

На правах рукописи



Коротковский Вадим Игоревич

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЖИДКИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ
ГАЛОГЕНОЗАМЕЩЕННЫХ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Курск 2013

Работа выполнена в государственном бюджетном образовательном
учреждении высшего профессионального образования
«Курский государственный университет»

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор Неручев Юрий Анатольевич
Официальные оппоненты:	Рощупкин Владимир Владимирович доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией «Физических ме- тодов исследования материалов» «Институ- та металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова» РАН Миргород Юрий Александрович доктор химических наук, профессор, заме- ститель директора Регионального центра нанотехнологий Юго-Западного государ- ственного университета
Ведущая организация:	Московский государственный областной университет, г. Москва

Защита состоится «19» декабря 2013 г. в 13 ч. 30 мин. на заседании диссертаци-
онного совета Д 212.105.04 при Юго-Западном государственном университете
по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного государ-
ственного университета.

Автореферат разослан « » ноября 2013 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.105.04

Л. И. Рослякова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Основной задачей физики конденсированного состояния является установление связи макроскопических свойств вещества с его молекулярной структурой, характером и интенсивностью межмолекулярных сил. В этой связи экспериментальные и теоретические исследования равновесных свойств различных веществ весьма актуальны.

В силу специфических особенностей жидкости физика жидкого состояния заметно отстаёт в своём развитии от теорий газового и кристаллического состояний вещества. Высокий уровень развития статистических теорий газов и кристаллов обусловлен возможностью использования простых модельных представлений газового и кристаллического состояний. В случае же жидкого состояния вещества, сочетающего сильное взаимодействие между молекулами с относительно большой неупорядоченностью их расположения, построение общего универсального уравнения состояния, описывающего свойства жидкостей любой природы, по-видимому, крайне затруднительно.

Несомненный интерес представляют исследования теплофизических свойств веществ, обладающих однотипной структурой молекул и сходным характером межмолекулярных сил, к числу которых относятся предельные углеводороды и их галогенозамещённые. Совместное изучение теплофизических свойств указанных веществ имеет большое научно-теоретическое значение, так как способствует выявлению закономерностей в изменении калорических и упругих свойств жидкостей, связанных с особенностями структуры молекул и характера межмолекулярных сил. Степень актуальности всесторонних исследований физико-химических свойств галогенозамещённых углеводородов существенно повышается в связи с их широким и многообразным использованием в химической, нефтехимической, газоперерабатывающей, фармацевтической промышленности и других областях.

Диссертационная работа выполнена на кафедре общей физики Курского государственного университета в соответствии с тематическим планом научно-исследовательских работ КГУ и грантом Ученого совета КГУ «Изучение калорических свойств органических жидкостей и их бинарных систем» (2010 г.).

Целью диссертационной работы является исследование калорических и акустических свойств высокомолекулярных предельных углеводородов и их галогенозамещённых и оценка возможности использования дискретно-континуальной модели жидкости для описания и прогнозирования этих свойств.

Задачи исследования:

- разработка экспериментальной установки и методики измерения изобарной теплоемкости органических жидкостей при атмосферном давлении;
- проведение измерений изобарной теплоемкости, плотности и скорости ультразвука в исследуемых жидкостях в рабочем интервале температур с заданной погрешностью;
- расчёт важнейших теплофизических свойств исследуемых веществ по данным экспериментальных исследований и анализ влияния на калорические и акустические свойства исследуемых жидкостей внедряемых в их молекулы атомов галогенов;
- изучение характера зависимости энергии межмолекулярных сил в жидких высокомолекулярных предельных углеводородах и их галогенозамещенных от плотности.

Объект и предмет исследования. В качестве объектов исследования выбраны высокомолекулярные предельные углеводороды *n*-декан, *n*-тетрадекан, *n*-пентадекан, сквалан; их галогенозамещенные 1-бромгексан, 1-бромгептан, 1-бромоктан, 1-бромнонан, 1-бромдекан, 1-бромундекан, 1-бромдодекан, 1-тетрабромдекан; 1-хлоргептан, 1-хлороктан, 1-хлордекан, 1-хлортетрадекан; 1-йоддекан, 1-йоддодекан; бинарные смеси в молярных долях 25%, 50% и 75% 1-бромоктан+*n*-октан и 1-бромдекан+*n*-декан. Указанные вещества, обладают однотипной структурой молекул и сходным характером межмолекулярных сил, их теплофизические свойства из-за отсутствия экспериментальных данных изучены фрагментарно.

Дополнительная очистка исследуемых образцов жидкости не проводилась. В процессе измерений их чистота контролировалась путём сравнения значений характеристических свойств (плотности и показателя преломления) исследуемых жидкостей до и после завершения эксперимента.

Предмет исследования – теплофизические свойства указанных жидкостей и анализ возможности использования дискретно-континуальной модели для описания и прогнозирования равновесных свойств других жидкостей с аналогичной структурой молекул.

Научная новизна результатов диссертационного исследования

1. Показано, что в исследованных углеводородах, их галогенозамещенных, а также смесях доминируют дисперсионные силы притяжения, энергия которых пропорциональна квадрату плотности жидкости.

2. Экспериментально полученные данные позволили установить связь энергии межмолекулярного взаимодействия с равновесными свойствами высокомолекулярных предельных углеводородов, их галогенозамещенных, а также смесей.

Практическая значимость полученных результатов

1. Полученный автором массив экспериментальных данных об изобарной теплоемкости и плотности при атмосферном давлении и скорости ультразвука в мегагерцовой области частот на линии насыщения в температурном интервале (298,15–423,15) К для исследованных жидкостей представляет самостоятельную ценность и является надёжным источником справочных данных, охватывающих сравнительно широкий температурный интервал.

2. Экспериментальные данные об изобарной теплоемкости, плотности и скорости ультразвука, а также полученные на их основе результаты расчёта адиабатической и изотермической сжимаемостей, отношения теплоёмкостей, коэффициента теплового расширения и термического коэффициента давления и других свойств исследованных веществ могут быть использованы в различных инженерно-физических и химико-технологических расчётах.

Положения диссертации, выносимые на защиту

1. Методику измерений теплоемкости жидкостей на промышленной установке ИТ-С_р-400, существенно повышающую точность измерений, и результаты измерений изобарной теплоемкости, плотности и скорости ультразвука в мегагерцовой бездисперсной области частот для исследуемых веществ в интервале температур (298,15–423,15) К;

2. Значения важнейших теплофизических свойств: адиабатической и изотермической сжимаемостей, изохорной теплоёмкости, отношения теплоёмкостей, изобарного коэффициента теплового расширения и термического коэффициента давления для исследованных жидкостей, полученные путём термодинамического расчёта по экспериментальным данным об изобарной теплоемкости, плотности и скорости ультразвука.

3. Вывод о том, что на кривой равновесия жидкость-пар в жидкой фазе исследованных высокомолекулярных предельных углеводородах и в их галогенозамещенных доминируют дисперсионные силы притяжения, энергия которых пропорциональна квадрату плотности среды;

4. Подтверждение плодотворности модели, аппроксимирующей углеводородную среду с линейной и нелинейной структурой молекул, содержащих и не со-

держат атомы галогенов, системой «свободных» атомных центров с парным взаимодействием, и возможности проведения на её основе количественной оценки величины энергии межмолекулярных сил для веществ с аналогичной структурой молекул.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов экспериментальных исследований обеспечивается многократной калибровкой экспериментальных установок; надёжной оценкой погрешности измерений; сравнением экспериментальных результатов с данными, полученными другими авторами при аналогичных условиях эксперимента; постоянным контролем характеристических свойств исследованных жидкостей до и после проведения эксперимента.

Личный вклад соискателя состоит в следующем:

- модернизация калориметра ИТ-С_р-400 для измерения изобарной теплоемкости жидкостей и разработка методики измерений;
- выполнение всего объёма экспериментальных исследований предельных углеводородов, их галогенозамещенных и бинарных смесей;
- обработка полученных экспериментальных данных об изобарной теплоемкости и плотности при атмосферном давлении и скорости ультразвука в указанных жидкостях на линии насыщения;
- расчёт важнейших теплофизических величин по экспериментальным данным об изобарной теплоемкости плотности и скорости ультразвука и количественная оценка величины энергии межмолекулярного взаимодействия;
- сопоставление результатов термодинамического расчёта свойств с соотношениями, полученными в рамках дискретно-континуальной модели жидкости, и оценка возможности её использования для описания и прогнозирования равновесных свойств исследованных углеводородов.

Планирование исследований, обобщение и обсуждение полученных результатов, подготовка и написание научных публикаций осуществлялись совместно с научным руководителем – доктором физико-математических наук, профессором Ю. А. Неручевым. Вклад других сотрудников состоял в оказании технической помощи в ходе проведения экспериментальных исследований.

Апробация результатов диссертационной работы. Материалы диссертации были представлены на международных и всероссийских конференциях: V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах на межфазных границах» (Воронеж, 2010 г.), XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Новосибирск, 2011 г.),

XXIV сессии Российского акустического общества (Саратов, 2011 г.), Международной научной конференции «Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики» (Курск, 2010, 2012 гг.), IV Научно-практической конференции с международным участием «Наноматериалы и технологии» (Улан-Удэ, Бурятия, 2012 г.).

Публикации. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 14 научных работах, из которых 4 – статьи в рецензируемых научных журналах и изданиях, 7 – статьи в сборниках научных трудов, 2 – статьи в сборниках материалов научных конференций, 1 – тезис доклада на международной и всероссийской конференции.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, библиографического списка и приложения. Работа изложена на 177 страницах и включает 52 рисунка и 43 таблицы, в том числе 24 таблицы приложения. Библиографический список состоит из 176 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, указана его связь с крупными научными программами, сформулированы цели и задачи исследования, выделены его объект и предмет, обоснованы достоверность, научная новизна и практическая значимость представленных в работе результатов исследований, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, обозначен личный вклад соискателя, представлена апробация результатов диссертационной работы, описаны её структура и объём.

В **первой главе** приведен краткий обзор результатов, достигнутых в разработке теории конденсированного состояния жидких сред, а также работ, использующих эмпирический и другие подходы к решению существующих проблем физики жидкости. Дано обоснование целесообразности проведения исследований калорических и акустических свойств отдельных классов веществ в жидком состоянии. Показано, что, несмотря на успехи, достигнутые в изучении равновесных свойств жидкости, остаётся много проблем, решение которых представляет существенный научный и практический интерес. До сих пор не существует завершённой физической теории, способной объяснить и с достаточной точностью прогнозировать равновесные и другие свойства даже простых одноатомных жидкостей. Ещё более существенные проблемы возникают при описании ука-

занных свойств более сложных конденсированных систем с многоатомными молекулами.

В сложившейся ситуации экспериментальные методы исследования приобретают первостепенное значение, а использование обширного эмпирического материала о теплофизических и других свойствах различных классов веществ в жидком состоянии, несомненно, будет способствовать решению задач, стоящих перед современной физикой жидкости.

Во **второй главе** дано описание характера выполненной модернизации экспериментальной установки ИТ-С_р-400 с целью проведения измерений изобарной теплоемкости жидкости, представлена методика проведения измерений, разработанная автором. Модернизация установки состоит в разработке конструкции ячейки для измерения теплоемкости жидкостей при атмосферном давлении; использовании раздельного режима питания основного и дополнительного нагревателя, обеспечивающего адиабатичность процесса нагревания; использовании преобразователя сигналов термопар и термосопротивлений «Теркон» (Termex, Россия) для фиксации и передачи на ЭВМ результатов измерений для последующей обработки (рис. 1). Основой методики измерений теплоемкости, обеспечивающей существенное повышение точности измерений, является предложенный способ оценки теплового потока, формирующего режим нагревания образцов жидкости. Погрешность измерений теплоемкости жидкостей по предложенной автором методике существенно уменьшается и не превосходит 2%. Расчет изобарной теплоемкости производится по формуле:

$$c_p = c_p^r \frac{\rho_r}{\rho} \frac{(\Delta t + \Delta t')}{(\Delta t_r + \Delta t'')} + \Delta c, \quad (1)$$

где c_p и c_p^r , ρ и ρ_r – теплоемкости и плотности исследуемой и эталонной жидкостей соответственно, Δt и Δt_r – величины, эквивалентные временам запаздывания на термометре для исследуемой и эталонной жидкостей. В расчётную формулу входят также величины $\Delta t'$ и $\Delta t''$, учитывающие тепловой поток, проникающий через боковую поверхность измерительной ячейки, численные значения которых пропорциональны величинам теплопроводности исследуемых жидкостей. Они определяются калибровкой установки. Δc – поправка на испарение исследуемой жидкости.

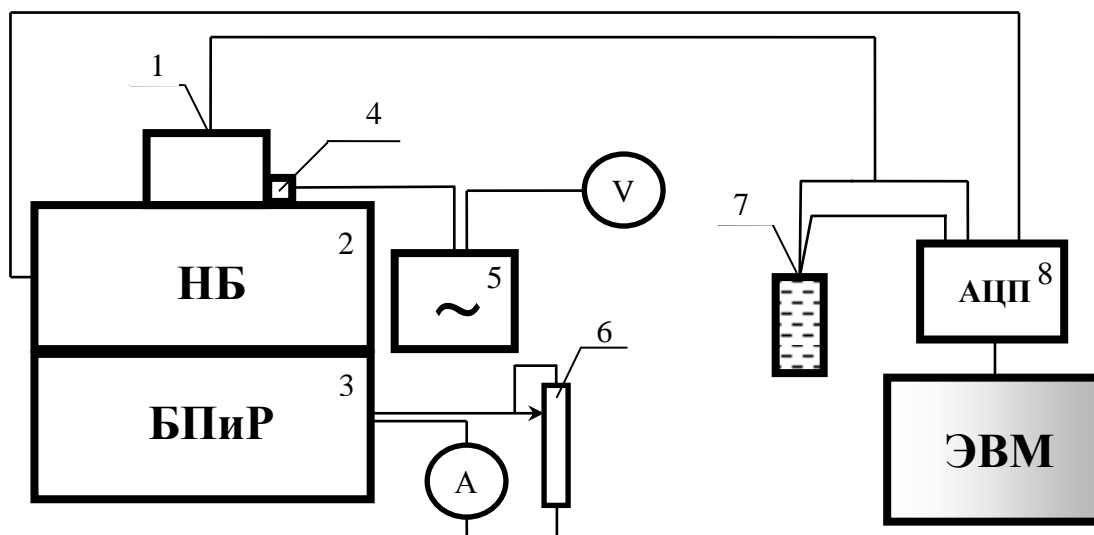


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки

1) Спай хромель-алюмелевой термопары, помещенный в исследуемую жидкость. 2) Нагревательный блок ИТ-С_р-400. 3) Блок питания и регулирования. 4) Электромагнитное реле. 5) Блок питания дополнительного нагревателя. 6) Реостат. 7) Спай хромель-алюмелевой термопары, опущенный в таящий лед. 8) Преобразователь сигналов ТП и ТС «Теркон»

По второй главе рассмотрены также методики измерения скорости ультразвука и плотности исследуемых жидкостей. Для измерения скорости распространения ультразвуковых волн малой амплитуды в жидких углеводородах использовался прецизионный импульсно-фазовый метод фиксированного расстояния с режимом многократного отражения от приёмной и передающей пьезопластин. Погрешность выполненных измерений не превышала 0,1%.

Для измерения плотности исследованных жидкостей при атмосферном давлении использовался пикнометрический метод. Средняя погрешность измерений плотности составляла 0,05%. Заявленная точность измерений скорости звука и плотности жидкостей обеспечивалась использованием современных термостатирующих систем – термостатов фирмы Termex «KRIOVIST-03» для интервала температур 298,15 – 313,15 К, и «VIS-T-02» для температурного интервала 313,15 – 423,15 К. Контроль температуры осуществлялся образцовым платиновым термометром сопротивления «ЭТС-100», сопротивление которого измерялось прецизионным преобразователем сигналов «Теркон» (Termex, Россия).

В третьей главе проведен сравнительный анализ теплофизических свойств алканов и их первичных галогенозамещённых. Установлено наличие простых зависимостей, характеризующих общие тенденции изменения этих свойств от длины углеродной цепи и свойств атома галогена.

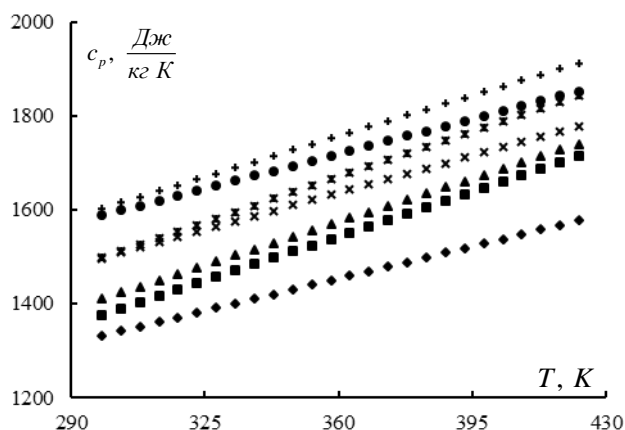


Рис. 2. Температурная зависимость изобарной теплоемкости в жидких 1-бромалканах при атмосферном давлении:

◆ – 1-бромгексан; ■ – 1-бромгептан;
▲ – 1-бромоктан; х – 1-бромнонан;
* – 1-бромдекан; ● – 1-бромундекан;
+ – 1-бромдодекан

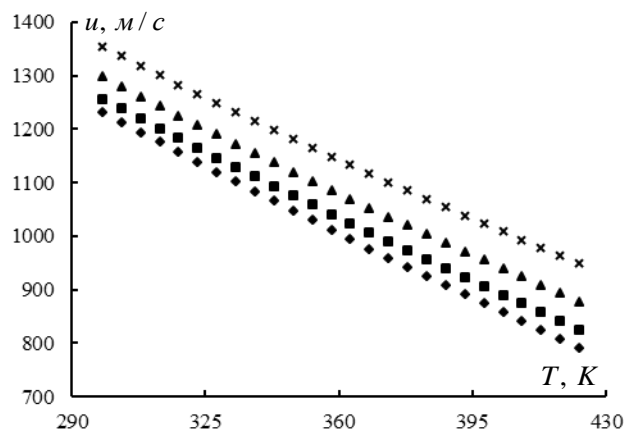


Рис. 3. Температурная зависимость скорости звука в жидких 1-хлоралканах на линии насыщения:

◆ – 1-хлоргептан; ■ – 1-хлороктан;
▲ – 1-хлордекан; х – 1-хлортетрадекан

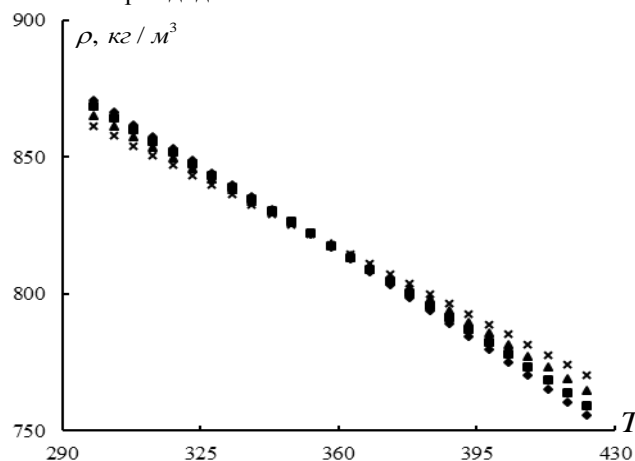


Рис. 4. Температурная зависимость плотности в жидких 1-хлоралканах:

◆ – 1-хлоргептан; ■ – 1-хлороктан;
▲ – 1-хлордекан; х – 1-хлортетрадекан

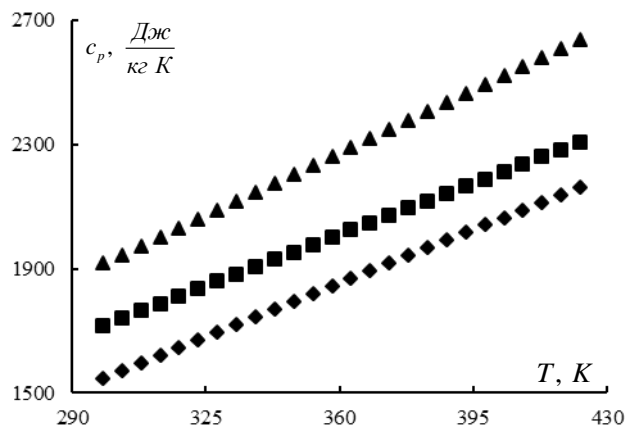


Рис. 5. Температурная зависимость изобарной теплоемкости в смесях 1-бромдекана и *n*-декана в молярных концентрациях:

◆ – 75% 1-бромдекан + 25% *n*-декан;
■ – 50% 1-бромдекан + 50% *n*-декан;
▲ – 25% 1-бромдекан + 75% *n*-декан

Представлены результаты оригинальных экспериментальных данных об изобарной теплоемкости, плотности и скорости ультразвуковых волн малой амплитуды в бездисперсной мегагерцовой области частот для жидкой фазы исследованных углеводородов вдоль линии насыщения и при атмосферном давлении для температурного интервала (298,15–423,15) К (рис. 2–5).

Проведена обработка полученных экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Для повышения точности воспроизведения экспериментальных значений плотности с помощью полинома третьей степени проводился предварительный пересчет экспериментальных значений плотности к целочисленным значениям температуры. Получены коэффициенты полиномов

для расчёта плотности, скорости звука и изобарной теплоемкости в исследованном интервале температур для всех исследованных жидкостей.

Скорость звуковых волн в исследованной области температур при возрастании температуры уменьшается практически по линейному закону.

В бездисперсной области частот скорость звука представляет собой важнейший термодинамический параметр, позволяющий получать достоверную информацию о калорических и упругих свойствах жидкости. Такая возможность базируется на фундаментальном соотношении равновесной термодинамики:

$$\frac{c_P}{c_V} = \frac{\beta_T}{\beta_S} = \gamma. \quad (2)$$

Здесь γ – отношение теплоемкостей, c_P и c_V – изобарная и изохорная удельные теплоёмкости, β_T и β_S – изотермическая и адиабатическая сжимаемости вещества.

Полученные экспериментальные данные использованы для расчёта коэффициента теплового расширения, адиабатической и изотермической сжимаемостей (рис. 6 и 7), отношения теплоёмкостей, и термического коэффициента давления для всех исследованных жидкостей. При расчетах использовались приведенные ниже соотношения равновесной термодинамики:

$$\gamma = 1 + \frac{u^2 \alpha_P^2 T}{c_P}, \quad \beta_S = \frac{1}{\rho u^2}, \quad \beta_T = \beta_S + \frac{\alpha_P^2 T}{\rho c_P}, \quad \alpha_P = \alpha_S + \beta_T \frac{dP}{dT}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\alpha_P}{\beta_T}, \quad (3)$$

где α_P – изобарный коэффициент теплового расширения, α_S – термический коэффициент расширения на кривой равновесия жидкость-пар, dP/dT –

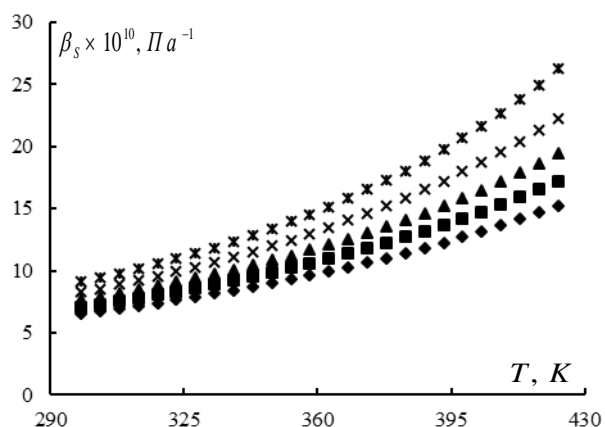


Рис. 6. Сравнение значений адиабатической сжимаемости для смеси 1-бромдекан + *n*-декан в различных молярных концентрациях:

♦ – 1-бромдекан; * – *n*-декан;
■ – 75% 1-бромдекан + 25% *n*-декан;
▲ – 50% 1-бромдекан + 50% *n*-декан;
x – 25% 1-бромдекан + 75% *n*-декан

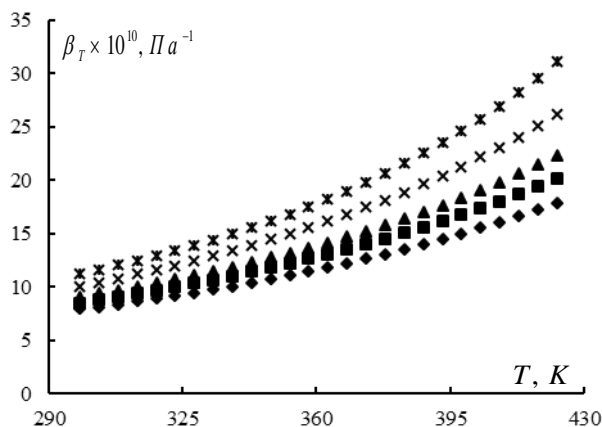


Рис. 7. Сравнение значений изотермической сжимаемости для смеси 1-бромдекан + *n*-декан в различных молярных концентрациях:

♦ – 1-бромдекан; * – *n*-декан;
■ – 75% 1-бромдекан + 25% *n*-декан;
▲ – 50% 1-бромдекан + 50% *n*-декан;
x – 25% 1-бромдекан + 75% *n*-декан;

термический коэффициент давления насыщенных паров, $(\partial P/\partial T)_v$ – изохорный термический коэффициент давления.

На основе полученных экспериментальных данных об изобарной теплоемкости, скорости ультразвука и плотности проведен термодинамический расчет изохорной теплоёмкости исследованных жидкостей, являющейся важнейшим источником информации об их внутренней структуре и характере теплового движения частиц.

Отмечено, что возрастание длины углеродной цепи в гомологических рядах предельных галогенозамещенных углеводородов приводит к увеличению значений скорости звука и молярной изохорной теплоёмкости и к уменьшению величины плотности, адиабатической и изотермической сжимаемостей.

Особое внимание уделено исследованию сквалана. Это высокомолекулярное органическое соединение парафинового ряда, молекула которого содержит около сотни атомов. Он широко используется в медицине, фармацевтике, химической промышленности, и является уникальной для исследований жидкостью. Экспериментальные данные о теплофизических свойствах сквалана, практически отсутствовавшие в литературе, представляли интерес для проверки дискретно-континуальной модели, хорошо зарекомендовавшей себя для низкомолекулярных соединений.

В четвёртой главе исследована возможность описания равновесных свойств галогенозамещенных предельных углеводородов в широкой области параметров состояния, и в первую очередь на кривой равновесия жидкость-пар, с помощью дифференциального уравнения состояния, полученного в рамках дискретно-континуальной модели:

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{|E_p|}{V} + \frac{NkT}{V}. \quad (4)$$

Приведенное соотношение позволяет провести количественную оценку величины энергии межмолекулярного взаимодействия по экспериментальным данным о плотности, скорости ультразвука и теплоемкости, и изучить характер её зависимости в исследованных жидкостях от их плотности на кривой равновесия жидкость-пар.

Сравнение полученных с помощью соотношения (4) значений $|E_p|$ с величинами энтальпии парообразования ΔH , рассчитанными по данным о давлении насыщенных паров, указывает на их полное согласие. Степень согласия величин

ΔH и $|E_p|$ зависит от предполагаемого вероятнее всего димерного характера ассоциации молекул исследованных жидкостей.

Выполненные исследования показали, что в исследованных жидкостях энергия межмолекулярных сил пропорциональна квадрату плотности жидкости. Это указывает на доминирующий вклад в её величину дисперсионных сил притяжения.

$$|E_p| = B\rho^2 \quad (5)$$

Константа пропорциональности – интегральная константа дисперсионных сил B зависит от индивидуальных характеристик взаимодействующих атомных центров, от их поляризуемости α и потенциала ионизации J , и определяется формулой

$$B' = B_H \left(\frac{M_H}{M} \right)^3 \left(\xi^2 + (1 - \xi)^2 a + 2\xi(1 - \xi)\sqrt{a} \right) \quad (6)$$

в которой

$$a = \left(\frac{k_{22}J_2\alpha_2^2}{k_{11}J_1\alpha_1^2} \right), \quad \xi = \frac{2n+1}{2n+2}. \quad (7)$$

Несмотря на то, что соотношение (6) вполне удовлетворительно выполняется и для высокомолекулярных соединений, с увеличением числа атомов в молекуле углеводорода намечается тенденция к возрастанию расхождений рассчитанных величин B с ожидаемыми значениями по мере роста номера гомолога. Это может указывать на необходимость введения в формулу (6) поправки, учитывающей влияние длины углеродной цепи. Однако наблюдаемые расхождения близки по величине к возможным ошибкам самих расчетов.

Для разветвленных алканов, к числу которых относится исследованный автором сквалан, зависимость интегральной константы B от характера ветвлений молекулярной цепи не обнаружена.

Исследования теплотических свойств бинарных смесей n -алканов с их галогенозамещенными соединениями подтвердили плодотворность модели, аппроксимирующей углеводородную среду с цепочными молекулами системой «свободных» атомных центров с атом-атомным механизмом взаимодействия, число которых определяется числом атомов водорода и замещающих их атомов галогенов.

В рамках указанной модели предложена формула для расчёта интегральной константы дисперсионных сил для галогенсодержащих неразветвлённых углеводородов и их бинарных смесей с алканами. Эта формула имеет вид

$$B_{cm} = B_n \left(\frac{(1-\chi)M_l + \frac{l+1}{n+1} \cdot \chi M_n}{M_l} \right)^3 \left(\xi^2 + (1-\xi)^2 a + 2\xi(1-\xi)\sqrt{a} \right). \quad (8)$$

Здесь n – номер алкана, l – номер галоидного алкана, присутствующего в смеси, χ – весовая концентрация галоидного алкана. Она определяется формулой

$$\chi = \frac{xM_l}{xM_l + (1-x)M_n}, \quad (9)$$

в которой величина x представляет молярную концентрацию галоидного алкана. В приведенных формулах (8) и (9) M_n и M_l – молярные массы компонентов, ξ – величина, характеризующая концентрацию атомов водорода в смеси. Она определяется соотношением

$$\xi = \frac{(1-\chi)M_l + \frac{l+0.5}{n+1}\chi M_n}{(1-\chi)M_l + \frac{l+1}{n+1}\chi M_n}. \quad (10)$$

Рассчитанные значения интегральной константы дисперсионных сил B в зависимости от молярной концентрации галогеносодержащего компонента приведены в таблице. Они позволяют оценить величину энергии межмолекулярного взаимодействия бинарной смеси.

Анализ результатов, полученных для высокомолекулярных *n*-алканов, указывает на то, что при температурах, близких к температурам плавления, квад-

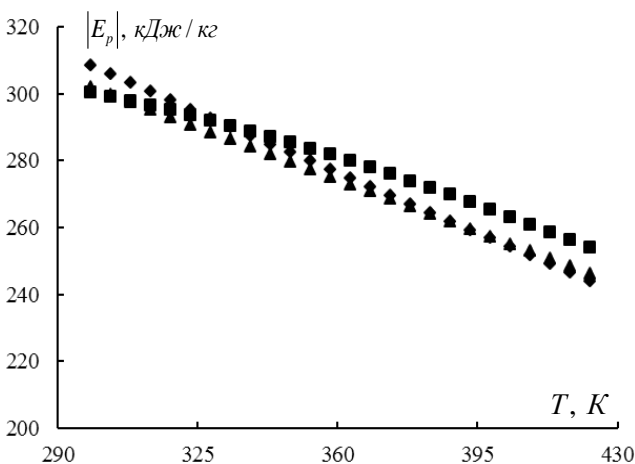


Рис. 8. Температурная зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия в 1-бромдекане на линии насыщения:

- ◆ – на основе модельных представлений;
- – по экспериментальным данным о скорости звука;
- ▲ – по данным об энтальпии парообразования

1	2	3
0	0,739	0,698
10	0,636	0,619
20	0,554	0,553
25	0,519	0,524
30	0,487	0,497
40	0,432	0,450
50	0,387	0,409
60	0,348	0,374
70	0,315	0,344
75	0,301	0,330
80	0,287	0,317
90	0,263	0,293
100	0,242	0,272

Зависимость интегральной константы дисперсионных сил B от концентрации бромалкана в смеси с его n -алканом:

1 – концентрация бромалкана в смеси (%);

2-1-бромоктан + *n*-октан;

3 - 1-бромдекан + *n*-декан

ратичная зависимость энергии межмолекулярных сил от плотности жидкости нарушается. Это свидетельствует о необходимости учета вкладов в энергию вкладов, связанных с силами отталкивания и других по природе сил притяжения. Учет этих вкладов приводит к соотношению

$$|E_p| = B\rho^2 + b\rho^{1/3} - A\rho^{2/3} \left(1 + \frac{\rho^{1/3}}{\alpha} \right) \exp \left(-\frac{\alpha}{\rho^{1/3}} \right), \quad (11)$$

в котором константы A и α учитывают вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия сил отталкивания, а константа b – дальнodelействующих сил притяжения.

В качестве примера на рис. 8 представлен вид температурной зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия в жидком 1-бромдекане. Как видно из графика $|E_p| = f(T)$, при понижении температуры, приводящем к возрастанию плотности жидкости, увеличивается вклад в энергию межмолекулярного взаимодействия сил отталкивания.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана методика измерений теплоемкости жидкостей на промышленной установке ИТ-С_р-400, существенно повышающая точность измерений.
2. Впервые получен массив экспериментальных значений изобарной теплоемкости, скорости ультразвука и плотности для высокомолекулярных н-алканов, их галогенозамещенных и бинарных смесей на линии насыщения и при атмосферном давлении для температурного интервала (298,15–423,15) К.
3. Представлены значения важнейших теплофизических свойств исследованных жидкостей: адиабатической и изотермической сжимаемостей, изохорной теплоёмкости, отношения теплоёмкостей и термического коэффициента давления, полученные путём термодинамического расчёта по экспериментальным данным о плотности, скорости ультразвука и теплоемкости.
4. Показано, что на кривой равновесия жидкость-пар в исследованных жидких предельных углеводородах, доминируют дисперсионные силы притяжения, энергия которых пропорциональна квадрату плотности среды.
5. Отмечена плодотворность дискретно-континуальной модели, аппроксимирующей жидкую углеводородную среду с цепочной структурой молекул системой «свободных» атомных центров с парным взаимодействием, и возможность проведения на её основе количественной оценки величины энергии межмолекулярных сил для исследованных высокомолекулярных жидкостей.

В **приложении** представлены таблицы экспериментальных и рекомендованных значений важнейших термодинамических величин для высокомолекулярных углеводородов, их галогенозамещённых, и для их бинарных смесей, которые могут быть использованы при проведении различных физико-химических расчётов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых научных журналах и изданиях

1. Неручев, Ю. А. Особенности характера межмолекулярных сил в жидких галогенозамещённых углеводородах [Текст] / Ю. А. Неручев, О. С. Рышкова, В. И. Коротковский // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2011. – №2. – С. 21–28.
2. Неручев, Ю. А. Методика измерений изобарной теплоемкости органических жидкостей [Текст] / Ю. А. Неручев, О. С. Рышкова, В. И. Коротковский, А. В. Лебедев // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2012. – № 1. – С. 21–27.
3. Неручев, Ю. А. Результаты экспериментальных исследований равновесных свойств жидкого н-декана и его галогенозамещённых [Текст] / Ю. А. Неручев, В. И. Коротковский и [др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия Физика и химия – 2012. – №2. – С. 51–58.
4. Коротковский, В. И. Теплофизические свойства жидкого сквалана $C_{30}H_{62}$ в температурном интервале 298.15–413.15 К при атмосферном давлении [Текст] / В. И. Коротковский, Ю. А. Неручев и [др.] // Теплофизика высоких температур. – 2012. – Т. 50, № 4. – С. 504–508.

Статьи в сборниках научных трудов

5. Коротковский, В. И. Установка для измерения изобарной теплоёмкости жидких сред [Текст] / В. И. Коротковский, А. В. Лебедев, Ю. А. Неручев // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. науч. тр. / Курский гос. ун-т. – Курск, 2010. – Вып. 37. – С. 86–92.
6. Лебедев, А. В. Теплофизические свойства жидкого сквалана в рамках дискретно-континуальной модели [Текст] / А. В. Лебедев, В. И. Коротковский, Ю. А. Неручев, О. С. Рышкова // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. науч. тр. / Курский гос. ун-т. – Курск, 2010. – Вып. 37. – С. 93–100.

7. Коротковский, В. И. Ультразвуковые исследования жидких высокомолекулярных парафинов на кривой равновесия жидкость-пар [Текст] / В. И. Коротковский, А. В. Лебедев, О. С. Рышкова, Ю. А. Неручев // Сб. трудов XXIV сессии Российского акустического общества, г. Саратов, 12–15 сентября 2011 г. / Саратовский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН. – М.: ГЕОС, 2011. – Т. 1. – С. 20–24.
8. Неручев, Ю. А. Методика экспериментального определения изобарной теплоёмкости органических жидкостей с помощью дифференциально-сканирующего калориметра [Текст] / Ю. А. Неручев, О. С. Рышкова, В. И. Коротковский и [др.]. – ГСССД МЭ 197. – М.: Стандартиформ, 2012. – 30 с.
9. Неручев, Ю. А. Уравнение состояния «идеальной» конденсированной системы [Текст] / Ю. А. Неручев, Е. С. Жданова, В. И. Коротковский // Мониторинг. Наука и Технологии. – № 1 (10). – 2012. – С. 74–85.
10. Коротковский, В. И. Методика экспериментального определения изобарной теплоёмкости органических жидкостей с помощью дифференциально-сканирующего калориметра [Текст] / В. И. Коротковский, Ю. А. Неручев, О. С. Рышкова // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. науч. тр. / Курский гос. ун-т. – Курск, 2012. – Вып. 38. – С. 27–34.
11. Неручев, Ю. А. Уравнение состояния «идеальной» конденсированной системы [Текст] / Ю. А. Неручев, В.И. Коротковский, Е. С. Жданова // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. науч. тр. / Курский гос. ун-т. – Курск, 2012. – Вып. 38. – С. 68–76.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

12. Коротковский, В. И. О способах повышения точности измерений изобарной теплоемкости жидкости с помощью ИТ-с-400 [Текст] / В. И. Коротковский, А. В. Лебедев, Ю. А. Неручев // Физико-химические процессы в конденсированных средах на межфазных границах: материалы V Всероссийской конференции: в 2 т., Воронеж, 3–8 октября 2010 г. / Воронежский гос. ун-т. – Воронеж: Научная книга, 2010. – Т. 2. – С. 557–560.
13. Неручев, Ю. А. Результаты экспериментальных исследований равновесных свойств жидких n-алканов и их галогенозамещённых [Текст] / Ю. А. Неручев, О. С. Рышкова, В. И. Коротковский, А. В. Лебедев // Наноматериалы и технологии: материалы IV научно-практической конференции, Улан-Удэ (Республика Бурятия), 28–30 августа 2012 г. / Бурятский гос. ун-т. - Улан-Удэ: изд. Бурятского госуниверситета, 2012. – С. 20–24.

Тезисы докладов

14. Рышкова, О. С. Исследования равновесных свойств жидких углеводородов и их галогенозамещённых на основе акустических измерений [Текст] / О. С. Рышкова, В. И. Коротковский, А. В. Лебедев // Тез. докл. XIII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (с международным участием), г. Новосибирск, 28 июня–1 июля 2011 г. / Институт теплофизики СО РАН. – Новосибирск: изд-во Института теплофизики СО РАН, 2011. – С. 137–141.

Подписано в печать __.__.2013 г.
Формат 60х84/16. Печать офсетная.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,1.
Тираж 120 экз. Заказ № 1210
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.