan and tantalum. As a sheaf cobalt is used. There groups of firm alloys which are issued in Russia: carbide – tungsten, titan-tungsten and three-carbide – titan-tantalum-tungsten.

One effective way of increase of service life of products used in mechanical engineering is modification of properties of the surfaces which are exposed to wear [1, 2].

Radio frequency is a perspective way of material treatment, it implies modification of the material surface by means of radio frequency (RF) low pressure plasma. The result of the method is an implantation of the ionized-atoms from plasma to the material surface up to the depth of 100 nm [3].

Advantages of influence of radio-frequency plasma of the low pressure are the following: almost unlimited resource of work; simple instrumentation; small duration of processing; possibility of combination of several technological operations; high density of the coverings, which equals to density of an initial material, etc. Using of various plasma-forming gases as a working body allows to process details of a difficult configuration, including internal surfaces. Energy of ions is high enough for the elimination of micropores and microcracks, elimination of fractured and relief layers, formation of the squeezing residual tension in a near-surface layer of a sample, etc. The result of influence of RF plasma of the low pressure are saturation of blankets by atoms of plasma-forming gases and the formation of nanodiffusive film. Since sealing rings surface is exposed to wear, their surface hardening is very useful way to increase their operational life. This effect is achieved due to the saturation of metal by carbon. In order to increase increase mechanical properties of compressors samples made of a firm alloy of tungsten-cobalt were processed. The sample entered into RF plasma discharge is exposed to bombing by ions of plasma-forming gas. That leads to reduction of a roughness of a surface, changing of the near-surface structure that in turn provides wear resistance increase. Pure argon was used as working gas during the research of processes of finishing cleaning and nanopolishing of surfaces. Mix of gases from argon propane-butane in the following modes was used for impact on structure of a surface of a product:

Before the plasma processing, in order to eliminate side effects samples were degreased and dehydrated, and only then put perpendicular to the stream. The magnitude of the sample temperature at the establishment of regularities of change of properties of a blanket from plasma parameters was chosen, on the one hand, to intensify plasma processes, and on the other hand –

heat treatment wasn't a dominating factor at this temperature. It was experimentally found that equilibrium working temperature in all materials is achieved in 15 – 20 minutes. Therefore all products were processed in plasma of pure argon within 25 minutes, then 20 minutes in mix of argon with propane-butane.

№	Gas	Pressure, Pa	Plate voltage, kV	Plate current, A
1	Ar	22	7	0,5
	Ar+C ₃ H ₈	21	7	0,5
2	Ar	26	7	0,5
3	Ar	26	5	0,5
	Ar+C ₃ H ₈	26	5	0,35

Microhardness and roughness measurement were conducted to determine mechanical properties. Topography of the surface at submicronic and nanometer scale was investigated by means of the scanning nanohardness tester «NanoScan-3D». Measurement of the hardness is based on the analysis of force-distance curves according to nanoindentation procedure.

Topography images were obtained by NanoScan in semi-contact oscillating mode. Three dimensional images were obtained as a result of the procedure.

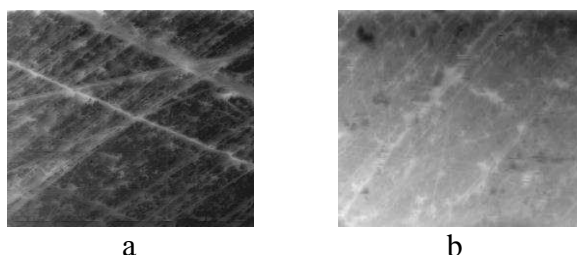


Fig. 1 Relief of a sample before processing (a) and after processing (b)

Experimental points were obtained with the help of a method of a measuring dynamic indentation. It is possible to describe a nature of change of properties due to such measurements. Diagrams of change of hardness depending on depth of penetration of plasmochemical gas for a firm alloy of tungsten-cobalt received as a result of carried-out tests. They are submitted in fig. 2.

Color of a product changed from characteristic metal blaze to yellowish turquoise. It also testifies film formation on an alloy surface.

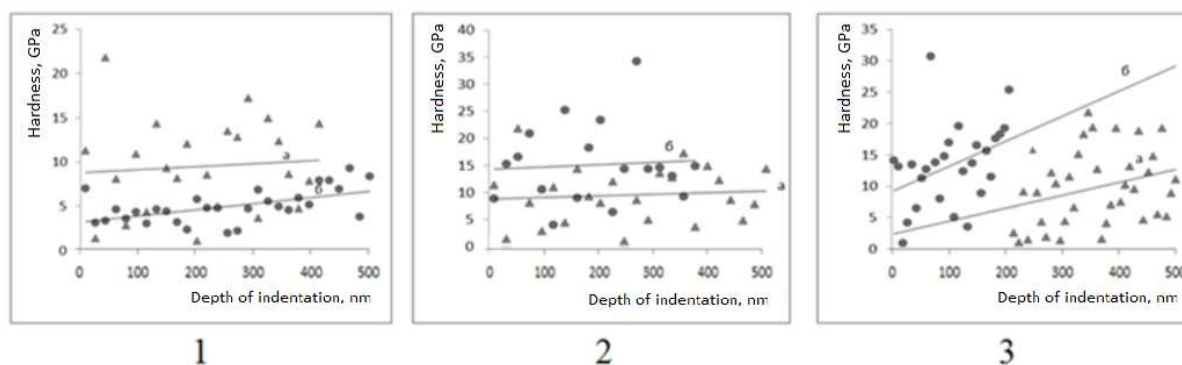


Fig.2 Change of microhardness of a surface of an alloy: 1) a – sample before processing, б – processed sample Ar+C₃H₈, Q₁=1500 cm³/min, Q₂=1300 cm³/min, U=-20 V, 2) a – sample before processing, б – processed sample Ar, Q=2000 cm³/min, U=-20 V, 3) a – sample before processing, б – processed sample Ar+C₃H₈, Q₁=2000 cm³/min, Q₂=1400 cm³/min, U=-20 V

The analysis of characteristics of the sealants processed in RF plasma discharge showed that physical mechanical values of processed samples possess the improved technological, operational indicators in comparison with control. the best result was obtained in mix of argon and propane-butane gases in the ratio of 80% to 20%.

REFERENCES

1. V.V. Savich. *Designs of composite materials*. **4** (2006) 114.
 2. I. Abdullin, A.Khubatkuzin. *Vestnik of Kazan state technological university*.**11** (2010) 625.
 3. I. Abdullin, A.Khubatkuzin. *Vestnik of Kazan state technological university*.**11** (2010) 628.
-

СЕКЦИЯ 5

ТРАНСПОРТНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ВЯЗКОСТИ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ХЛАДАГЕНТОВ R32, R125 И R134A

Вассерман А.А., Бойчук А.С.

*Одесский национальный морской университет, Украина,
 65029, г. Одесса, ул. Мечникова, 34. E-mail: avas@paco.net*

Хладагенты R32, R125 и R134a применяются в холодильных установках как в чистом виде, так и в составе бинарных и тройных смесей. Они отвечают базовым требованиям для рабочих веществ, их озоноразрушающий потенциал равен нулю. Для проектирования холодильных установок необходимы данные о вязкости и теплопроводности хладагентов. Эти свойства удобно рассчитывать с помощью уравнений, составленных на основе экспериментальных данных.

В таблице 1 представлены краткие сведения о данных, использованных нами при составлении уравнений для вязкости и теплопроводности R32, R125 и R134a. Данные о вязкости взяты соответственно из 9, 11 и 16 статей, а данные о теплопроводности — из 8, 13 и 17 статей.

Таблица 1. Сведения об экспериментальных данных, использованных при составлении уравнений для вязкости и теплопроводности R32, R125 и R134a

Веще- ство	Данные о вязкости			Данные о теплопроводности		
	Число точек	Интервалы параметров		Число точек	Интервалы параметров	
		Δp , МПа	ΔT , К		Δp , МПа	ΔT , К
R32	229	0,2...9,8	232...423	649	0,2...10	223...466
R125	286	0,2...7,8	230...423	661	0,2...10	228...513
R134a	368	0,2...6,0	248...439	640	0,2...10	248...533

Существующие уравнения для расчёта вязкости η и теплопроводности λ газов и жидкостей в широкой области параметров представлены через независимые переменные температуру T и плотность ρ [1,2]. Поэтому уравнения для расчёта свойств переноса трёх хладагентов составлены нами в форме, приведенной ниже для вязкости:

$$\eta_{\text{exp}} - \eta_0 = \sum_{i=1}^n (a_{i1}/T + a_{i2} + a_{i3} \cdot T)(\rho - \rho_0)^i, \quad (1)$$

где индексом 0 обозначены свойства при атмосферном давлении.

В уравнении (1) размерность вязкости — мкПа·с, теплопроводности — мВт/(м·К), плотности — кг/м³, температуры — К.

Уравнение (1) удовлетворяет предельному условию, так как при атмосферном давлении обе его части становятся равными нулю. В комплексе с такими уравнениями необходимо использовать надёжные уравнения состояния для расчёта плотности при известных значениях давления и температуры, соответствующих опытным данным. Так, для расчёта плотности R32 и R125 были использованы уравнения состояния, представленные в [3], а для R134a — уравнение, приведенное в [4].

По экспериментальным данным методом наименьших квадратов определены коэффициенты уравнений для вязкости и теплопроводности с учетом веса данных. Эти коэффициенты, а также средние квадратические $\delta\eta_{\text{cp}}$ ($\delta\lambda_{\text{cp}}$) и максимальные отклонения $\delta\eta_{\text{макс}}$ ($\delta\lambda_{\text{макс}}$) экспериментальных данных от рассчитанных по уравнениям представлены в таблицах 2 и 3. Уравнения достаточно простой формы описывают регулярную часть теплопроводности и не отображают резкий рост этого свойства в критической области.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения (1) для расчёта вязкости фреонов и отклонения опытных данных от рассчитанных

Коэффици- циенты	Вещество		
	R32	R125	R134a
a_{11}	$5,6115 \cdot 10^1$	$8,7962 \cdot 10^1$	$2,2000 \cdot 10^2$
a_{12}	$-3,5116 \cdot 10^{-1}$	$-5,4176 \cdot 10^{-1}$	$-1,2891 \cdot 10^0$
a_{13}	$5,2029 \cdot 10^{-4}$	$8,3366 \cdot 10^{-4}$	$1,8416 \cdot 10^{-3}$
a_{21}	$1,2237 \cdot 10^{-1}$	$5,1873 \cdot 10^{-2}$	$3,9239 \cdot 10^{-2}$
a_{22}	$1,7012 \cdot 10^{-4}$	$-8,1902 \cdot 10^{-5}$	0
a_{23}	$-7,9384 \cdot 10^{-7}$	0	0
a_{31}	$-7,0359 \cdot 10^{-5}$	0	0
$\delta\eta_{\text{ср}}, \%$	1,3	1,6	1,4
$\delta\eta_{\text{макс}}, \%$	3,1	3,6	3,6

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (1) для расчёта теплопроводности фреонов и отклонения опытных данных от рассчитанных

Коэффици- циенты	Вещество		
	R32	R125	R134a
a_{11}	$-1,2643 \cdot 10^1$	$-9,3369 \cdot 10^0$	$1,9555 \cdot 10^1$
a_{12}	$1,2832 \cdot 10^{-1}$	$5,7785 \cdot 10^{-2}$	$-2,2361 \cdot 10^{-2}$
a_{13}	$-1,0986 \cdot 10^{-4}$	$-4,8028 \cdot 10^{-5}$	$3,9502 \cdot 10^{-5}$
a_{21}	$1,1076 \cdot 10^{-2}$	$7,6813 \cdot 10^{-3}$	$9,8609 \cdot 10^{-4}$
a_{22}	$3,6320 \cdot 10^{-5}$	0	0
$\delta\lambda_{\text{ср}}, \%$	1,5	1,5	1,8
$\delta\lambda_{\text{макс}}, \%$	-3,6	-3,7	3,3

Также на основании опытных данных были составлены уравнения для вязкости и теплопроводности трёх хладагентов при атмосферном давлении

$$\eta_0(\lambda_0) = \sum_{i=0}^n b_i T^i. \quad (2)$$

Уравнения описывают данные в интервалах температур, указанных в таблице 1, со средними квадратическими погрешностями от 0,1 до 0,9% и максимальными от 1,1 до 2,4%. При составлении этих уравнений для R32, R125 и R134a использованы соответственно 19, 6 и 10 значений вязкости и 42, 44 и 58 значений теплопроводности.

Для расчёта плотности исследуемых хладагентов при атмосферном давлении составлено следующее уравнение:

$$\rho_0 = \frac{c_1}{T} + \frac{c_2}{T^2}. \quad (3)$$

В таблице 4 приведены коэффициенты уравнений (2) и (3) для расчёта вязкости и плотности при атмосферном давлении трёх фреонов, а в таблице 5 — коэффициенты уравнения (2) для расчёта их теплопроводности.

Составленные уравнения, описывающие накопленные опытные данные с точностью, соответствующей точности эксперимента, можно рекомендовать для расчёта вязкости и теплопроводности трёх озонобезопасных хладагентов.

Таблица 4. Коэффициенты уравнений для вязкости и плотности R32, R125 и R134a при атмосферном давлении

Веще- ство	Коэффициенты				
	b_0	b_1	b_2	c_1	c_2
R32	$5,7221 \cdot 10^{-3}$	$4,2000 \cdot 10^{-2}$	0	$6,1274 \cdot 10^2$	$8,9754 \cdot 10^3$
R125	$-1,6662 \cdot 10^{-4}$	$4,5963 \cdot 10^{-2}$	$-8,7431 \cdot 10^{-6}$	$1,4265 \cdot 10^3$	$1,7471 \cdot 10^4$
R134a	$-5,8528 \cdot 10^{-4}$	$4,1477 \cdot 10^{-2}$	$-4,8686 \cdot 10^{-6}$	$1,1753 \cdot 10^3$	$2,8049 \cdot 10^4$

Таблица 5. Коэффициенты уравнений для теплопроводности R32, R125 и R134a при атмосферном давлении

Веще- ство	Коэффициенты			
	b_1	b_2	b_3	b_4
R32	$4,3939 \cdot 10^{-2}$	$-9,1784 \cdot 10^{-5}$	$2,8945 \cdot 10^{-7}$	0
R125	0	$2,3743 \cdot 10^{-4}$	$-3,2840 \cdot 10^{-7}$	$2,0156 \cdot 10^{-10}$
R134a	$-4,9949 \cdot 10^{-3}$	$2,2339 \cdot 10^{-4}$	$-1,9038 \cdot 10^{-7}$	0

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Алтунин. *Теплофизические свойства двуокиси углерода*. М., Изд. стандартов, 1975.
2. Н.Б. Варгафтик, Л.П. Филиппов, А.А. Тарзиманов, Е.Е. Тоцкий. *Справочник по теплопроводности жидкостей и газов*. М., Энергоатомиздат, 1990.
3. А.А. Vasserman, D.V. Fominsky. *Int. J. Thermophysics*. **22**, **4** (2001) 1089.
4. R. Tillner-Roth, H.D. Baehr. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **23**, **5** (1994) 657.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$ И ИХ РАСПЛАВОВ

Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г., Билалов А.Р.

Институт физики ДНЦ РАН,

Россия, 367003, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94, e-mail: Gadjiev@mail.ru

Теллуритные стекла $\text{TeO}_2 + \text{R}_2\text{O}$ являются новым классом неорганических стекол, стеклообразующей компонентой в которых выступает диоксид теллура (парателлурит TeO_2). R_2O – окислы щелочных металлов: лития (Li), калия (K), натрия (Na), рубидия (Rb) и цезия (Cs). Эти стекла обладают интересными для техники свойствами [1-3], благодаря которым они могут найти применение при создании различных приборов и устройств.

Физико-механические свойства и структура теллуритных стекол системы $\text{TeO}_2 + \text{R}_2\text{O}$ исследованы частично [1-3], а теплопроводность, данные по которой необходимы и для улучшения технологического режима получения материалов и для расчета рабочего режима приборов и устройств на их основе, плохо исследована. Мы исследовали теплопроводность теллуритных стекол системы $\text{TeO}_2 + \text{R}_2\text{O}$ в широкой области температур (300 – 800K) в твердом и жидком состоянии. В данной работе представлены экспериментальные данные по теплопроводности стекол системы $\text{TeO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$, содержащих 20 и 25 молярных процентов Li_2O .

Для получения стекол определенного состава тщательно взвешенный в соответствии с молярным составом смеси окислов парателлурита и щелочного металла закладывали в кварцевые тигли, предварительно промытые плавиковой кислотой, остатки которой удалялись дистиллированной водой. Для удаления следов органических веществ с

поверхности кварца кварцевые тигли промывали спиртом- ректификатом и еще раз дистиллированной водой. Кварцевые тигли со смесью окислов закладывали в муфельные печи, нагревали до 1000-1050К и тщательно перемешивали. Для получения образцов определенной формы и размеров расплав смеси отливали в предварительно нагретую до 650К металлическую форму, тщательно промытую от органических загрязнений. Закалённые таким способом стекла в дальнейшем отжигались при этой температуре в муфельной печи. Результаты химического анализа стекол с максимальным содержанием окиси щелочного металла (25 мол. %) показали, что отклонение синтетического состава от аналитического незначительно. Это объясняется невысоким значением температуры синтеза этих стекол.

О стеклообразной структуре и о фазовом их составе судили визуально (по зеркальному блеску поверхности, по характерному хрупкому излому) и по микроструктурному анализу. Микроструктурный анализ проводили в основном измерением микротвердости металлографическим микроскопом МИМ-7 в различных точках поверхности полученного слитка. Микрошлифы и данные по микротвердости, полученные в разных точках поверхности слитка, свидетельствовали об однородной и однофазной структуре образцов исследуемых стекол.

Для исследования высокотемпературной теплопроводности теллуридных стекол и химически агрессивных, склонных к испарению и разложению их расплавов, нами использован абсолютный компенсационный метод плоского слоя в стационарном тепловом режиме [4]. Погрешность эксперимента не превышает 6 % при 800 К.

На рис.1 представлена температурная зависимость теплопроводности стекол $\text{TeO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$. Такая же зависимость от температуры и концентрации модификатора наблюдается и для других стекол, только величина и температурная протяженность аномального пика в температурной зависимости теплопроводности в области размягчения стекол и коэффициент температурной зависимости теплопроводности в твердом состоянии и в расплаве стекол зависит от состава и типа модификатора.

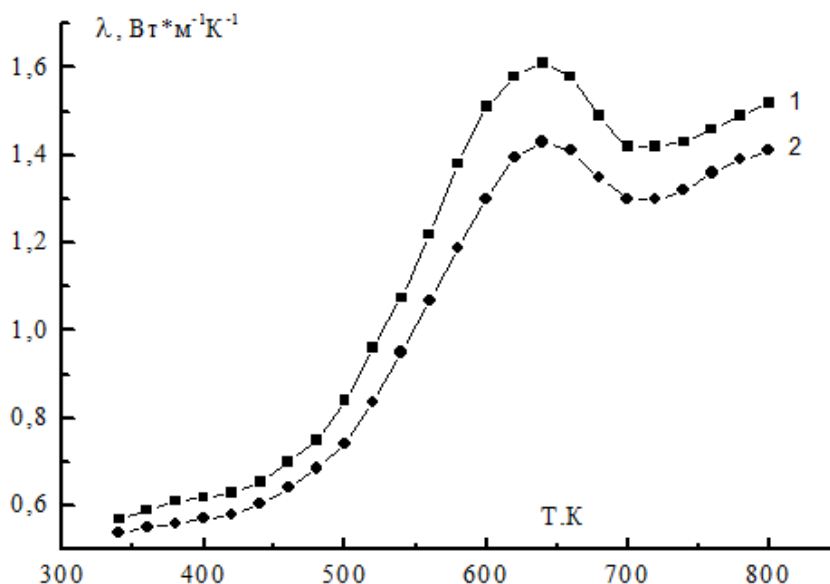


Рис.1. Температурная зависимость теплопроводности стекол $\text{TeO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$, (1- $\text{TeO}_2 + 20$ мол.% Li_2O , 2- $\text{TeO}_2 + 25$ мол.% Li_2O)

Для стекол $\text{TeO}_2 + \text{Li}_2\text{O}$ с ростом температуры в твердом и жидком состоянии теплопроводность растет. В области размягчения стекол наблюдается аномальный пик. Температурный коэффициент роста теплопроводности, величина и температурная протяженность аномального пика уменьшаются с увеличением содержания модификатора.

Качественно такая же температурная зависимость теплопроводности наблюдается и для других стекол, только для стекол разных составов с определенным содержанием модификатора (20 мол% R_2O) температурный коэффициент роста теплопроводности уменьшается с увеличением среднего атомного веса модификатора (или среднего молярного объема).

Для объяснения экспериментальных данных и выяснения вклада различных механизмов теплопроводности в процесс теплопереноса мы измеряли электропроводность некоторых составов стекол этой системы. Величина электропроводности как в твердом, так и в жидком состоянии не превышает 10^{-13} - 10^{-12} Ом $^{-1}$ м $^{-1}$, что дает нам основание пренебречь вкладом носителей заряда в теплопроводность исследованных стекол.

Слабая температурная зависимость и хорошая корреляция величины теплопроводности при комнатной температуре с другими физическими свойствами (плотность, микротвердость), которые в основном определяются структурой кристаллической решетки и типом химической связи между структурными единицами, дает нам основание приписать измеренной теплопроводности при этих температурах фононную природу.

Если исходить из концепции, что фононная теплопроводность можно определить формулой Дебая, то малая величина и слабая температурная зависимость теплопроводности при температурах, близких к комнатным, можно объяснить независимой от температуры малой величиной длины свободного пробега фононов в стеклах, равной в среднем расстоянию между структурными единицами стекловидной сетки. При добавлении модификатора и изменении состава стекла меняется в основном плотность и тип связей между структурными единицами, меняются упругие параметры решетки, теплоемкость и скорость распространения тепловых волн.

Уменьшение теплопроводности данного состава при добавлении модификатора можно объяснить уменьшением теплоемкости и скорости распространения фононов в результате разрыва ковалентных мостиковых связей и замены их менее жесткими объемными ионными связями. Усиление концентрационной зависимости теплопроводности стекол в зависимости от типа и содержания модификатора также объясняется более сильным влиянием на тип химической связи ионного радиуса щелочного металла модификатора: при одинаковом содержании модификатора, чем больше ионный радиус модификатора (молярный объем стекла данного состава), тем большему разрыву подвергается ковалентные связи $Te-O$, которые заменяются ионными цепями $Te - O - R^+ - (RO)^- - Te^+$ и т. д., тем больше будет тепловое сопротивление стекловидной сетки.

Величина и температурная протяженность аномальных пиков в температурном ходе теплопроводности зависят также от состава стекла. Для стекол данной системы величина пика в температурном ходе теплопроводности и его температурная протяженность уменьшается с увеличением содержания модификатора. Такое же изменение происходит и при увеличении среднего атомного веса для стекол с определенным содержанием модификатора.

Резкое увеличение теплопроводности в области температуры размягчения стекла наблюдали ранее и для халькогенидных стекол [5,6]. Такие аномальные пики в температурной зависимости теплопроводности согласуются с температурной зависимостью теплоемкости этих стекол при тех же температурах [7,8]. Скачки теплоемкости и теплопроводности начинаются при температурах, близких к температуре стеклования (T_c), когда появляется возможность переключения (трансформации) валентных связей. В стеклах с разнородным структурно-химическим составом при температурах, близких к температуре размягчения, происходит в разных точках объема хаотическая перегруппировка атомов, которая предшествует переключению мостиковых связей с одного комплекса атомов на другой [9]. На эту перегруппировку и переключения связей расходуется определенная внутренняя энергия вещества, что сопровождается увеличением теплоемкости и фононной

теплопроводности. С увеличением температуры вероятность трансформации связей увеличивается до насыщения, уменьшается количество энергии, необходимой для переключения связей и перегруппировки атомов и температурная кривая теплоемкости и теплопроводности проходит через максимум. При дальнейшем нагревании на переключение связей требуется мало энергии и трансформация связей происходит часто и перегруппировка атомов на теплоемкость и теплопроводность не влияет.

Рост теплопроводности в расплаве можно объяснить увеличением теплоемкости за счет роста числа степеней свободы тепловых колебаний атомов в результате дальнейшего разрыва жёстких ковалентных мостиковых связей. Чем больше ионный радиус (молярный объем) модификатора, тем слабее связи между атомами в стеклах и больше вероятность их разрыва, что и наблюдается; температурный коэффициент роста теплопроводности расплавов увеличивается при увеличении молярного объема модификатора и при увеличении содержания модификатора в стеклах данной системы. Этим же и объясняется зависимость величины и температурной протяженности аномального пика в температурной зависимости теплопроводности в области размягчения стекол.

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Lindqvist. *Acta. chem. Scand.* **22** (1968) 977.
2. Д. Лесайживич. *Крист.* **16** (1961) 345.
3. Д. Земан. *Крист.* **24** (1968) 319.
4. Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев. *ТВТ* **281** (1990) 185.
5. Х.И. Амирханов, Я.Б. Магомедов, Ш.М. Исмаилов, Х.О. Алиева. *Сб. Структура и свойства некристаллических полупроводников*. Изд-во Наука, Ленинград, (1976) 390.
6. Х.И. Амирханов, Я.Б. Магомедов, Ш.М. Исмаилов, Х.О. Алиева. *ФТП.* **133** (1979) 595.
7. Urban E. Schans, Ann Marshall and Cornelius T. Moynihan, *J. of the Amer.Cer.Society.* **55** (1972) 180.
8. В.А. Муромцев, М.Д. Балмаков, Г.М. Орлова. *ФХС.* **7** (1981) 228.
9. С. В. Немилов. *ФХС.* **4** (1978) 662.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ И КТР НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Гаджиев Г.Г., Омаров З.М., Магомедов М-Р.М., Амирова А.А.

*Учреждение Российской академии наук ДНЦ РАН, институт физики им. Х.И.Амирханова,
Махачкала, e-mail: Gadjiev@mail.ru*

В соответствии со стратегией развития атомной энергетики России преобладающую роль будут играть ядерные реакторы на быстрых нейтронах с жидкометаллическими теплоносителями, что предусматривает значительное повышение требований к их надежной и безопасной эксплуатации при различных режимах тепловой нагрузки. Это потребовало создания новых конструкционных материалов для реакторов на быстрых нейтронах, работающих в зоне высоких температур и радиационных доз. В ВНИИНМ им. А.А. Бочвара были разработаны подобные стали аустенитного и ферритно-мартенситного классов и высоконикелиевые сплавы для оболочек ТВЭлов и чехлов тепловыделяющих сборок ядерных реакторов на быстрых нейтронах.

ЭК-173 нержавеющей стали аустенитного класса. Используется для пружин фиксации топливных элементов в оболочке ТВЭлов ядерных реакторов на быстрых нейтронах. ЧС-68 – сталь аустенитного класса для оболочек ядерных реакторов на быстрых нейтронах,

способных работать в зоне высоких температур и радиации. ЭП-450 – сталь ферритно-мартенситного класса. Используется для кассет ТВЭлов.

В данной работе представлены экспериментальные данные температурной зависимости теплоемкости (C_p) и коэффициента теплового линейного расширения – КТР новых конструкционных сталей ЭК-173, ЭП-450, ЧС-68 в интервале температур 300-1000К.

Опытные данные о теплофизических свойствах вышеперечисленных сталей и сплавов обрабатывались методом наименьших квадратов аппроксимирующими уравнениями в виде полиномов по целым степеням абсолютной температуры. По этим уравнениям были рассчитаны значения коэффициента линейного термического расширения, удельной теплоемкости конструкционных материалов в температурном интервале 300-1100 К с шагом 10К.

Теплоемкость измерялась на дифференциальном сканирующем калориметре DSC404F1 немецкой фирмы NETZSCH, КТР – емкостно дилатометрическим методом. Погрешность измерения в исследованном интервале температур 3%, на обеих установках.

Теплоемкость всех сталей с температурой растет почти линейно от 320К до 640К.

Выше этой температуры наблюдается интенсивный рост теплоемкости (в диапазоне 20 градусов) с ее максимумом и дальнейшим ее уменьшением. В этой области видимо происходит некоторый фазовый переход. Это подтверждается и поведением температурной зависимости КТР.

Работа выполнена при финансовой помощи гранта РФФИ №14-08-00156.

НОВЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ o-m-n-КСИЛОЛОВ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ ДО 700К ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 100 МПА, ВКЛЮЧАЯ КРИТИЧЕСКУЮ ОБЛАСТЬ

Григорьев Б.А.¹, Герасимов А.А.², Александров И.С.²

¹ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, Ленинский район, пос. Развилка

²Калининградский государственный технический университет,

г. Калининград, Советский проспект 1, e-mail: alexandrov_kgrd@mail.ru

Для описания теплопроводности использовалась форма уравнения, предложенная Леммоном и Якобсеном [9], которая имеет вид

$$\lambda(\rho, T) = \lambda^0(T) + \lambda^0(\delta, \tau) + \lambda^c(\delta, \tau), \quad (1)$$

где $\lambda^0(T)$ – теплопроводность разреженного газа при нулевой плотности; $\lambda^r(\delta, \tau)$ – избыточная теплопроводность; $\lambda^c(\delta, \tau)$ – флуктуационная добавка к теплопроводности в критической области; $\delta = \rho/\rho_r; \tau = T_r/T$; ρ_r, T_r – опорные значения плотности и температуры (приняты критические значения).

Теплопроводность разреженного газа, в свою очередь, определяется как

$$\lambda^0(T) = N_1 \left[\frac{\eta^0(T)}{1 \text{ мкПа} \cdot \text{с}} \right] + N_2 \tau^{t_2} + N_3 \tau^{t_3} \quad (2)$$

где $\eta^0(T)$ – вязкость разреженного газа при нулевой плотности, мкПа·с.

Избыточная теплопроводность аппроксимирована уравнением

$$\lambda^r(\delta, \tau) = \sum_{i=4}^n N_i \tau^{t_i} \delta^{d_i} \exp(-\delta^{l_i}) \quad (3)$$

Вязкость разреженного газа $\eta^0(T)$ определяется по уравнениям (4) и (5).

$$\eta^0(T) = \frac{0,021357(MT)^{1/2}}{\sigma^2 S_{\eta}^*(T^*)} \quad (4)$$

$$\ln S_{\eta}^* = \sum_{i=0}^2 a_i (\ln T^*)^i \quad (5)$$

где вязкость η^0 , мкПа·с; $M= 106,165$ – масса киломоля, кг/кмоль; T – температура, К; σ – линейный масштабный параметр потенциала Леннарда – Джонса, нм; ϵ/k_B – энергетический масштабный параметр, К; S_{η}^* – приведенный эффективный интеграл столкновений, аппроксимированный уравнением (5); T^* – приведенная температура $T^* = k_B T/\epsilon$.

Определение коэффициентов и показателей степени при температуре и плотности уравнений (2) и (3) осуществлялось методом случайного поиска с возвратом при неудачном шаге [2]. Также вводились ограничения, обеспечивающие «правильный» знак производных. Коэффициенты и показатели степени уравнений (2) и (3) представлены в табл. 1, а уравнений (4) и (5) в табл. 2.

Для оптимизационной процедуры были отобраны наиболее надежные и широкодиапазонные экспериментальные данные о теплопроводности *o-m-n*-ксилолов. Подробный анализ экспериментальных данных представлен в докладе. Значения плотности, необходимые для расчета, определялись по фундаментальным уравнениям состояния, полученным авторами в [3]. Результаты сравнения отобранных экспериментальных данных с расчетными значениями представлены в табл. 3. Из табл. 3 следует, что разработанные уравнения позволяют производить расчет коэффициента теплопроводности без учета критической аномалии со средней вероятной погрешностью $\pm 2,0\%$.

Теплопроводность *o-m-n*-ксилолов в критической области экспериментально не исследована. Поэтому для оценочных расчетов предлагается использовать методику, разработанную Олхови и Зенгерсом [4]. Расчет флуктуационной добавки теплопроводности в критической области $\lambda^c(\delta, \tau)$ производится по формуле (6).

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнений (2) и (3)

i	N_i	t_i	d_i	l_i
<i>o</i>-ксилол ($T_c = 630,26$ К; $\rho_c = 2,69860$ кмоль/м³)				
1	0,58643671	-	-	-
2	-904,61901750	-2,3938	-	-
3	948,68407389	-2,3437	-	-
4	$-0,28796587 \cdot 10^1$	0,2516	4	0
5	$0,26527608 \cdot 10^2$	0,2705	3	0
6	$-0,28037206 \cdot 10^2$	0,5433	5	1
7	$0,26755919 \cdot 10^2$	4,8071	7	2
8	$-0,12833895 \cdot 10^2$	3,6740	8	2
9	$-0,74500359 \cdot 10^2$	7,6759	3	2
<i>m</i>-ксилол ($T_c = 617,00$ К; $\rho_c = 2,68348$ кмоль/м³)				
1	367,31479727	-	-	-
2	-324,66235457	-2,4812	-	-
3	0,04782051	-12,979	-	-
4	$-0,17838333 \cdot 10^{-2}$	6,7192	4	0
5	$0,22440657 \cdot 10^2$	1,2731	1	0
6	$0,16179966 \cdot 10^2$	1,1538	3	1
7	$0,52989322 \cdot 10^3$	7,8725	4	2
8	$-0,20129223 \cdot 10^3$	7,5817	5	2
9	$-0,411581866 \cdot 10^3$	6,8954	3	2

<i>n</i>-ксилол ($T_c = 616,17 \text{ K}$; $\rho_c = 2,69392 \text{ кмоль/м}^3$)				
1	0,08605997	-	-	-
2	-479,42749508	-2,3537	-	-
3	522,64708491	-2,3063	-	-
4	$-0,346458887 \cdot 10^1$	0,6918	4	0
5	$0,284439006 \cdot 10^2$	0,6573	3	0
6	$-0,290084513 \cdot 10^2$	0,8955	5	1
7	$0,1116071 \cdot 10^2$	4,9700	7	2
8	$-0,574384588 \cdot 10^1$	3,5601	8	2
9	$-0,343804472 \cdot 10^2$	7,8421	3	2

Таблица 2. Параметры уравнений (4) и (5) для расчета вязкости разреженного газа

Вещество	a_0	a_1	a_2	σ (нм)	$\varepsilon/k_B(\text{K})$
<i>o</i>-ксилол	0,242270	-0,515514	0,088238	0,6028	487,8
<i>m</i>-ксилол	0,232896	-0,507041	0,179761	0,5951	514,9
<i>n</i>-ксилол	0,242442	-0,495081	0,036886	0,6153	457,8

Таблица 3. Результаты сравнения экспериментальных данных о теплопроводности *o-m-n*-ксилолов с рассчитанными по уравнениям (2) и (3) значениями

Год	Первый автор, Источник	Число Точек	Диапазон параметров			Отклонения, %	
			$T, \text{ K}$	$P, \text{ МПа}$	$\rho, \text{ моль/л}$	СОО	СКО
<i>o</i>-ксилол							
1971	Пугач [5]	54	300-450	40-150	7,7-8,35	1,256	1,441
1974	Ахундов [6]	117	304-680	0,1-30	0,02-8,2	0,786	1,188
1978	Варгафтик[7]	166	180-680	0,1-30	0,02-8,2	0,586	0,799
1980	Мустафаев[8]	139	306-672	0,1-100	6,7-8,0	3,019	4,28
1982	Кашиваги [9]	6	298-358	насыщ.	насыщ.	0,720	0,900
1987	Назиев [15]	6	273-398	насыщ.	насыщ.	0,626	0,756
1988	Ассаэл[10]	12	295-356	насыщ.	насыщ.	0,260	0,296
1992	Богатов [11]	122	315-477	0,1-59		0,609	0,726
2002	Тарзиманов[12]	5	293-593	насыщ.	насыщ.	1,850	2,238
2004	Ватанабе[13]	15	295-330	0,1	7,8-8,3	0,839	0,857
<i>m</i>-ксилол							
1971	Пугач [5]	54	300-450	40-150	7,7-8,35	1,383	1,889
1974	Ахундов [6]	107	304-680	0,1-30	0,02-8,2	0,966	1,241
1978	Варгафтик[7]	161	180-680	0,1-30	0,02-8,2	0,809	1,032
1980	Мустафаев[8]	139	306-672	0,1-100	6,7-8,0	2,698	3,077
1982	Кашиваги [9]	6	298-358	насыщ.	насыщ.	0,331	0,356
1988	Ассаэл [10]	11	294-359	насыщ.	насыщ.	0,360	0,425
1992	Богатов [11]	34	337-476	0,1-59	6,7-7,8	0,648	0,749
2002	Тарзиманов[12]	5	293-593	насыщ.	насыщ.	3,775	4,091
2004	Ватанабе[13]	18	295-330	0,1	7,8-8,3	0,850	0,947
<i>n</i>-ксилол							
1971	Пугач [5]	49	300-450	40-150	7,7-8,35	1,301	1,496
1974	Ахундов [6]	144	304-680	0,1-30	0,02-8,2	1,199	2,207
1978	Варгафтик[7]	166	180-680	0,1-30	0,02-8,2	0,616	0,869
1980	Огивара[14]	6	293-343	насыщ.	насыщ.	3,026	3,112
1980	Мустафаев[8]	133	306-672	0,1-100	6,7-8,0	2,087	2,657
1982	Кашиваги [9]	6	298-358	насыщ.	насыщ.	0,776	0,989

1988	Ассаэл[10]	11	295-357	насыщ.	насыщ.	0,529	0,642
1992	Богатов [11]	57	313-476	0,1-59	6,6-7,9	0,609	0,723
2002	Тарзиманов[12]	5	293-593	насыщ.	насыщ.	2,063	2,935
2004	Ватанабе[13]	12	295-330	0,1	7,8-8,3	0,603	0,713

$$\lambda^c(\rho, T) = \frac{\rho C_p R_0 k_B T}{6\pi\eta(\rho, T)\xi} (\Omega - \Omega_0) \quad (6)$$

где $C_p(\rho, T)$ – изобарная теплоемкость; $R_0 = 1,03$ – универсальная константа; k_B – постоянная Больцмана; $\eta(\rho, T)$ – коэффициент динамической вязкости; ξ – корреляционная длина; Ω, Ω_0 – кроссоверные функции.

Более подробно методика и результаты расчета изложены в докладе.

ЛИТЕРАТУРА

1. E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen. *Int. J. Thermophys.* **25** (2004) 21.
2. И.С. Александров, Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов. *Актуальные вопросы исследований пластовых систем месторождений углеводородов в 2-х ч. Ч.1.* Газпром ВНИИГАЗ, Москва, 2011.
3. И.С. Александров, А.А. Герасимов, Б.А. Григорьев. *Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России*, **2** (2012) 48.
4. G.A. Olchowy, J.V. Sengers. *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988)15.
5. В.В. Пугач. *Исследование теплопроводности воды и некоторых органических жидкостей при высоких давлениях: дис. канд. техн. наук.* Грозный, 1971.
6. Т. С.-А. Ахундов. *Исследование теплофизических свойств углеводородов ароматического ряда :дис. ... д-ра тех. наук.* Баку, 1974.
- 7.Н.Б. Варгафтик, Л.П. Филиппов, А.А. Тарзиманов, Е.Е. Тоцкий. *Теплопроводность жидкостей и газов.* Изд-во стандартов, Москва, 1978
8. Р.А. Мустафаев. *Теплофизические свойства углеводородов при высоких параметрах состояния.* Изд-во «Энергия», Москва, 1980.
9. H. Kashiwagi, M. Oishi, Y. Tanaka, H. Kubota, T. Makita. *Int. J. Thermophys.* **3** (1982) 101.
10. M.J. Assael, E. Charitidou, S. Avgoustiniatos. *Int. J. Thermophys.* **9** (1988) 501.
11. Г.Ф. Богатов. *Теплопроводность индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов в жидком состоянии: дис. докт. техн. наук.* Грозный, 1992.
12. А.А. Тарзиманов, Ф.Д. Юзмухаметов, Ф.Р. Габитов, Р.А. Шарафутдинов, Н.З. Шапиров. *ТВТ.* **40** (2002) 568.
13. H. Watanabe, H. Kato. *J. Chem. Eng. Data.* **49** (2004) 809.
14. K. Ogiwara, Y. Arai, S. Saito. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **19** (1980) 295.
15. Я.М. Назиев, А.М. Гумбатов, А.С. Гасанов, А.А. Абасов. *Журнал физической химии.* **61** (1987) 36.

ПЕРЕНОСНЫЕ СВОЙСТВА СМЕСИ РАПСОВОЕ МАСЛО-СПИРТ ПРИ ДАВЛЕНИИ ДО 30 МПа

Габитов И.Р., Накипов Р.Р., Зарипов З.И.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
 Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68. E-mail: gabitov.ilgiz@gmail.com

Для моделирования и оптимизации технологических процессов производства биодизельного топлива в ходе реакции переэтерификации, проводимой в сверхкритических

флюидных условиях [1], необходимы данные по теплофизическим свойствам смеси компонентов, участвующих в данной реакции – растительного масла и спирта, в том числе переносные свойства – вязкость и теплопроводность.

Данное исследование является продолжением ранее выполненных работ по исследованию теплоемкости [2–4] и теплопроводности [5] как чистых растительных масел, так смесей масло – спирт.

Исследование теплопроводности было проведено на экспериментальной установке (см. рис.1), реализующей метод нагретой нити. Данная установка была неоднократно апробирована и подробно описана в предыдущих работах [5–7].

Измерение динамической вязкости проводилось на экспериментальной установке, реализующей метод падающего груза [8]. Описанию данной установки посвящена отдельная статья.

Были исследованы коэффициенты теплопроводности и вязкости рапсового масла, этилового спирта и их бинарных смесей при различных соотношениях в интервале температур от 273 К до 373 К и давлении от 0,098 до 30 МПа.

Результаты измерений показывают, что характер изменения свойств смесей идентичен аналогичным зависимостям для органических соединений: с повышением температуры теплопроводность и вязкость уменьшается, с ростом давления растет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р.А. Газизов, Р.А. Усманов, Ш.А. Бикташев, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов. *Вестник Казан. технолог. ун-та.* **2** (2010) 221.
2. R.A. Usmanov, R.R. Gabitov, Sh.A. Biktashev, F.N. Shamsetdinov., F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, Z.I. Zaripov, R.A. Gazizov, R.S Yarullin, I.A. Yakushev. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, **5 8** (2011) 1216.
3. Ф.Н. Шамсетдинов, З.И. Зарипов. *Вестник Казан. технол. ун-та.* **6** (2011)105.
4. F.N. Shamsetdinov, Z.I. Zaripov and al. *Monograph: Liquid fuels: types, properties and production (chapter 3): Nova Science Publishers, NY, 2012.*
5. Р.Р. Габитов, Р.Р. Накипов, Ф.Н. Шамсетдинов, Р.А. Усманов, И.Х. Хайруллин, З.И. Зарипов. *Вестник Казанского технологического университета.* **21** (2012) 25.
6. Ф.Н. Шамсетдинов, З.И. Зарипов, А.Х. Садыков, Г.Х. Мухамедзянов. *Вестник Казан. технолог. ун-та.* **14** (2011) 230.
7. F.N. Shamsetdinov, Z.I. Zaripov, F.M. Gumerov, F.R. Gabitov, I.M. Abdulagatov, M.L. Huber, A.F. Kazakov. *International Journal of Refrigeration.* **36,4** (2013) 1347.
8. Ф.Н. Шамсетдинов, И.Р. Габитов, З.И. Зарипов, А.В. Радаев, А.Н. Сабирзянов. *Вестник Казан. технолог. ун-та.* **18** (2013) 112.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БАЗАЛЬТОВОГО СТЕКЛОВОЛОКНА НА ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Кнотько А.В., Судьин В.В., Паньшина Д.Д., Гаршев А.В., Пустовгар Е.А., Путляев В.И.

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический ф-т.

Россия, 119991, Москва, ГСП, Ленинские горы. E-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

Разработка химических методов подавления процессов деградациии (кристаллизации, окисления и гидролиза) в базальтовых стеклах является важной задачей современного строительного материаловедения, вызванной широким применением этих материалов для

армирования стеклофиброцементных композитов и в качестве тепло- и звукоизолирующих элементов. Одним из методов повышения коррозионной стойкости волокна в высокоосновной среде твердеющего цемента может являться повышение основности приповерхностного слоя волокна в результате направленного к поверхности потока подвижных катионов, компенсирующего поток дырок при окислении входящего в состав волокна Fe^{+2} [1] (в условиях отсутствия снижающих прочность волокна кристаллизационных процессов). В то же время варьирование катионного состава волокна может кардинально изменить тип диффузионных потоков в волокне при окислении [2].

В работе с использованием ряда мёссбауэровской спектроскопии, рН - метрии контактирующей с волокном водной фазы, РСМА, РЭМ рассмотрены процессы, протекающие при окислительной термообработке базальтовых стекловолокон различного катионного состава (существенно различающихся по значениям модуля кислотности):

$Na_{3.6}K_{0.6}Ca_{3.2}Ti_{0.5}Mn_{0.1}Fe_{4.2}Mg_{1.8}Al_{6.4}P_{0.2}Si_{18.4}O_x$ (волокно производства ЛЭМЗ из базальта Кондопожского месторождения)

$Na_{3.4}Mg_{1.87}Al_{6.26}Si_{17.4}K_{0.53}Ca_{5.0}Ti_{0.53}Fe_{4.25}O_x$ (волокна производства завода "Баск", Кемерово)

$Na_{1.7}Mg_{2.4}Al_{7.0}K_{0.8}Ca_{3.5}Ti_{0.3}Fe_{2.8}Si_{19.7}O_x$ (волокна, произведенные М.С.Маньловым на кафедре химической технологии и новых материалов химического ф-та МГУ из волокна Сильцевского месторождения).

Также были исследованы минеральные волокна на основе базальта, подшихтованные как повышающими (СаО, коммерческая минеральная вата Rockwool)

$Na_{1.7}K_{0.6}Ca_{8.2}Ti_{0.4}Fe_{2.6}Mg_{3.5}Al_{4.2}S_{0.1}Si_{18.2}O_x$,

так и понижающими (стекло на основе базальта Сильцевского месторождения, модифицированное P_2O_5 или ZrO_2 в различных концентрациях, волокна синтезированы М.С. Маньловым на кафедре химической технологии и новых материалов химического ф-та МГУ) основность волокна компонентами.

Было показано, что для высокоосновных волокон нагревание материала до температур выше $250^\circ C$ вызывает окисление Fe^{2+} , а при температурах выше $600^\circ C$ наблюдается конкуренция упомянутого выше окисления и кристаллизации стеклянной матрицы (с образованием смеси кристаллических силикатов и алюмосиликатов). Начальная (диффузионная) стадия окисления сопровождается (рис.1) увеличением у поверхности волокна концентрации Са в случае материала с высоким содержанием натрия (волокна производства ЛЭМЗ) и Na в случае стекла с повышенным содержанием СаО (волокно производства завода Баск (Кемерово), минеральная вата Rockwool).

Наблюдаемые различия, очевидно, связаны с разницей в диффузионной подвижности катионов, которая, в свою очередь, определяется нахождением их в полостях или каналах алюмосиликатного каркаса. При этом окисление приводит к резкому повышению (причем, с максимумом в первые минуты после установления контакта) рН водной фазы, находящейся в контакте в волокне.

Для стекловолокон из существенно более кислых базальтов наблюдается ослабление эффекта повышения основности приповерхностных слоев волокна при окислении (при этом окисление Fe^{+2} до Fe^{+3} детектируется методом мёссбауэровской спектроскопии), подшихтовка же с введением P_2O_5 еще более снижает их основность, а подшихтовка ZrO_2 заметно снижает диффузионную подвижность катионов в стекле.

Это позволяет предположить смена преобладающего диффузионного потока при окислительной термообработке без образования новых фаз с катионного на кислородный и снижение селективности катионных диффузионных потоков.

Работа выполнена при поддержке программы №8 ОХНМ РАН.

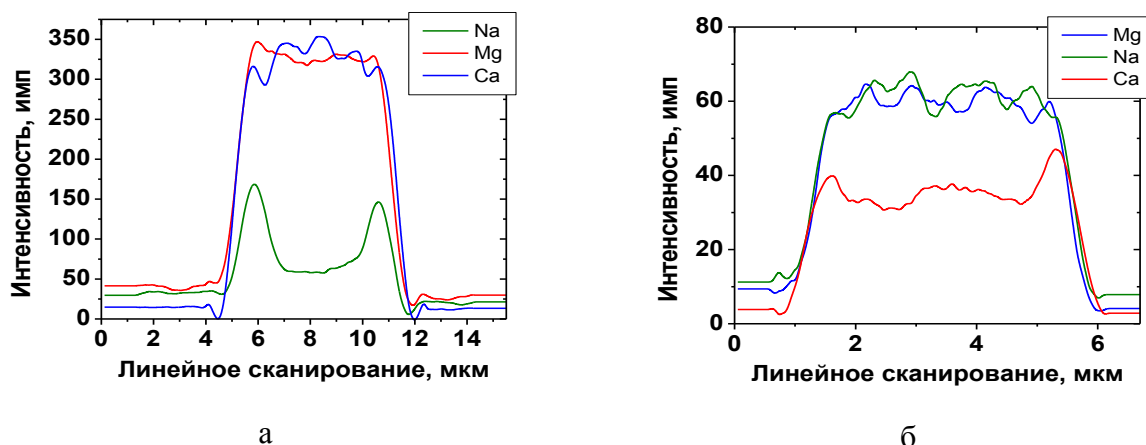


Рис. 1. Профили распределения концентраций подвижных катионов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) в окисленных волокнах производства Rockwool (а) и ЛЭМЗ (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. R.F. Cooper, J.B. Fanselow, D.B. Paker. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60 (1996) 3253
2. А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, И.Б. Давыдова, В.И. Путляев, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков. *Коррозия: материалы, защита.* 3 (2007) 37.

ОПИСАНИЕ ДИФFUЗИИ В ЖИДКИХ СМЕСЯХ ЭТАНОЛ - ВОДА, МЕТАНОЛ - ВОДА

Никешин В.В., Клинов А.В., Никешина Ю.М.

ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
 Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68. E-mail: vitality@kstu.ru

Транспортные свойства веществ оказывают сильное влияние на протекание процессов переноса массы, без которых в свою очередь не обходится ни одно современное химическое производство. Таким образом описание транспортных свойств реальных веществ имеет актуальное научное и прикладное значение.

Теория описания диффузии в жидких смесях хорошо изучена и базируется на нескольких уравнениях. Коэффициенты диффузии в среднеобъемной системе отсчета, определяются [1] по уравнению:

$$D_{ij} = \left(D_i - x_i (D_i - D_j) \right) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right) \quad (1)$$

γ_i – коэффициент активности компонента i бинарной смеси, в данной работе определяется по модели NRTL. Эйнштейновские коэффициенты диффузии рассчитываются по приближенной формуле [2, 3]:

$$D_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \frac{x_j}{D_{ij}^0}} \quad (2)$$

где D_{ij}^0 – коэффициент бинарной диффузии при бесконечном разбавлении $x_j \rightarrow 1$, и определяется из полуэмперического соотношения Уилки-Ченга [4, 5]:

$$D_{ij}^0 = \frac{7,4 \cdot 10^{-12} \sqrt{\beta_j m_j T}}{\mu_j \nu_i^{0,6}} \quad (3)$$

где β_j – коэффициент, учитывающий ассоциацию молекул растворителя, ν_i – мольный объем при нормальной температуре кипения чистого компонента.

В уравнении (3) присутствует параметр, учитывающий ассоциацию молекул растворителя, который из литературных источников [4, 5], для различных растворителей равен: для воды 2.6, для этилового спирта 1.5, для метилового спирта 1.9. Проведенные расчеты, с указанными значениями параметра β_j для набора экспериментальных данных [6-9], показали значительные отклонения: для воды максимальная погрешность 34%, средняя 23%; для этилового спирта максимальная погрешность 149%, средняя 130%; для метилового спирта максимальная погрешность 281%, средняя 148%.

Путем минимизации средней погрешности, для каждого растворителя были получены параметры β_j , которые равны: для воды 1.817, для этилового спирта 0.2559, для метилового спирта 0.3212. В результате погрешность коэффициентов бинарной диффузии при бесконечном разбавлении: в воде максимальная 37%, средняя 8.7%; в этиловом спирте максимальная 29%, средняя 7%; в метиловом спирте максимальная 77%, средняя 29%.

С полученными параметрами уравнения (3) проведены расчеты коэффициентов бинарной диффузии (1), для различных температур. На рисунке 1 показано сравнение расчетных данных с экспериментальными для смеси метанол – вода. Геометрические фигуры – экспериментальные данные, сплошные линии с соответствующими уменьшенными фигурами – расчетные данные. На рисунке 2, сравнение для смеси этанол – вода.

Как видно из иллюстраций, полученные параметры позволяют хорошо описывать диффузию жидких смесей метанол – вода, этанол – вода. При этом так же видно, что для смеси этанол – вода, которая является неидеальной (имеет значительное отклонение от закона Рауля), в области средних концентраций расхождение с экспериментальными данными больше чем у смеси метанол – вода, которая близка к идеальной.

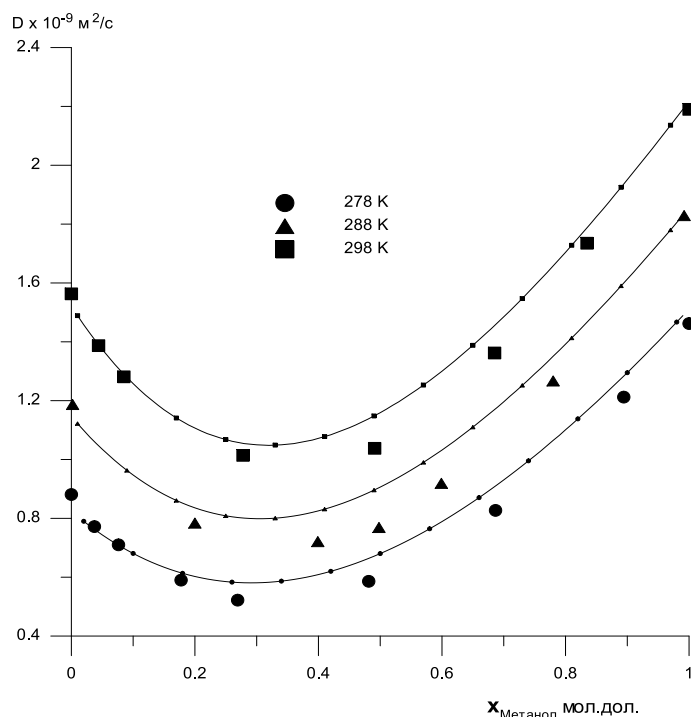


Рис.1 – Коэффициенты бинарной диффузии смеси метанол – вода

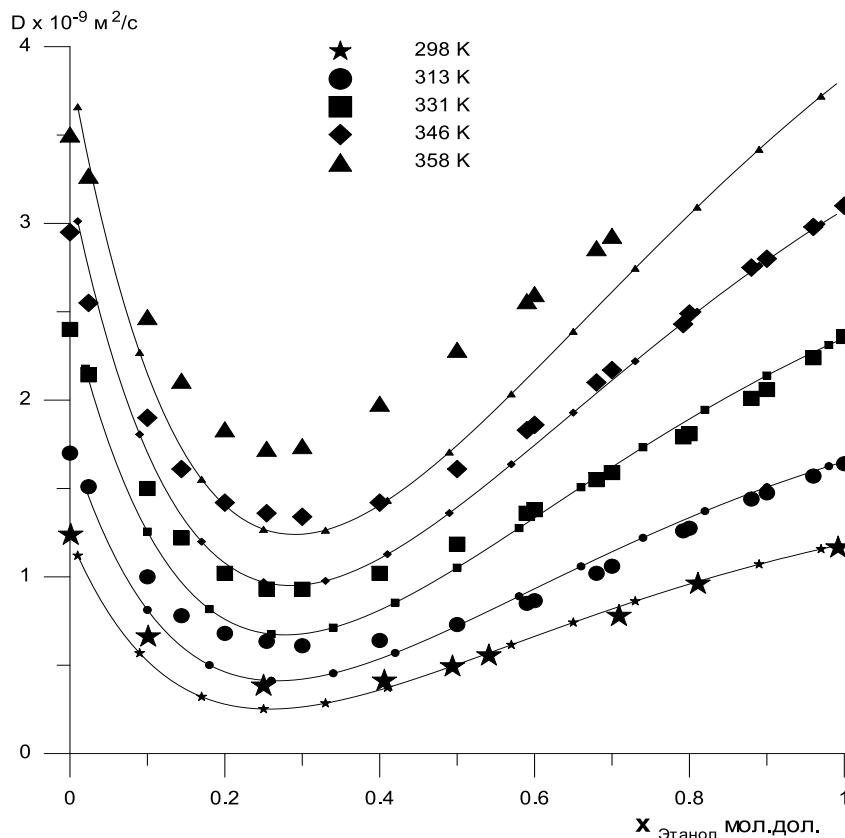


Рис.2 – Коэффициенты бинарной диффузии смеси этанол – вода

ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Разинов, Г.С. Дьяконов. *Явление переноса*. Казан. гос. технол. ун-т. Казань. 2002.
2. С.Г. Дьяконов, А.И. Разинов. *ЖТФ* 50 9 (1980) 1948.
3. С.Г. Дьяконов, А.И. Разинов. *ТОХТ* 161 (1982) 105.
4. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. *Свойства газов и жидкостей*: Пер с англ. Химия. Ленинград, 1982.
5. К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии*. Химия. Ленинград, 1987.
6. M.T. Tynl, W.F. Calus, *J. Chem. Eng. Data.* 20 3(1975)310.
7. Sam F.Y. Li, H.M. Ong *J. Chem. Eng. Data.* 35 2(1990)136.
8. Z.J. Derlacki, A.J. Easteal, A.V.J. Edge, L.A. Woolf *J. Phys. Chem.* 89 24(1985)5318.
9. S. Perez, G. Guevara-Carrion, H. Hasse, J. Vrabec *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 11(2013)3985.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА РАЗРЕЖЕННЫХ СМЕСЕЙ НЕЙТРАЛЬНЫХ ГАЗОВ. СИСТЕМА РТУТЬ-АРГОН

Мешков В.В.¹, Фокин Л.Р.², Попов В.Н.²

¹МГУ, ОИВТ РАН. E-mail: pvn149@mail.ru

²ОИВТ РАН. E-mail: lfokin@mail.ru

Постановка задачи

1. Смеси нейтральных газов при относительно невысоких давлениях широко распространены в природе, являются рабочими веществами и теплоносителями многих

технологических процессов. В рамках молекулярной физики свойства таких газовых смесей рассматриваются с позиций парных столкновений атомов и молекул.

2. Свойства бинарных смесей разреженных газов ртуть-аргон представляют интерес при анализе работы газоразрядных установок на смеси этих газов, при тарировке приборов, используемых при газортутом методе поиска залежей металлов в земной коре, для описания процессов диффузии при атомно-абсорбционном методе определения малых примесей в веществе при его испарении в графитовой печи.

3. Как и для многих других пар элементов периодической системы молекул транспортные свойства смесей ртуть-аргон в газовой фазе мало изучены и не систематизированы. Приводимые в докладе результаты являются частью общей программы работ по анализу и систематизации транспортных свойств бинарных смесей ртуть - инертные газы.

Исходные данные

Опытные данные о рассеянии высокоэнергетических пучков атомов, отталкивательный потенциал, $R = 2.8 - 3.4 \text{ \AA}$. Спектроскопия молекул HgAr, теплота диссоциации, равновесное расстояние в молекуле, частота гармонических колебаний. Опытные данные о коэффициенте взаимной диффузии (метод Стефана 450-610 К, метод продольного катафореза 300-910 К, атомно-абсорбционная спектроскопия процесса диффузии при испарении в графитовой печи в среде аргона 500 – 2500 К), квантово-химические расчеты потенциала взаимодействия атомов при межатомных расстояниях 1.5-20 \AA , в частности, расчеты авторов доклада.

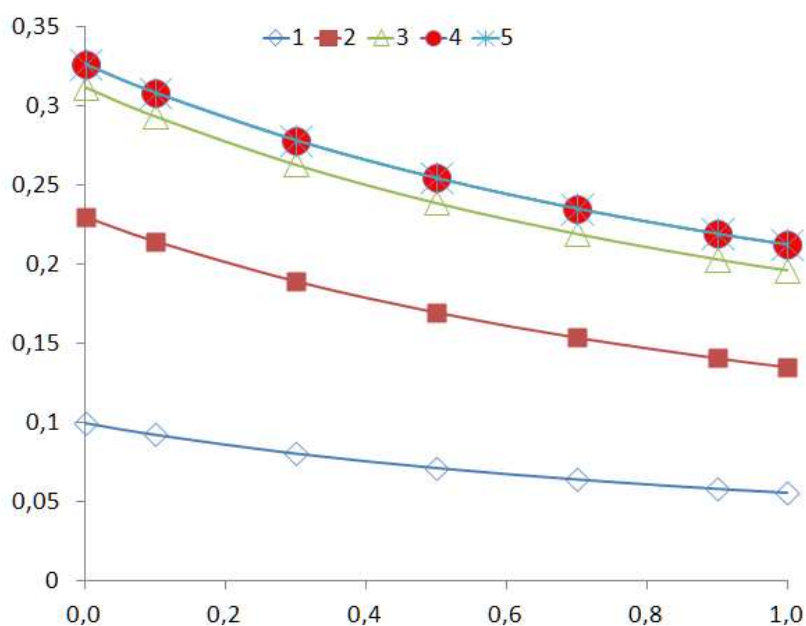
Обобщение исходных данных, таблицы справочных данных.

Обобщение исходных данных проведено на базе соотношений молекулярно-кинетической теории газов с использованием потенциальной функции вида $U(R) = A \exp(-bR) - (f_6(R)C_6/R^6 + f_8(R)C_8/R^8 + f_{10}(R)C_{10}/R^{10})$, где $f_i(R)$ – демпфирующие множители членов дисперсионной энергии. Нелинейный метод наименьших квадратов с весами. Глубина потенциальной ямы потенциала HgAr $D_e = 190.7 \pm 1.5 \text{ K}$, равновесное расстояние $R_e = 4.00 \pm 0.003 \text{ \AA}$. Анализ исходных данных, описание процедуры выбора вида потенциала и статистической обработки содержатся в статье [1]. На основании полученных результатов рассчитаны полные таблицы справочных данных о транспортных свойствах смеси ртуть-аргон в интервале концентраций $x(\text{Hg}) = 0.001 - 0.999$ и температур 300 – 2000 К, где c_p – удельная изобарная теплоемкость, μ – вязкость, λ – теплопроводность (в первом приближении теории), коэффициент взаимной диффузии $D(1 \text{ атм})$ во втором приближении теории, термодиффузионный фактор α_T , число Прандтля $Pr = \mu c_p / \lambda$.

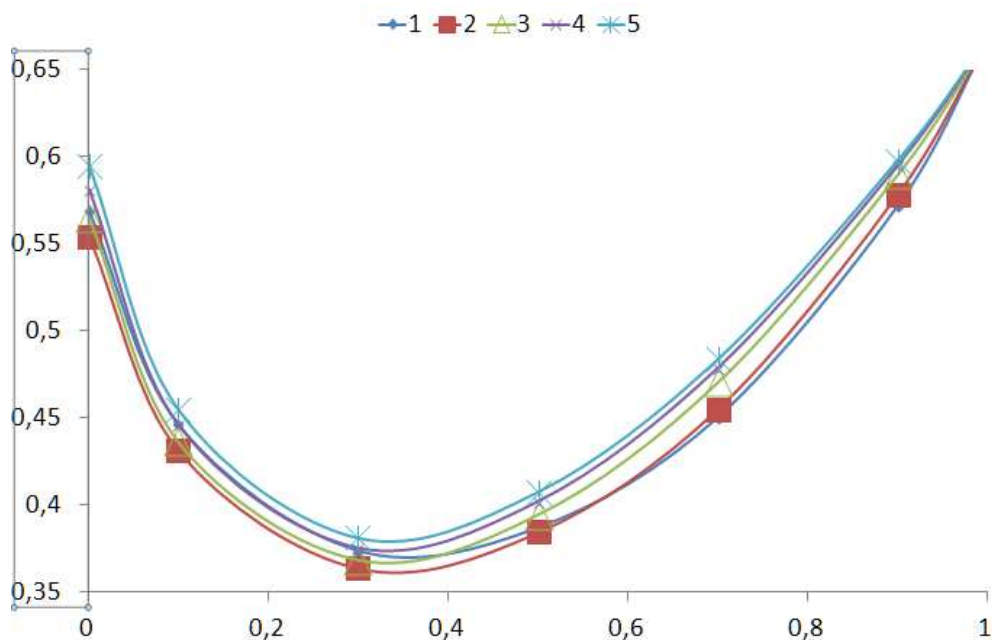
Таблица. Свойства смеси разреженных газов ртуть-аргон

$[\mu] = \text{Pa s}$, $[\lambda] = \text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $[D_{12}] = \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $[c_p] = \text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$								
$T, \text{ K}$	$x(\text{Hg})$	0.001	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9	0.999
300	$\mu 10^6$	19.74	18.78	18.67	19.81	21.53	23.54	24.59
	$\lambda 10^3$	17.97	15.62	11.79	8.853	6.527	4.640	3.832
	D_{12}	0.1181	0.1181	0.1182	0.1182	0.1182	0.1182	0.1182
	α_T	0.1000	0.09261	0.08065	0.07145	0.06415	0.05822	0.05567
	c_p	517.8	370.9	235.8	172.8	136.4	112.6	103.7
	Pr	0.5686	0.4460	0.3734	0.3867	0.4500	0.5715	0.6654
500	$\mu 10^6$	28.13	26.87	27.55	30.68	35.25	40.78	43.80
	$\lambda 10^3$	26.30	23.10	17.85	13.79	10.56	7.944	6.823
	D_{12}	0.3087	0.3091	0.3097	0.3102	0.3105	0.3108	0.3110
	α_T	0.2299	0.2147	0.1895	0.1698	0.1540	0.1410	0.1354

	c_p	517.8	370.9	235.8	172.8	136.4	112.6	103.7
	Pr	0.5540	0.4315	0.3638	0.3844	0.4551	0.5783	0.6657
1000	$\mu \cdot 10^6$	46.09	44.15	46.62	54.62	66.69	82.46	91.67
	$\lambda \cdot 10^3$	42.25	37.56	29.85	23.94	19.35	15.75	14.28
	D_{12}	1.059	1.062	1.067	1.070	1.073	1.075	1.076
	α_T	0.3116	0.2934	0.2630	0.2389	0.2195	0.2035	0.1966
	c_p	517.8	370.9	235.8	172.8	136.4	112.6	103.7
	Pr	0.5649	0.4360	0.3682	0.3942	0.4702	0.5896	0.6658
1500	$\mu \cdot 10^6$	62.02	59.42	63.28	75.30	93.76	118.6	133.39
	$\lambda \cdot 10^3$	55.32	49.44	39.77	32.38	26.73	22.46	20.77
	D_{12}	2.142	2.148	2.158	2.166	2.173	2.178	2.181
	α_T	0.3260	0.3082	0.2783	0.2545	0.2352	0.2194	0.2126
	c_p	517.8	370.9	235.8	172.8	136.4	112.6	103.7
	Pr	0.5806	0.4458	0.3751	0.4018	0.4784	0.5946	0.6659
2000	$\mu \cdot 10^6$	76.88	73.62	78.61	94.10	118.05	150.54	170.18
	$\lambda \cdot 10^3$	66.97	60.04	48.62	39.91	33.29	28.38	26.50
	D_{12}	3.516	3.526	3.544	3.558	3.569	3.579	3.583
	α_T	0.3257	0.3087	0.2800	0.2571	0.2385	0.2232	0.2167
	c_p	517.8	370.9	235.8	172.8	136.4	112.6	103.7
	Pr	0.5945	0.4548	0.3812	0.4075	0.4836	0.5975	0.6659



Термодиффузионный фактор: 1- T=300 К, 2- T=500 К, 3- T=1000 К, 4- T=1500 К, 5-T=2000 К



Число Прандтля : 1- T=300 К, 2- T=500 К, 3- T=1000 К, 4- T=1500 К, 5- T=2000 К

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований ПРАН №1 «Фундаментальные проблемы математического моделирования».

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Мешков, В.Н. Попов, Л.Р. Фокин. *Журн. физ. химии.* **88.** 4 (2014) 694.

ОБЪЕМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЛАВА $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$

Быков В.А., Ягодин Д.А., Куликова Т.В., Шуняев К.Ю.

Институт металлургии УрО РАН

Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амундсена 101.

E-mail:k_shun@mail.ru

Исследование объемноаморфных металлических сплавов является одним из наиболее обширных и бурно развивающихся направлений современного материаловедения. Среди множества таких сплавов особое место занимают системы на основе Cu-Zr. Указанная система обладает уникальной стеклообразующей способностью. Это одна из немногих бинарных металлических систем, для которой удастся получить объемноаморфные образцы. Такие образцы обладают отличными механическими свойствами, коррозионной стойкостью и высокой термической стабильностью. Незначительные добавки других металлов (Al, Ni, Ti, РЗМ и др.) приводят к еще большему увеличению стеклообразующей способности и возможности получения объемноаморфных сплавов с критической толщиной, достаточной для промышленного использования. С момента получения первых объемноаморфных образцов (в 2004 году) [1] начался настоящий бум в изучении систем на основе Cu-Zr.

Основной загадкой является природа стеклообразующей способности Cu-Zr, а также ее зависимость от состава системы и концентрации добавок других элементов. Экспериментально обнаружено, что области объемной аморфизации сосредоточены в очень узких (менее 1 ат.%) интервалах. Данные области не связаны с эвтектическими или

другими характерными точками фазовых диаграмм. Все попытки объяснить такое поведение пока не увенчались успехом. Отметим, что спектр экспериментальных и теоретических методов, обычно используемых для решения данной задачи, весьма ограничен.

Как было сказано выше, интерес к сплавам на основе Cu-Zr, в первую очередь, обусловлен их стеклообразующей способностью. По этой причине многие физико-химические свойства сплавов и интерметаллических соединений Cu-Zr в кристаллическом состоянии при высоких температурах остаются малоизученными. Подробных сведений о поведении теплофизических свойств (теплопроводности, температуропроводности, теплоемкости, плотности, и др.) Cu-Zr сплавов с ростом температуры нет.

В настоящей работе исследована плотность эквиатомного сплава CuZr с помощью абсолютного гамма-метода на установке, описанной в работе [2], и на dilatометре NETZSCHDIL402C с использованием высокочувствительного датчика-преобразователя линейного перемещения. Эксперименты на dilatометре проводили с постоянной скоростью нагрева и охлаждения 2К/мин в атмосфере высокочистого гелия.

Измерения плотности на гамма-плотнотометре проводили в защитной атмосфере чистого гелия при постоянной скорости нагрева и охлаждения 1-2К/мин в тигле из графита диаметром 23 мм. После плавления образец тщательно перемешивали специальной механической мешалкой, представляющей собой трубку из оксида бериллия, вставленную в графитовый защитный чехол, в который помещалась измерительная вольфрам-рениевая термодара. Чтобы убедиться в однородности образца и в отсутствии газовых пор на стенках тигля проводили измерение интенсивности излучения гамма-квантов вдоль вертикальной координаты начиная от поверхности расплава (~ 8 мм) до дна тигля. Пучок гамма-квантов проходил на расстоянии 2 мм от дна тигля, измерительная термодара в защитном чехле была погружена в расплав и находилась немного выше просвечиваемой зоны. При времени экспозиции 1000с скорость счёта гамма-квантов, прошедших через образец составляла 1700-1800с⁻¹, что соответствует случайной ошибке 0,15 % при достоверности 0,95.

По данным рентгенофазового и микроструктурного анализа структура исходного образца после индукционного переплава представляет собой композит - механическую смесь двух фаз: аморфной и кристаллической.

На рис.1 представлены результаты измерения температурной зависимости плотности образца Cu₅₀Zr₅₀ в твердом состоянии, полученные на dilatометре при нескольких циклах нагрева и охлаждения. Как видно из рис.1, образец не удается полностью закристаллизовать даже после трехкратного нагрева до 850°C и последующего охлаждения.

Наблюдаемая цикличность процессов кристаллизации и аморфизации в ходе нагрева и охлаждения при небольших скоростях, характерна для объемно-аморфных композитов на основе системы Cu-Zr и подробно исследована в работах [3-4]. На рис.1 температуры T₁₋₃ соответствуют следующим превращениям: T₁ = 265°C – начало мартенситного превращения (As) при первом нагреве. Полученная температура согласуется с данными работы [5], где As для образца Cu₅₀Zr₅₀ равна 255°C; T₂ = 540°C – кристаллизация аморфной фазы; T₃ = 726°C – эвтектоидная реакция CuZr ↔ Cu₁₀Zr₇ + CuZr₂.

На рис.2 представлены результаты измерения температурной зависимости плотности образца Cu₅₀Zr₅₀ в твердом и жидком состояниях, полученные на гамма-плотнотометре.

В кристаллическом состоянии (5 нагрев на рис.1) зависимость плотности от температуры описывается уравнением:

$$d_s(T) = 7.34 - 2.27 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T - 2.90 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T^2 \quad (\Delta T \text{ для интервала } 25 - 726^\circ\text{C}) \quad (1)$$

В жидком состоянии плотность линейно уменьшается с ростом температуры и описывается уравнением:

$$d_l(t) = 7.49 - 5.43 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta T \quad (2)$$

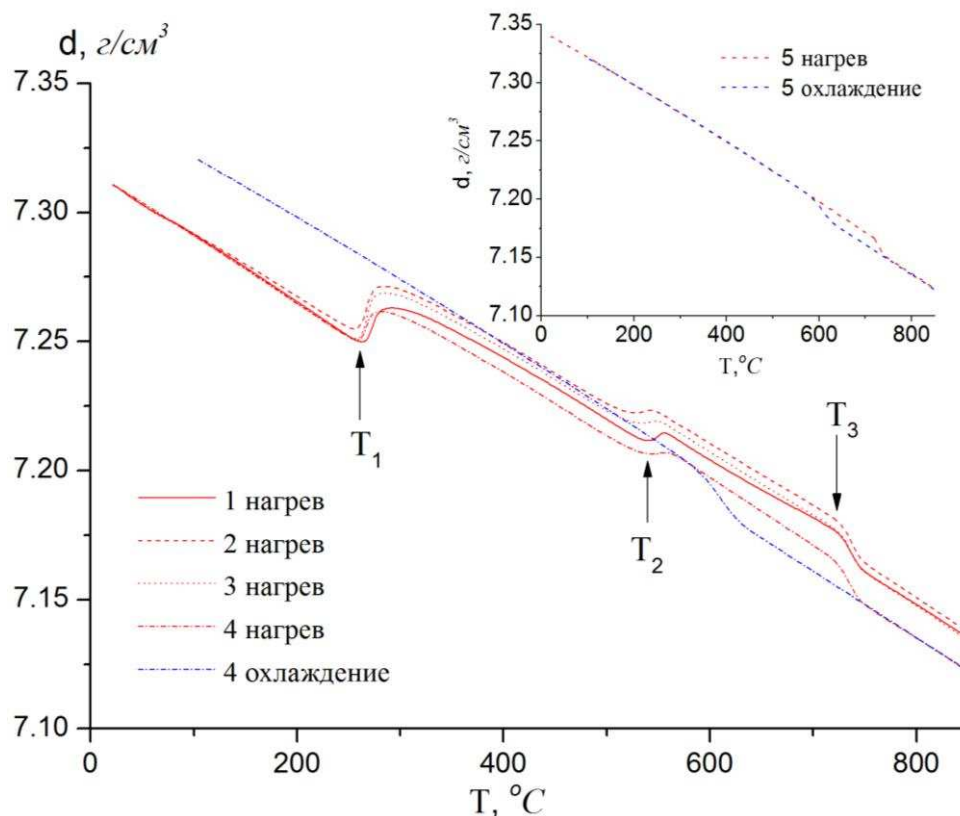


Рис.1. Температурные зависимости плотности $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ полученные на dilatометре

Различия плотности между композитом (данные 1 нагрева образца) и кристаллическим образцом (данные 5 нагрева образца) при комнатной температуре составили 4%. Зависимость $(\rho_{\text{кр}} - \rho_{\text{ком}})/\rho_{\text{ком}}$ от температуры (рис.3) демонстрирует различия в плотности композита и кристаллического образца.

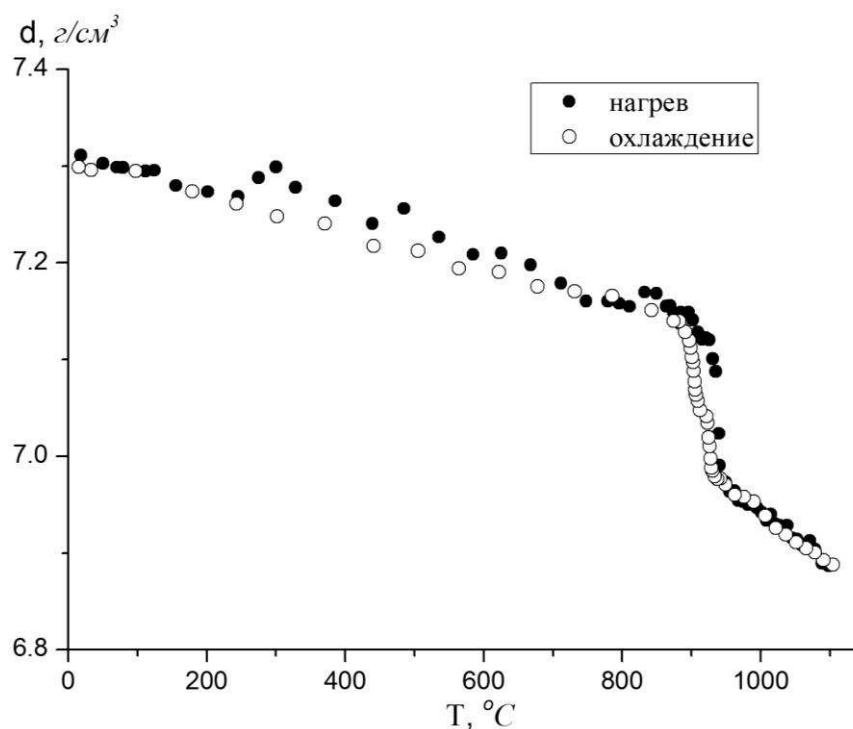


Рис.2. Температурные зависимости плотности $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ полученные на гамма-плотнометре

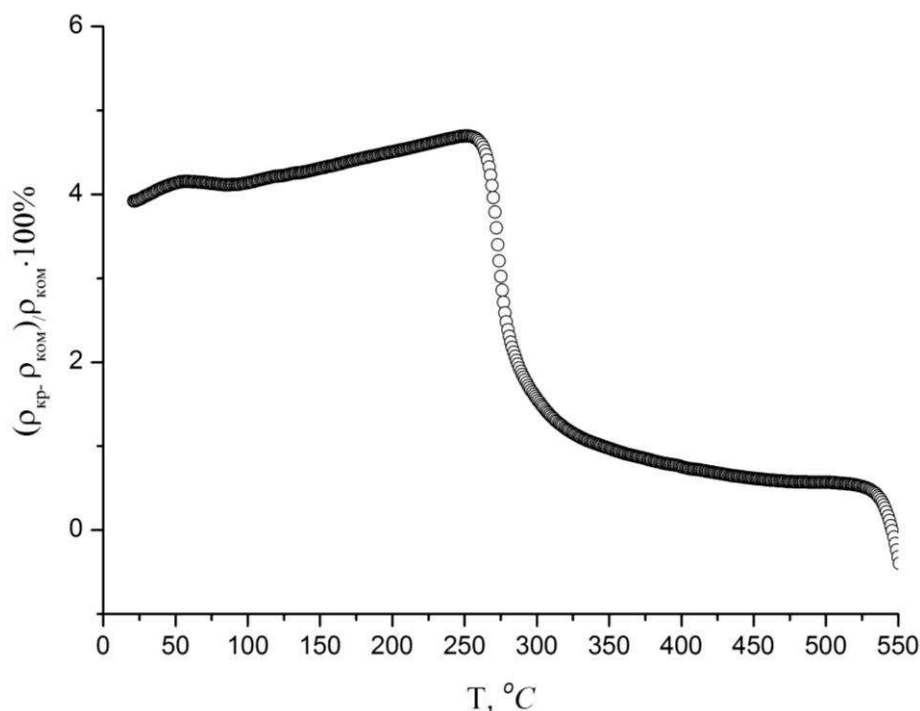


Рис.3. Различия плотности между композитом и кристаллическим образцом

Выводы

Методами проникающего гамма излучения и дилатометрии проведены измерения плотности эквиатомного сплава CuZr, в интервале температур между комнатной и 1200°C, включая области твердого и жидкого состояний. По экспериментально найденным значениям плотности рассчитаны параметры линейной аппроксимации ее температурных зависимостей. Кроме того, определены различия плотности между исходным образцом (композитом) и закристаллизованным. Обнаружена цикличность процессов кристаллизации и аморфизации в ходе нагрева и охлаждения образца полученного индукционным способом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант №14-13-00676).

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, et. al. *Acta Materialia***52**, (2004) 2621.
2. G. Sivkov, D. Yagodin, P. Popel. *High Temperature***44**, (2006) 535.
3. T. Nagase, A. Nino, T. Hosokawa, Y. Umakoshi. *Mat. Trans.***48**, (2007) 1651.
4. T. Nagase, Y. Umakoshi. *Scripta Materialia***48**, (2003) 1237.
5. C. Biffi, A. Figini, A. Tuissi. *Intermetallics***46**, (2014) 4.

THERMAL DIFFUSIVITY AND HEAT CAPACITY MEASUREMENTS OF SANDSTONE AT HIGH TEMPERATURES USING LASER FLASH AND DSC METHODS

Abdulagatova Z.Z.¹, Abdulagatov I.M.^{1,2}, Kallaev S.N.¹,
Bakmaev A.G.¹, Gamage R.P.³, Ferzilaev R.M.¹.

¹*Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Russia, Makhachkala, 3670036, M. Yaragskogo Str. 94. E-mail: abdulagatova@yandex.ru*

²*Present address: Applied Chemicals and Materials Division, National Institute of Standards and Technology, 325 Broadway, Boulder, Colorado 80305-3337, USA.*

E-mail: ilmutdin@boulder.nist.gov

³*Department of Civil Engineering, Monash University, VIC 3800, Australia*

The well – known contact-free flash method and DSC were used for measurement of the thermal diffusivity and heat capacity of natural sandstone sample from Australian. The experimental procedure has been conducted in micro-flash apparatus (model LFA 457 MicroFlash, NETZSCH) and DSC (model 204 F1 Phoenix). The thermal diffusivity measurements has been made over the temperature range from (302.9 to 774.25) K. Isobaric heat capacity of the same sample have been measured in the temperature range from (308 to 763) K. The expanded uncertainty of the thermal diffusivity and heat capacity measurements at the 95 % confidence level with a coverage factor of $k = 2$ are estimated to be 3 % and 1 %, respectively. A good agreement is found between the experimental results obtained and the thermal diffusivity predicted from various theoretical and empirical models. Theoretically based correlations were adopted to represent measured thermal diffusivities and heat capacities in the high and low temperature limits (asymptotic). The wide ranged correlation equations for thermal diffusivity and heat capacity of sandstone have been developed. The measured thermal diffusivities and heat capacities are well represented by theoretically based equations containing a few parameters. The correlations are applicable for the whole measured temperature range from room temperature to 775 K. The measured values of the thermal diffusivity and heat capacity together with density data were used to calculate thermal conductivity of the sandstone sample, $\lambda = a\rho C_p$. A rapid decrease of the measured thermal diffusivities in the low temperature range was observed, as expected by theory and in agreement with previous studies for rock materials and single crystals. At high temperatures the thermal diffusivity is trend to constant (small rate of temperature changes has been observed), *i.e.*, the saturation state is reached. The flat trend (saturation) in $a(T)$ at high temperatures has been observed. The temperature coefficient of thermal diffusivity ($\partial \ln a / \partial T$) changes from -0.0044 K^{-1} to -0.0013 K^{-1} , while $\beta_T = \partial \ln \lambda / \partial T$ changes from -0.00221 K^{-1} to -0.00073 K^{-1} . In the experimental temperature range from (303 to 774) K the thermal diffusivity of the sandstone decreases by 40 %. We examined the applicability various theoretically based models and their accuracy to represent and predict the thermal diffusivity and heat capacity of sandstone.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСНЫХ РАЗРЯДОВ НА ЭНЕРГИЮ АКТИВАЦИИ ПРОВОДИМОСТИ РАСПЛАВА ПЕРХЛОРАТА ЛИТИЯ

Гаджиев С.М.

Дагестанский государственный университет, Россия, 367009, Махачкала, Тахо-Годи, 143. E-mail: sindbad43@mail.ru

Перхлорат лития используется как окислитель в пиротехнических составах, как источник кислорода, как электролит в литиевых батареях, как компонент твердого ракетного топлива и

т.д. Представляет интерес исследование транспортных свойств LiClO_4 , активированных высоковольтными импульсными разрядами (ВИР).

В целях выяснения влияния высоковольтных разрядов на характер межчастичного взаимодействия в перхлорате лития была исследована температурная зависимость его низковольтной проводимости до и после подачи высоковольтных импульсов. Эти результаты приведены на рис.1. Проводимость расплава измерялась при охлаждении до 473 К со скоростью 0,5 К/мин измерителем иммитанса Е7-23 при частоте 10 кГц.

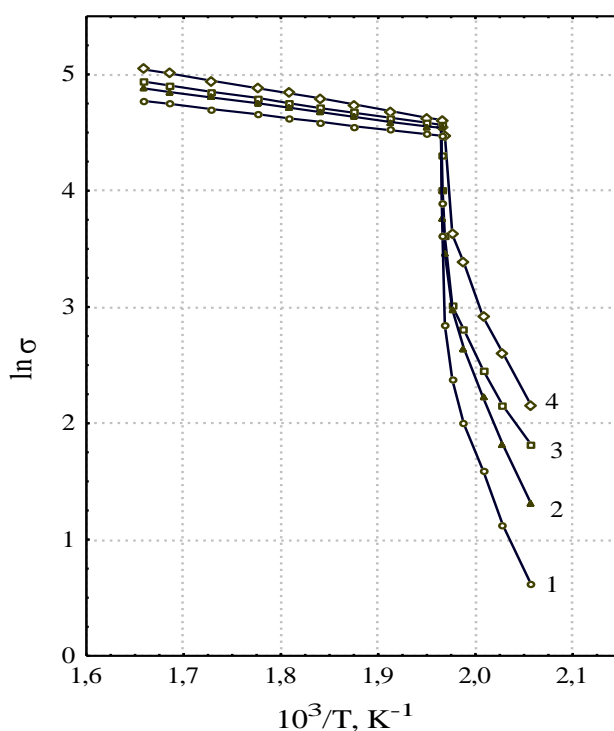


Рис.1. Температурная зависимость логарифма проводимости LiClO_4 от обратной температуры: 1 – до подачи высоковольтных импульсов; 2, 3, 4 – после подачи одиночных высоковольтных импульсов с амплитудами 3,6; 4,1; 5,4 кВ соответственно

Видно, что проводимость расплава с понижением температуры практически уменьшается линейно (в пределах $T = T_{\text{пл}} + 100 \text{ К}$). При $T = 520 \text{ К}$ (точка плавления) проводимость резко падает, причем, в неактивированном высоковольтными импульсами расплаве, практически до нуля (кривая 1). Температурная зависимость проводимости активированного расплава также подчиняется линейному закону, но температурный коэффициент в этом случае увеличивается. Чем выше уровень активации (амплитуда импульсного напряжения), тем больше температурный коэффициент проводимости, т.е. увеличивается угол наклона на кривых $\ln \sigma - 1/T$, а, следовательно, энергия активации проводимости. На рис.2 приведена зависимость энергии активации проводимости в зависимости от амплитуды импульсного напряжения. Энергия активации высоковольтной предельной электропроводности (0,123 эВ) в 1,5 раза больше низковольтной (0,082 эВ).

При охлаждении активированного расплава наблюдается заметная проводимость в твердой фазе. Особенно она ощутима, когда амплитуда импульсного напряжения, поданного на расплав, была равно 5,4 кВ (кривая 4). Это свидетельствует о том, что при затвердевании активированный расплав в твердой фазе сохраняет заметную дефектность структуры (подобно переохлажденной жидкости), в результате чего в этой фазе проводимость не падает резко до нуля, а уменьшается с заметным наклоном.

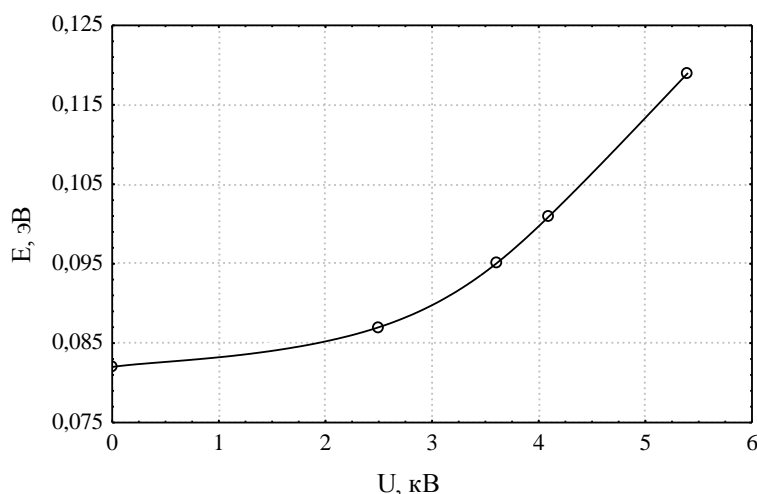
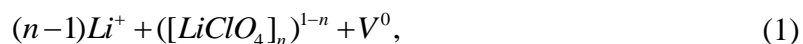


Рис.2. Зависимость энергии активации проводимости расплавленного перхлората лития от амплитуды импульсного напряжения.

Автокомплексная модель, предложенная для галогенидов щелочных металлов [1], применима и к перхлорату лития. Структуру расплава LiClO_4 символически представляется формулой



где n – первое координационное число, близкое к 4, V^0 – вакансии нулевого порядка. В слабых полях перенос заряда осуществляется ионами лития, находящимися во второй координационной сфере. Вклад комплексных ионов в проводимость незначителен. С увеличением напряженности электрического поля дрейфовая скорость ионов Li^+ возрастает так, что на его пути не успевает создаваться ионная атмосфера, т.е. снимается релаксационное торможение, и подвижность ионов достигает предельного значения. Дальнейшее увеличение поля приводит к разрушению комплексных ионов, возможно ударным механизмом, и концентрация носителей увеличивается.

Следует полагать, что при разрушении автокомплексных ионов (при неизменном объеме) среднестатистическое расстояние между ионами Li^+ и ClO_4^- уменьшается. Это приводит к увеличению энергии взаимодействия и, следовательно, энергии активации проводимости.

Данные рис. рис.1 показывают, что наведенная высоковольтными разрядами избыточная проводимость (разность между электропроводностью активированного расплава и исходной низковольтной электропроводностью) в перхлорате лития сохраняется длительное время (ВИР – активация). Это означает, что расплав “запоминает” электрическое поле (эффект “памяти”). На рис. рис.3 приведены характерные релаксационные кривые при температурах 553 и 573 К. Как видно, наибольшее изменение наведенной избыточной проводимости, наведенной сильным полем, наблюдается в начальный момент времени после импульсного разряда. Через 2 – 3 минут релаксационные кривые подчиняются кинетическому уравнению первого порядка (линейный участок на релаксационных кривых $\ln\sigma(t)$)

$$\sigma(t) = \sigma(0)\exp(-t/\tau), \quad (1)$$

где $\sigma(t)$ – электропроводность активированного расплава в момент времени t после ВИР, $\sigma(0)$ – значение электропроводности, экстраполированное к моменту времени $t = 0$ из линейного участка релаксации, τ – время релаксации избыточных носителей заряда или время жизни неравновесных носителей заряда.

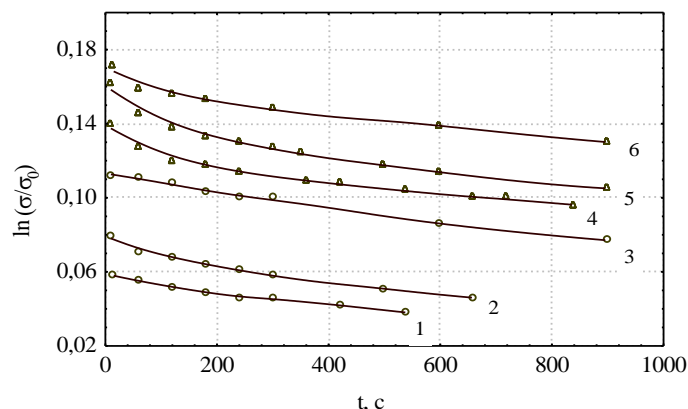


Рис.3. Изменение $\ln(\sigma/\sigma_0)$ перхлората лития во времени после ВИР: 1 – 2,62; 2 – 3,54; 3 – 5,5 кВ (553 К); 4 – 3,0; 5 – 3,4; 6 – 3,7 кВ (573 К).

На линейных участках $\ln(\sigma/\sigma_0) - t$ методом наименьших квадратов оценено время релаксации. С точностью до 2,5 % оно не зависело от амплитуды импульсного напряжения, а определяется температурой. Полученные результаты приведены в таблице 1. С увеличением температуры время релаксации увеличивается, что связано с уменьшением вязкости расплава с температурой.

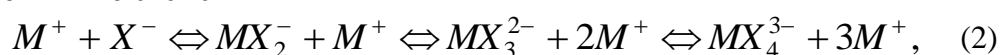
В работе [2] приведен подробный анализ возможных причин роста проводимости солевых расплавов при высоковольтных импульсных разрядах. Это: 1) возникновение электронной составляющей проводимости, вследствие авто – и термо - электронной эмиссии; 2) электролиз - выделение щелочного металла на катоде; 3) тепловые эффекты, связанные с ВИР; 4) возможное разложение электролита; 5) рост подвижности носителей, вследствие снятия релаксационного торможения; 6) увеличение концентрации носителей заряда. Причиной ВИР – активации расплавленного перхлората лития в области беспробоных разрядов является рост концентрации и подвижности носителей тока при сохранении электролитической природы проводимости вследствие распада комплексных ионов на простые и более подвижные ионы. Вклад остальных причин оказывается не существенным.

Таблица 1. Время релаксации неравновесных носителей в LiClO_4

Электролит	T, К	$\tau_{cp} \cdot 10^{-4}$, с	δ , %
LiClO_4	553	2,21	3,1
	573	2,55	3,4
	593	2,92	3,6

Уровень активации расплава оказывается тем выше, чем больше сообщенная удельная энергия разряда. Одновременно с процессом активации происходит и рекомбинация связей с восстановлением комплексных группировок. Чем ближе система походит к энергетически выгодному равновесному состоянию, тем медленнее происходит и рекомбинация, подчиняющаяся уравнению реакции первого порядка (1).

При подаче высоковольтных импульсных разрядов система переходит в сильнонеравновесное состояние. Постразрядовая релаксация электропроводности обусловлена последующей рекомбинацией простых ионов в комплексные с восстановлением равновесной структуры расплава. Длительное сохранение избыточной проводимости или медленная ее релаксация означает медленное восстановление исходной, равновесной структуры расплава с восстановлением равновесного распределения комплексных группировок различного состава через последовательность все более или менее устойчивых метастабильных состояний по схеме



где $M = \text{Li}$, $X = \text{ClO}_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 12-03-96500 р_юг_a

ЛИТЕРАТУРА

1. М.В. Смирнов, О.М. Шабанов, А.П. Хайменов. *Электрохимия*. **2**, **11** (1966) 1240.
2. С.М. Гаджиев, О.М. Шабанов, А.М. Салихова, А.С. Гаджиев, С.А. Джамалова, Г.С. Эфендиева. *Электрохимия*. **45**, **2** (2009) 215.

ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ КАНАВОК ОДНОМЕРНО ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА СПЕКТРАЛЬНУЮ ИНТЕНСИВНОСТЬ ОТРАЖЕННОГО ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Менделеев В.Я.

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
ул. Ижорская 13 стр. 2, Москва 125412, Россия. E-mail: v_mendeleyev@list.ru*

Теплообмен излучением существенно зависит от радиационных свойств поверхности конструкционных материалов [1-3], которые зачастую имеют анизотропную структуру шероховатости [4-6]. В связи с этим для теории и практики теплообмена значительный интерес представляет знание зависимости спектральной интенсивности излучения, отраженного от одномерно шероховатых поверхностей, имеющих различную ориентацию канавок шероховатости относительно плоскости падения теплового излучения. В настоящей работе теоретически оценивается влияние ориентации канавок одномерно шероховатой поверхности со среднеквадратическим отклонением шероховатости 0.5 мкм, 2.0 мкм и 4.0 мкм на спектральную интенсивность теплового излучения абсолютно черного тела при температурах 500 - 3000К, отраженного в зеркальном направлении при углах падения 50° и 70°. Это влияние оценивается по отношению [7] интенсивности излучения, отраженного шероховатой поверхностью с канавками, ориентированными параллельно плоскости падения, к интенсивности излучения, отраженного этой же поверхностью, но с канавками, ориентированными перпендикулярно плоскости падения. Теоретические оценки базируются на результатах проведенного экспериментального исследования отражательных свойств одномерно шероховатых стальных образцов на длинах волн $\lambda=0.405$ мкм и $\lambda=0.635$ мкм. Диапазон среднеквадратических отклонений шероховатости поверхности экспериментально исследованных образцов составил 0.01 - 4.3 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Q. Zhu, H. Lee, Z. M. Zhang. *Front. in Energ. and Power Engin. in Chin.***3**(2009) 60.
2. T. Ghabara. *Natural Science* **3** (2011) 57.
3. Yi. Xuan, Yu. Han, Yu. Zhou. *Int. J. Thermophys.* **33** (2012) 2291.
4. C. M. Wicherna, W. Rasp. *Advanced Mater. Research***6-8** (2005) 573.
5. Y. Sahin, A.R. Motorcu. *Int. J. of Refract. Met. and Hard Mat.***26**(2008) 84.
6. S. Tawfick, M. De Volder, D. Copic, S. J. Park, C. R. Oliver, E. S. Polsen, M. J. Roberts, A. J. Hart. *Adv. Mater.***24** (2012) 1628.
7. V.Ya. Mendeleyev. *Opt. Commun.* **268** (2006) 7.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ШЕРОХОВАТОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Батенин В.М., Качалов В.В., Курилович А.В., Маликов М.М., Менделеев В.Я.

Объединенный Институт высоких температур Российской академии наук

ул. Ижорская 13 стр. 2, Москва 125412, Россия.

E-mail: v_mendeleyev@list.ru

Экспериментальные данные о начале плавления поверхностного слоя позволяют определить границы применимости теоретических моделей, описывающих изменение теплофизических свойств металлов на начальном этапе и последующих этапах воздействия интенсивного излучения на поверхность. В настоящее время начало плавления поверхностного слоя металла определяют по динамике отражательной способности поверхности во время воздействия. Целью исследования является определение начала плавления поверхности серебра по изменению нормально направленной отражательной способности и пространственной структуры шероховатости поверхности при нагреве до температуры 1000°C в воздушной атмосфере. Исследуемый образец содержал 99.9% серебра и имел плоскую поверхность прямоугольной формы размером 7 мм×10 мм. Толщина образца составляла 0.2 мм. Среднеквадратическое отклонение шероховатости поверхности составляло 8.6 нм. Температурные зависимости отражательной способности и структуры шероховатости поверхности определялись по изменению пространственного распределения интенсивности рассеянного пробного лазерного излучения. Длина волны лазерного излучения составляла 660 нм. Температура поверхности, отражательная способность и пространственное распределение интенсивности излучения, рассеянного поверхностью нагреваемого образца, регистрировались с периодом 1 с. Полученная зависимость нормально направленной отражательной способности серебра от температуры сравнивается с зависимостями, приведенными в [1-7]. Начало плавления поверхностного слоя оценивалось по корреляции отражательной способности и пространственного распределения интенсивности рассеянного пробного лазерного излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М. Бонч-Бруевич, Я.А. Имас, Г.С. Романов, М.И. Либенсон, Л.Н. Мальцев. *ЖТФ***38** (1968) 318.
 2. S.V. Garnov, V.I. Konov, O.G. Tsarkova, F. Dausinger, A. Raiber. *Proc. SPIE***2966** (1996)149.
 3. W.T. Walter. *Proc. SPIE***198** (1979) 109.
 4. N. Rotenberg, A.D. Bristow, M. Pfeiffer, M. Betz, H.M. van Driel. *Phys. Rev.* **B75** (2007) 155426.
 5. W-L. Chan, R.S. Averback, D.G. Cahill. *Appl. Phys. A* **97** (2009) 287.
 6. Y. Ren, J.K. Chen, Y. Zhang, J. Huang. *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 191105.
 7. M. Schmid, S. Zehnder, P. Schwaller, B. Neuenschwander, J. Zürcher, U. Hunziker. *Proc. SPIE* **8607** (2013)86071I.
-

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЯЗКОСТИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИНАРНЫХ
РАСПЛАВОВ Al-Cu (до 35 ат.% Cu)**

Бродова И.Г., Меньшикова С.Г., Яблонских Т.И., Ладьянов В.И.,
Астафьев В.В., Бельтюков А.Л.

Физико-технический институт, Россия, 426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132.

E-mail: svetlmensh@mail.ru

*Институт физики металлов, Россия, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18. E-mail:
brodova@imp.uran.ru*

Сплавы Al-Cu используют для получения сложных аморфных, наноструктурных, квазикристаллических композитов на основе алюминия, сочетающих высокие служебные свойства и термическую стабильность [1]. Опыт последних лет показывает, что улучшение свойств сплавов возможно путём воздействия на них в жидком и твёрдом состояниях. Для этого необходимо исследование структурного состояния расплава в широком диапазоне температур и влияния его особенностей на структуру и свойства получаемых при затвердевании сплавов. Часто при исследовании особенностей состояния жидкой фазы используются косвенные методы, основанные на изучении температурных и концентрационных зависимостей структурно-чувствительных свойств, в частности, вязкости. Для системы Al-Cu в области богатой алюминием в литературе имеются противоречивые данные [2, 3].

В настоящей работе методом крутильных колебаний [4, 5] исследованы температурные зависимости кинематической вязкости (ν) расплавов $Al_{100-x}Cu_x$ ($x=1, 2.5, 5, 7, 10, 13, 15, 17.1, 20, 23, 25, 27, 30, 35$ ат.% Cu) в интервале от t_L до $1200^\circ C$ в режиме нагрева и последующего охлаждения. Проведено сравнительное исследование литой структуры сплавов $Al_{70}Cu_{30}$ в зависимости от температуры расплава. Скорость охлаждения расплава $\sim 10^4$ град/с достигалась в установке центробежного литья в массивный щелевой медный кокиль, вращающийся со скоростью ~ 3000 об/мин. Образцы получали в следующих режимах: перегрев до $1200^\circ C$ и $800^\circ C$, выдержка 10 мин, разливка. Полученные образцы имели форму дисков диаметром ~ 80 мм, толщиной 0.4-0.5 мм. Металлографические исследования проводились на травленых (0.5% HF, реактив Келлера, 5-10% NaOH) и нетравленых шлифах с помощью оптического микроскопа "Neophot - 32". Фазовый состав сплавов определялся методом РСА на дифрактометре ДРОН-6 в $Cu-K\alpha$ излучении.

Температурные зависимости ν расплава $Al_{99}Cu_1$ имеют монотонный характер и описываются уравнением Аррениуса. Для составов с содержанием меди от 2.5 до 27 ат.% на температурных зависимостях вязкости в области $800-870^\circ C$ обнаружено отклонение от аррениусовской зависимости. При этом политермы, полученные в режиме нагрева и охлаждения, совпадают. Для сплавов $Al_{70}Cu_{30}$ и $Al_{75}Cu_{25}$ на температурных зависимостях, полученных в режиме нагрева, в области $800-870^\circ C$ наблюдается резкое уменьшение значений вязкости и гистерезис при последующем охлаждении, при этом политерма охлаждения в интервале от ликвидуса до $\sim 870^\circ C$ ниже политермы нагрева. В интервале от 870 до $1200^\circ C$ политермы нагрева и охлаждения совпадают. Аналогичные особенности, наблюдаемые на политермах вязкости расплава $Al_{70}Cu_{30}$, обнаружены в работе [3] для близкого состава, $Al_{67.8}Cu_{32.2}$.

Для расплава $Al_{70}Cu_{30}$ последовательно получены временные зависимости вязкости в течение длительных выдержек при температурах $680, 900, 1100, 900$ и $680^\circ C$. На временной зависимости ν при $680^\circ C$, полученной после нагрева от комнатной температуры, наблюдается уменьшение значений вязкости. Установившиеся в ходе изотермической выдержки значения ν совпадают со значениями на температурной зависимости нагрева при этой температуре. При других температурах значения ν в течение изотермической выдержки не изменяются и соответствуют значениям на политермах вязкости.

Учитывая, что вязкость является структурно-чувствительным свойством, можно полагать, что особенности, наблюдаемые на политермах вязкости расплавов Al-Cu, обусловлены структурными превращениями в них.

Исследование быстро закристаллизованных сплавов Al₇₀Cu₃₀ показало, что фазовый состав всех образцов одинаковый и включает в себя первичные кристаллы интерметаллида Al₂Cu и эвтектику, состоящую из одноимённых кристаллов и твёрдого раствора меди в алюминии (Al₂Cu+Al-твёрдый раствор). Первичные кристаллы имеют форму тетрагональных призм, между кристаллами небольшими участками расположена пластинчатая эвтектика. Сравнение структуры образцов, полученных быстрой закалкой расплава от разных температур, показало, что увеличение перегрева жидкого сплава с 800 до 1200°C увеличивает долю эвтектической составляющей и появляются области с более дисперсной первичной фазой.

Можно полагать, что кинетика структурообразования при фазовом переходе из жидкого в твёрдое состояние определяется концентрационной неоднородностью расплава, которая регулируется температурными условиями эксперимента. Большой перегрев над температурой ликвидуса, по-видимому, увеличивает переохлаждение на межфазной границе, вызывает неравновесную кристаллизацию, соответствующую небольшому смещению эвтектической точки в сторону алюминия.

Работа выполнена при поддержке молодёжного проекта УрО РАН № 14-2-НП-98 и программы интеграционных фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 12-И-2-2031.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ф. Белов, В.И. Добаткин, М.Е. Дриц. *Изв. АН СССР. Металлы.* **5** (1987) 38.
2. Д.К. Лыкасов, О.А. Чикова. *Расплавы.* **4** (2007) 31.
3. Н.Ю. Константинова, П.С. Попель, Д.А. Ягодин *ТВТ.* **47** (3) (2009) 354.
4. Е.Г. Швидковский *Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов.* Гостехиздат, 1955.
5. A.L. Bel'tyukov, V.I. Lad'yanov. *Instrum. Exp. Tech.* **51** (2) (2008) 304.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ МАТЕРИАЛА И ЗАВИСИМОСТИ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ПО СПЕКТРУ ТЕПЛООВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Русин С.П.

*Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2. E-mail: sprusin@yandex.ru*

Одним из наиболее важных преимуществ термометрии излучения являются отсутствие контакта с измеряемым объектом и быстрое действие. Однако, чтобы определить термодинамическую (истинную) температуру T непрозрачного объекта необходимо знать его спектральную излучательную способность ε в направлении визирования при заданной длине волны λ . Как известно, величина ε зависит от многих факторов и во многих случаях неизвестна. В связи с этим получили распространение методы определения температуры материалов по спектру теплового излучения [1-3]. Причём в [1], высказана, фактически, только идея данного подхода для линейной зависимости логарифма излучательной способности от длины волны (без экспериментальной проверки). Согласно данному подходу в качестве исходных данных использовался зарегистрированный набор интенсивностей

$I_c(\lambda_i)$ собственного излучения свободно излучающего объекта при m длинах волн. Соответствующая система из m уравнений будет иметь $m+1$ неизвестных: температура T и величины $\varepsilon(\lambda_i)$. В этом случае задача определения температуры имеет бесконечное множество решений и является некорректно поставленной. Однако, если искомую излучательную способность аппроксимировать некоторым числом параметров n , причем $n+1 < m$, то тогда задача одновременного определения температуры и зависимости излучательной способности от длины волны может быть решена как-либо численным методом. Как правило, при значениях n больше 4-5 малым отклонениям входных данных могут соответствовать большие отклонения выходных данных, т.е. указанная задача становится некорректно поставленной. Основные трудности этого подхода: неоднозначность выбора параметрической модели излучательной способности объекта и в связи с этим неоднозначность оценки неопределённости полученных результатов. Кроме того, необходимо совместить два взаимоисключающих требования высокой точности аппроксимации параметрической модели ε при малом числе параметров. Информация о положении максимума в спектре излучения, и, соответственно, отклонение от закона смещения Вина, не используется.

В данном сообщении определение истинной температуры и зависимости излучательной способности объекта основано на использовании специальной функции - относительной излучательной способности поверхности свободно излучающего нагретого тела, и уравнения, полученного на основе равенства нулю производной спектральной интенсивности в точке спектрального максимума излучения. Полагалось, что эта длина волны найдена экспериментально или с помощью аппроксимации экспериментальных данных. Первоначально предполагалось, что среда, разделяющая объект измерения и прибор, прозрачна для теплового излучения. Термодинамическая температура поверхности тела определялась в два этапа.

На первом этапе в качестве исходных данных использовался массив зарегистрированных спектральных интенсивностей, принадлежащих заданному спектральному участку. Этот набор преобразовывался в массив относительных спектральных излучательных способностей при предполагаемой температуре поверхности. Показано, что такое преобразование обладает рядом преимуществ [4].

Во-первых, полученную спектральную зависимость относительной излучательной способности можно представить графически, в частности, при температуре близкой к искомой.

Во-вторых, позволят выбрать сначала визуально, а затем с помощью узкого спектрального окна [5], спектральный интервал, на котором искомая излучательная способность определяется малым числом параметров, в частности, линейно зависит от длины волны.

Для линейного случая искомая зависимость определялась по смене выпуклости линии относительной спектральной излучательной способности, когда варьируется предполагаемая температура. Затем, для данного спектрального интервала выбиралась параметрическая модель излучательной способности поверхности и искомые параметры модели и температура определялась методом наименьших квадратов.

На втором этапе по полученным данным истинная температура поверхности вычислялась ещё раз путём решения уравнения, полученного ранее. В этом уравнении был выделен параметр, который характеризует оптические свойства поверхности и её температуру. Показано, что неопределённость этого параметра определяет температурный интервал, к которому принадлежит истинная температура поверхности. Найдена величина параметра, при которой для определения истинной температуры поверхности может быть использован закон смещения Вина.

Итак, на первом и втором этапах были получены два значения истинной температуры соответственно. В итоге выбиралась та величина, которая имела наименьшую неопределённость.

Проведено обобщение на случай, когда окружающая среда не излучает и может быть полностью охарактеризована её пропускательной способностью.

Представлены результаты определения истинной температуры поверхности непрозрачных материалов по экспериментальным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. G.D. Nutter. *General considerations influencing the design of a high accuracy pyrometer. In.: Temperature. Its measurement and control in science and industry.* N. Y.: Reynolds publishing corporation. Chapman&Hall, **3**, **1** (1962) 537.
2. Д.Я. Свет. *Оптические методы измерения истинных температур.* М.: Наука, 1982.
3. В.Н. Снопко. *Основы методов пирометрии по спектру теплового излучения.* Минск: Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Белоруси, 1999.
4. С.П. Русин. *Восстановление температуры непрозрачных тел по спектру теплового излучения: использование относительной излучательной способности для выбора оптимального спектрального участка.* Теплофизика и аэромеханика. **20**, **5** (2013) 643. doi: 10.1134/S0869864313050102.
5. С.П. Русин. *Определение температуры и излучательной способности непрозрачных нагретых тел по спектру теплового излучения: моделирование измерений в спектральном окне.* Теплофизика и аэромеханика. **18**, **4** (2011) 629. doi: 10.1134/S0869864311040093.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ФАЗОВАЯ САМОМОДУЛЯЦИЯ СВЕТА В НАНОЖИДКОСТИ

Ливашвили А.И., Костина Г.В., Якунина М.И.

Дальневосточный государственный университет путей сообщений, Хабаровск, Россия, ул
Серышева 47. E-mail: livbru@mail.ru

Коллоидные суспензии или, как сейчас их принято называть, наножидкости, широко применяются в различных сферах современной технологии. Искусственные среды с высокой оптической нелинейностью были получены в коллоидах, содержащих частицы субмикронных размеров. В то же время, физические механизмы, связанные, в частности, с нелинейными оптическими процессами в таких средах, на наш взгляд, требуют дополнительного исследования.

При взаимодействии света с частицами наножидкости последние, находясь под действием градиента электрического поля световой волны создают градиент концентрации. Эти процессы приводят к изменению показателя преломления (концентрационная нелинейность), порождая зависимость фазы волны от интенсивности - фазовую самомодуляцию (ФСМ). Заметим, что эффекты ФСМ, вызванные распространением излучения в жидкости и обусловленные тепловой нелинейностью изучались теоретически и экспериментально в работе [1]. Изучение упомянутых эффектов, протекающих в наножидкости и, обусловленные концентрационной нелинейностью, в доступных нам научных публикациях не нашло отражения. Исключение составляет работа [2], в которой эта проблема рассматривалась качественно и при малых возмущениях концентрации.

Учитывая в показателе преломления среды n её зависимость от массовой концентрации C , можем записать разложение:

$$n(C) \approx n(C_0) + \frac{\partial n}{\partial C} (C(r, t) - C_0), \quad (1)$$

где C_0 - начальная концентрация частиц на оси светового пучка с гауссовым профилем интенсивности.

Эволюционное уравнение, описывающее динамику концентрации, с учётом начальных и граничных условий, можно записать в виде

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \mu \left(\frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} \right) + (1 - \rho^2) e^{-\rho^2} C \quad (2)$$

$$C(\rho, 0) = C_0 e^{-\rho^2}, \quad \frac{\partial C}{\partial \rho} \Big|_{\rho=0} = 0. \quad \text{При } \rho \rightarrow \infty \quad C \rightarrow 0, \quad 0 \leq \rho < \infty \quad (3)$$

Здесь введены безразмерные переменные: $\rho = r/r_0$, $\mu = \frac{\bar{c} n k_B T}{16\pi\beta I_0}$, $\tau = \frac{16\pi I_0 \beta D}{r_0^2 \bar{c} n k_B T} t$ и приняты обозначения: β – поляризуемость частиц, I_0 – интенсивность света, \bar{c} – скорость света, k_B – постоянная Больцмана, T – температура среды.

Спектральная задача (2) - (3) вряд ли разрешима в классическом смысле. Заметим, что в более упрощённой постановке (приосевое приближение и малые возмущения концентрации) упомянутая задача решалась в наших работах [3,4]. В этой работе решение будем искать в автомодельном виде

$$C(\rho, \tau) = g(\tau) F(\xi), \quad (4)$$

где $F(\xi) = \exp(-\xi^2)$ и $\xi = \rho/R(\tau)$.

Далее, подстановка этих функций и новой переменной приводит к уравнению, содержащему две неизвестные функции $g(\tau)$ и $R(\tau)$:

$$4 \frac{\mu g}{R^2} (\xi^2 - 1) - 2 \frac{g \xi^2}{R} \frac{dR}{d\tau} - \frac{dg}{d\tau} + (1 - \xi^2 R^2) \exp(-\xi^2 R^2) g = 0. \quad (5)$$

В дальнейшем будем интересоваться процессами вблизи начала координат, для чего в равенстве (5) произведём замену: $\exp(-\xi^2 R^2) \approx 1 - \xi^2 R^2$. Далее, ограничиваясь слагаемыми не выше ξ^2 получим:

$$\xi^2 \left(\frac{4\mu g}{R^2} - \frac{2g}{R} \frac{dR}{d\tau} - 2R^2 g \right) + \left(\frac{4\mu g}{R^2} + \frac{dg}{d\tau} - g \right) = 0. \quad (6)$$

Приравнивание коэффициентных функции этого полинома нулю, приводит к системе дифференциальных уравнений:

$$\frac{2}{R} g \frac{dR}{d\tau} - 4 \frac{\mu}{R^2} g + 2R^2 g = 0, \quad \frac{dg}{d\tau} + \frac{4\mu g}{R^2} - g = 0. \quad (7)$$

Решения этой системы можно представить в виде

$$C(\rho, \tau) = g_0 \frac{\exp(2\sqrt{2\mu} + 1)\tau}{z_0 \exp(4\mu\tau) + 1} \exp\left(-\frac{\rho^2}{R^2(\tau)}\right), \quad (8)$$

$$R^2(\tau) = \sqrt{2\mu} \frac{z_0 \exp(4\sqrt{2\mu}\tau) + 1}{z_0 \exp(4\sqrt{2\mu}\tau) - 1}. \quad (9)$$

Постоянные интегрирования g_0 и z_0 легко определяются из начального условия (3). Из (8) следует, что найденная функция $g(\tau)$ фактически определяет «амплитуду» концентрации в

момент времени t , а сама концентрация – обладает однопараметрической зависимостью. В квазистационарном режиме выражение (8) сильно упрощается:

$$C(\rho, t) = C_0 \frac{\sqrt{2\mu}}{\sqrt{2\mu} - 1} \exp\left[\tau(1 - 2\sqrt{2\mu}) - \rho^2 / \sqrt{2\mu}\right] \quad (10)$$

Отсюда видно, что физически разумные решения могут реализовываться только при отрицательных значениях показателя экспоненты и положительных для параметра μ . То есть, должно выполняться неравенство: $\sqrt{2\mu} > 1$. Используя явный вид величины μ , можно получить ограничение на величину интенсивности света: $I_0 \leq 10^{11} \text{ Bm} / \text{m}^2$. Заметим, что поляризуемость частиц вычислялась по формуле Максвелла-Гарнетта:

$$\beta = \varepsilon_p \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_l}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_l} a_0^3,$$

где $\varepsilon_p, \varepsilon_l$ – диэлектрические проницаемости частиц и жидкости соответственно, а a_0 – радиус частицы. При оценке мы полагали $a_0 = 20 \text{ нм}$, $\varepsilon_p > \varepsilon_l$ и $\beta \approx 0,1 \cdot a_0^3$.

Обращаясь к равенству (1), мы видим, что возникшая в результате нелинейного отклика добавка к $n(C)$ сложным образом зависит от интенсивности световой волны (не керровская среда). Эта добавка, в свою очередь, приводит к изменению фазы $\phi(\rho, t) = \omega_0 t - 2\pi L n(\rho, t) / \lambda$ (L – характерное расстояние, проходимое волной) и, соответственно, к изменению частоты световой волны при её распространении в наножидкости, которое в квазистационарном приближении можно представить в виде

$$\Delta\omega(t) = \frac{8\pi L D C_0}{\lambda r_0^2} \frac{\partial n / \partial C}{(\sqrt{2\mu} - 1)} \exp\left[-\frac{D}{\mu r_0^2} (2\sqrt{2\mu} - 1)t - \frac{\rho^2}{\sqrt{2\mu}}\right] \quad (11)$$

Таким образом, равенство (11) выражает факт уширения спектра в результате фазовой самомодуляции, которое развивается во времени и в пространстве. Как видим, производная $\partial\phi / \partial t$ в общем случае отлична от нуля и, значит, у волнового вектора \vec{k} возникает поперечная компонента k_ρ , что вызывает пространственно-угловое распределение излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Karimzadeh, *R. Journal of Optics*. **149** (2012) 9.
2. Tabiryan and W. Luo. *Phys. Rev. E*. **57**, **4** (1998) 4431.
3. В.И. Иванов, А.И. Ливашвили. *Вестник НГУ, сер. физич.* **2** (2009) 72.
4. A.I. Livashvili, V.V. Krishtop, M. I. Yakunina, *Electrostrictive Self-Action Mechanism of Radiation in Nanofluids. Advances in Condensed Matter Physics*, Article ID 591087, **5** (2013).

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_6$

Филонова Е.А.¹, Пикалова Е.Ю.², Шевелёва В.Э.¹, Скутина Л.С.¹

¹ ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б. Н. Ельцина, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19.

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620990 Екатеринбург, ул.
Академическая, 20, e-mail: Elena.Filonova@urfu.ru

Объектом настоящего исследования является допированный по *A*-подрешётке барием и по *B*-подрешётке железом манганит лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, широкое изучение которого обусловлено потенциальным использованием замещённых манганитов лантана в качестве катодов твердооксидных топливных элементов и катализаторов реакции окисления монооксида углерода.

Цель работы заключалась в изучении влияния допирования $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ на его физико-химические свойства. Образцы общего состава $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($x = 0.0, y = 0.0$; $x = 0.2, y = 0.1$; $x = 0.1, y = 0.9$; $x = 0.0, y = 1.0$) были синтезированы по стандартной керамической технологии в температурном интервале 1123–1373 К. Фазовый анализ образцов, закалённых с 1373 К, выполнен при помощи метода рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Inel Equinox 3000 в *CuK α* -излучении. Идентификация фаз проведена в программных пакетах *fp α .exe* и *Main Menu*. Уточнение параметров кристаллической структуры образцов выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы *Fullprof*. Для измерения термического расширения и электропроводности образцы были сформированы в виде плёнок методом прокатки с добавлением органической связки с последующим спеканием при 1623 К и 1723 К.

Температурные зависимости линейного удлинения образцов получены на высокотемпературном dilatометре в диапазоне температур 303–1173 К со скоростью съёмки 573К/час. Первоначальную длину образца измеряли микрометром с точностью до 0.01 мм.

Электрическая проводимость образцов измерена четырёхзондовым методом в температурном интервале 673–1173К. Измерения проводили после достижения системой состояния равновесия при фиксированном значении температуры. Температуру в печи контролировали термопарой типа ПП–1.

Согласно результатам измерений электропроводности твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ сделан вывод, что допирование манганита лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ барием увеличивает электропроводность базового $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, что обусловлено увеличением носителей заряда за счёт образования ионов Mn^{4+} из ионов Mn^{3+} . Для образцов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ наблюдается увеличение электропроводности с ростом температуры, что свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости. При комнатной температуре оксид LaFeO_3 электрический ток практически не проводит, а его электропроводность очень слабо зависит от *T*, что хорошо согласуется с литературными данными.

После проведения линеаризации данных по температурной зависимости электропроводности для графика $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ в координатах $\lg(\sigma T) - 1000/T$ были рассчитаны величины энергии активации. Вычисленные значения энергии активации лежат в пределе, характерном для переноса по механизму поляронов малого радиуса.

Получены температурные зависимости относительного линейного расширения образцов $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ в интервале 298–1173 К на воздухе, соответственно. Монотонный характер зависимостей $\Delta L/L = f(T)$ для всех образцов свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в данном температурном интервале.

Исходя из рассчитанных по дилатометрическим данным коэффициентам термического расширения для $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ можно сделать вывод о том, что ЛКТР данных соединений в интервале температур 298–1173 К близки по значениям ЛКТР к значениям материалов традиционно используемым в качестве электролитных для твёрдооксидных топливных элементов.

По результатам работы сделан вывод, что сложный оксид $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$ по величине ЛКТР ($11.4 \cdot 10^6$, K^{-1}) и электропроводности (110-120 См/см в интервале температур 973 - 1173 К) и по результатам изучения химической совместимости с материалами электролитов может рассматриваться в качестве перспективного материала для катодов высокотемпературных топливных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 13-03-96098 р_урал_a).

СЕКЦИЯ 6

ТЕХНИКА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

ИЗМЕРЕНИЕ АДИАБАТИЧЕСКОГО ТЕРМИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ДАВЛЕНИЯ ПРОВОДЯЩИХ ЖИДКОСТЕЙ НА БАЗЕ ГАРМОНИЧЕСКОГО МОДУЛЯТОРА ДАВЛЕНИЯ

Благонравов Л.А., Соболева А.В., Моденов А.А.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Российская федерация

E-mail: blagonravovla@mail.ru

Изучение температурной зависимости адиабатического термического коэффициента давления (а.т.к.д.) наряду с изучением аналогичной зависимости коэффициента теплового расширения может дать информацию о структурных изменениях, которые наблюдаются в металлических расплавах. А.т.к.д., согласно определению, представляет собой термодинамический параметр $\gamma = (1/T)(\partial T / \partial p)_S$. Ранее в работе [1] приведены данные о температурной зависимости а.т.к.д. жидкого цезия в интервале температур от точки плавления до 620 К. При температуре около 600К наблюдался аномальный ход а.т.к.д. цезия в виде небольшого скачка, составившего примерно 5%. Случайная погрешность измерений составила 2%. В той работе был применен модулятор давления, который позволял создавать колебания давления с амплитудой в несколько атмосфер. При этом форма колебаний давления заметно отличалась от гармонической. Так амплитуда второй гармоники составляла 60 % от амплитуды основного тона. Это мешало увеличить точность измерений. С целью увеличения точности измерения а.т.к.д. в настоящей работе была использована новая разработка генератора давления, у которого амплитуда второй гармоники составила не более 10% от амплитуды основного тона; амплитуды более высоких гармоник – около 1%. Ранее этот генератор был опробован в измерениях а.т.к.д. дистиллированной воды в температурном интервале 20-80⁰ С. Полученные данные по а.т.к.д. хорошо согласуются с результатами расчета коэффициента теплового расширения воды, выполненным с использованием данных по плотности [2]. В настоящей работе новый модулятор давления применён в измерениях а.т.к.д. цезия. Измерение колебаний давления осуществлялось с помощью датчика давления Mediamate – 1000 фирмы Honeywell. В качестве усилителя температурных колебаний образца использовался нановольтметр. Обработка данных по а.т.к.д. осуществлялись с помощью программной среды LabVIEW. Использовался программный комплекс собственной разработки для контроля за гармоническим составом сигналов, один из которых пропорционален давлению, а другой - температуре образца. При этом фурье-анализ осуществлялся непосредственно в процессе измерений. На рис.1 показан спектр сигнала от датчика давления.

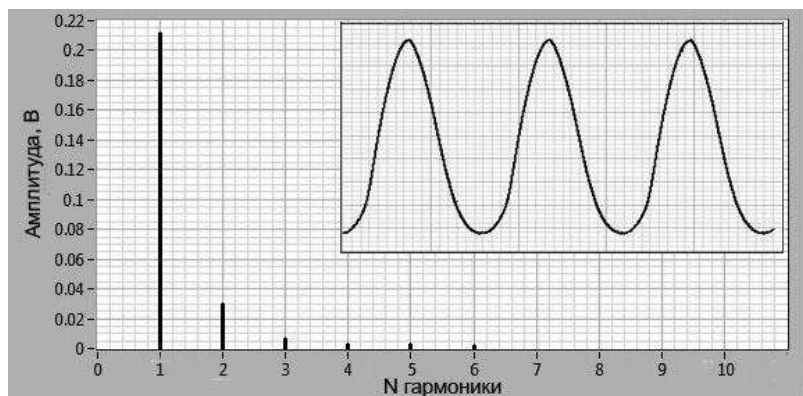


Рис.1. Спектр сигнала с датчика давления

С помощью стандартных виртуальных приборов программной среды LabVIEW определялись амплитуды колебаний давления и температуры образца на основной частоте. Это позволило поднять точность определения а.т.к.д. На рис.2 показаны результаты измерения а.т.к.д. жидкого цезия в температурном интервале от 305 до 370 К. Случайная погрешность составила 0,5-0,6 %. Планируется проведение измерений а.т.к.д. цезия в температурном интервале от температуры плавления до 700 К с целью получения более точных сведений о термодинамических свойствах цезия в этой области состояний.

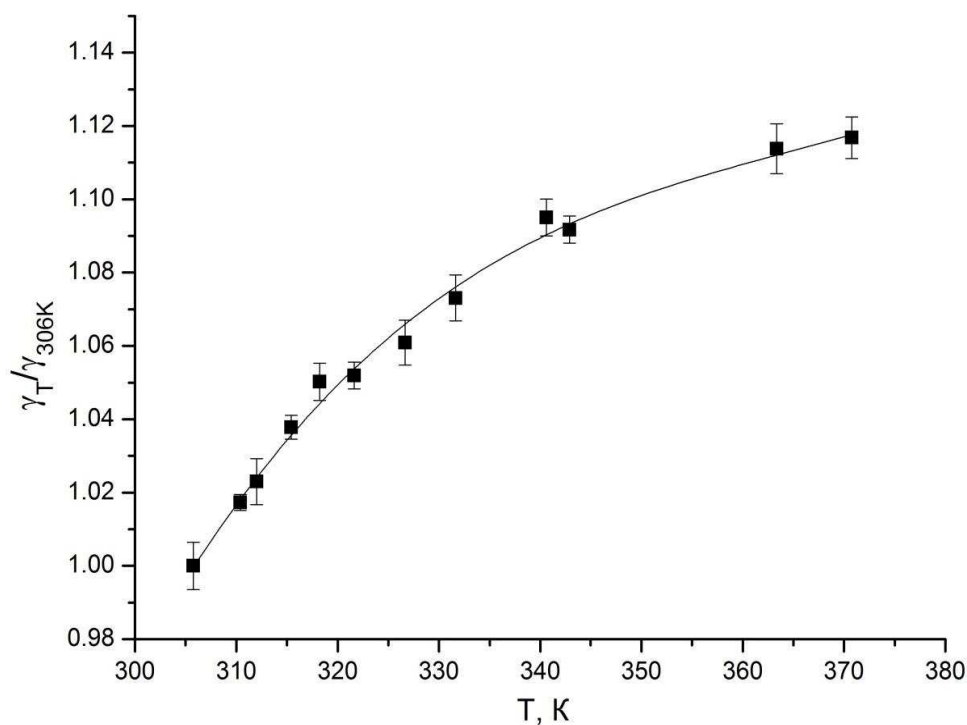


Рис.2. Температурная зависимость а.т.к.д. жидкого цезия

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.А. Благонравов, Л.А. Орлов, С.Н. Сковородько, В.А. Алексеев *Теплофизика высоких температур.* **4** (2000) **38**.
2. Л.А. Благонравов, А.В. Соболева, Д.А. Васильев, О.О. Карчевский. *Измерительная техника.* **9** (2013) 65.

МЕТОД УПРАВЛЯЕМОГО ИМПУЛЬСНОГО НАГРЕВА ЗОНДА. ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭНЕРГЕТИКЕ, ФАРМАЦЕВТИКЕ И ХИМИИ

Волосников Д.В., Старостин А.А., Скрипов П.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики
Уральского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 107/а. E-mail: dima_volosnikov@mail.ru

В Институте теплофизики УрО РАН развит метод управляемого импульсного нагрева зонда [1]. Метод позволяет исследовать теплообмен в жидких средах при их мощном

импульсном разогреве. В общем случае исследуется кратковременная термоустойчивость образца путем определения времени жизни импульсно перегретой жидкости при заданной температуре. Методика обладает высокой чувствительностью благодаря заходу в область перегретых (относительно устойчивых) состояний. Перегрев происходит относительно значений температуры равновесия жидкость-пар и/или температуры начала терморазрушения жидкости в квазистатическом процессе.

На базе метода разработана серия компактных устройств, имеющих большой потенциал для применения в энергетике, фармацевтике и химическом производстве:

- созданы и апробированы компактные устройства для оперативного определения влаги в энергетических маслах, в частности, в трансформаторных и турбинных маслах [2]. Чувствительность методики в данном случае составляет порядка 10 ppm;

- в составе измерительного комплекса методика применена для экспресс-контроля химических превращений в технологических условиях, в частности, для мониторинга реакции diazотирования. Данная реакция проводится при получения лекарственных препаратов [3];

- создан вариант устройства для оперативного определения влаги в жидких компонентах для производства пластмасс. Определяются сверхмалые количества влаги на уровне 5 ppm в нефрасе и гексене.

Авторы ищут заинтересованных лиц для внедрения данных разработок.

Работа проведена в рамках проекта УРО РАН № 12-2-1-011-АРКТИКА.

ЛИТЕРАТУРА

1. П.В. Скрипов, Д.В. Волосников, А.А. Старостин. *Доклады РАН*. 392 (2003) 192.
2. В.В. Шангин, Д.В. Волосников, В.Н. Сафонов, А.А. Старостин, П.В. Скрипов. *Приборы*. 5 (2012) 6.
3. Г.А. Артемьев, Д.В. Волосников, А.Л. Гурашкин, А.А. Смотрицкий, А.А. Старостин, С.В. Яковлев, А.Д. Ямпольский, П.В. Скрипов. *Вестник ТГТУ*. 18 (2012) 806.

КАЛОРИМЕТР ПЕРЕМЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ С НЕУПРАВЛЯЕМОЙ ОБОЛОЧКОЙ

Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН), Россия, 119991, Москва, ул.

Косыгина 4, e-mail: vectr1@yandex.ru.

Калориметры переменной температуры являются наиболее распространенными в практике научных термодимических исследований и на предприятиях топливно-энергетического профиля. В этих приборах мерой измеряемого количества теплоты является изменение температуры калориметрического сосуда. Количество теплоты, выделившееся в опыте, вычисляют по методу теплового эквивалента, согласно которому измеренная энергия прямо пропорциональна изменению температуры калориметрического сосуда с поправкой на теплообмен сосуда и оболочки, а коэффициент пропорциональности – тепловой эквивалент – определяют градуировкой калориметра.

Для определения поправки на теплообмен сосуда и оболочки требуется измерение температуры оболочки T_a . Измеренная величина T_a наиболее часто используется для

регулировки температуры оболочки таким образом, чтобы обеспечить условие $T_a = \text{const}$. Это калориметры с изотермической оболочкой (изопериболические) в которых, как известно, сама величина T_a в расчет исправленного подъема температуры не входит. В адиабатических калориметрах для исключения теплообмена калориметрического сосуда с оболочкой температуру T_a регулируют по условию $T_a = T_c$ где T_c - температура калориметрического сосуда.

Калориметрические опыты в калориметрах с изотермической оболочкой и адиабатической оболочкой подобны: начальный и конечный периоды опыта дают информацию, по которой вычисляют поправки к изменению температуры калориметрического сосуда в главном периоде опыта, вычисляя так называемый исправленный подъем температуры. Как показано в [1,2] величина исправленного подъема температуры не зависит от формы температурной кривой в главном периоде опыта, но зависит от условий теплообмена и от местоположения источника тепла, а для адиабатического калориметра может зависеть и от параметров системы автоматического регулирования температуры оболочки. Эта фактическая равнозначность адиабатического и изопериболического режимов позволяет сочетать их в одной калориметрической конструкции (например калориметры фирмы ИКАС5000. С6000), ставя пользователям «трудную задачу выбора».

Обычно полагают, что вследствие отсутствия теплообмена в адиабатическом режиме, расчет опыта может быть произведен по разности температур конца и начала главного периода. В этом видят преимущество адиабатического калориметра. Такая возможность существует только в адиабатических калориметрах с двумя следящими оболочками [2], которые на практике не применяют. Точно вычислить поправку на неадиабатичность (теплообмен) невозможно, т.к. калориметрический опыт в адиабатическом режиме не позволяет определить константу охлаждения калориметра, а поправка на теплообмен в калориметрах с изотермической оболочкой точно рассчитывается в каждом калориметрическом опыте.

Возможна еще одна реализация принципа калориметра переменной температуры - калориметр с измеряемой, но неуправляемой температурой оболочки [3]. Для этого необходимо одновременное измерение двух температур- оболочки и сосуда, хранение и обработка в два раза большего количества данных, чем в традиционной калориметрии, значительно большего объема вычислений, чем требовала, например, формула Шукарева [4]. Техническая реализация этих требований в настоящее время не вызывает трудностей.

Калориметр переменной температуры с неуправляемой оболочкой, например для определения теплоты сгорания топлив, будет содержать заполненный жидкостью калориметрический сосуд с мешалкой и калориметрической бомбой, окруженный калориметрической оболочкой, датчики температуры калориметрического сосуда T_c и калориметрической оболочки T_a , а также вычислительный блок для расчета исправленного подъема температуры в функции от температурных и временных параметров калориметрического опыта и, в конечном итоге, определения количества теплоты по методу теплового эквивалента.

Такая калориметрическая оболочка может быть выполнена в виде пространственно замкнутого кожуха с высокой теплопроводностью, установленного с зазором вокруг калориметрического сосуда- например в виде алюминиевого цилиндра. Для уменьшения внешних температурных воздействий калориметрическая оболочка, в свою очередь, также окружена пространственно замкнутым кожухом из материала с высокой теплопроводностью, установленным с зазором вокруг оболочки и дополнительно имеющим теплоизоляцию по наружной поверхности.

Калориметрический опыт проводят так же, как на калориметре с изотермической оболочкой, измеренное количество теплоты Q вычисляют так же по методу теплового эквивалента

$$Q = W \cdot (T_{cn} - T_{co} + t)$$

где W – тепловой эквивалент калориметра для вычисления теплоты сгорания по данным о температурах калориметрического сосуда и калориметрической оболочки;

T_{cn} и T_{co} – температура калориметрического сосуда в конце и начале, главного периода опыта соответственно;

t – поправка на теплообмен сосуда и оболочки.

По аналогии с температурной поправкой Реньо – Пфаундлера [4] можно записать

$$\Delta t = k \cdot \left[\frac{1}{2} (B_0 + B_n) + \sum_{i=1}^{n-1} B_i - nB_0 \right] - ng_i \Delta \tau$$

где $n = \Delta T / \Delta \tau$ – число измерений температур в главном периоде опыта, ΔT – интервал времени изменения температуры калориметрического сосуда от T_{co} до T_{cn} (главный период опыта); $\Delta \tau$ – период времени измерения температуры;

$B_i = T_{ci} - T_{ai}$ – разность температур калориметрического сосуда T_{ci} и калориметрической оболочки T_{ai} в главном периоде опыта при i -том измерении;

$k = (g_o - g_n) / (B_n - B_o)$ – константа охлаждения калориметра, g_o и g_n – скорость изменения температуры калориметрического сосуда в начальном и конечном периодах опыта соответственно (по термометру калориметрического сосуда); B_o, B_n – разность температур калориметрического сосуда и калориметрической оболочки в начале и конце главного периода опыта.

Таким образом для расчета результата опыта в калориметре с неуправляемой оболочкой кроме измерения температуры сосуда необходимо измерить температуру оболочки и определить разность температур сосуда и оболочки в главном периоде опыта. Калориметрический сосуд заполнен интенсивно перемешиваемой калориметрической жидкостью и градиенты температуры в сосуде невелики.

По иному обстоит дело в калориметрической оболочке, отдельные части которой могут иметь разную температуру и могут находиться на разном расстоянии от калориметрического сосуда, т.е. иметь разный коэффициент теплообмена. Особенно заметно влияние этих обстоятельств на температуру крышки оболочки, через которую осуществляется доступ в калориметрический сосуд. Считая оболочку составным телом, для температуры теплообмена можно записать

$$T_a = \sum \frac{\alpha_i S_i}{\bar{\alpha} S} \cdot T_i; \quad \bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha_i S_i}{\sum S_i}; \quad S = \sum S_i$$

Следовательно необходимо измерять температуру калориметрической оболочки не одним а несколькими термометрами, установленными на поверхностях S_i с коэффициентами теплообмена α_i соответственно, а температуру теплообмена сосуда и оболочки вычислять по вышеуказанной формуле [5]. Можно распределить чувствительный элемент термометра сопротивления по поверхности таким образом, чтобы общее сопротивление было пропорционально величине $\sum \alpha_i S_i$, а сопротивление элементов термометра на поверхностях S_i пропорционально величине $\alpha_i S_i$.

Измерение температуры оболочки несколькими термометрами для определения температуры теплообмена T_a может быть использовано в калориметрах с изотермической оболочкой и в адиабатических калориметрах. В первом случае терморегулятор оболочки должен иметь функцию управления $T_a = \text{const}$, во втором $T_a = T_c$.

Примерами практического выполнения калориметров с неуправляемой оболочкой являются калориметры «Тантал» Та-5 и АВК-1В, предназначенные для определения теплот сгорания твердых, жидких и газообразных топлив. Калориметры сертифицированы, включены в Государственный реестр средств измерения РФ. По метрологическим характеристикам эти калориметры не уступают зарубежным калориметрам, построенным по традиционным схемам [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Я.В. Васильев, Н.И. Мацкевич. *Тепловой эквивалент линейных калориметрических систем*. Сб. науч. тр. Калориметрия в адсорбции и катализе. ИК АН СССР, Новосибирск, (1984) 90.
2. Я.В. Васильев, Н.И. Мацкевич. *Поправка на теплообмен и тепловой эквивалент калориметров с адиабатической оболочкой*. ЖФХ, Т.62. (1988) С.3172-3179.
3. Я.О. Иноземцев, А.Б. Воробьев, Ю.Н. Матюшин, И.А. Жильцов, Д.Е. Кошманов. *Бомбовый калориметр для определения теплоты сгорания топлива*. Патент РФ №23334961 от 27.09.2008г.
4. Б.Н. Олейник. *Точная калориметрия*. Изд. Стандартов, Москва, 1964.
5. Я.О. Иноземцев, А.В. Иноземцев, И.А. Жильцов, Ю.Н. Матюшин, А.Б. Воробьев. *Калориметр переменной температуры*. Патент РФ по заявке №2013132034/28.
6. Е.Н. Корчагина, Е.В. Ермакова, В.И. Беляков. *Сравнительный анализ технических и метрологических характеристик бомбовых калориметров, применяемых в России*. Измерительная техника, 2 (2011) 51.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $ZnMoO_4$ - MoO_3

Мешалкин А.Б., Каплун А.Б., Солодовников С.Ф., Шлегель В.Н.
Институт теплофизики СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск,
пр. ак. Лаврентьева, 1. E-mail: kaplun@itp.nsc.ru
Институт неорганической химии СО РАН, Россия, 630090,
Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3

Молибдаты двухвалентных металлов (Zn, Pb и др.) привлекают внимание как перспективные материалы для различных научных и технических нужд.

Система оксид цинка – оксид молибдена исследовалась многократно различными методами [1, 2]. Из приведенного в этих работах обзора литературы, видно, что данные разных авторов о температурах плавления соединений, существующих в данной системе, и эвтектиках между ними, противоречивы и нуждаются в уточнении.

Измерения были проведены нами на 19 образцах в области составов от 48 до 100 % мол. MoO_3 . Исследования фазовых превращений системы проводилось на экспериментальной установке, в которой совмещены вибрационный метод фазового анализа [3] и метод термического анализа. Образцы массой 100...150 граммов синтезировались из исходных реактивов (оксида цинка и оксида молибдена марки ХЧ), предварительно высушенных в течение суток при температуре 150...200 °С. В измерительной ячейке использовался платиновый тигель диаметром 45 мм и высотой 50 мм. Высота расплава составляла ~ 30 мм.

Для предотвращения ликвационных эффектов образец после плавления перемешивался путем барботаж воздуха.

Измерение температуры образца осуществлялось платиноводий - платиновой термопарой в платиновом чехле, погруженной в расплав на глубину ~ 20 мм. Термограммы нагрева снимались при скорости нагревания образца 5 °С в минуту.

Погрешность определения температуры ликвидуса и температуры плавления соединений вибрационным методом составляла $\pm(2...3)$ °С [3]. Измерительные платиноводий-платиновые термопары были проградуированы в Новосибирском Институте метрологии. При необходимости производилось извлечение образовавшихся в процессе опытов кристаллов для последующей идентификации методом рентгеноструктурного анализа. Результаты измерений приведены на рисунке.

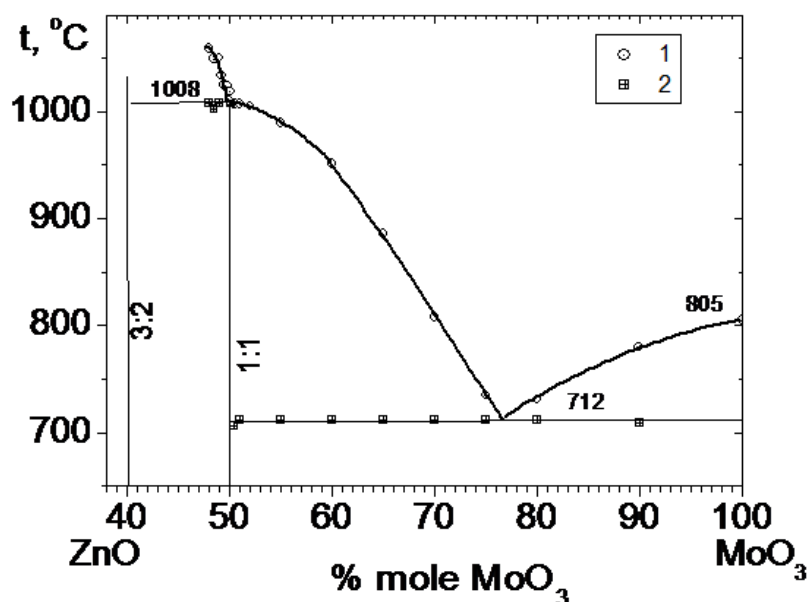


Рис.1. Фазовая диаграмма системы молибдат цинка – оксид молибдена.

1- данные получены методом ВФА

2 – данные получены методом ТА

Как видно из рисунка, данные о температуре перитектического плавления соединения $ZnMoO_4$ (1008 °С), а также образуемой им эвтектики с MoO_3 составом 76,6 % мол. MoO_3 и температурой плавления 712 °С, достаточно хорошо совпадают с данными работ, приведенными в [1].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-08-00253.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов.* Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 4. Л.: Наука, 1988.
2. М.В. Мохосоев, Ж.Г. Базарова. *Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп.* Отв. ред. Ф.П.Алексеев. М.: Наука, 1990.
3. А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин. ТВТ **48** (2010) 553.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ PbMoO_4 - MoO_3

Мешалкин А.Б., Каплун А.Б., Григорьева В.Д., Гудкова И.А., Иванникова Н.В.,
Солодовников С.Ф., Шлегель В.Н., Кидяров Б.И.

Институт теплофизики СО РАН,

Россия, 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 1. E-mail: kaplun@itp.nsc.ru

Институт неорганической химии СО РАН,

Россия, 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3.

Институт физики полупроводников СО РАН,

Россия, 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13

Молибдаты двухвалентных металлов (Zn, Pb и др.) привлекают внимание как перспективные материалы для различных научных и технических нужд.

Система оксид свинца – оксид молибдена исследовалась многократно различными методами [1, 2]. Из приведенного в этих работах обзора литературы видно, что данные разных авторов о температурах плавления соединений, существующих в данной системе, и эвтектиках между ними противоречивы и нуждаются в уточнении.

Измерения были проведены нами на 12 образцах в области составов от 50 до 100 % мол. MoO_3 . Исследования фазовых превращений системы проводилось на экспериментальной установке, в которой совмещены вибрационный метод фазового анализа [3] и метод термического анализа. Образцы массой 150...200 граммов синтезировались из исходных реактивов (оксида свинца и оксида молибдена марки ХЧ), предварительно высушенных в течении суток при температуре 150...200 °С. В измерительной ячейке использовался платиновый тигель диаметром 45 мм и высотой 50 мм. Высота расплава составляла ~ 30 мм. Для предотвращения ликвационных эффектов образец после плавления перемешивался путем барботажа воздухом.

Измерение температуры образца осуществлялось платинородий - платиновой термопарой в платиновом чехле, погруженной в расплав на глубину ~ 20 мм. Термограммы нагрева снимались при скорости нагревания образца 5 °С в минуту.

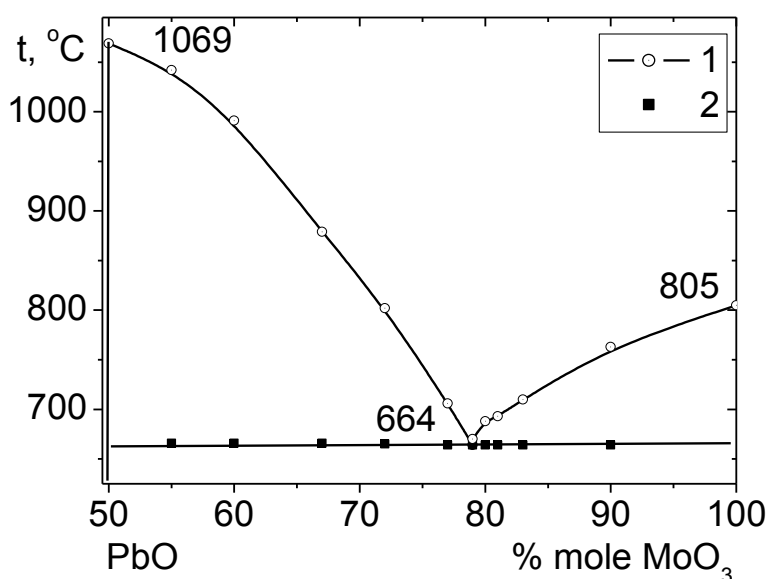


Рис.1. Фазовая диаграмма системы молибдат свинца – оксид молибдена.

1 – данные получены методом ВФА

2 – данные получены методом ТА

Погрешность определения температуры ликвидуса и температуры плавления соединений вибрационным методом составляла $\pm(2...3)$ °С [3]. Измерительные платинородий–платиновые термодпары были проградуированы в Новосибирском Институте метрологии. При необходимости производилось извлечение образовавшихся в процессе опытов кристаллов для последующей идентификации методом рентгеноструктурного анализа. Результаты измерений приведены на рисунке.

Как видно из рисунка, данные о температурах плавления соединения $PbMoO_4$ (1069 °С), а также образуемой им эвтектики с MoO_3 составом 78,9 % мол. MoO_3 и температурой плавления 664 °С, достаточно хорошо совпадает с данными работ приведенными в [1].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 14-08-00527.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов.* Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 4.Л.: Наука, 1988.
2. М.В. Мохосоев, Ж.Г. Базарова. *Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп.* Отв. ред. Ф.П. Алексеев. М.: Наука, 1990.
3. А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин. *ТВТ.* **48** (2010) 553.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РАСТЯГИВАЮЩИХ СИЛ

Лепешкин А.Р.

*ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова»,
Россия, 111116 г. Москва, ул. Авиамоторная, 2. E-mail: lepehkin.ar@gmail.com*

Выполненные исследования по оценке влияния центробежных сил на температуропроводность образцов из копелевого сплава показали существенное повышение температуропроводности материала с увеличением частоты вращения диска с образцами (теплопроводниками) до 10000 об/мин [1-3]. Растягивающие напряжения в теплопроводнике достигали 100-200 МПа, а ускорение 100000 м/с^2 (10000 g). Во время эксперимента одновременно действовали два фактора – растягивающая сила и ускорение. Необходимо выявить влияние на температуропроводность каждого фактора.

Влияние сжимающих сил на теплопроводность соединения GaSb ранее исследовалось сотрудниками института физики Даг. НЦ РАН. При повышении давления до 250...350 МПа теплопроводность повышалась на 15...20% на этих соединениях [4]. Исследования температуропроводности материалов при растяжении ранее не проводились.

Данная работа посвящена разработке методики исследования теплофизических свойств материалов с учетом действия растягивающих сил. Разработанная методика использована для оценки влияния растягивающих напряжений на температуропроводность никелевого сплава. Устройство для экспериментального определения температуропроводности материалов ГТД при их нагружении растягивающей силой представляет собой осевое нагружающее устройство с захватами, имеющими теплоизоляторы (рис. 1). Они должны обеспечивать минимальные потери через захваты теплового потока идущего по теплопроводнику. На теплопроводник из хромелевого провода диаметром 0.5 мм на участке протяженностью 10 мм наматывался нагреватель из изолированной хромоникелевой проволоки. К верхнему и нижнему концам теплопроводника приваривались две термодпары

ХА диаметром 0.2 мм. Исследуемый теплоизолированный теплопроводник с термопарами и электронагревателем закреплялся между верхним и нижним захватами. Через нижний захват к нижнему концу теплопроводника присоединялся сменный груз. Для питания электронагревателя использовался стабилизированный источник питания Б5-47. Контроль температурного состояния теплопроводника осуществлялся с помощью хромель-алюмелевых термопар диаметром 0.2 мм, которые подключались для регистрации к прибором типа ТРМ 101, имеющим выход на компьютер со значением единицы младшего разряда 0.1 °С.

Определение значимости фактора механического нагружения структурной решётки металла (фононной проводимости) растягивающей силой на характеристики теплопроводности осуществлялось по разработанной методике следующим образом.

На первом этапе после включения электронагревателя регистрировалась скорость изменения температуры ненагруженного теплопроводника на выходе из нагревателя и на расстоянии 55 мм от него. Затем нагреватель выключался, и собранная конструкция в течение 3-х часов остывала до нормальной температуры. На втором этапе на силовую площадку помещался груз 1 Кг (растягивающая нагрузка 50 МПа), включался нагреватель и записывались показания термопар растянутого теплопроводника. Затем в течение 3-х часов осуществлялся режим охлаждения. Циклы измерений температуры теплопроводника повторялись для разных грузов растягивающих нагрузок от 50 до 200 МПа. Режим измерений повторялся трижды для каждого уровня нагрузки. По результатам исследований на указанном устройстве на рис. 2 представлены кривые изменения температуры t_2 при различных растягивающих нагрузках: 1 – 0 МПа, 2 – 10 МПа, 3 – 20 МПа, 4 – 30 МПа, 5 – 40 МПа, 6 – температура нагревателя t_H .



Рис. 1. Устройство для определения теплопроводности материалов при осевом нагружении растягивающей силой

Анализ полученных результатов показывает, что температуропроводность теплопроводника (образца) из никелевого сплава при создании в нем растягивающих напряжений, соответствующих эксплуатационным, изменяется примерно до 10 %. Таким образом, из двух факторов (центробежная сила и ускорение), влияющих на температуропроводность при увеличении частоты вращения, значимым является ускорение.

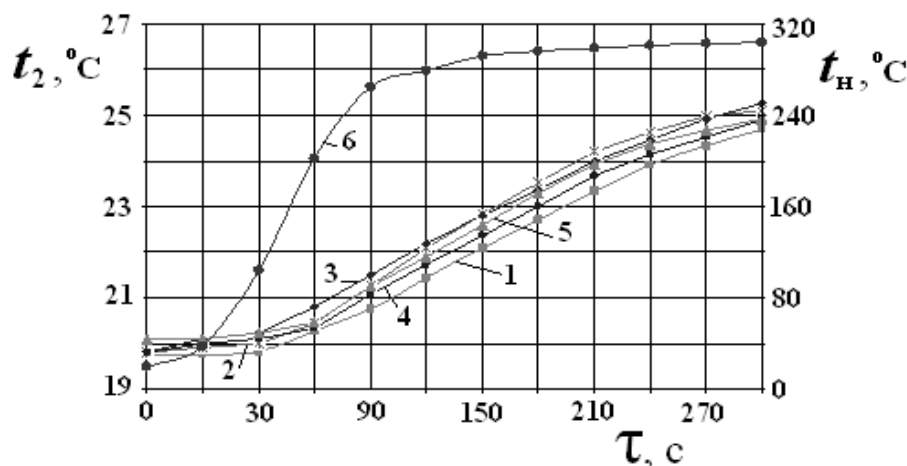


Рис. 2. Кривые изменения температурного состояния t_2 теплопроводника

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Р. Лепешкин. *Экспериментальное исследование температуропроводности материалов в поле действия центробежных ускорений и сил*. Тепловые процессы в технике. **8** (2012) 376.
2. А.Р. Лепешкин. *Исследование температуропроводности металлов*. Сборник трудов V Всероссийской конференции по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики. 10-15 ноября. М.: ФИАН. 2013.
3. А.Р. Лепешкин, Н.Г. Бычков. *Способ и установка для определения теплофизических характеристик твердых материалов в поле действия центробежных сил*. Патент 2235982 Р. Ф., опубл. 20.04.2011, Бюл. **11**.
4. С.Н. Эмиров, Н.М. Булаева, Э.Н. Рамазанова. *Влияние давления и температуры на теплопроводность моно- и поликристаллических образцов антимонида галлия*. Труды XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ. М. 2008.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЛОПАТОК ГТД

Лепешкин А.Р., Бычков Н.Г.

ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова»,
Россия, 111116 г. Москва, ул. Авиамоторная, 2. E-mail: lepeshkin.ar@gmail.com

Для обеспечения конкурентоспособности газотурбинных авиадвигателей (ГТД) приходится повышать температуру газа перед турбиной свыше 1700 К. Сохранить работоспособность деталей высокотемпературного газового тракта при этом возможно лишь

при совершенствовании их теплозащиты. В настоящее время в мировой практике широко используются керамические теплозащитные покрытия (ТЗП) на основе ZrO_2 [1, 2]. Вместе с тем, сведения об эффективности теплозащиты деталей с помощью керамических ТЗП при разогреве их в газовом потоке весьма ограничены. Характеристики теплопроводности ТЗП, полученные при использовании различных известных лабораторных методов, противоречивы. В данной работе проведены исследования керамических и впервые предложенных металлических термоотражательных покрытий для лопаток турбин и жаровых труб ГТД [3, 4]. Кроме того, с использованием тепловизионных измерений при нагреве в электропечи были получены опытные данные о степени черноты модели лопатки с керамическим ТЗП и без него, которые представлены на рис. 1.

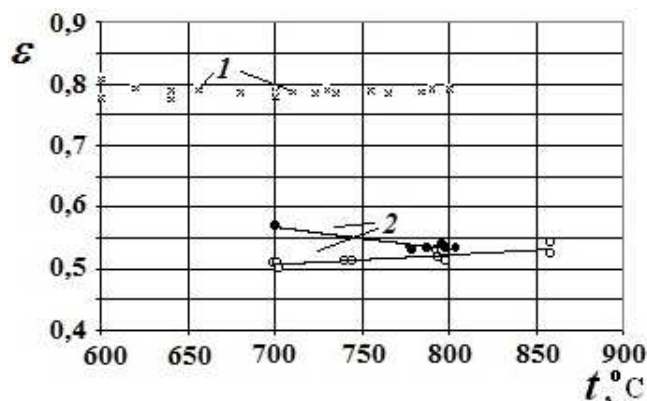


Рис. 1. Значения степени черноты детали с ТЗП и без него: 1 – жаропрочный сплав, 2 – покрытие

Разработана методика объективной оценки эффективности теплозащиты металла с помощью керамических и металлических термоотражательных покрытий при газопламенном разогреве объекта на разработанной установке. Суть оригинальной методики, защищенной патентом РФ, состоит в том, что через разъемный образец, собираемый из двух половинок пропускается высокотемпературный газовый поток. На наружной поверхности половинок составного образца приваривают ХА термпары, которые подключаются к регистрирующей системе на базе компьютера. Половинка образца, защищенная от продуктов сгорания покрытием, разогревается меньше, чем незащищенная. Разность температур стенок защищенной и незащищенной ТЗП характеризует эффективность ТЗП.

Проводились экспериментальные исследования эффективности теплозащиты по определению снижения температуры стенки из жаропрочных материалов после нанесения ТЗП из $ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$ толщиной примерно 120 мкм. Результаты исследований показывают, что при газопламенном нагреве моделей испытанное покрытие столбчатой структуры (нанесенное по электронно-лучевой технологии) лучше защищает металл, чем испытанное плазменное покрытие. Максимальная разница температур на половинах образца с керамическим ТЗП и без него для столбчатого покрытия составляет 100-110 $^\circ C$ (рис. 2), а для плазменного покрытия – 60-70 $^\circ C$. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Другим путем решения проблемы уменьшения величины общего теплового потока на поверхности охлаждаемых лопаток и его влияния на их материал, может быть применение металлического термоотражательного покрытия, обладающие высокой лучеотражающей способностью со степенью черноты меньше 0,1, что позволяет снизить тепловой поток и, следовательно, термические напряжения в лопатке. На рис. 3 представлены результаты исследований металлического ТЗП, в состав которого входит хром.

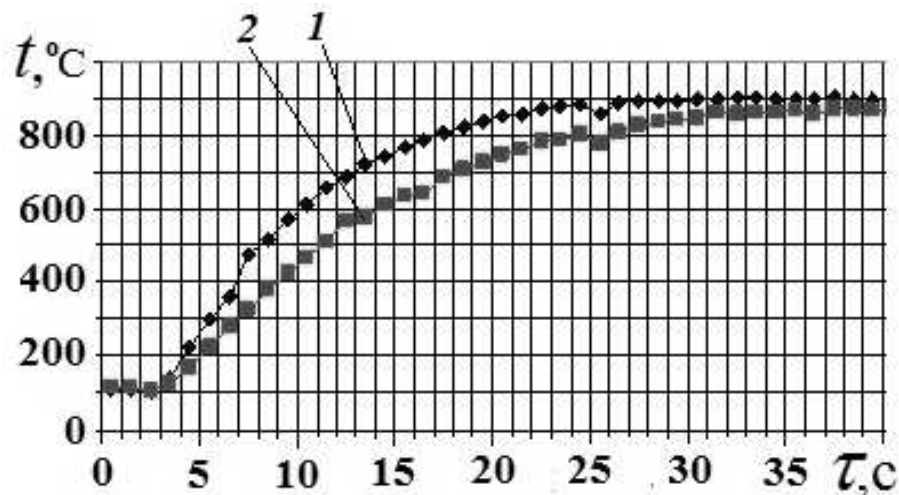


Рис. 2. Изменение температуры на наружной (холодной) поверхности образца при исследовании теплозащиты с использованием ТЗП, нанесенного по электронно-лучевой технологии: 1 – без ТЗП; 2 – с керамическим ТЗП

Анализ результатов на рис. 3 показывает, что максимальная разница температур на половинах образца с металлическим ТЗП и без него составляет 80 °С. По результатам исследований можно отметить, что эффективность металлического ТЗП сопоставима с эффективностью керамического ТЗП.

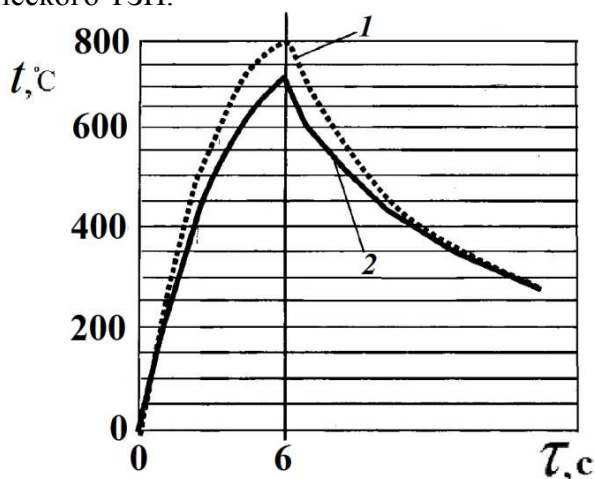


Рис. 3. Кривые изменения температуры t на наружной поверхности образца в зависимости от времени τ : 1 – без покрытия, 2 – с металлическим термоотражательным покрытием

Разработанный оригинальный метод позволяет получить более точные данные о теплофизических и теплозащитных свойствах керамических и термоотражающих металлических покрытиях с учетом условий эксплуатации деталей турбин авиационных ГТД.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Р. Лепешкин, А.Б. Кувалдин. *Скоростные режимы индукционного нагрева и термонапряжения в изделиях*: Монография, Изд.-во НГТУ, Новосибирск, 2006.
2. A.R. Lepeshkin, Shi. Feng. *Ceramic Coatings - Applications in Engineering*. Intech, 2012.

3. А.Р. Лепешкин, Н.Г. Бычков. и др. *Лопатка турбины*. Патент РФ № 2250378. 20.04.2005. Бюл. 11.

4. А.Р. Лепешкин, Н.Г. Бычков. и др. *Камера сгорания*. Патент РФ № 2250414. 20.04.2005. Бюл. 11.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пешкин Д.С.¹, Дмитриева Е.Г.²

¹Уральский Федеральный Университет имени Б.Н. Ельцина,

Россия, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. E-mail: Dmitrey04@mail.ru

²ОАО «Уралмеханобр», Россия, 620144, г. Екатеринбург, ул. Хохрякова, 87.

E-mail: v0043@yandex.ru

Настоящая работа посвящена разработке методики оперативного определения параметров процессов теплообмена в слое окатышей. Известно, что основной кинетической характеристикой процесса окисления исходных окатышей является скорость образования оксидного слоя, которая, в свою очередь зависит от парциального давления кислорода в газовой фазе, температуры и диффузионных процессов, протекающих на поверхности пор.

При вычислении коэффициента эффективной диффузии по формуле: $D_{эфф} = D_0 \cdot \varepsilon \cdot \zeta$ [1] (D_0 – коэффициент молекулярной диффузии газовой смеси при данной температуре, ε – пористость окатыша, ζ – лабиринтный фактор) наибольшее затруднение представляет определение пористости окатыша. Кроме того, до настоящего времени отсутствует способ сопоставления результатов процесса окисления концентрата, полученных с помощью термоанализаторов нового поколения и реального слоя окатышей.

Из определения понятия пористости следует то, что она является чисто геометрической характеристикой слоя и зависит только от способа укладки частиц концентрата при окомковании или свободной засыпке. Поэтому для ее определения можно использовать коэффициент газопроницаемости k , широко применяемый для определения газодинамического сопротивления плотных слоев. По его измеренному значению легко можно определить пористость, степень извилистости пор, а также тип укладки частиц.

При проведении лабораторных исследований пористости, характерной для окатышей или слоя концентрата, был использован прибор для дисперсионного анализа ПСХ-12SP, позволяющий определять удельную поверхность, среднемассовый размер частиц и коэффициент газопроницаемости. Для моделирования свойств окатышей использовались брикеты, полученные из магнетитового концентрата МГОКа при давлении 1000 кг/см², т.к. плотность и сила сцепления частиц в них эквивалентны окатышам [2].

Результаты измерений показали, что при свободной засыпке концентрата, характерной для укладки в кювете термоанализатора, коэффициент газопроницаемости составил $0,447 \cdot 10^{-12}$ м², расчетная величина пористости 0,424, эффективной диффузии $2,83 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Для уплотненного брикета, соответственно, эти величины получились $0,373 \cdot 10^{-12}$ м²; 0,408 и $1,39 \cdot 10^{-5}$ м²/с. Кроме того, значения коэффициента газопроницаемости позволили определить тип укладки частиц – ОЦК, и предполагаемую форму поровых каналов [3].

На основании полученных данных сделан вывод, что использование коэффициента газопроницаемости позволяет оперативно определять и сравнивать между собой параметры массообмена в плотных слоях.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Абзалов, В.А. Горбачев и др. *Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей*. Екатеринбург, 2012
2. Ю.С. Юсфин, Т.Н. Базилевич. *Обжиг железорудных окатышей*. Москва, 1973.
3. Г.К. Борисков. *Гетерогенный катализ*. Москва, 1986.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТРИП-СТАЛИ МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ

Пенкин А.Г., Терентьев В.Ф., Рошупкин В.В., Покрасин М.А., Чернов А.И.
ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 49. E-mail: pokrasin@gmail.com

В процессе пластической деформации металлических материалов происходит постепенное накопление и взаимодействие дефектов кристаллической решетки (вакансий, дислокаций и др.). По мере увеличения степени пластической деформации наряду с процессами упрочнения на определенной стадии деформации могут происходить фазовые превращения [1–10], а также образовываться субмикротрещины [11] и другие дефекты. В метастабильных высоколегированных коррозионно-стойких трип-сталях высокие механические прочностные характеристики при сохранении высокого уровня пластичности обуславливаются повышением сопротивляемости материала локализованному течению и релаксацией внутренних напряжений при образовании мартенсита деформации, т.е. при фазовом превращении $\gamma \rightarrow \alpha'$ (трип-эффект) [12–14]. Следует отметить, что количество α' -фазы в значительной степени определяет уровень механических свойств трип-сталей [3, 5]. В связи с этим представляется важным исследовать кинетику накопления мартенсита деформации в сталях с метастабильным аустенитом при пластическом деформировании.

В работе исследовалась трип-сталь следующего состава, % (мас.): 0,20 C; 0,65 Si; 0,94 Mn; 5,75 Ni; 14,5 Cr; 2,91 Mo; 0,009 S; 0,023 Ti; 0,012 Al; 0,126 N₂; менее 0,009 P; 0,008 S. Образцы отжигались в вакуумной среде при 1100 °С в течение 1 ч с последующей закалкой в воде (закалка на аустенит).

Испытания проводили на малошумящей универсальной механической испытательной 10-тонной машине Instron 3382 при комнатной температуре с одновременной регистрацией сигналов акустической эмиссии (АЭ).

Для АЭ-исследования использовали акустико-эмиссионную диагностическую систему СДС1008, состоящую из системного блока регистрации и персонального компьютера с программным обеспечением, посредством которого осуществляется управление системой, а также, обработка, анализ параметров АЭ-сигналов и их графическое отображение [15–19].

В состоянии после закалки структура трип-стали была чисто аустенитной. На кривой статического растяжения на стадии деформационного упрочнения наблюдалась неомогенная зубчатая деформация, что согласно [3, 20] связано с образованием мартенсита деформации. Более подробные сведения о кинетике фазовых превращениях были получены методом АЭ.

Изменение параметров АЭ отражает основные стадии деформации трип-стали от стадии микротекучести до окончательного разрушения. Общий уровень АЭ на всех стадиях деформирования можно охарактеризовать как низко активный (это частично связано с

малым объемом деформируемого материала), за исключением небольшого интервала значений деформации $\varepsilon = 13\text{--}25\%$ и стадии окончательного разрушения, когда регистрируются сигналы АЭ высокой активности и энергии.

На начальной стадии деформирования трип-стали (до достижения предела текучести) отмечены единичные пики активности АЭ повышенной энергии. Первый максимум регистрируется на стадии микротекучести, а второй – в районе предела текучести. Первый максимум активности АЭ обычно объясняется коллективным движением и размножением дислокаций в области границ зерен и преимущественно в поверхностных слоях металла, а также выходом их на поверхность [15–17].

В работе [19] предполагается, что единичный импульс АЭ в области микротекучести может произойти при одновременном прорыве $4 \cdot 10^5$ дислокаций. Второй максимум активности АЭ связывают с началом процесса прорыва лавины дислокаций во всем объеме металла, а также с выходом дислокаций на поверхность и преимущественным увеличением плотности дислокаций у границ зерен [15–17].

На стадии деформационного упрочнения при низком общем уровне активности и энергии АЭ регистрируются одиночные импульсы АЭ большой амплитуды и значительной энергии.

На этой стадии деформационного упрочнения вплоть до пороговой степени пластической деформации $\approx 13\%$ наблюдается монотонное увеличение суммарной энергии АЭ, а затем происходит ее быстрый рост. При этом также резко увеличивается средняя энергия импульсов. Такое скачкообразное увеличение суммарной энергии АЭ и появление резких пиков средней энергии за секунду происходят вплоть до $\varepsilon \approx 25\%$ и повторяются в момент шейкообразования.

Локализация деформации (формирования шейки) и начало процесса разрушения образца ($\varepsilon = 50\%$) сопровождается повышением активности, энергии и амплитуды сигналов АЭ.

Для выявления природы источников АЭ в материале важным является анализ формы осциллограммы сигналов АЭ. В настоящей работе была построена точечная диаграмма амплитудного распределения импульсов АЭ в координатах «счёт импульсов – максимальная амплитуда» (см. рисунок).

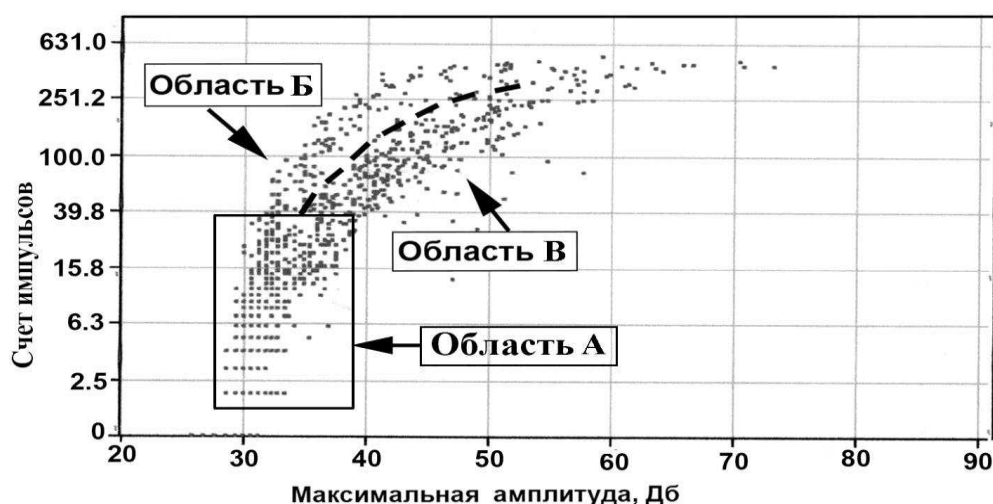


Рис. Амплитудное распределение импульсов АЭ «счёт импульсов – максимальная амплитуда», зарегистрированных в процессе деформации и разрушения образца из трип-стали

На рисунке можно выделить три характерные области распределения сигналов АЭ. Область А можно отнести к сигналам регулярной АЭ, область Б – к сигналам непрерывной АЭ и область В – к сигналам взрывной АЭ. Две последние области характеризуются более высокими значениями параметров АЭ. Такое распределение на области иллюстрирует различную природу АЭ сигналов и их обусловленность различными процессами структурной перестройки при разных степенях пластической деформации.

Сигналы регулярной АЭ – это короткие одиночные сигналы, амплитуда и энергия которых незначительно превышает уровень шумов аппаратуры. Такие сигналы АЭ обладают очень низкой энергией и связаны с движением дислокаций в локальных областях металла. Сигналы непрерывной АЭ представляют собой непрерывную последовательность сходных по форме сигналов малой амплитуды, подобных сигналам регулярной АЭ, но большей амплитуды. Наличие сигналов непрерывной АЭ связано с процессами движения, размножения и взаимодействия дислокаций на начальной стадии деформационного упрочнения, и эти процессы охватывают уже значительные объемы материала в условиях более высоких внутренних напряжений. До пороговой степени пластической деформации $\epsilon \approx 13\%$ в процессе деформирования закаленной трип-стали преобладают сигналы регулярной и непрерывной АЭ.

При величине пластической деформации, превышающей пороговую, появляются сигналы взрывной АЭ – короткие одиночные импульсы значительной амплитуды. Эти сигналы обусловлены такими процессами структурной перестройки материала, как взаимодействие и аннигиляция крупных скоплений дислокаций, и наблюдаются при деформации Людерса–Чернова, фазовых превращениях, зарождении и развитии трещин и др.

С учетом известных особенностей высоколегированных трип-сталей, склонных к образованию мартенсита деформации [3, 20], на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в процессе статического растяжения закаленной трип-стали до пороговой деформации $\approx 13\%$ происходит лишь незначительное образование мартенсита деформации, которое не фиксируется традиционными методами исследования.

Анализ комплекса параметров АЭ позволяет утверждать, что при больших степенях деформации (более 13%), происходит процесс интенсивного образования мартенсита деформации.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, образование α' -мартенсита начинается лишь после определенной, критической, степени деформации, которая находится в интервале 10–15%, что хорошо согласуется с результатами акустико-эмиссионного исследования.

Акустико-эмиссионная диагностическая система СДС1008 успешно используется при изучении кинетики фазовых превращений в металлах и сплавах при их нагревании [21].

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф. Терентьев *Усталость металлических материалов*. М.: Наука, 2003.
2. В.Ф. Терентьев, А.Н. Петухов. *Усталость высокопрочных металлических материалов*. М.: ИМЕТ РАН–ЦИАМ, 2013.
3. М.А. Филиппов, В.С. Литвинов, Ю.Р. Немировский. *Стали с метастабильным аустенитом*. М: Металлургия, 1988.
4. Olson G. B, M. Azrin M. *Metal. Trans.* **9A** (1978) 713.
5. В.А. Лободнюк, Э.И. Эстрин *Мартенситные превращения*. М.: Физматлит, 2009.
6. С. J. Guntner, R. P. Reed. *Trans. ASM.* **55** (1962) 411.
7. Л.С. Малинов, В.И. Коноп, К.Н. Соколов и др. *Металлы.* **5** (1976) 143.
8. Л.С. Малинов, Т.Д. Эйсмوند. *Изв. АН СССР. Металлы.* **2** (1969) 113.

9. M. Smada, F. Walther, D. Eifler. *Mat. Sci. Eng.* **A483** (2008) 394.
 10. A. Vinogradov, A. Lazarev. *Scripta Materialia*. **66** (2012) 745.
 11. И.А. Одинг, Ю.П. Либеров. *Изв. АН СССР. Металлургия и топливо, горное дело*. **1** (1964) 113.
 12. Л.Е. Алексеева, А.С. Баев, А.А. Буржанов и др. *Деформация и разрушение материалов*. **12** (2009) 25.
 13. В.Ф. Терентьев, Л.Е. Алексеева, С.А. Кораблева и др. *Деформация и разрушение материалов*. **8** (2012) 21; **9** (2012) 13.
 14. В.Ф. Терентьев, Л.Е. Алексеева, С.А. Кораблева и др. *Деформация и разрушение материалов*. **3** (2013) 24.
 15. А.Г. Пенкин, В.Ф. Терентьев, М.Б. Бакиров. *Деформация и разрушение материалов*. **2** (2005) 7.
 16. А.Г. Пенкин, В.Ф. Терентьев. *Металлы*. **3** (2004) 78.
 17. А.Г. Пенкин, В.Ф. Терентьев, Л.И. Маслов. *Оценка остаточного ресурса работоспособности трубных сталей с использованием методов акустической эмиссии и кинетической твердости*. М.: Интерконтакт Наука, 2005.
 18. Е.Д. Мерсон, М.М. Криштал, Д.Л. Мерсон и др. *Деформация и разрушение материалов*. **9** (2012) 41.
 19. А.Г. Пенкин, В.Ф. Терентьев, В.В. Рошупкин и др. *Труды IV Всерос. конф. «Безопасность и живучесть технических систем»*. Красноярск: СКТБ Наука. **1** (2012) 187.
 20. Б.А. Потехин. *ФММ*. **48** (1979) 1058.
 21. И.И. Новиков, В.В. Рошупкин, М.А. Покрасин, М.М. Ляховицкий, А.И. Чернов, А.Г. Пенкин, Н.Л. Соболев, А.Г. Кольцов. *Приборы*. **3** (2012) 51.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ПРИ УТИЛИЗАЦИИ ТБО

Барышева О.Б., Хабибуллин Ю.Х.

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, Казань,
420043, Зеленая, 1.*

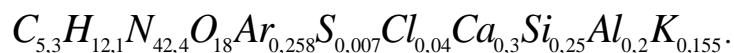
E-mail: obbars@mail.ru

Промышленные установки, использующие термические методы при утилизации и обезвреживанию твердых бытовых и промышленных отходов, являются источниками выбросов экотоксичных веществ – полихлорированных дибензофуранов и полихлорированных дибензодиоксинов.

Для определения режимных параметров, обеспечивающих минимальный выход загрязняющих веществ, необходимо, надежное прогнозирование состава и свойств продуктов термической переработки твердых бытовых отходов (ТБО). Процесс сжигания ТБО осуществляется в широком диапазоне температур, времени пребывания в реакции и включает в себя большое количество различных веществ.

Состав и объем бытовых отходов разнообразен, а средние характеристики и свойства этих отходов могут существенно различаться не только для различных регионов отдельной страны, но и даже для разных районов одного и того же города.

В работе использовались данные [1] по элементному составу среднестатистических твердых бытовых отходов, на основе которых получена следующая химическая формула условной молекулы топлива: воздух + ТБО при $\alpha_B = 1$:



Были разработаны методы расчета параметров горения химических топлив с заданной неполнотой сгорания металлов, входящих в состав горючего, а также заданной неполнотой сгорания всего горючего. По расчетам было выявлено следующее: с увеличением недогорания металла в ТБО растет мольная доля оксида азота NO , падает мольная доля оксида углерода CO , уменьшается массовая доля оксида металла, который сгорает неполностью. Эти изменения обусловлены увеличением количества свободного кислорода при уменьшении полноты сгорания [2].

Образование полихлорированных дибензофуранов и полихлорированных дибензодиоксинов определяется как наличием диоксинов в твердых отходах, поступающих на переработку, так и синтезом диоксинов непосредственно в термическом реакторе за счет реакций органического углерода с Cl_2 , HCl или хлора, входящего в состав органических соединений. В низкотемпературных зонах тракта дымовых газов ($T=500-700$ К) в присутствии катализаторов в виде металлических поверхностей тракта, поверхностей частиц летучей золы возможен дополнительный синтез диоксинов.

Полное окисление органических компонентов в термическом реакторе и перевод всех соединений хлора в минеральные хлориды непосредственно в высокотемпературной зоне с последующим глубоким обеспыливанием газов при температурах более 700-800 К обеспечивает достижение высокой экологической эффективности термических установок. В связи с этим в термическом реакторе необходимо поддерживать температуру газов на уровне $T \geq 1570$ К, время пребывания газов в реакционной зоне при указанной температуре не менее 2-2,5 секунд, а состав газовой фазы должен соответствовать коэффициенту избытка воздуха в дымовых газах, равным $\alpha_B = 1,08-1,2$.

Проведенный расчет параметров процесса горения ТБО в воздухе, обогащенном кислородом на 40% по объему, показал, что температура продуктов сгорания ТБО находится

в диапазоне 1750-2570K в зависимости от принятых значений низшей теплоты сгорания Q_n . Это на 27-34% больше температуры горения ТБО в небогащенном воздухе.

Повышение объемной доли кислорода в воздухе, кроме увеличения температуры, существенно влияет на состав газовой и конденсированной фаз. С ростом температуры увеличивается выход CO , NO , HCl и других токсичных веществ, загрязняющих окружающую среду, а в низкотемпературных частях тракта дымовых газов, приводящих при наличии металлических поверхностей к образованию суперэкоксидов – полихлорированных дибензофуранов и полихлорированных дибензодиоксинов.

Суммарная массовая доля конденсата при сжигании ТБО в обогащенном кислородом воздухе возрастает до 7,5-8,5 % по сравнению с 4,4 % при горении ТБО в небогащенном воздухе.

Полученные результаты расчетов параметров горения твердых бытовых отходов в условиях равновесия указывают на необходимость учитывать неполноту сгорания, кинетические и каталитические процессы на относительно холодных металлических поверхностях и поверхностях аэрозольных частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://ecouniversal.ru/>
2. О.Б. Барышева, Ю.Х. Хабибуллин. Влияние недогорания твердых бытовых отходов при термоутилизации на образование токсичных веществ. *Известия КГАСУ*. **2** (20), (2012) 228.

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ АПАТИТОВ ПРИ ПОЛИМОРФНОМ ПЕРЕХОДЕ

Буланов Е.Н., Князев А.В., Корокин В.Ж., Блохина А.Г.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603950, Россия, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

E-mail: bulanoven@yandex.ru

Соединения со структурой апатита имеют общую формулу $M_5(AlO_4)_3L$ (M – одно-, двух-, трех- и четырех-зарядные катионы и их различные комбинации; A – P, V, Cr, Mn, As; Si, Ge; S; L – галогены, OH, O, CO₃)[1]. Именно благодаря такому разнообразию химического состава и высокой изоморфной емкости материалы на основе апатитов нашли применение во многих областях промышленности: от получения «чистых» химических элементов (свинец, ванадий) и фосфатных удобрений до изготовления биоактивных керамических имплантатов и твердотельных топливных ячеек. Для большинства областей применения апатитов ключевыми являются данные об их теплофизических свойствах, в частности, термической стабильности и тепловом расширении.

Для апатитов характерно образование кристаллов различной симметрии. Данные о рассматриваемых соединениях, кристаллизующихся в моноклинной и гексагональной сингонии, впервые были получены с природных объектов. Однако данные о возможном взаимном переходе кристаллических модификаций друг в друга и сопровождающих этот процесс изменениях свойств практически отсутствовали до недавнего времени[2].

На данный момент для апатитов обнаружены следующие возможные схемы изменения симметрии элементарной ячейки при нагревании:

1. гекс. (пр.гр. $P6_3/m$) → гекс. (пр.гр. $P6_3$)[3]
2. гекс. (пр.гр. $P6_3/m$) → монокл. (пр.гр. $P2_1/b$)[4]

3. гекс. (пр.гр. $P6_3/m$) → орторомб. (пр.гр. $Pna2_1$) («неапатитная» структура)[5]

В виду того, что указанные полиморфные превращения наблюдаются в широком интервале температур (400 – 1100 К), они могут оказывать влияние на процессы изготовления и эксплуатации материалов на основе апатитов. В связи с этим, целесообразным представляется изучение такого теплофизического свойства как тепловое расширение при указанных температурах и, в том числе, влияние на него полиморфных превращений [6].

Количественной характеристикой термической деформации (теплового расширения) является коэффициент термического расширения (относительное приращение величины параметра a при повышении температуры T на один градус)[7]:

$$\alpha_a (\text{K}^{-1}) = (1/a)(da/dT)$$

В связи с тем, что в результате полиморфных превращений апатитов наблюдается изменение симметрии их элементарных ячеек, наиболее оптимальным параметром сравнения высокотемпературного поведения исследуемых фаз является так называемый объемный коэффициент теплового расширения как интегральная величина, отражающая термические деформации элементарной ячейки в целом.

Основной экспериментальный метод проведенных исследований – метод высокотемпературной рентгеновской порошковой дифрактометрии. Эксперименты проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 Shimadzu (излучение $\text{CuK}\alpha$, геометрия θ - 2θ) в интервале углов 2θ 10-60° с шагом сканирования 0,02°, оборудованном нагревающей приставкой HA-1001 Shimadzu (скорость нагрева 10 К/мин, шаг нагрева 100 К). По полученным дифракционным картинам методом аналитического индирования определяли параметры элементарных ячеек. Температурные зависимости линейных, угловых и объемных параметров аппроксимировали линейными и квадратичными функциями вида

$$a = \sum r_i T^i.$$

По коэффициентам r_i с помощью программного комплекса DTC[8] были рассчитаны линейные, угловые и объемные коэффициенты теплового расширения 40 апатитов, для которых методом ДСК были обнаружены полиморфные превращения (эксперименты проводили на дифференциальном сканирующем калориметре Labsys Setaram в аргонной атмосфере с использованием платиновых тиглей; интервал температур 298-1673 К, скорость нагрева 10 К/мин). В Таблице 1 представлены уравнения температурных зависимостей объемных коэффициентов теплового расширения для 10 апатитов, претерпевающих полиморфные превращения по представленным выше схемам.

Как видно, в результате полиморфного перехода наблюдается резкое увеличение скорости изменения объемного коэффициента теплового расширения, что особенно сильно заметно в случае понижения симметрии элементарной ячейки от гексагональной до моноклинной. Данный факт вероятно связан с тем, что моноклинные модификации апатитов характеризуются большим искажением структуры по сравнению с гексагональной [9], что и обуславливает ее повышенную термочувствительность.

В связи с полученными данными, можно сказать, что при использовании представленных в таблице апатитов, необходимо учитывать температуру их полиморфного перехода при изготовлении материалов и их дальнейшей эксплуатации. Резкое изменение теплового расширения при нагреве материала выше данной температуры может привести к полному разрушению материала.

Таблица 1. Температурные зависимости объемных коэффициентов теплового расширения различных полиморфных модификаций изученных апатитов

Формула	$\alpha_V = \alpha_{V0} + \alpha_{V1}T (\cdot 10^6 \text{ K}^{-1})$		Температурный интервал (К)
	α_{V0}	α_{V1}	
гекс. (пр.гр. $P6_3/m$) → гекс. (пр.гр. $P6_3$)			
$\alpha\text{-Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	10.8	0.039	298-973
$\beta\text{-Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	-139.8	0.154	1073-1173
$\alpha\text{-Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	15.5	0.0184	298-773
$\beta\text{-Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	124.2	-0.0873	873-1173
$\alpha\text{-Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{F}$	119.2	-0.1288	298-673
$\beta\text{-Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{F}$	-194.8	0.2626	773-1173
$\alpha\text{-Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{Cl}$	23.8	0.0336	298-873
$\beta\text{-Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{Cl}$	13.2	-	973-1073
гекс. (пр.гр. $P6_3/m$) → монокл. (пр.гр. $P2_1/b$)			
$\alpha\text{-Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{Cl}$	34.4	0.0478	298-673
$\beta\text{-Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{Cl}$	10.4	0.0602	773-1173
$\alpha\text{-Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	7.7	0.0722	298-1073
$\beta\text{-Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	165	-	1123-1173
$\alpha\text{-Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	28.6	0.0345	298-1073
$\beta\text{-Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	87.2	-	1123-1173
$\alpha\text{-Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	22.0	0.0584	298-973
$\beta\text{-Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$	444.0	-	1073-1173
$\alpha\text{-Na}_3\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$	61.7	0.0167	298-473
$\beta\text{-Na}_3\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$	-54.7	0.2133	523-773
гекс. (пр.гр. $P6_3/m$) → орторомб. (пр.гр. $Pna2_1$)			
$\alpha\text{-Na}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$	18.7	0.0863	298-873
$\beta\text{-Na}_3\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3\text{F}$	97.3	-	923-973

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект No. 14-03-31234 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Psasero, A.R. Kampf, C. Ferraris, I.V. Pekov, J. Rakovan, T.J. White. *Eur. J. Mineral.* **22** (2010) 163.
2. *Термические константы веществ*. Под. ред. В.П. Глушко. Изд-во АН СССР, М, 1968-1981.
3. Н.Г. Черноруков, А.В. Князев, Е.Н. Буланов. *Неорганические материалы.* **47** (2011) 215.
4. A.V. Knyazev, N.G. Chernorukov, E.N. Bulanov. *Materials Chemistry and Physics.* **132** (2012) 773.
5. А.В. Князев, Е.Н. Буланов, В.Ж. Корокин. *Неорганические материалы.* **50** (2014) 559.
6. E.N. Bulanov, A.V. Knyazev. Chapter in *Apatite: Synthesis, Structural Characterization and Biomedical Applications*. Nova Science Publishers, New York, 2014.
7. Р.С. Бубнова, С.К. Филатов. *Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов*. Наука, СПб, 2008.
8. Р.С. Бубнова, В.А. Фирсова, С.К. Филатов. *Физика и химия стекла.* **39** (2013) 347.

9. T. White, C. Ferraris, J. Kim, S. Madhavi. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. **57** (2005) 307.

РАЗРАБОТКА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВИБРАЦИИ

Гутников С.И.^{1,2}, Павлов Ю.В.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

²*Сертификационно-исследовательский центр «Теплоизоляция»,*

*Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 11, Кафедра химической технологии и новых материалов
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.*

E-mail: gutnikov@gmail.com

Решение задач, поставленных в рамках Государственной программы Российской Федерации «Энергосбережение и повышение энергетической эффективности на период до 2020 года» («ГПЭЭ-2020») принятой в 2010 году требует значительного снижения энергопотребления и потерь тепла через инженерные коммуникации, теплотрассы и увеличение КПД работы тепловых агрегатов.

В настоящее время теплоизоляция таких элементов электростанций как парогазовые турбины, котлы и бойлеры, паропроводы котлов, теплогенераторы, двери водогрейных и паровых котлов, котлы утилизаторы, натриевые трубы выполнены из теплоизоляции на основе минеральных и базальтовых волокон. Температура применения таких материалов ограничена 600 °С [1]. В условиях эксплуатации при более высоких температурах (что особенно актуально при введении в эксплуатацию все большего числа эффективных газотурбинных установок) в минеральных волокнах начинается процесс кристаллизации, происходит усадка материалов и теплопроводность увеличивается в 3-4 раза.

Систематическое исследование процессов, протекающих в теплоизоляционных материалах при нагревании проводятся только группой проф. У. Уге (университет Альборга, Дания) при поддержке корпорации Rockwool (Дания). Однако опубликованные результаты, вследствие коммерческой тайны, носят выборочный характер. Характер кристаллизации при повышенных вибрациях не изучен вообще [2-4].

В данной работе предполагается разработка специального стенда для установления механизма кристаллизации минеральных волокон и других теплоизоляционных материалов при высокой температуре и вибрации, разработка подходов ингибирования этого процесса и создание новых теплоизоляционных материалов с повышенной стойкостью к вибрации с температурой применения до 900 °С.

Благодаря возможности вариации температуры, амплитуды и частоты колебаний создаваемый стенд позволит точно моделировать условия применения теплоизоляционных материалов. Полученные результаты позволят определить качество и срок службы конкретных изделий.

Стенд представляет из себя нагреваемую поверхность, на которую закрепляется тестируемая тепловая изоляция.

В основу данного стенда заложена методика, описанная в международных стандартах ASTM C 447 и EN 14706 и ASTM C 411 для определения максимальной температуры эксплуатации и действия горячей поверхности на теплоизоляционные материалы. Суть этих методов сводится к одностороннему нагреву теплоизоляционного материала в течение заданной температуры и времени и определении его свойств до и после термического

воздействия (деформация, потеря массы, изменение геометрических размеров). Данная методика была дополнена необходимыми конструкторскими решениями для реализации возможности осуществлять вибрацию образца.

Таблица 1. Характеристики стенда для определения вибростойкости теплоизоляционных материалов

	Испытательный стенд «Виброплита»
Область применения	Проведение испытаний устойчивости теплоизоляционных материалов в условиях вибрации и повышенной температуры
Испытываемые материалы	Жесткие плиты, гибкие маты, засыпная теплоизоляция, многослойная теплоизоляция
Определяемые характеристики	Предельная температура применения, термовибростойчивость
Стандарты	ASTM C 592, ASTM C411/C447.
Рабочая температура	25-700 °С
Размер образца	460×460 мм
Вибрационные нагрузки	Регулируемые частота 10-100 Гц и амплитуда 0-0.5 мм
Погрешность	Не более 5%

Конструкция стенда была решена таким образом, чтобы она также соответствовала требованиям стандартов ASTM C 177 и ISO 8302 (раздела конструкция приборов для определения коэффициента теплопроводности и термического сопротивления 1 образца).

Следует отметить, что определение коэффициента теплопроводности и термического сопротивления материалов на разрабатываемом стенде проводить не планируется ввиду наличия в Сертификационно-исследовательском центре «Теплоизоляция», прибора GHP 456 Titan, который выполняет эту функцию. В то же время благодаря соблюдению требований стандартов ASTM C 177 и ISO 8302 при разработке конструкции стенда возникает возможность оценки коэффициента теплопроводности и термического сопротивления непосредственно в процессе вибрации образца.

Вероятность установления стационарного потока в условиях вибрации очень мала, поэтому точность определения указанных теплофизических величин не может быть лучше 5%.

Для увеличения точности измерения на заключительном этапе планируется создание методики, которая позволит выполнить градуировку стенда по данным, полученным на основе определения коэффициента теплопроводности градуировочного образца на приборе GHP 456 Titan (выполняется измерение коэффициента теплопроводности при температуре от 25 до 600 °С (с точностью 2%) с шагом 50-100 °С и экстраполяцией этих данных до 700 °С).

Нагреватели как зоны измерения, так и охранных зон представляют собой керамическую основу с фехральной проволокой и обеспечивают равномерный нагрев по всей площади нагревателей при температуре от 25 до 700 °С. Градиент температуры на поверхности плиты нагревателя зоны измерения должен составлять не более 2%. Размер плиты

измерительной части должен составлять 150x150 мм. Размер испытуемого образца составляет 450x450 мм.

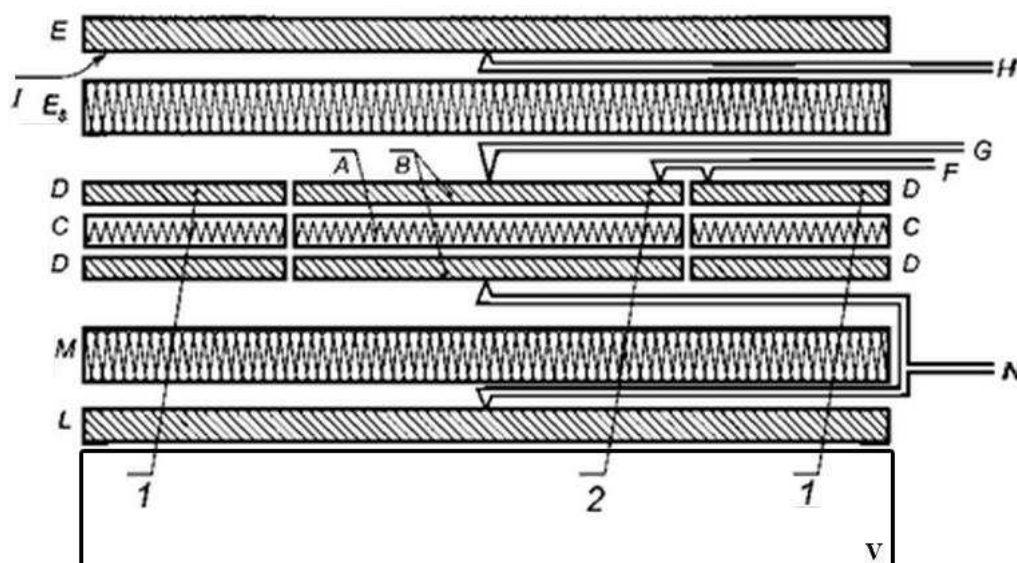


Рис. 1. Схема стэнда для проведения испытаний устойчивости теплоизоляционных материалов в условиях вибрации и повышенной температуры (А - нагреватель зоны измерения; В - плиты нагревателя зоны измерения; С - нагреватель охранной зоны; D - плиты нагревателя охранной зоны; E – холодильник (при необходимости); E_s- плиты холодильника (при необходимости); F - дифференциальные термопары; G - термопары, установленные на поверхности плит нагревателя; H - термопары, установленные на поверхности плит холодильника; I - испытуемый образец; L - охранная плита; M - теплоизоляция охранной плиты; N - дифференциальные термопары, установленные на охранной плите; 1 - охранная зона; 2 - зона измерения, V - Вибростол



Рис. 2. Схема расположения нагревателей в стенде

Данная конструкция расположения нагревателей позволяет реализовать схемы описанные в стандартах ASTM C 447, EN 14706 и ASTM C 411 (в этом случае все девять нагревателей работают с одной мощностью, при испытания ТИМ по стандартам ASTM C177, ISO 8302 нагреватели 1-8 работают в качестве охранных, а нагреватель 9 является нагревателем зоны измерения).

Для определения коэффициента теплопроводности, исходя из архитектуры стенда и общих представлений о тепло-массообмене, необходимо знать тепловой поток (q). При известных температурах на границах образца и условии отсутствия теплового потока по периметру (охранные пластины) закон Фурье можно представить в одномерной форме и вычислить искомое значение $\lambda = q \times \delta / (t_G - t_H)$. В свою очередь $q = N \dot{э} / F_9 - q_{M-L}$. Часть потока q_{M-L} , уходящего от нагревательной пластины в направлении, обратном образцу, зависит от теплопроводности слоя М, которая будет определена с точностью 2-3 % во всем интервале температур от 25 до 600 °С на приборе GHP 456 Titan. Полученные данные будут экстраполированы (в случае необходимости) до температуры 700 °С, и таким образом, значение q_{M-L} будет определено и учтено при определении коэффициента теплопроводности испытуемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Шойхет. *Энергосбережение*. **10** (2005) 108.
2. Д.Д. Джигирис. Основы производства базальтовых волокон и изделий, Теплоэргетик, Москва, 2002.
3. М. М. Smedskjaer, M. Jensen, Y. Yue, *J. Non-Cryst. Solids* **356** (2010) 893.
4. S.I. Gutnikov, M.S. Manylov, Ya.V. Lipatov, B.I. Lazoryak, K.V. Pokholok *J. Non-Cryst. Solids*. **368** (2013) 45.

ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ ЖИРОВ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Жуков Н.П., Майникова Н.Ф., Попов О.Н., Васильев С.О.

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Российская
Федерация, 392000, г. Тамбов, ул. Советская 106,
кафедра «Энергообеспечение предприятий и теплотехника».

E-mail: maynikova.nf@yandex.ru

Температура плавления имеет большое практическое значение в технологических процессах пищевой промышленности для контроля гидрогенизации жиров, контроля качества сырья и потребительских свойств готовой продукции. Температура плавления является константой, очень чувствительной к примесям, поэтому по значению температуры плавления можно провести идентификацию жира и определить степень его чистоты [1].

Разработанный в Тамбовском государственном техническом университете мобильный вариант портативной измерительной системы (ИС) состоит из персонального компьютера (ПК), измерительно-управляющей платы, измерительного зонда (ИЗ), блока управления и питания (БУП). ИЗ обеспечивает тепловое воздействие на исследуемый объект с помощью плоского круглого нагревателя (Н) [2, 3].

Схема измерительной системы представлена на рис. 1.

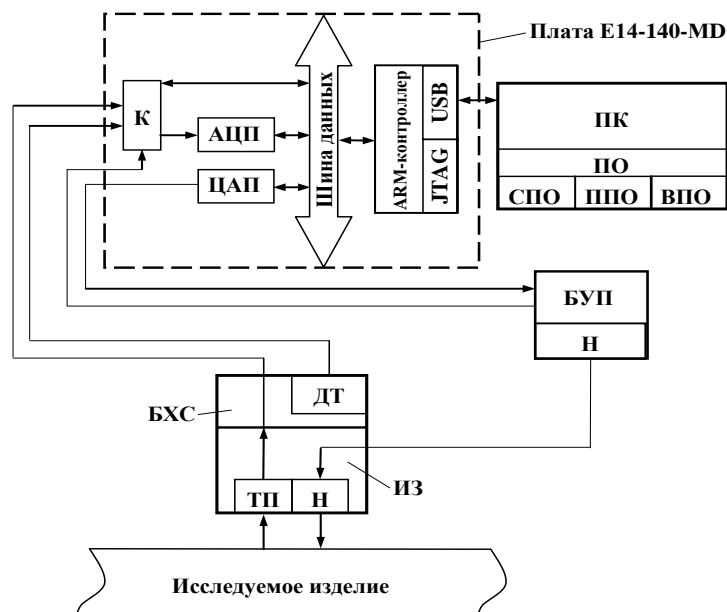


Рис. 1. Схема измерительной системы: ПО – программное обеспечение; СПО, ППО, ВПО – системное, прикладное и вспомогательное программное обеспечение соответственно; БХС – блок холодных спаев; ДТ – датчик температуры; ТП –термоэлектрический преобразователь

Мощность и длительность теплового воздействия встроенного в подложку ИЗ нагревателя задаются программно. Регулирующий сигнал поступает с цифро-аналогового преобразователя (ЦАП) измерительно-управляющей платы на вход блока управления и питания, где усиливается и подается на полевой транзистор, который в зависимости от регулирующего сигнала изменяет напряжение на выходе БУП так, чтобы нагреватель выделил требуемую мощность.

Измерительный зонд устанавливают контактной стороной на поверхность исследуемого объекта, температура на поверхности которого контролируется ТП. Сигнал с ТП поступает через коммутатор (К) на аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) измерительно-управляющей платы.

Плата E14-140-MD содержит следующие основные блоки.

ARM-контроллер осуществляет управление платой, поддерживает интерфейсы USB и отладочный JTAG.

Коммутатор предназначен для коммутации сигналов с аналоговых входов.

Буфер АЦП может хранить один 14 битный отсчет АЦП в формате 8 + 8 бит с расширенным знаком дополнительного кода.

Двухканальный ЦАП (16 бит) работает не только в асинхронном, но и в синхронном режиме (до 200 кГц), имеет большой рабочий выходной ток и нормированные характеристики при воспроизведении переменного напряжения.

ИС реализует алгоритмы управления режимами эксперимента, определения значений температуры плавления и застывания. ИС позволяет неразрушающим способом определять температурные точки плавления жиров, что может служить признаком, например, для решения вопроса о типе мяса, так как по точке плавления жира можно легко отличить конину от говядины или свинину от мяса собаки.

На рис. 2 представлены полученные экспериментально результаты неразрушающего испытания объекта – говядины. Режимные характеристики (на нагревателе диаметром 4 мм): ток $I = 0,5$ А, напряжение $U = 6$ В. На представленных зависимостях скорости изменения температуры V (в плоскости контакта ИЗ с объектом контроля в центре нагревателя),

отнесенные ко времени τ (рис. 2, б) и значению температуры T_s в центре (рис. 2, в) при исследовании жира говядины, процесс плавления жира зафиксирован при $45\text{ }^\circ\text{C}$.

Измерительная система позволяет определять также значения теплофизических свойств исследуемых объектов [2 – 5], фиксировать плавление и застывание жира по аномалиям теплофизических свойств.

Известные методы не позволяют экспрессно неразрушающим способом определять значения температуры плавления жиров. На предприятиях пищевой промышленности значения температуры плавления и застывания жира определяются в ручном режиме.

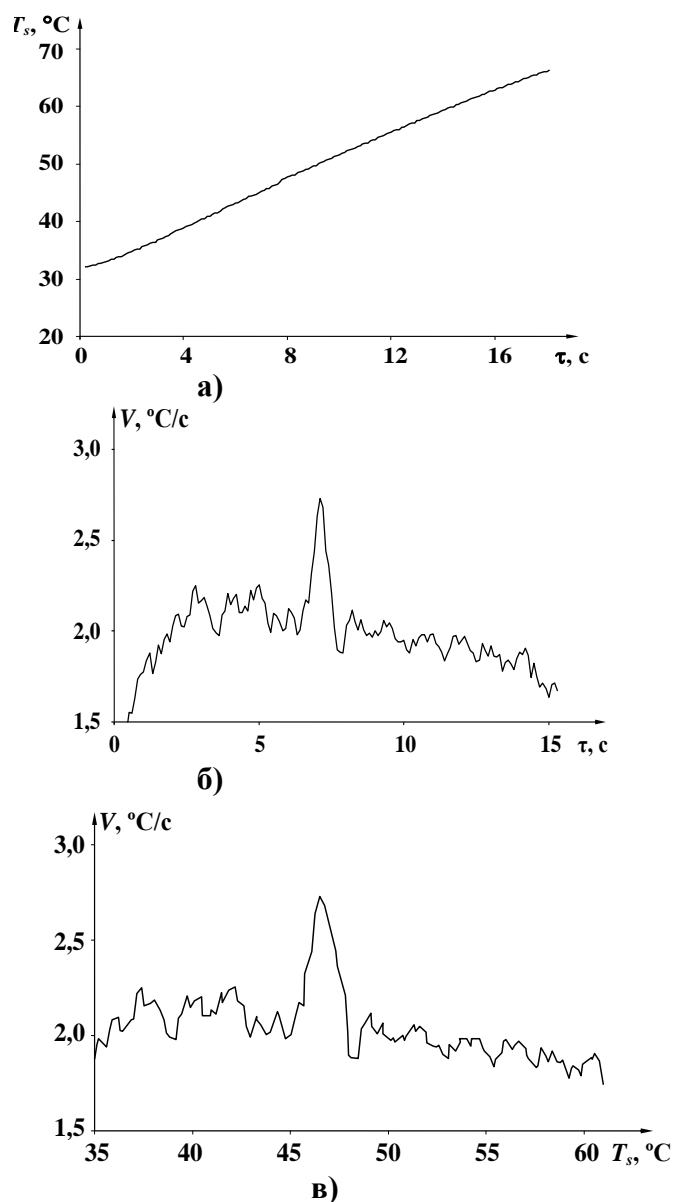


Рис. 2. Зависимости $T_s = f(\tau)$, $V^* = f(\tau)$, $V^* = f(T_s)$

Так для определения температуры застывания жира записывают показания термометра, находящегося в сосуде Жукова, с дальнейшим построением кривой застывания и определением температуры застывания в соответствии с методикой [1].

Известен четырехканальный автоматический измеритель температуры застывания жира, который содержит четыре сосуда Жукова со встроенными датчиками температуры. Датчики через устройства связи подключены к персональному компьютеру.

Известен лабораторный прибор автоматического контроля – измеритель температуры плавления и застывания жира. Прибор снабжен цилиндрической стеклянной кюветой, которая заполняется анализируемым жиром, охлаждается и устанавливается в нагреватель. Плавный нагрев кюветы с жиром производится по программам от персонального компьютера через блок управления. Температура плавления и график перехода жира из твердого состояния в жидкое при нагреве, а также температура застывания жира и график перехода жира из жидкого состояния в твердое при остывании выводятся на экран компьютера.

Разработанная авторами ИС выполнена в виде портативного мобильного варианта, что позволяет проводить неразрушающие испытания мясной продукции, сыров, кондитерских изделий и других пищевых продуктов в полевых условиях (цех предприятия, склад торговой сети, таможня). Применение мобильного варианта ИС, реализующего неразрушающий способ, существенно удешевляет и упрощает анализ продуктов, при нагреве и остывании которых возможны тепловые эффекты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Технологический контроль жиров и жирозаменителей*: учебное пособие, Под ред. профессора О.Б. Рудакова. – СПб.: Издательство «Лань», 2011.
2. Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова. *Многомодельные методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов и изделий*. Монография. – М.: Машиностроение-1, 2004.
3. Н.П. Жуков, Н.Ф., Майникова, С.В. Мищенко, И.В. Рогов. *Методы и средства неразрушающего теплового контроля структурных превращений в полимерных материалах*. Монография. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012.
4. Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, И.В. Рогов. *Способ комплексного определения теплофизических свойств материалов*. Пат. 2167412 Российская Федерация. – Бюл. 4, 2001.
5. Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, И.В. Рогов, А.А. Балашов, О.Н. Попов. *Способ неразрушающего определения температурных характеристик структурных переходов в полимерных материалах*. Пат. 2493558 Российская Федерация.– Бюл. 26, – 2013.

СВЯЗЬ МЕЖДУ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ И МЕТОДОМ ПЕРИОДИЧЕСКОГО НАГРЕВА

Перевозчиков С.М., Загребин Л.Д., Артанов А.М.
ФГБОУ ВПО «ИжГТУ имени М.Т. Калашникова»,

426069, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7. E-mail: psm@idz.ru

В настоящее время для измерения теплофизических свойств (ТФС) широко распространены нестационарные методы, такие как импульсный метод (метод Паркера) [1,2] и метод периодического нагрева [3], различающиеся способом теплового воздействия на образец. В теоретической модели импульсного метода Паркера тепловое воздействие представляется в виде импульса с бесконечно малой длительностью $\delta(t)$. В спектральном виде его можно представить через преобразование Фурье как

$$F\{\delta(t)\} = \Delta(\omega) = e^{-i\omega 0} = 1,$$

т.е. в виде бесконечной суммы колебаний различных частот с одинаковой амплитудой и нулевой начальной фазой. Соответственно, преобразование Фурье от функции температуры по методу Паркера будет представлять собой реакцию образца на гармоническое воздействие, в методе периодического нагрева

$$F\{\theta(Fo)\} = F\left\{1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 Fo)\right\}$$

где $Fo = at/d^2$ - безразмерное время (критерий Фурье), $Pd = \omega d^2/a$ - безразмерная частота (критерий Предводителя), d - толщина образца, a - температуропроводность, t - время, ω - частота. Сдвиг фазы

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\operatorname{Re}}{\operatorname{Im}} = -2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n n^2 \pi^2}{n^4 \pi^4 + Pd^2} \bigg/ \left(\frac{1}{Pd} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n Pd}{n^4 \pi^4 + Pd^2} \right). \quad (1)$$

На рис. 1 показана зависимость $\varphi(Pd)$ для точного решения [3] и формулы (1) с различным количеством членов ряда.

Видно, что в сравнении с точным решением для метода [3] периодического нагрева данные формулы упрощаются.

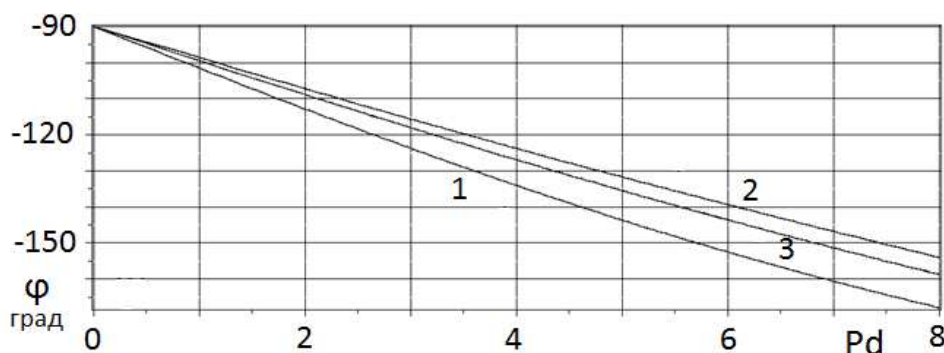


Рис.1. Зависимость $\varphi(Pd)$. 1-количество членов ряда 1, 2-2, 3-точное решение [3]

ЛИТЕРАТУРА

1. W.J. Parker, R.S. Jenkins, C.P. Buttler, G.L. Abbott. *Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity*. J. Applied. Phys., V. 32. **9**. (1961)1679.
2. С.М. Перевозчиков, Л.Д. Загребин. *Автоматизированная система измерения теплофизических параметров металлов и сплавов*. Приборы и техника эксперимента, **3**(1998) 155.
3. Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров. *Теплофизические измерения и приборы*. -Л.: Машиностроение, 1986.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОМБИНИРОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

Пинчук В.А.

*Национальная металлургическая академия Украины,
Украина, 49600, Днепрпетровск, пр. Гагарина, 4. E-mail: valeriya_pinchuk@mail.ru*

По своим теплофизическим, теплотехническим, реологическим и электрическим свойствам водоугольное топливо - вид топлива, характеристики которого существенно отличаются от характеристик составляющих его веществ [1-3]. Поскольку при приготовлении водоугольного топлива можно использовать различные виды углей и отходов углеобогащения, механизм переноса теплоты и теплофизические свойства получаемых топлив весьма разнообразны. С точки зрения технологий термической переработки наибольший интерес представляют данные о теплоемкости, тепло- и температуропроводности водоугольного топлива и их изменение в ходе термической переработки. Поэтому актуальной задачей является разработка методов определения коэффициентов теплопроводности, обеспечивающих простоту реализации, высокую точность и достаточное быстродействие. Одним из эффективных методов определения коэффициента теплопроводности является использование комбинации физического эксперимента и математического моделирования.

При проведении физического эксперимента предлагается использовать метод сравнения, различные вариации которого описаны в [4].

В качестве метода численного моделирования использовано решение обратной задачи теплопроводности путем многократного решения прямой задачи теплопроводности. При этом недостающая информация по граничным условиям, физическим параметрам и условиям протекания реального теплового процесса, определяется непосредственно в ходе проведения экспериментальных исследований на эталонном веществе и в последующем используется при математическом моделировании.

В рамках поставленной задачи по определению значений коэффициента теплопроводности водоугольных топлив разработана экспериментальная установка. Экспериментальная установка состоит из измерительного участка и системы управляющих и регистрирующих приборов. Схема измерительного участка экспериментальной установки представлена на рис. 1. Измерительный участок состоит из нагревателя 1, верхней 2, нижней 3 частей корпуса, выполненных из нержавеющей стали, и охладителя 4. Нагреватель выполнен из нихромовой проволоки, намотанной на массивный медный цилиндр, который теплоизолирован со всех сторон, кроме нижней части, контактирующей с верхней частью корпуса (теплоизоляция на рис. 1 не показана). Верхняя часть корпуса 2 соединена с верхним термодиском 5, изготовленным из меди, и представляет собой неразбираемую в процессе эксплуатации конструкцию. Нижняя часть корпуса соединена с нижним термодиском 6, также выполненным из меди. Для уменьшения потерь теплоты через корпус отсек для водоугольного топлива 7 и прилегающие к нему поверхности изолированы фторопластовой вставкой 8. В верхней и нижней частях корпуса установлены термодиски 9-16. Показания термодисков передаются на аппаратно-измерительный комплекс, который позволяет контролировать, обрабатывать и выводить на экран компьютера значения параметров в режиме реального времени. В собранном виде конструкция является герметичной и выдерживает давление до 3 МПа.

Для определения коэффициента теплопроводности из полученного экспериментального распределения температур необходимо выполнить решение обратной задачи теплопроводности. В качестве метода численного решения обратной задачи

теплопроводности был выбран метод многократного решения прямой задачи теплопроводности [5] с оптимизацией итераций методом золотого сечения [6].

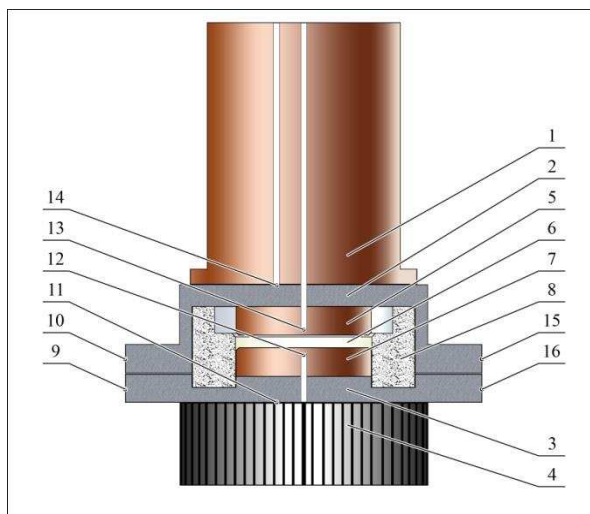


Рис. 1. Схема измерительного участка экспериментальной установки для определения теплофизических свойств водоугольного топлива

Уравнение теплопроводности, описывающее перенос теплоты в рассматриваемой экспериментальной установке, имеет следующий вид:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r} \left(a \cdot \frac{\partial t}{\partial r} \right) + \frac{a}{r} \cdot \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} \left(a \cdot \frac{\partial t}{\partial z} \right), \quad (1)$$

где t – температура, °С; τ – время, с; r – радиус-вектор, м; z – аппликата, м; a – коэффициент теплопроводности $a = f(t, z, r)$, м²/с.

Приведенное дифференциальное уравнение теплопроводности (1) с учетом граничных условий решалось методом прогонки, который хорошо известен и является достаточно эффективным численным методом решения подобных задач [7]. Расчеты проводились до достижения стационарного режима.

При построении алгоритма использовалась ортогональная равномерная расчетная сетка с шагом 0,5 мм по обеим координатам. Геометрические размеры расчетной схемы соответствовали размерам экспериментальной установки. Численное интегрирование по времени осуществлялось с шагом $\Delta\tau=3$ с, который определен в процессе тестовых расчетов.

По результатам физического эксперимента на эталонном веществе (дистиллированная вода) и решении обратной задачи теплопроводности определялись граничные условия, физические параметры и условия протекания реального теплового процесса. Полученные экспериментальные данные на эталонном веществе использовались для проверки адекватности разработанной математической модели по определению коэффициента теплопроводности. Расхождение полученных данных с известными значениями коэффициента теплопроводности воды при различных температурах составило 1-3 %.

В процессе физического эксперимента на водоугольном топливе фиксировалось распределение температурных полей. В процессе численного моделирования воспроизводились условия проведения эксперимента на водоугольном топливе, и распределение нестационарных температурных полей рассчитывалось многократно до момента достижения стационарного режима. Из полученного стационарного распределения температур выбирались значения температур в точках, соответствующих точкам установки термопар в экспериментальной установке. Расчетные и экспериментальные значения

сравнивались, если отличие между ними превышало заданную погрешность, значение коэффициента теплопроводности изменялось, и расчет повторялся.

Результаты определения значений коэффициентов теплопроводности образцов водоугольных топлив предложенным методом комбинирования физического эксперимента и математического моделирования в диапазоне изменения температуры 40-150 °С приведены на рис. 2.

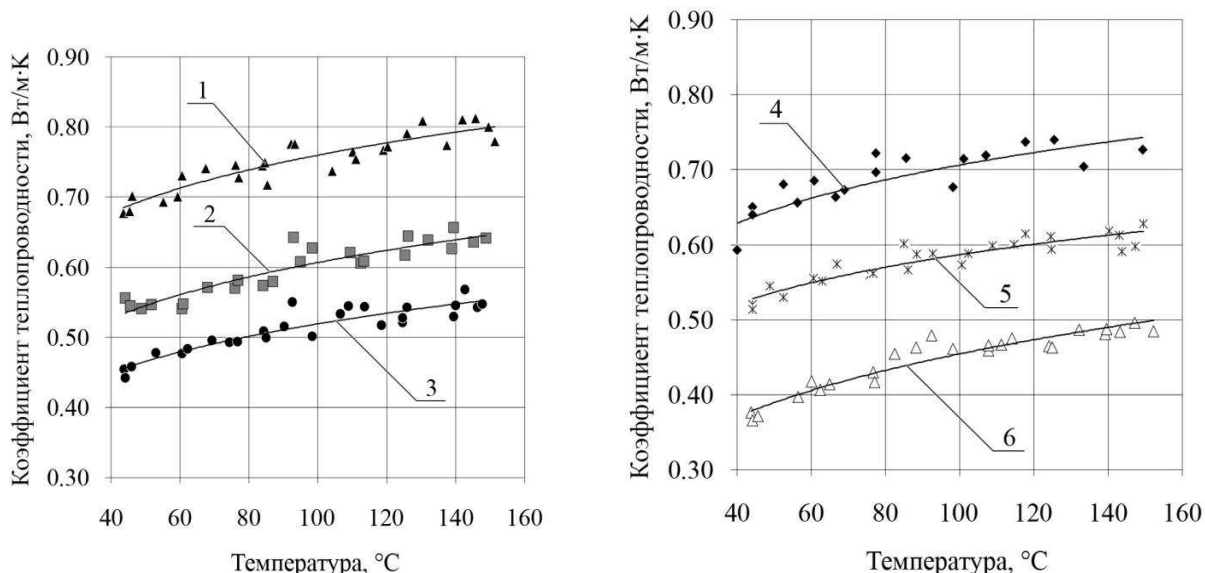


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для водоугольных топлив, полученных из углей различных марок: 1- из антрацита; 2 - из длиннопламенного угля; 3- из бурого угля; 4 - из газового угля; 5 - из жирного угля; 6 - из тощего угля

Как видно, коэффициент теплопроводности водоугольного топлива существенно увеличивается по сравнению с углем и изменяется от 0,41 до 0,81 Вт/м·К, закономерно увеличиваясь с ростом температуры в исследуемом диапазоне. Практическое применение полученных результатов исследования теплофизических свойств водоугольных топлив может быть непосредственно связано с моделированием теплообменных процессов горения и газификации, а также проектированием энергетического оборудования для термической переработки водоугольных топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Пинчук, А.М. Должанский. *Исследование электрических свойств водоугольных суспензий*. Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика: Збірник наукових праць. Дніпропетровськ: Нова ідеологія. **5** (2013) 171.
2. В.А. Пинчук, В.Е. Жуков, Т.А. Шаарабура. *Экспериментальные исследования теплопроводности водоугольных суспензий*. Современная наука: идеи, исследования, результаты, технологии. Днепропетровск: «НПВК Триакон». **1(12)** (2013) 149.
3. Г.С. Ходаков. *Водоугольные суспензии в энергетике*. Теплоэнергетика. **1** (2007) 35.
4. В.С. Чиркин. *Теплопроводность промышленных материалов*. М.: Машиностроение, 1957.
5. А.В. Лыков. *Теория теплопроводности*. М.: «Высшая школа», 1967.
6. Н. Н. Моисеев, Ю. П. Иванилов, Е. М. Столярова. *Методы оптимизации*. Учеб. пособие для вузов, М., Наука, 1978.
7. А.А. Самарский. *Теория разностных схем*. М.: Наука, 1983.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ТКАНЕЙ ДИНАМИЧЕСКИМ КОМПЛЕКСНЫМ МЕТОДОМ

Бурков И.А., Пономарев Д.Е., Цыганов, Д.И.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.

E-mail: bauman@bmstu.ru

В настоящее время развивается использование низких температур в медицине. Задачи, встающие на пути криомедицины, являются междисциплинарными. Так для создания и разработки нового оборудования необходимо рассчитывать процессы теплообмена, протекающие в биологических тканях. Для этого необходимо знать теплофизические свойства объектов воздействия и устанавливать их зависимости от самого воздействия на всем необходимом диапазоне температур, с учетом скорости её изменения. Однако на данный момент существует недостаток такой информации. Таким образом, разработка биофизических моделей тканей и определение их теплофизических свойств является актуальным направлением развития науки о жизни.

При исследовании взаимодействия «холода» и биологической ткани в первую очередь рассматривают: плотность, теплопроводность и теплоемкость. Источником информации о теплофизических свойствах являются результаты независимых теплофизических измерений, которые возможно получить только тогда, когда они производятся в условиях, максимально приближенных к реальным тепловым процессам [1].

Теплофизические свойства биологических тканей не являются постоянными величинами и зависят от множества факторов, что усложняет их измерение. Среди этих факторов стоит в первую очередь отметить разницу между тканью *in vivo* и *in vitro*, а также влияние влагосодержания на характеристики биотканей.

В тканях *in vivo*, характерной особенностью является наличие достаточно интенсивного кровотока и метаболизма. Одной из моделей учета особенностей ткани *in vivo* является так называемая эффективная теплопроводность [2]. Удобство заключается в том, что в расчетах можно использовать теплопроводность, посчитанную вне живого организма (*in vitro*), с учетом некоторой поправки. Очевидно, что эксперименты *in vitro* являются менее достоверными, чем *in vivo*, и в большинстве своем бывают лишь необходимой предварительной стадией для оценки возможности и необходимости последующих исследований *in vivo*.

Следующей особенностью биологических тканей является влагосодержание. У большинства из них основным компонентом является вода, что в значительной степени определяет их теплофизические свойства. Так, для биотканей с низким содержанием воды значительных изменений теплопроводности при температурах, соответствующих интервалу фазового перехода, не наблюдалось. Однако в биологических тканях с высоким влагосодержанием наличие фазового перехода приводит к особой нестабильности свойств биологических тканей, поэтому только при одновременном и всестороннем исследовании образца удастся улавливать взаимосвязь между совокупностью его тепловлажностных характеристик. Следовательно, возникает необходимость одновременно измерять как равновесные тепловые характеристики, т.е. теплоемкость, так и переносные, т.е. теплопроводность и температуропроводность.

Из выше сказанного следует, что для измерения теплофизических свойств биотканей целесообразно применять комплексные динамические методы измерения, в которых образец

в процессе опыта монотонно изменяет свою температуру. Одновременно все три теплофизические характеристики образца могут активно проявлять себя только в нестационарных нелинейных температурных полях [3]. Для таких целей предложено использовать экспериментальную установку ИТС-лс-10, разработанную в лаборатории кафедры физики Санкт-Петербургского НИУ ИТМО.

Согласно техническому паспорту прибора ИТС-лс-10 среднеквадратичная погрешность по трем опытам для теплопроводности составляет 7-8%, для теплоемкости 5-7%. Охлаждение в экспериментах проводилось с использованием ПКХМ на смесях хладагентов, с минимально достижимой температурой около минус 110 °С. Проводятся эксперименты с калибровочным образцом из полиметилметакрилата, аттестованного ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». При выходе на режим максимальная погрешность не превышает 10 %, однако проявляется нестабильность результатов.

Проводятся работы по оптимизации данного прибора и программного обеспечения для целей измерения теплофизических свойств. В дальнейшем предполагается продолжить внедрение данного прибора для измерения теплофизических свойств различных образцов биологической ткани *in vitro*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.С. Платунов, И.В. Баранов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин. *Теплофизические измерения: учеб. пособие*, СПб., СПбГУНиПТ, 2010.
2. Д.И. Цыганов. *Криомедицина: процессы и аппараты*. М., САЙНС-ПРЕСС, 2011.
3. J. Choi, J.C. Bischof. *Review of biomaterial thermal property measurements in the cryogenic regime and their use for prediction of equilibrium and non-equilibrium freezing applications in cryobiology*. *Cryobiology*, vol. 60, Issue 1, 2 (2010) 52.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Хабибуллин Ю.Х., Барышева О.Б.

Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Россия, Казань, 420043, Зеленая, 1. E-mail: a0an@mail.ru

В работе исследуются энергосберегающие покрытия на основе синтетических полимеров. Одним из эффективных путей повышения деформационно-прочностных свойств энергосберегающих покрытий является разработка рациональных методов модификации их составов.

Для создания ударопрочных и химически стойких энергосберегающих покрытий на основе сетчатых полимеров перспективным является использование в качестве модификаторов реакционноспособных низкомолекулярных и олигомерных добавок, а в качестве наполнителей – полых стеклянных или керамических микросфер[1].

В то же время отсутствие систематических данных по технологии приготовления модифицированных полимерных составов (подготовки и порядка смешения компонентов, температурно-временного режима отверждения и т.д.) на свойства энергосберегающих покрытий снижает эффективность и ограничивает области их использования.

Для научно-обоснованного выбора рационального технологического регламента сбережения энергии модифицированными полимерными покрытиями важной является оптимизация кинетических параметров их отверждения.

Применение для этих целей методов дифференциально-термического анализа (ДТА) и калориметрии позволило установить, что критерием оптимизации составов и технологических режимов модификации может служить величины эффективной энергии активации процессов отверждения, определяемая по методике Борхарда-Даниэльса [2], как тангенс угла наклона зависимостей логарифма констант скоростей реакции полимеризации и поликонденсации от обратной температуры.

Константа скорости реакции рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{\left(A \cdot \frac{V}{n_0} \right)^{x-1} \Delta T}{(A-a)^x}, \quad (1)$$

где x - порядок реакции, A - общая площадь, ограниченная кривой ДТА, сек. $^{\circ}C$, пропорциональная теплоте реакции ΔH , ΔT - высота температурного пика, $^{\circ}C$, a - область над кривой в тот момент времени, в который вычисляют k , V/n_0 - величина, обратная начальной концентрации.

Анализ экспериментальных данных показал, что максимальный уровень деформационно-прочностных характеристик, химической стойкости модифицированных эпоксидных и полиэфирных энергосберегающих покрытий достигается при минимальном значении эффективной энергии активации процессов отверждения этих материалов.

В случае недостаточной совместимости компонентов предварительный прогрев бинарной смеси (исходный олигомер – реакционноспособный модификатор при температуре наиболее интенсивного взаимодействия их функциональных групп) приводит к росту эксплуатационных характеристик энергосберегающих покрытий. Это обусловлено снижением эффективной энергии активации процесса их структурообразования.

Когда совместимость добавок с синтетическими смолами выше оптимальной, то модификаторы следует вводить в реакционную систему после отвердителя.

На основании полученных экспериментальных результатов нами предложена рациональная технология создания ударопрочных, химически стойких эпоксидных и полиэфирных энергосберегающих материалов, позволяющая наиболее точно реализовывать ценные технические свойства сетчатых полимеров при использовании их для теплоизоляционных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ №2311397 от 27.06.2007г.
2. H.J. Borchardt, F. Daniels. *The application of Differential Thermal Analysis to the study of Reaction Kinetics*. J. Amer. Chem.Soc., V.79 (1957) 41.

ОГНЕЗАДЕРЖИВАЮЩИЙ КЛАПАН

Хабибуллин Ю.Х., Барышева О.Б., Рахманова Л.И.

*Казанский государственный архитектурно-строительный университет,
Россия, Казань, 420043, Зеленая, 1. E-mail: a0an@mail.ru*

Участившиеся в последние годы катастрофы и аварии природного и техногенного характера заставляют повыситься требования к различным устройствам, обеспечивающим безопасность людей и сохранение материальных и культурных ценностей.

Нами было разработано устройство для предотвращения распространения пламени через системы вентиляции и кондиционирования воздуха.

Известен клапан огнезадерживающий типа КОМ-1 [1]. Закрытие клапана осуществляется посредством приводного электромагнитного устройства. При отказе электропривода автоматическое закрытие клапана обеспечивается пружинами, которые освобождаются после расплавления легкоплавкого замка под воздействием высокотемпературных газов.

Недостатком данного устройства является безвозвратная потеря легкоплавкого замка даже после кратковременного воздействия высокотемпературных газов.

Известно также устройство для перекрытия проема вытяжной шахты [2] содержащее корпус с установленной в нем поворотной заслонкой, снабженной замком с легкоплавкой вставкой. Поворотная заслонка охвачена поворотной рамой и соединена с замком и с приводным механизмом.

Недостатком устройства является сложность конструкции, безвозвратная потеря замка после воздействия высокотемпературных газов, а также отсутствие возможности применения автоматического пожаротушения при срабатывании заслонки.

Целью разработки является упрощение конструкции, повышение надежности работы, сохранение работоспособности теплового замка после высокотемпературного воздействия, создание возможности автоматического пожаротушения.

Результат достигается тем, что в огнезадерживающем клапане, включающем поворотную заслонку, установленную в корпусе на горизонтальной оси, тепловой замок выполнен из биметаллической пластины, которая при повышении температуры изгибается, поворотная заслонка при этом перекрывает поток высокотемпературных газов.

Результат достигается также тем, что с наружной стороны корпуса на выступающей части оси установлен кулачок с возможностью взаимодействия с датчиком системы автоматического пожаротушения.

На рис.1 изображена схема устройства (продольный разрез), на рис.2 сечение А-А.

Огнезадерживающий клапан включает корпус 1, в котором установлена закрепленная на оси 2 заслонка 3, приводимая во вращение ручкой 4 с пружиной кручения 5. К фиксирующему элементу 6 прикреплен тепловой замок 7 из биметаллической пластины. С наружной стороны корпуса 1 на выступающей части оси 2 установлен кулачок 8, взаимодействующий с датчиком системы автоматического пожаротушения 9. Уплотнительные ограничители 10 препятствуют распространению высокотемпературных газов.

Устройство работает следующим образом. При повышении температуры внутри корпуса 1 тепловой замок 7 изгибается, вследствие чего выходит из зацепления с поворотной заслонкой 3. Поворотная заслонка 3 под действием пружины 5 плотно прижимается к уплотнительным ограничителям 10 и перекрывает корпус 1. Одновременно кулачок 8, закрепленный на выступающей части оси 2 взаимодействует с датчиком системы автоматического пожаротушения. По окончании высокотемпературного воздействия тепловой замок 7 возвращается в исходное положение, а поворотную заслонку 3 с помощью ручки 4 вновь вводят в зацепление с тепловым замком 7.

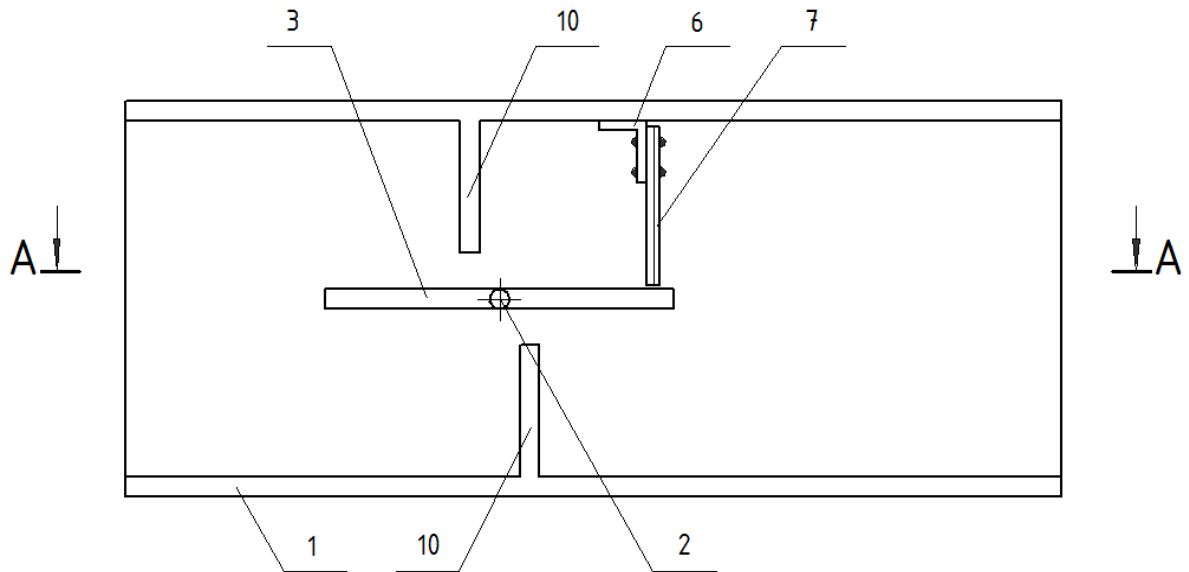


Рис.1. Схема устройства: продольный разрез огнезадерживающего клапана

Таким образом, предлагаемое устройство позволяет упростить конструкцию, повысить надежность работы, сохранять работоспособность теплового замка после высокотемпературного воздействия, а также обеспечивает включение системы автоматического пожаротушения.

На данное устройство был получен патент №130858.

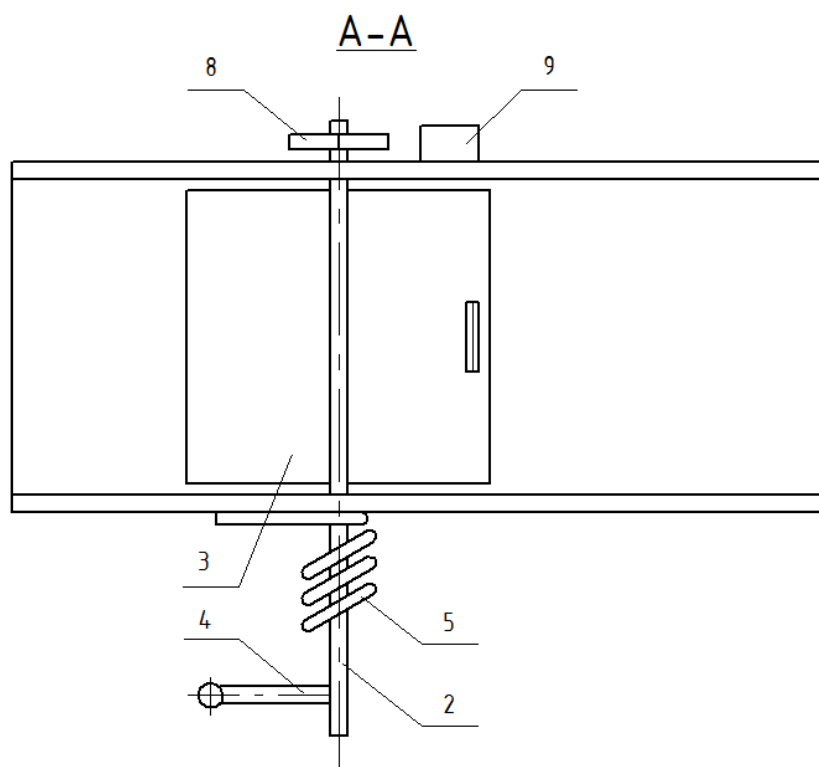


Рис.2. Схема устройства: сечение А-А огнезадерживающего клапана

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Н. Богословский и др. *Внутренние санитарно-технические устройства*. Кн.1. / под ред. Н.Н. Павлова и Ю.И. Шиллера. – М.: Стройиздат, 1992.
2. А.С. СССР №1370385, бюл. 4, опубл. 30.01.88г.

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ИСТИННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕЧЁРНЫХ ТЕЛ ПО СОБСТВЕННОМУ ИЗЛУЧЕНИЮ В ОБЛАСТИ, ПОДЧИНЯЮЩЕЙСЯ ЗАКОНУ ВИНА

Свет Д.Я.

*Объединённый Институт Высоких Температур Российской Академии Наук,
Россия, 127412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13/19. E-mail: svetdya17@mail.ru*

Известно, что проблема измерения истинной температуры нечёрных тел решена на основе спектропирометрии [1] и имеются промышленные компании [2], которые выпускают спектропирометры для широкого диапазона температур серийно. Однако, несмотря на это, спектропирометрия в течение последних 10 – 15 лет получила развитие в основном лишь в научных исследованиях и не получила сколько-нибудь широкого распространения в промышленности, энергетике, химии и др.

До сих пор в разнообразных областях промышленности, металлургии, машиностроении, энергетике преобладают методы маловолновой пирометрии, яркостной, спектрального отношения. С другой стороны требования к точности измерений температуры во всех этих областях повышаются, и развитие получают методы маловолновой пирометрии, измеряющих истинную температуру. К таким методам, в первую очередь, должны были бы принадлежать методы двойного спектрального отношения. Методы, позволяющие исключить влияние спектральной излучательной способности.

Однако, основным недостатком этих методов, как известно, является то, что в природе линейная зависимость логарифма излучательной способности, на которой основан этот метод, имеет место лишь при весьма близко расположенных длинах волн.

В настоящем докладе рассматривается метод двойного спектрального отношения, работающий при эквидистантном расположении длин волн, но обладающий в несколько раз меньшей методической погрешностью, чем «классический» эквидистантный метод двойного спектрального отношения.

В «классическом» методе двойного спектрального отношения результирующий сигнал, как известно, будет:

$$\ln E = \ln U_1 U_3 / U_2^2,$$

где: $\ln U_1$, $\ln U_2$ и $\ln U_3$ - составляющие спектра теплового излучения:

$$\ln U_1 = \ln \varepsilon_1 - C_2 / \lambda_1 T ;$$

$$\ln U_2 = \ln \varepsilon_2 - C_2 / \lambda_2 T ;$$

$$\ln U_3 = \ln \varepsilon_3 - C_2 / \lambda_3 T ;$$

где: ε_1 , ε_2 и ε_3 - значения коэффициентов спектральной излучательной способности; λ_1 , λ_2 и λ_3 - длины волн; T- температура; C_2 - вторая пирометрическая константа $C_2 = 14388 \text{ мкм.град}$.

При этом $\ln \varepsilon_2 = (\ln \varepsilon_1 + \ln \varepsilon_3) / 2$.

Предлагаемое выражение для определения истинной температуры будет:

$$\ln E = \ln U_1 / U_3 - [(\lambda_1 \ln U_1 + \lambda_3 \ln U_3 - 2 \lambda_2 \ln U_2) / (\lambda_2 - \lambda_1)] = - C_2 / \Delta T$$

$$\ln E = \ln U_1 / U_3 - [(\lambda_1 \ln \varepsilon_1 + \lambda_3 \ln \varepsilon_3 - 2 \lambda_2 \ln \varepsilon_2) / (\lambda_2 - \lambda_1)] = - C_2 / \Delta T$$

где: $\Lambda = \lambda_1 \lambda_3 / (\lambda_3 - \lambda_1)$

Для сравнения в «классическом» методе:

$$\Lambda = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 / (2 \lambda_1 \lambda_3 - \lambda_2 \lambda_1 - \lambda_2 \lambda_3)$$

Рассмотрим работу предлагаемого метода при измерении истинной температуры чистой стали (Fe+0,57%С). Данные по значению излучательной способности взяты из [3].

$$\lambda_1 = 0,6; \lambda_2 = 0,75; \lambda_3 = 0,9; \quad T = 1600^\circ\text{C}$$

$$\ln \varepsilon_1 = -0,95; \quad \ln \varepsilon_2 = -1; \quad \ln \varepsilon_3 = -1,05$$

$$\ln U_1 = -0,95 - 14388 / (0,6 \cdot 1600) = -15,9375;$$

$$\ln U_2 = -1 - 14388 / (0,75 \cdot 1600) = -12,99;$$

$$\ln U_3 = -1,05 - 14388 / (0,9 \cdot 1600) = -11,04166..6$$

$$\ln U_1 / U_3 = -15,9375 + 11,04166..6 - [(-0,6 \cdot 15,9375 - 0,9 \cdot 11,04166..6 + 2 \cdot 0,75 \cdot 12,99) / 0,15] =$$
$$= -14388 / 1,8 \cdot T - 0,1 = -4,99583,$$

где: $\Lambda = 0,6 \cdot 0,9 / 0,3 = 1,8$ и $T = 1600^\circ\text{C}$

В «классическом» методе двойного спектрального отношения $\Lambda = 9$, т.е. в 5 раз выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д.Я. Свет. патент США №3537314; патент Великобритании № 1207984; патент Франции № 1527036 и др.
 2. R. Felice. *Temperature its Measurement and Control in Science and Industry*. **7** (2003) 711.
 3. К.М. Шварёв, В.С. Гуцин, В.П. Гельд и др. *Теплофизика*. **17**, **1** (1979) 66.
-

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Adelmann P., 229
Devaux X., 275
Dossot M., 275
Gamage R.P., 365
Greaves C., 229
Kiefer J., 282
Lee Y., 275
Mases M., 275
McRae E., 275
Noël M., 275
Seeger T., 282
Waldbock J., 275
Wolf Th., 229, 231
Абдикаримов Б.Ж., 90
Абдулагатов И.М., 33, 116, 171, 174, 193,
196, 199, 202, 365
Абдулагатова З.З., 365
Абдулвахидов К., 283
Абдуллин И.Ш., 340
Адебайо А.А., 273
Адекенов С.М., 144
Азизов Н.Д., 196, 199, 202
Александров В.Д., 52
Александров И.С., 131, 350
Алексеев А.А., 113
Алексеев С.Г., 206
Алехин А.Д., 82, 83, 86, 90
Алешин В.А., 179
Алиев А.М., 116
Алиев Р.М., 193
Алиханян А.С., 216
Алтарев В.А., 21
Алчагиров Б.Б., 118, 121
Амерханова Ш.К., 52
Амирова А.А., 349
Ананьев С.Ю., 275
Анашкин И.П., 48
Ануфриева О.И., 230, 231
Апфельбаум Е.М., 50
Аристова Н.М., 192, 210
Артанов А.М., 280, 408
Архестов Р.Х., 118, 121
Астафьев В.В., 371
Афонин П.Д., 124
Ахмедова-Азизова Л.А., 193, 196, 199, 202
Ахметлатыпова Д.Д., 4
Ахтямов Э.Р., 60
Ашмянская Е.И., 243
Бадавов Г.Б., 193
Бадалов А., 204
Бадретдинова Л.Х., 5
Бакмаев А.Г., 365
Барабанов В.П., 273
Барагунова Ж.М., 136
Баранский М.В., 300, 302
Барбин Н.М., 206
Баронин Г.С., 304
Барышева О.Б., 208, 398, 414, 416
Батенин В.М., 370
Батырова Р.Г., 171
Безгомонова Е.И., 6
Бектурганова А.Ж., 145
Белашенко Д. К., 54
Беликов Р.С., 267
Белов Г.В., 53, 192, 210
Бельтюков А.Л., 371
Белякова Р.М., 327
Беспятов М.А., 230
Билалов А.Р., 346
Билоус О.И., 83, 86
Благонравов Л.А., 380
Блинов Т.Х., 275
Блохина А.Г., 399
Бойчук А.С., 344
Бондаренко В.Л., 125
Бродова И.Г., 371
Бузник В.М., 304
Булавин В.И., 213
Буланов Е.Н., 399
Булейко В.М., 9
Бурков И.А., 413
Быков В.А., 361
Бычинский В.А., 226, 260
Бычков Н.Г., 390
Валеева Э.Э., 166
Валякин В.Н., 125
Валякина А.В., 125
Ван-Чин-Сян Ю.Я., 250
Василев В.А., 157
Васильев В.П., 65
Васильев С.О., 405
Вассерман А.А., 126, 344
Вахитов Т.Р., 290
Величковская Н.И., 250
Войтенко С.И., 243
Войтешенко А.В., 90

- Волосников Д.В., 381
Воробьев А.Б., 154, 382
Воробьев В.С., 50
Воробьев Е.С., 174
Воронцов А.Г., 12
Высотский В.В., 339
Вьюнник И.Н., 213
Вязовкин И.В., 229, 230, 231
Габитов И.Р., 353
Габитов Ф.Р., 4
Гавашели Ю.О., 95
Гаджиев Г.Г., 346, 349
Гаджиев С.М., 365
Галашев А.Ю., 293, 296
Галимова А. Т., 57
Галяметдинов Ю.Г., 20
Гарифзянова Г.Г., 130, 278
Гаркушин А.И., 15
Гаркушин И.К., 15, 24, 40
Гаршев А.В., 354
Гафуров Б.А., 204
Геллер В.З., 313
Гельчинский Б.Р., 264
Герасимов А.А., 131, 350
Герк С.А., 308
Гильмутдинов И.И., 275
Гильмутдинов И.М., 275
Голованова О.А., 308
Голодков О.Н., 124
Голубева Н.В., 180, 182
Горак Ю.И., 217
Горбатов В.И., 60
Горленко Л.Е., 65
Горохов Л.Н., 165, 210
Грибченкова Н.А., 216
Григорьев Б.А., 9, 131, 350
Григорьева В.Д., 387
Гришин П.В., 300, 302
Губанова Т.В., 24, 40
Гудкова И.А., 387
Гумеров Ф.М., 4, 57
Гусаров А.В., 134, 210
Гутников С.И., 402
Давлатов Н.Б., 49
Давыдов А.Г., 17
Далингер И.Л., 154
Данилова-Третьяк С.М., 279
Дворянова Е.М., 43
Делицын Л.М., 39
Дибривный В.Н., 217
Дивин А.Г., 304
Дмитриева Е.Г., 393
Доброхотова Ж.В., 286
Долгобородов А.Ю., 275
Доронин Я.И., 163
Дружинина А.И., 220
Дудкина Е.Н., 243
Дьяченко А.Н., 304
Дьяченко Е.О., 103
Дьяченко О.В., 125
Дюльдина Э. В., 54
Евсеева Л.Е., 279
Ефимов Н.Н., 286
Жаворонок Е.С., 339
Жанымханова П.Ж., 144
Железный В.П., 313, 317, 320, 323
Жуков Н.П., 405
Загребин Л.Д., 280, 408
Зарипов З.И., 353
Зарипова М.А., 49
Зеодинов М.Г., 148
Зицерман В.Ю., 223
Иванникова Н.В., 387
Ивченко Д.А., 317, 320
Ильин К.К., 96, 105
Ильина С.Г., 109
Ильиных С.А., 264
Иноземцев А.В., 382
Иноземцев Я.О., 154, 382
Иосилевский И.Л., 26
Исаев И.А., 29
Истомин В.А., 9
Кадатский М.А., 271
Калажоков З.Х., 136
Калажоков Заур Х., 136
Калажоков Х.Х., 136
Каллаев С.Н., 283, 365
Каплун А.Б., 385, 387
Капорцев В.С., 77
Карданова З.В., 136
Карякин М.Е., 20
Касенов Б.К., 140, 144, 145
Касенова Ш.Б., 140, 144, 145
Катнов В.Е., 300
Катнова Р.Р., 290, 302
Качалов В.В., 370
Кегадуева З.А., 118, 121
Кидяров Б.И., 387
Кирдянкин Д.И., 286
Киселев М.Р., 253, 337

- Кислый А.Н., 125
Клинов А.В., 14, 48, 356
Клюев В.А., 253, 337
Кнотько А.В., 354
Князев А.А., 20
Князев А.В., 399
Кобзев Д.Е., 304
Козлов Д.Н., 282
Козловский С.В., 126
Колосов А.Ю., 334
Кольцов А.Г., 168
Комиссарова Н.Н., 160
Конькова Т.С., 154
Копич Н.И., 188
Коробов И.С., 21
Корокин В.Ж., 399
Королева О.Н., 226, 260
Коротеев П.С., 286
Коротин А.В., 54
Коршунов И.Г., 60
Кос Р.В., 250
Костановская М.Е., 148
Костановский А.В., 148
Костина Г.В., 374
Костицын О.В., 5
Котомкина А.В., 92
Кочубей В.В., 217
Краснов М.А., 43
Крашанинин В.А., 264
Крупин А.С., 20
Крупин С.В., 273
Куанышбеков Е.Е., 145
Куанышев В.Т., 21
Кудрявцев Д.А., 36, 51
Кузнецов К.И., 62
Кузнецова И.В., 275
Кузьмина К.И., 228
Кулаков А.А., 236
Куликов А.Н., 210
Куликов Л.А., 149
Куликова Т.В., 361
Кулямина Е.Ю., 223
Кумеев Р.С., 228
Курбанова Э.Д., 327
Курилович А.В., 370
Куриченко А.А., 60
Курский В.Ф., 105
Кучкина Н.В., 177
Ладьянов В.И., 280, 371
Лаптева Л.И., 232
Лепешкин А.Р., 388, 390
Ливашвили А.И., 374
Лознецова Н.Н., 253, 337
Лопатин С.И., 252
Лукьянов Н.Н., 313, 317
Лукьянова В.А., 220
Лысенко В.А., 65
Ляховицкий М.М., 152, 168, 172
Магомедов Я.Б., 346
Магомедов М-Р.М., 349
Майникова Н.Ф., 405
Маликов М.М., 370
Малкин А.И., 253, 337
Малыгин А.В., 14
Мальчевский В.П., 126
Мамедова Н. А.-к., 24
Маркин А.В., 177
Мартынова И.А., 26
Маршалек А.С., 250
Матюшин Ю.Н., 154, 382
Махатова Н.А., 246
Мацкевич М.Ю., 229, 231
Мацкевич Н.И., 229, 230, 231
Медведев Д.А., 254
Менделеев В.Я., 369, 370
Меньшикова С.Г., 371
Мешалкин А.Б., 385, 387
Мешков В.В., 358
Милявский В.В., 275
Минибаева Л.Р., 14
Минина Н.А., 152, 168, 172
Мирошниченко Е.А., 154
Мирсаидов У.М., 204
Митрофанова А.Н., 65
Моденов А.А., 380
Монаенкова А.С., 179
Моценская Е.Ю., 77
Мудрый С., 80
Мукушева Г.К., 144
Мухамедзянов Г.Х., 174
Мухаметшина И.Ю., 280
Мясниченко В.С., 331, 334
Назмутдинов А.Г., 15
Накипов Р.Р., 353
Насрулов Х., 204
Нестерова Т.Н., 220
Никешин В.В., 356
Никешина Ю.М., 356
Никитин Е.Д., 27
Николаева О.П., 290

- Никольский В.М., 188
Никулин А.Г., 317, 313
Новиков А.Н., 157, 160, 163
Новиков И.И., 168
Новоторцев В.М., 286
Обушак Н.Д., 217
Овчинников В.В., 232, 234, 236
Огородникова Т.Г., 243
Омаров З.М., 283, 349
Оракова С.М., 29
Орлов Ю.Д., 92, 256
Осин С.Б., 134
Осина Е.Л., 134, 165, 210
Остапчук Ю.Л., 90
Павлов Ю.В., 402
Панфилович К.Б., 166
Паньшина Д.Д., 354
Пенкин А.Г., 394
Перевозчиков С.М., 280, 408
Петрик Г.Г., 67, 73
Петьков В.И., 113
Пешкин Д.С., 393
Пешкина К.Г., 17
Пикалова Е.Ю., 377
Пименова С.М., 220
Пинчук В.А., 410
Писарев В.В., 266
Повар И.Г., 238, 241
Поддубский О.Г., 180, 182
Покрасин М.А., 152, 168, 172, 394
Полев В.Ф., 60
Полихрониди Н.Г., 171
Полухин В.А., 327
Полюганич М.П., 317
Поляченко Л.Д., 243
Поляченко О.Г., 243
Пономарев Д.Е., 413
Попов А.П., 27
Попов В.Н., 358
Попов В.С., 267
Попов Д.А., 253, 337
Попов О.Н., 405
Прокоп Р.Т., 217
Пронкин А.А., 148
Прохоренко С.В., 80
Пуняк М.Я., 217
Пустовгар Е.А., 354
Путляев В.И., 354
Раджабова Л.М., 33
Рассохина Л.Ю., 157, 160
Расулов С.М., 29
Рахманова Л.И., 416
Рахманова О.Р., 293
Ригмант Л.К., 327
Ролдугин В.И., 339
Рошупкин В.В., 152, 168, 172, 394
Рудников Е.Г., 82, 83, 90
Русакова Н.П., 92
Русин С.П., 372
Рустембеков К.Т., 246
Рыков В.А., 51
Рыков С.В., 36, 51
Рюмин М.А., 286
Рябикин С.С., 317, 320
Рябов А.В., 249
Сабирзянов А.Н., 275
Савинцев А.П., 95
Сагдеев А.А., 57
Сагдеев Д.И., 174
Сагинтаева Ж.И., 140, 145
Садыков С.А., 283
Саидов С.М., 6
Самосудова Я.С., 177
Самсонова И.Н., 24
Самуйлов В.С., 180, 182
Сафаров М.М., 49
Сачков И.Н., 21
Свет Д.Я., 418
Сдобняков Н.Ю., 331, 334
Сейсенова А.А., 145
Семерикова А.Н., 229
Сенченко В.Н., 267
Сенчихин И.Н., 339
Синельщиков В.А., 39
Синицын Г.Д., 40
Скрипов П.В., 381
Скутина Л.С., 254, 377
Слепушкин В.В., 77
Смагулова Д.И., 145
Смирнов Е.Б., 5
Смирнова Н.Н., 124, 177
Смотров М.П., 105
Собечко И.Б., 250
Соболева А.В., 380
Соболь Н.Л., 152, 168, 172
Соколов Д.Н., 334
Сокотущенко В.Н., 270
Солдатов А.В., 275
Соловьев С.Н., 163
Солодовников С.Ф., 385, 387

- Спыну О.О., 238, 241
Стаднык Б., 80
Станкевич А.В., 5
Стариков С.В., 266
Старостин А.А., 381
Стеблевский А.В., 216
Степанов Г.В., 6
Стефановский А.Н., 125
Столярова В.Л., 252
Судьин В.В., 354
Сухих А.А., 62
Сычев Г.А., 39
Танаева С.А., 279
Таова Т.М., 121
Таразанов С.В., 220
Теляков Э.Ш., 4
Тен К.А., 5
Терентьев В.Ф., 394
Терентьев Д.И., 206
Терентьева Е.В., 43
Терехова И.В., 228
Тиллоева Т.Р., 49
Тифлова Л.А., 179
Ткачев Н.К., 17
Тойгамбекова Н., 144
Толкачева Л.Н., 188
Толочко Б.П., 5
Топоров Ю.П., 253, 337
Трунова А.Н., 15
Тупицын А.А., 226, 260
Туровцев В.В., 92, 256
Туртубаева М.О., 140, 145
Уали А.С., 52
Умирзаков И.Х., 45
Усачева Т.Р., 228
Успенская И.А., 149
Устюжанин Е.Е., 36, 50, 51
Утенков В.Ф., 62
Фам Тхи Лан, 228
Ферзилаев Р.М., 283, 365
Филонова Е.А., 254, 377
Фокин Л.Р., 223, 358
Фомина М.Г., 174
Хабибуллин Ю.Х., 208, 398, 414, 416
Хайруллина А.Р., 14
Хасанова Г.Р., 208
Хасаншин Т.С., 180, 182
Хацукова Р., 136
Хищенко К.В., 271
Храпковский Г.М., 130, 278
Христолюбов Н.Р., 48
Христолюбова В., 340
Хубатхузин А., 340
Худяков В.В., 304
Церажков П.И., 273
Цыганов, Д.И., 413
Чачин А.И., 264
Чепурина З.В., 99, 103
Черевко А.Г., 185
Черкасов Д.Г., 96, 99, 103, 105
Чернов А.И., 152, 168, 172, 394
Чернова Е.М., 256
Четвержук Я.А., 250
Чеховской В.Я., 256
Шавалеев М.Р., 206
Шакиров И.Р., 5
Шарнин В.А., 228
Шевелев С.А., 154
Шевелёва В.Э., 377
Шериева Э.Х., 136
Шестова Т.Д., 323
Шилов А.Л., 252
Шимчук Н.А., 313, 320
Шипилов А.С., 113
Шифрина З.Б., 177
Шкинева Т.К., 154
Шлегель В.Н., 385, 387
Шляпов Р.М., 52
Штенберг М.В., 226, 260
Шугуров С.М., 252
Шуняев К.Ю., 361
Щемелёв А.П., 180, 182
Юрков Г.Ю., 304
Яблонских Т.И., 371
Ягодин Д.А., 361
Яковлев А.А., 188
Яковлев П.П., 179
Якунина М.И., 374

СОДЕРЖАНИЕ

Стендовые доклады	
Секция 1. Уравнения состояния, фазовые переходы и критические явления.....	3
Секция 2. Термодинамические свойства. Базы данных.....	112
Секция 3. Экстремальные состояния вещества.....	263
Секция 4. Наноматериалы, наножидкости, межфазные явления.....	272
Секция 5. Транспортные, оптические и радиационные свойства.....	343
Секция 6. Техника теплофизических измерений.....	379
Авторский указатель.....	420

Издательство «Отечество»
420111, Казань, Лево-Булачная, 24

Отпечатано с готового оригинала-макета
в ООО ПК «Астор и Я»
420021, г. Казань, ул. Ахтямова, 4-3
тел. 260-44-40, 212-21-40

Заказ № 563 от 03.10.14 г.
Формат 60x84 1/8. Усл.печ.л.53,5.
Бумага офсет 80 г. Печать ризографическая.
Тираж 300 экз.