

На правах рукописи

Рышкова Ольга Сергеевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ СВОЙСТВ
ЖИДКИХ 1-БРОМАЛКАНОВ
НА ОСНОВЕ АКУСТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Курск 2010

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

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Неручев Юрий Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор
Жакин Анатолий Иванович

доктор технических наук,
профессор
Рощупкин Владимир Владимирович

Ведущая организация: **Московский государственный
областной университет**

Защита состоится «18» марта 2010 г. в 16 ч. 00 мин. на заседании совета по
защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.105.04
при Курском государственном техническом университете по адресу:
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ГОУ ВПО «Курский государственный технический университет».

Автореферат разослан « » февраля 2010 г.

Учёный секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
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 независимо от их природы, по-видимому, крайне затруднительно.

В сложившейся ситуации обширные экспериментальные исследования различных свойств веществ в широком интервале параметров состояния позволяют получить необходимый эмпирический материал для более успешного решения существующих проблем физики жидкости, в частности для разработки приемлемой физической модели, учитывающей особенности структуры и характера межмолекулярных сил в простых конденсированных системах.

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

Связь работы с крупными научными проектами и темами. Работа выполнена в лаборатории молекулярной акустики Курского государственного университета в соответствии с тематическим планом научно-исследовательских работ КГУ и заданием Федерального агентства по образованию № 1.2.07 по теме «Комплексные исследования физико-химических свойств моногалогенозамещённых *n*-алканов» (2007–2009 гг.); поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 06–08–00875а «Исследование акустических и теплофизических свойств технически важных жидкостей» (2006–2008 гг.), а также персональными грантами, в которых соискатель являлся руководителем проекта: Student Stipend Program in Acoustics – American Acoustical Society Grants (2008, RX0–1210(8)–XX–04) и грантами Учёного совета КГУ «Исследование физико-химических свойств гомологического ряда бромалканов» (2007 г.), «Исследования равновесных свойств жидких моногалогенозамещённых *n*-алканов на линии насыщения» (2008 г.).

Целями диссертационной работы являются:

- получение массива надёжных экспериментальных данных по плотности и скорости ультразвука на линии насыщения в температурном интервале (243,15–423,15) К для бромзамещённых предельных углеводородов с линейной структурой молекул и на их основе – данных об адиабатической и изотермической сжимаемостях, отношении теплоёмкостей, изохорной теплоёмкости, изобарном коэффициенте теплового расширения и термическом коэффициенте давления, а также других свойствах исследованных жидкостей;
- поиск закономерностей изменения физико-химических свойств предельных углеводородов с неразветвлённой углеродной цепью и их галогенозамещённых в широком температурном интервале в зависимости от их состава;
- оценка возможности использования простых модельных представлений для прогнозирования равновесных свойств исследуемых органических жидкостей и степень их адекватности реальным системам.

Поставленные цели достигались путём решения следующих задач:

- модернизация экспериментальной установки для измерения скорости ультразвука на линии насыщения в широком температурном интервале;
- проведение измерений плотности и скорости ультразвука в бездисперсной мегагерцовой области частот для жидких 1-бромалканов вдоль линии насыщения в интервале температур (243,15–423,15) К с погрешностью, не превышающей:

для плотности – 0,01 %,

для скорости ультразвука – 0,1 %;

– обработка и анализ полученных экспериментальных данных;

– проведение сравнительного анализа теплофизических свойств *n*-алканов и их галогенозамещённых и установление зависимостей, характеризующих общие тенденции изменения этих свойств от длины углеродной цепи и свойств атома галогена;

– расчёт важнейших теплофизических свойств исследованных жидкостей по экспериментальным данным о плотности и скорости ультразвука, полученным автором, и имеющимся литературным данным об изобарной теплоёмкости;

– сопоставление результатов термодинамического расчёта теплофизических свойств жидких 1-бромалканов с соотношениями для равновесных свойств исследованного класса жидкостей, полученными в рамках дискретно-континуальной модели.

Объект и предмет исследования. В качестве объектов исследования выбраны бромзамещённые предельных углеводородов с неразветвлённой цепью углеродных атомов (1-бромпропан, 1-бромбутан, 1-бромпентан, 1-бромгексан, 1-бромгептан, 1-бромоктан, 1-бромнонан, 1-бромдекан, 1-бромундекан и 1-бромдодекан) как вещества, обладающие однотипной структурой молекул и сходным характером межмолекулярных сил, теплофизические свойства которых изучены лишь фрагментарно, результаты выполненных исследований не являются последовательными.

Дополнительная очистка образцов исследования не проводилась. Чистота образцов в процессе измерений контролировалась путём сравнения значений характеристических свойств (плотности и показателя преломления) указанных жидкостей до и после проведения эксперимента.

Предмет исследования – теплофизические свойства жидких бромалканов и анализ возможности использования дискретно-континуальной модели жидкости для описания и прогнозирования равновесных свойств исследованных веществ.

Научная новизна результатов диссертационного исследования

1. Получен массив экспериментальных данных по плотности и скорости распространения ультразвуковых волн малой амплитуды в бездисперсной области частот вдоль линии насыщения для жидких 1-бромалканов с числом углеродных атомов в молекуле от 3 до 12 в температурном интервале (243,15–423,15) К.

2. На основе полученных экспериментальных данных проведен анализ влияния на равновесные свойства исследованных жидкостей внедряемых в их молекулы атомов галогенов.

3. Проведена оценка величины энергии межмолекулярного взаимодействия в исследованных веществах и показано, что в жидких бромзамещённых нормальных углеводородах, как и в предельных углеводородах, доминируют дисперсионные силы притяжения, энергия которых пропорциональна квадрату плотности жидкости.

Практическая значимость полученных результатов

1. Полученный автором массив экспериментальных данных по плотности и скорости распространения ультразвука в мегагерцовой области частот на линии насыщения для жидких бромзамещённых *n*-алканов представляет самостоятельную ценность и является надёжным источником справочных данных, охватывающих сравнительно широкий температурный интервал.

2. Подавляющая часть результатов экспериментальных исследований жидких 1-бромалканов опубликована в виде таблиц термодинамических свойств в базе данных Национального института стандартов и технологий (Болдер, США).

3. Экспериментальные данные по плотности и скорости ультразвука, а также полученные на их основе результаты расчёта адиабатической и изотермической сжимаемостей, отношения теплоёмкостей, изобарного коэффициента теплового расширения и термического коэффициента давления и других свойств исследованных 1-бромалканов могут быть использованы в различных инженерно-физических и химико-технологических расчётах.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. результаты прецизионных экспериментальных исследований плотности и скорости ультразвука в мегагерцовой бездисперсной области частот на линии насыщения для жидких 1-бромалканов в интервале температур (243,15–423,15) К;

2. значения важнейших теплофизических свойств: адиабатической и изотермической сжимаемостей, изохорной теплоёмкости, отношения теплоёмкостей, изобарного коэффициента теплового расширения и термического коэффициента давления для исследованных 1-бромалканов, полученные путём термодинамического расчёта по экспериментальным данным о плотности и скорости ультразвука на линии насыщения;

3. вывод о том, что на кривой равновесия жидкость-пар в исследованных бромзамещённых углеводородах, так же как и в предельных углеводородах, до-

минируют дисперсионные силы притяжения, энергия которых пропорциональна квадрату плотности среды;

4. подтверждение плодотворности модели, аппроксимирующей углеводородную среду с линейной структурой молекул системой «свободных» атомных центров с парным взаимодействием, и возможности проведения на её основе количественной оценки величины энергии межмолекулярного взаимодействия для жидких 1-бромалканов на линии насыщения.

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

Личный вклад соискателя состоит в следующем:

- выполнение всего объёма экспериментальных исследований жидких бромзамещённых неразветвлённых углеводородов;
- обработка полученных экспериментальных данных по плотности и скорости распространения ультразвука в указанных жидкостях на линии насыщения;
- расчёт важнейших теплофизических величин по экспериментальным данным о плотности и скорости ультразвука на линии насыщения и количественная оценка величины энергии межмолекулярного взаимодействия для жидких 1-бромалканов;
- 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 бромзамещённых 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, европейских и всероссийских конференциях: XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Суздаль, 2007 г.), XVIII European Conference of Thermophysical Properties

(По, Франция, 2008 г.), IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах на межфазных границах» (Воронеж, 2008 г.), XII Всероссийской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Москва, 2008 г.), XX сессии Российского акустического общества (Москва, 2008 г.), I Международной научной конференции «Актуальные проблемы молекулярной акустики и теплофизики» (Курск, 2008 г.), VI и VII Международных научно-технических конференциях «Техника и технология пищевых производств» (Могилёв, Беларусь, 2007 г, 2009 г.), II Научно-практической конференции с международным участием «Нanomатериалы и технологии» (Улан-Удэ, Бурятия, 2009 г.).

Публикации. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 15 научных работах, из которых 5 – статьи в научных рецензируемых журналах из перечня ВАК, 3 – статьи в сборниках научных трудов, 2 – статьи в сборниках материалов научных конференций, 5 – тезисы докладов на международных, европейских и всероссийских конференциях.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, библиографического списка и приложения. Работа изложена на 155 страницах и включает 35 рисунков и 33 таблицы, в том числе 12 таблиц приложения. Библиографический список состоит из 232 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 экспериментальных 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 конденсированных сред, а также работ, использующих эмпирический подход к решению существующих проблем физики жидкости. Дано обоснование целесообразности проведения исследований калорических и упругих 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 прак-

тический интерес. До сих пор не существует завершённой физической теории, способной объяснить и с достаточной точностью прогнозировать равновесные и другие свойства даже в случае простых одноатомных жидкостей. Ещё более существенные проблемы возникают при описании указанных свойств более сложных многоатомных конденсированных систем.

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

Вторая глава состоит из вводной и основной частей. В первой рассмотрены особенности молекулярного строения и структуры предельных неразветвлённых углеводородов и их галогенопроизводных, приводится краткий обзор работ, посвящённых экспериментальному изучению равновесных свойств указанных веществ. Дано обоснование выбора в качестве объектов исследования бромзамещённых нормальных предельных углеводородов, обладающих удивительным сочетанием физико-химических, химических и потребительских свойств по сравнению с другими аналогами галогенопроизводных *n*-алканов и чрезвычайно важных с точки зрения использования их в органическом синтезе.

Во второй (основной) части главы описана модернизированная автором экспериментальная импульсно-фазовая установка для измерения скорости распространения ультразвуковых волн в исследуемых жидкостях на линии насыщения, разработанная в лаборатории молекулярной акустики КГУ. Указанная модернизация установки состоит в использовании современной измерительной аппаратуры с целью улучшения режима термостатирования за счёт использования прецизионных криостатов и платиновых термометров сопротивления, а также в применении более чувствительных пьезопластин.

Рассмотрены используемые методики измерения плотности и скорости ультразвука на линии насыщения с описанием системы термостатирования и контроля температуры. Для измерения скорости распространения ультразвуковых волн малой амплитуды в жидких галогенозамещённых предельных углеводородах использовался прецизионный импульсно-фазовый метод фиксированного расстояния с режимом многократного отражения от приёмной и передающей пьезопластин. Для измерения плотности исследованных жидкостей при атмосферном давлении использовался пикнометрический метод.

Представлены результаты контрольных измерений и дана оценка погрешности полученных результатов.

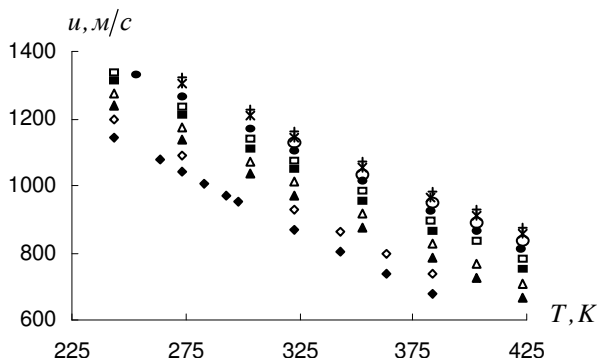


Рис. 1. Температурная зависимость скорости звука в жидких 1-бромалканах на линии насыщения:

1 – 1-бромпропан; 2 – 1-бромбутан;
3 – 1-бромпентан; 4 – 1-бромгексан;
5 – 1-бромгептан; 6 – 1-бромоктан;
7 – 1-бромнонан; 8 – 1-бромдекан;
9 – 1-бромундекан; 10 – 1-бромдодекан

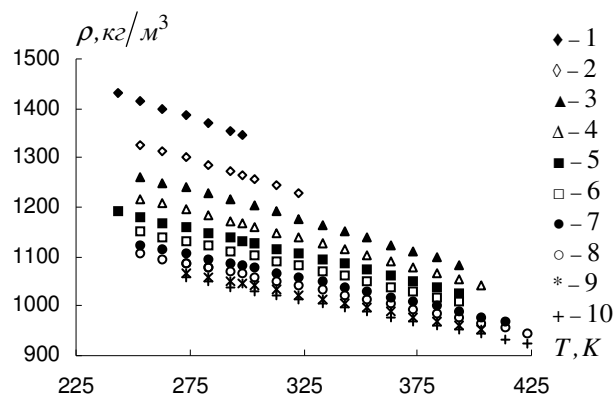


Рис. 2. Температурная зависимость плотности жидких 1-бромалканов при атмосферном давлении:

1 – 1-бромпропан; 2 – 1-бромбутан;
3 – 1-бромпентан; 4 – 1-бромгексан;
5 – 1-бромгептан; 6 – 1-бромоктан;
7 – 1-бромнонан; 8 – 1-бромдекан;
9 – 1-бромундекан; 10 – 1-бромдодекан

В третьей главе собраны рекомендованные для использования в различных теплофизических расчётах данные о температурах плавления и кипения, критических параметрах, показателях преломления для первичных *n*-алканов и их фтор-, хлор-, бром- и йодзамещённых с числом углеродных атомов в молекуле от 1 до 20. Показано, что наименее изученными являются бром- и йодзамещённые углеводороды.

Выполнен сравнительный анализ теплофизических свойств *n*-алканов и их первичных моногалогенозамещённых. Установлено наличие простых зависимостей, характеризующих общие тенденции изменения этих свойств от длины углеродной цепи и свойств атома галогена.

Представлены результаты оригинальных экспериментальных исследований плотности и скорости ультразвуковых волн малой амплитуды в бездисперсной мегагерцовой области частот для жидкой фазы бромзамещённых *n*-алканов с числом углеродных атомов в молекуле от 3 до 12 вдоль линии насыщения для температурного интервала (243,15–423,15) К (рис. 1–2).

Проведена обработка полученных экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Для повышения точности воспроизведения экспериментальных значений плотности жидких 1-бромалканов с помощью полинома третьей степени проводился предварительный пересчёт значений плотности к целочисленным значениям температуры с помощью интерполяционной формулы Лагранжа. Представлены коэффициенты для расчёта значений плотности и скорости ультразвука в исследованном интервале температур для жидких

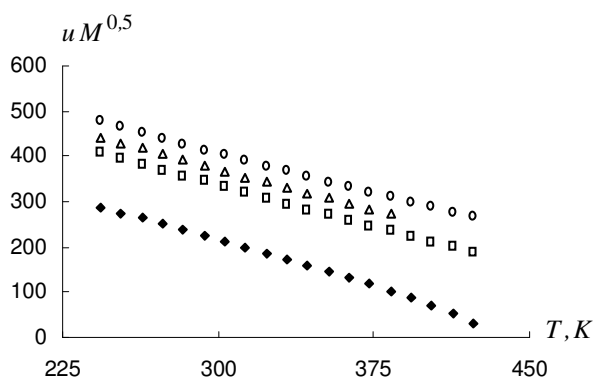


Рис. 3. Сравнение молярных скоростей звука в *n*-бутане и его хлор-, бром- и йодзамещённых на линии насыщения: ♦ – *n*-бутан, □ – 1-1-хлорбутан, Δ – 1-бромбутан, ○ – 1-йодбутан

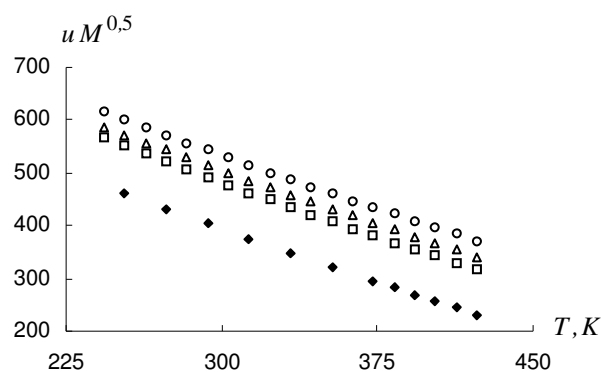


Рис. 4. Сравнение молярных скоростей звука в *n*-октане и его хлор-, бром- и йодзамещённых на линии насыщения: ♦ – *n*-октан, □ – 1-1-хлороктан, Δ – 1-бромоктан, ○ – 1-йодооктан

1-бромалканов с числом углеродных атомов в молекуле от 3 до 12, а также значения стандартного отклонения.

Установлено, что характер температурной зависимости скорости ультразвука в жидкой фазе 1-бромалканов на линии насыщения практически одинаков (рис. 1). В сравнительно широкой области температур скорость ультразвуковых волн при возрастании температуры уменьшается по закону, близкому к линейному. Кроме того, в исследованном гомологическом ряду температурный коэффициент скорости ультразвука с увеличением молярной массы жидкости, как и в случае *n*-алканов, изменяется незначительно.

Установлено, что характер температурной зависимости плотности объектов исследования близок к линейному (рис. 2). В отличие от *n*-алканов при возрастании номера гомолога в исследованных бромалканах наблюдается уменьшение значений плотности.

Сравнение зависимостей $U_m = f(T)$ для *n*-алканов и их моногалогенозамещённых показало, что замещение первичного водородного атома галогеном *Cl*, *Br* или *I* вызывает увеличение значений молярной скорости звука, что, в свою очередь, является следствием возрастания интенсивности межмолекулярных сил. В качестве примера на рис. 3 и 4 представлены температурные зависимости молярных скоростей звука для *n*-бутана и *n*-октана и их галогенопроизводных соответственно.

Измерения скорости звука, проведенные на частотах мегагерцового диапазона, не обнаруживают заметную дисперсию. Поэтому скорость звука в указанной области частот можно рассматривать как термодинамический параметр, позволяющий получать достоверную информацию о калорических и упругих

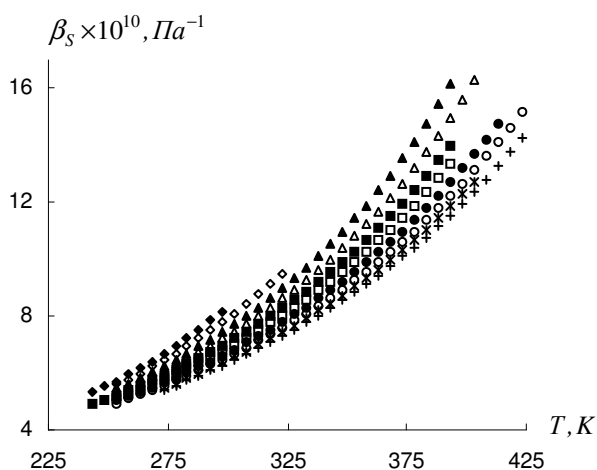


Рис. 5. Сравнение значений адиабатической сжимаемости жидких 1-бромалканов на линии насыщения:

1 – 1-бромпропан; 2 – 1-бромбутан;
3 – 1-бромпентан; 4 – 1-бромгексан;
5 – 1-бромгептан; 6 – 1-бромоктан;
7 – 1-бромнонан; 8 – 1-бромдекан;
9 – 1-бромундекан; 10 – 1-бромдодекан

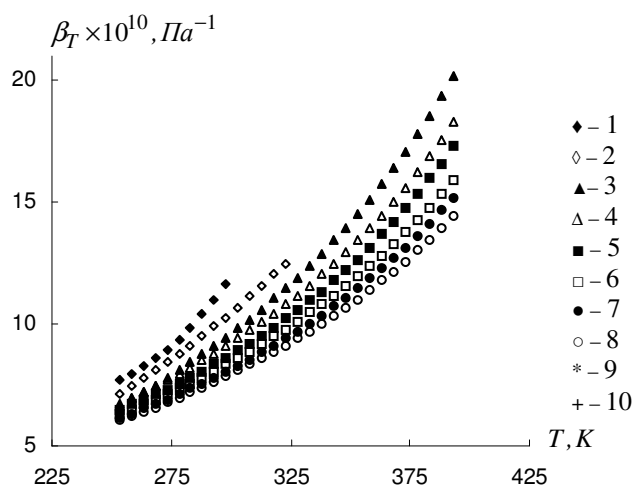


Рис. 6. Сравнение значений изотермической сжимаемости жидких 1-бромалканов на линии насыщения:

1 – 1-бромпропан; 2 – 1-бромбутан;
3 – 1-бромпентан; 4 – 1-бромгексан;
5 – 1-бромгептан; 6 – 1-бромоктан;
7 – 1-бромнонан; 8 – 1-бромдекан

свойствах жидкости. Такая возможность базируется на фундаментальном соотношении равновесной термодинамики:

$$\frac{c_P}{c_V} = \frac{\beta_T}{\beta_S} = \gamma.$$

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

Выполнен расчёт адиабатической и изотермической сжимаемостей (рис. 5 и 6), отношения теплоёмкостей, изобарного коэффициента теплового расширения и термического коэффициента давления для жидких 1-бромалканов с числом углеродных атомов в молекуле от 3 до 10, основанный на экспериментальных данных по плотности и скорости ультразвука и имеющихся данных об изобарной теплоёмкости. При этом использовались приведенные ниже соотношения равновесной термодинамики:

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

где α_P – изобарный коэффициент теплового расширения, α_S – термический коэффициент расширения на кривой равновесия жидкость-пар, dP/dT – термический коэффициент давления насыщенных паров, $(\partial P/\partial T)_V$ – изохорный термический коэффициент давления.

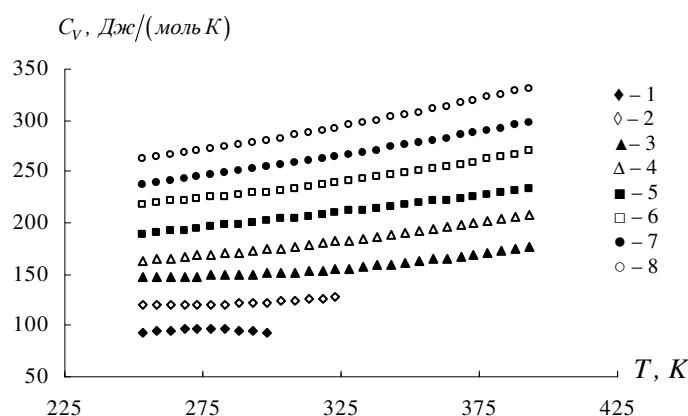


Рис. 7. Сравнение температурного хода молярной изохорной теплоёмкости жидких 1-бромалканов на линии насыщения:
 1 – 1-бромпропан; 2 – 1-бромбутан; 3 – 1-бромпентан;
 4 – 1-бромгексан; 5 – 1-бромгептан; 6 – 1-бромоктан;
 7 – 1-бромнонан; 8 – 1-бромдекан

На основе полученных экспериментальных данных по скорости ультразвука и плотности проведена оценка величины изохорной теплоёмкости исследованных жидкостей, являющейся важнейшим источником информации о внутренней структуре и характере теплового движения частиц многоатомных органических жидкостей. Характер температурной зависимости молярной изохорной теплоёмкости $C_v = f(T)$ для жидких 1-бромалканов с числом углеродных атомов в молекуле от 3 до 10 представлен на рис. 7.

С повышением температуры значения молярной изохорной теплоёмкости жидких 1-бромалканов монотонно возрастают по закону, близкому к линейному. При последовательном переходе от одного гомолога к другому среднее увеличение молярной изохорной теплоемкости равно 28 Дж/(моль·К). Эта величина близка к величине группового вклада в теплоёмкость n -алканов, вносимого группой CH_2 , принятого в методике группового расчета теплоёмкости высоких парафинов.

Таким образом, возрастание длины углеродного остова в гомологическом ряду бромзамещённых предельных углеводородов приводит к увеличению значений скорости звука и молярной изохорной теплоёмкости и к уменьшению величины плотности, адиабатической и изотермической сжимаемостей.

В **четвёртой главе** показано, что для описания равновесных свойств галогенопроизводных предельных углеводородов в широкой области параметров состояния, и в первую очередь на кривой равновесия жидкость-пар, в качестве уравнения состояния можно использовать дифференциальное соотношение, полученное в рамках дискретно-континуальной модели:

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

Приведенное соотношение использовано для количественной оценки величины энергии межмолекулярного взаимодействия в жидких 1-бромалканах и изучения характера её зависимости от плотности жидкости вдоль линии насыщения. Представлено сравнение полученных значений $|E_p|$ с величинами, рассчитанными по данным о давлении насыщенных паров. Показано, что согласие величин $|E_p|$ существенно улучшается, если ассоциацию молекул исследованных жидкостей считать димерной.

Установлено, что в жидких 1-бромалканах энергия межмолекулярного взаимодействия пропорциональна квадрату плотности жидкости, что указывает на доминирующий вклад в её величину дисперсионных сил притяжения.

Показана плодотворность модели, аппроксимирующей углеводородную среду с цепочными молекулами системой «свободных» атомных центров с атом-атомным механизмом взаимодействия, число которых равно числу водородных атомов и замещающих их атомов галогенов.

В рамках указанной модели предложена методика расчёта интегральной константы дисперсионных сил для галогенсодержащих неразветвлённых углеводородов. Рассчитаны значения интегральной константы дисперсионных сил B для бромзамещённых углеводородов с числом углеродных атомов в молекуле от 3 до 20 (см. табл.).

Интегральные константы дисперсионных сил B ($\text{Дж м}^6 \text{ кг}^{-3}$) для 1-бромалканов, рассчитанные в рамках атом-атомного механизма взаимодействия

| N_C | B | N_C | B | N_C | B | N_C | B |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| 3 | 0,1295 | 8 | 0,2417 | 13 | 0,3086 | 18 | 0,3520 |
| 4 | 0,1571 | 9 | 0,2578 | 14 | 0,3187 | 19 | 0,3589 |
| 5 | 0,1818 | 10 | 0,2723 | 15 | 0,3280 | 20 | 0,3653 |
| 6 | 0,2040 | 11 | 0,2855 | 16 | 0,3366 | | |
| 7 | 0,2238 | 12 | 0,2976 | 17 | 0,3446 | | |

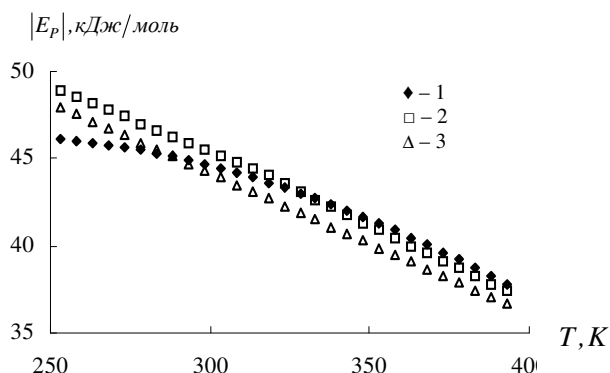


Рис. 8. Температурная зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия в 1-бромгексане на линии насыщения:

- 1 – по экспериментальным данным о скорости звука;
- 2 – на основе модельных представлений;
- 3 – по данным об энтальпии парообразования

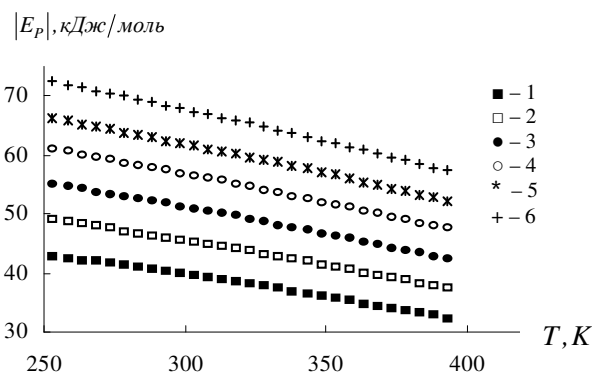


Рис. 9. Температурная зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия в жидких 1-бромалканах на линии насыщения:

- 1 – 1-бромпентан; 2 – 1-бромгексан;
- 3 – 1-бромгептан; 4 – 1-бромоктан;
- 5 – 1-бромнонан; 6 – 1-бромдекан

Отмечено, что для более точного описания температурной зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия в исследованных жидкостях необходимо предположить наличие дальнодействующих сил связи «кулоновского» вида. С учётом этого предположения проведена количественная оценка величины $|E_p|$ с помощью соотношения, представленного ниже:

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

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

На рис. 9 представлен вид температурной зависимости энергии межмолекулярного взаимодействия в 1-бромалканах на линии насыщения, рассчитанной в рамках принятых модельных представлений. Как и следовало ожидать, интенсивность межмолекулярных сил уменьшается при возрастании межмолекулярных расстояний (с ростом температуры и уменьшением плотности) и возрастает при увеличении длины углеродной цепи в молекулах гомологов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Получен массив экспериментальных данных по скорости ультразвука и плотности для жидких 1-бромалканов с числом углеродных атомов в молекуле от 3 до 12 в мегагерцовой бездисперсной области частот на линии насыщения для интервала температур (243,15–423,15) К.

2. Определены значения важнейших теплофизических свойств исследованных 1-бромалканов: адиабатической и изотермической сжимаемостей, изохорной теплоёмкости, отношения теплоёмкостей, изобарного коэффициента теплового расширения и термического коэффициента давления, полученные путём термодинамического расчёта по экспериментальным данным о плотности и скорости ультразвука.

3. Показано, что на кривой равновесия жидкость-пар в исследованных бромалканах, так же как и в предельных углеводородах, доминируют дисперсионные силы притяжения, энергия которых пропорциональна квадрату плотности среды.

4. Подтверждена плодотворность модели, аппроксимирующей углеводородную среду с линейной структурой молекул системой «свободных» атомных центров с парным взаимодействием, и возможность проведения на её основе количественной оценки величины энергии межмолекулярного взаимодействия для жидких 1-бромалканов на линии насыщения.

В **приложении** приведены сводные таблицы экспериментальных и рекомендованных к использованию при проведении физико-химических расчётов значений термодинамических параметров для *n*-алканов и их моногалогенозамещённых.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Российской Федерации

1. Bolotnikov, M. F. Density of some 1-bromoalkanes within the temperature range from (243.15 to 423.15) K / M. F. Bolotnikov, Yu. A. Neruchev, O. S. Ryshkova // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, № 3. – P. 1065–1068.

2. Bolotnikov, M. F. Density of 1-iodopropane and 1-iodobutane within the temperature range from (253.15 to 383.15) K / M. F. Bolotnikov, Yu. A. Neruchev, O. S. Ryshkova // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, № 3. – P. 1146–1147.

3. Bolotnikov, M. F. Density of some 1-chloroalkanes within the temperature range from (253.15 to 423.15) K / M. F. Bolotnikov, Yu. A. Neruchev, O. S. Ryshkova // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2514–2516.

4. Speed of sound, densities, and isentropic compressibilities of liquid 1-bromoalkanes at temperatures from (243.15 to 423.15) K / M. F. Bolotnikov, Yu. A. Neruchev, O. S. Ryshkova, Yu. E. Shevchenko // J. Chem. Eng. Data. – 2009. – Vol. 54, № 6. – P. 1716–1719.

5. Рышкова, О. С. Исследования равновесных свойств жидких бромалканов на линии насыщения / О. С. Рышкова, Ю. А. Неручев // Теплофизика высоких температур. – М.: Наука, 2009. – Т. 47, № 5. – С. 1–5.

Статьи в сборниках научных трудов

6. Рышкова, О. С. Акустические исследования равновесных свойств жидких бромалканов на линии насыщения / О. С. Рышкова, М. Ф. Болотников, Ю. А. Неручев // Сб. трудов XX сессии Российского акустического общества, Москва, 27–31 октября 2008 г. / Акустический институт имени академика Н. Н. Андреева; ред: Юдина Е. В. – М., 2008. – Т. 1. – С. 74–76.

7. Акустические исследования равновесных свойств жидких бромалканов на линии насыщения / О. С. Рышкова, М. Ф. Болотников, Ю. Е. Шевченко, Ю. А. Неручев // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. науч. тр. / Курский гос. ун-т. – Курск, 2008. – Вып. 34–35. – С. 56–69.

8. Рышкова, О. С. Особенности межмолекулярных сил в жидких бромалканах / О. С. Рышкова, Ю. А. Неручев // Ультразвук и термодинамические свойства вещества: сб. науч. тр. / Курский гос. ун-т. – Курск, 2009. – Вып. 36. – С. 119–123.

Статьи в сборниках материалов научных конференций

9. Рышкова, О. С. Особенности межмолекулярных сил в жидких бромалканах / О. С. Рышкова, Ю. А. Неручев // Физико-химические процессы в конденсированных средах на межфазных границах: материалы IV Всероссийской конференции: в 2 т., Воронеж, 6–9 октября 2008 г. / Воронежский гос. ун-т. – Воронеж: Научная книга, 2008. – Т. 2. – С. 643–645.

10. Рышкова, О. С. Экспериментальные исследования равновесных свойств жидких 1-бромалканов на линии насыщения / О. С. Рышкова, Ю. А. Неручев // Наноматериалы и технологии: материалы II научно-практической конференции, Улан-Удэ (Республика Бурятия), 27–29 августа 2009 г. / Бурятский гос. ун-т. – Улан-Удэ: изд. Бурятского госуниверситета, 2009. – Т. 2. – С. 29–34.

Тезисы докладов

11. Research of the temperature dependence of the densities and viscosities of 1-bromoalkanes / M. F. Bolotnikov, Yu. A. Neruchev, O. S. Ryshkova // Book of abstracts of XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Suzdal, July 1–6, 2006: in 2 vol. / Ivanovo State University of Chemistry and Technology; editorial board: Yu. D. Tretyakov [et al.]. – Ivanovo, 2007. – Vol. 1. – P. 177.
12. Research of equilibrium properties of liquid monohalogenated *n*-alkanes within the temperature range from (243.15 to 423.15) K / O. S. Ryshkova, M. F. Bolotnikov, Yu. A. Neruchev // Book of abstracts of XVIII European Conference of Thermophysical Properties, Pau (France), August 31–September 4, 2008 / University of Pau. – Pau, 2008. – P 78.
13. Рышкова, О. С. Исследование равновесных свойств жидкой фазы бромалканов на линии насыщения / О. С. Рышкова, М. Ф. Болотников, Ю. А. Неручев // Тез. докл. XII Всерос. конф. по теплофизическим свойствам веществ, Москва, 7–10 октября 2008 г. / Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. – М: Интерконтакт Наука, 2008. – С. 50.
14. Рышкова, О. С. Исследование температурной зависимости плотности, вязкости и скорости звука в 1-бром-, 1-хлор- и 1-йодзамещённых *n*-алканах / О. С. Рышкова, Ю. А. Неручев // Техника и технология пищевых производств: тез. докл. VI Междунар. научно-технической конф., Могилёв (Республика Беларусь), 22–23 мая 2007 г. / ред. А. В. Акулич; Могилевский гос. ун-т продовольствия. – Могилев, 2007. – С. 271.
15. Рышкова, О. С. Энтальпия парообразования и энергия межмолекулярных сил жидких 1-бромалканов / О. С. Рышкова, Ю. А. Неручев // Техника и технология пищевых производств: тез. докл. VII Междунар. научно-технической конф.: в 2 ч., Могилёв (Республика Беларусь), 21–22 мая 2009 г. / ред. В. П. Чиркин; Могилёвский гос. ун-т продовольствия. – Могилев, 2009. – Т. 2. – С. 151.

Рышкова Ольга Сергеевна

**Исследование равновесных свойств жидких 1-бромалканов
на основе акустических измерений**

Автореферат

Подписано в печать 11.02.2010 г.
Формат 60х84/16. Печать офсетная.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,1.
Тираж 120 экз. Заказ № 2180
305000, г. Курск, ул. Радищева, 33

Отпечатано в лаборатории информационно-методического
обеспечения КГУ