

изменении вида колебаний (свободное вращение – крутильные колебания или наоборот) при замещении. Эта величина зависит как от температуры, так и от изменения внутренних параметров системы, и, каким-то образом, учитывается в коэффициентах регрессионных уравнений и определяет остаточную погрешность описания молярной теплоемкости замещенных углеводородов на основе линейной регрессии. Учет этих факторов приведет к усложнению модели и трудоемким вычислениям при условии наличия необходимых данных.

Таким образом, предлагаемая модель позволяет описывать молярные теплоемкости монозамещенных углеводородов в стандартном состоянии. Следует помнить, однако, что проводить вычисления следует в рамках выборки экспериментальных данных измеренных в одинаковых условиях.

Литература

1. **Васильев А.О., Высоцкий Ю.Б.** Теория возмущений в термодинамических расчетах. Энтальпии образования монозамещенных углеводородов // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2007. — Вип. 199(9). — С. 27–34.
2. **Высоцкий Ю.Б., Васильев А.О.** Теория возмущений в термодинамических расчетах. Температурная зависимость энтальпии образования монозамещенных углеводородов. I Алканзамещение // Вісник Донецького університету. Серія А: Природничі науки, 2007. — Вип. 2. — С. 234–238.
3. **Stull D.R., Westrum E.F.Jr., Sinke G.C.** The chemical thermodynamics of organic compounds. N.-Y., John Wiley&Sons 1969. — 536 p.
4. **Татевский В.М.** Строение молекул. — М.:Химия, 1977. — 512 с.
5. **Киреев В.А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.:Химия, 1975. — 535 с.
6. **Bensan S.W.** Thermochemical kinetics. N.-Y., John Wiley&Sons 1976. — 498 p.
7. **Рид Р., Праусниц Д., Дервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1982. — 592 с.
8. **STANDARD THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CHEMICAL SUBSTANCES.** CRC PRESS LL, 2000. — 57 p.

О Васильев А.О., Высоцкий Ю.Б., 2008

УДК 532.781-785-548.1

Александров В.Д., Соболев О.В., Самойлова Е.Э., Щebetовская Н.В.
(Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

АНАЛИЗ ПУТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ ПЕНТАГИДРАТА ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ СОБСТВЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ

На основании результатов термографирования и диаграммы состояния вода $\frac{3}{4}$ тиосульфат натрия выявлены параметры синтеза кристаллогидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ из собственной кристаллизационной воды. Установлены пути кристаллизации разного типа и дана методика расчета активностей молекул H_2O и $Na_2S_2O_3$ в переохлажденной жидкости.

Пентагидрат тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (ТСН-5) является одним из распространенных материалов, аккумулирующих теплоту (ТАМ) на основе фазовых превращений плавление — кристаллизация [1–9] в интервале температур от -12 до +48°C. Для эффективного использования ТСН-5 в качестве ТАМ необходима всеобъемлющая информация о влиянии различных факторов на параметры кристаллизации. Несмотря на то, что кристаллизация

данного вещества хорошо изучена, в литературе отсутствуют систематические исследования влияния термической предыстории жидкой фазы на характер затвердевания, на возможные пути кристаллизации, степени предкристаллизационных переохлаждений, тепловые эффекты фазовых превращений, а имеющиеся данные зачастую противоречивы. Например, по опубликованным данным по такому фундаментальному параметру как удельная энтальпия плавления ΔH_{SL} имеется значительный разброс. Так, в справочной литературе [10–12] $\Delta H_{SL} = 94,84; 94,35; 140,0$ кДж/кг соответственно. В работе [13] $\Delta H_{SL} = 193,55$, а в [2] — $201,0$ кДж/кг.

Ранее нами методом ЦТА [14] при исследовании влияния перегрева расплавленного пентагидрата тиосульфата натрия относительно его температуры плавления T_L на последующий синтез ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды были обнаружены следующие эффекты: резкое изменение характера кристаллизации, изотермическая кристаллизация переохлажденного раствора при температуре T_s намного меньшей, чем температура T_L , и др. Для выяснения причины подобных явлений при синтезе кристаллогидрата ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды в данной работе была поставлена задача — проанализировать термограммы кристаллизации, полученные методом циклического термического анализа (ЦТА), с привлечением диаграммы состояния вода — тиосульфат натрия, разработать методику поиска путей различных видов кристаллизации на данной диаграмме и расчете активностей молекул в переохлажденной жидкой фазе, а также провести дополнительные опыты по изучению термических эффектов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Приведем примеры схематических термограмм с записью процессов плавления и кристаллизации ТСН-5 методом ЦТА в координатах температура T — время τ (рис. 1). При нагревании кристаллы ТСН-5 плавятся при температуре $T_L = 48^\circ\text{C}$ (участок mn на термограмме I).

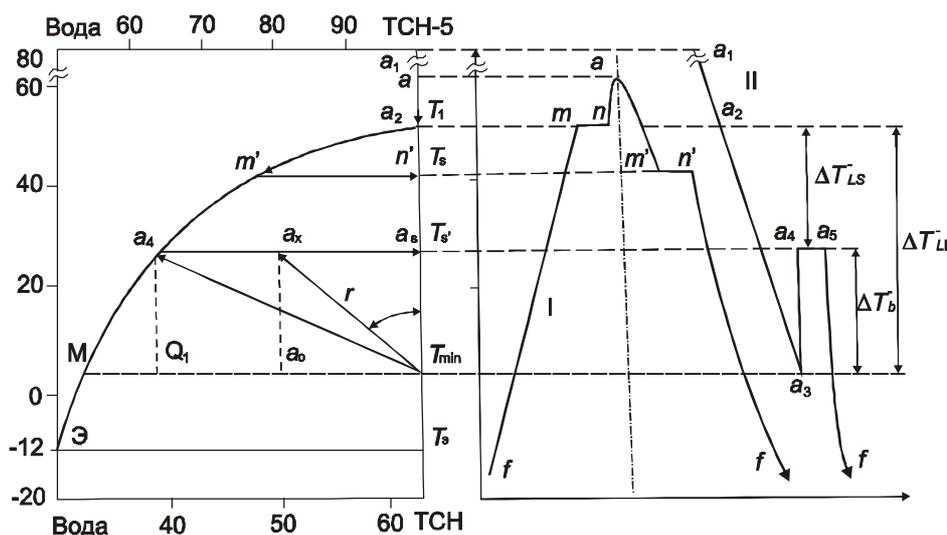


Рис. 1. Слева — заэвтектическая диаграмма состояния вода – ТСН (либо вода – ТСН-5) с указанием путей равновесной кристаллизации ($am'n'$) и неравновесно-взрывной ($a_1a_2a_3a_4a_5f$). Справа — термограммы охлаждения кристаллогидрата ТСН-5, характеризующие равновесную кристаллизацию (I) и неравновесно-взрывную (II)

При охлаждении слабо прогретой жидкости происходит изотермическая кристаллизация при температуре $T_s = 41^\circ\text{C}$ (участок $m'n'$). Таким образом,

имеется устойчивая разность $\Delta T_{LS}^- = 7^\circ$. Путь подобной кристаллизации на диаграмме вода–ТСН, точнее в заэвтектической области диаграммы вода–ТСН-5, очевидно будет идти по схеме $a \rightarrow a' \rightarrow m' \rightarrow n'$ (рис. 3, слева). В данном случае возможно, что в жидкой фазе ниже температуры T_L вначале образуются кристаллические зародыши безводной соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с последующей их изотермической гидратацией при $T_S = 41^\circ\text{C}$ с образованием кристаллогидрата по схеме $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Если это так, то концентрация ТСН в воде при понижении температуры от T_L до T_S будет уменьшаться до 48% (от точки a_2 до точки m'), а при формировании кристаллогидратов путь дальнейшей кристаллизации идет от точки m' до точки n' .

После значительных прогревов до 80°C той же жидкости и последующего охлаждения характер кристаллизации резко меняется от равновесной (термограмма I) до неравновесно-взрывной (термограмма II). Термограмма II характеризует процесс охлаждения пятиводного тиосульфата натрия, начиная от температуры 80°C (точка a_1) до температуры -20°C (точка f). Несмотря на плавление ТСН-5 при $T_L = 48^\circ\text{C}$, его кристаллизация в указанных условиях начинается при температуре $T_{\min} = 4^\circ\text{C}$ с переохлаждением $\Delta T_L^- \approx 44^\circ$ относительно T_L и носит на первых порах самопроизвольный и взрывной характер. При этом температура скачком поднимается от точки a_3 с температурой T_{\min} до точки a_4 с температурой $T_S' \approx 28^\circ\text{C}$, при которой идет изотермическая кристаллизация в течение времени τ_3 (от точки a_4 до a_5).

Следует отметить, что после затвердевания раствора как в первом случае (термограмма I), так и во втором (термограмма II) в результате последующего нагревания твердое вещество плавилось при температуре $T_L = 48,0^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о том, что при различных видах кристаллизации образуется кристаллогидрат со стехиометрическим составом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Об этом свидетельствует также отсутствие эндо- и экзотермических эффектов вблизи эвтектической температуры T_3 .

На рис. 2 показаны результаты ДСК-анализа теплового эффекта плавления ТСН-5. Из него следует, что энтальпия плавления в наших условиях ТСН-5 оказалась равной 204 кДж/кг, что наиболее близко к значению 201 кДж/кг, указанному в работе [2].

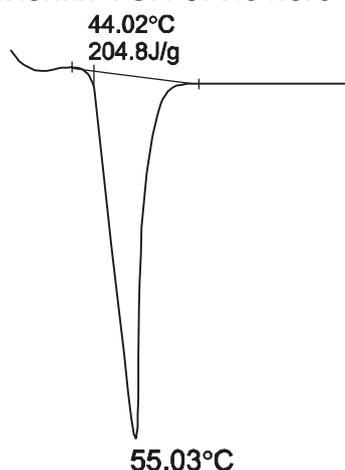


Рис.2. Эндотермический эффект при плавлении ТСН-5, полученный методом ДСК

Таким образом, при затвердевании кристаллогидрата соли ТСН-5 во втором случае имеют место три разновидности переохлаждения: физическое

$$\Delta T_{L1}^- = T_L - T_{\min}'$$

и устойчивая разность между температурами плавления T_L и изотермической

кристаллизации T_S' : $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S'$. Согласно кластерно-коагуляционной модели [15] наличие этих переохлаждений очевидно связано с тем, что в сильно прогретой жидкой фазе разрываются более сильные связи, что приводит к дроблению структурных единиц на молекулы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,

H_2O , ионы Na^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, и др. При охлаждении подобной жидкости требуется инкубационный период τ_1 для восстановления связей и образования первичных кристаллитов соли ТСН в области температур до T_{\min} , затем к их коагуляции τ_2 , и дальнейшей гидратацией ТСН до ТСН-5 при T_S' с присоединением к первоначальному остову все новых кристаллитов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за время τ_3 .

Кристаллизация кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ отличается от кристаллизации простых веществ и безводных химических соединений тем, что после стартовой взрывной кристаллизации из области переохлаждения дальнейшее затвердевание носит изотермический характер при температуре $T_S < T_L$, как для равновесной кристаллизации (термограмма I), так и для «взрывной» кристаллизации (термограмма II). Кроме того, она отличается и от кристаллизации сплавов. Поскольку жидкое состояние ТСН-5 фактически является раствором соли ТСН в воде, то процесс кристаллизации в этой системе должен был происходить от температуры ликвидус T_L до температуры солидус не изотермически, как это происходит при кристаллизации жидких сплавов, а непрерывно от T_L до T_S .

Путь политермической на начальной стадии, а затем изотермической кристаллизации ТСН-5 при охлаждении от точки a_1 можно проследить на диаграмме вода — ТСН-5 (рис.1, слева). Он будет проходить через точки $a_1 \rightarrow a_3 \rightarrow a_4 \rightarrow a_5$, т.к. при подъеме температуры от T_{\min} до T_S' состояние предельной растворимости приходится на точку a_4 . В частности, для системы вода — соль ТСН при $T_S' = 28^\circ \text{C}$ концентрация соли оказывается равной ~38 вес. %. Очевидно, что при образовании ТСН на начальном этапе снимается пересыщение на 12% на участке Q_1M на линии MT_{\min} , т.к. точке M соответствует концентрация ТСН 26%. Вектор \vec{r} от точки a_3 до точки a_4 указывает на направление насыщения раствора при образовании соли перед ее гидратацией на участке a_4a_5 . Угол φ направления этого вектора с вертикалью и положение начала данного вектора зависят от различных факторов: скорости охлаждения, термической предыстории, вида и концентрации затравочных частиц.

Как указывают авторы работы [16], существует непосредственная связь между склонностью растворов к переохлаждениям и активностью молекул воды в переохлажденном и насыщенном водном растворе. При этом связь между разностью химических потенциалов молекул воды и их активностями выражается следующей формулой

$$\Delta\mu(\text{H}_2\text{O}) = RT \ln(a_L/a), \quad (1)$$

где $R = 8,31$ Дж/моль·К, a_L, a — активности молекул воды в насыщенном (при T_L) и переохлажденном (при T) растворах соответственно.

В контексте наших исследований по формуле (1) можно определить активности молекул воды в переохлажденной жидкой фазе ТСН-5 при температурах равновесной изотермической кристаллизации T_S, T_S' и при температуре T_{\min} начала взрывной кристаллизации.

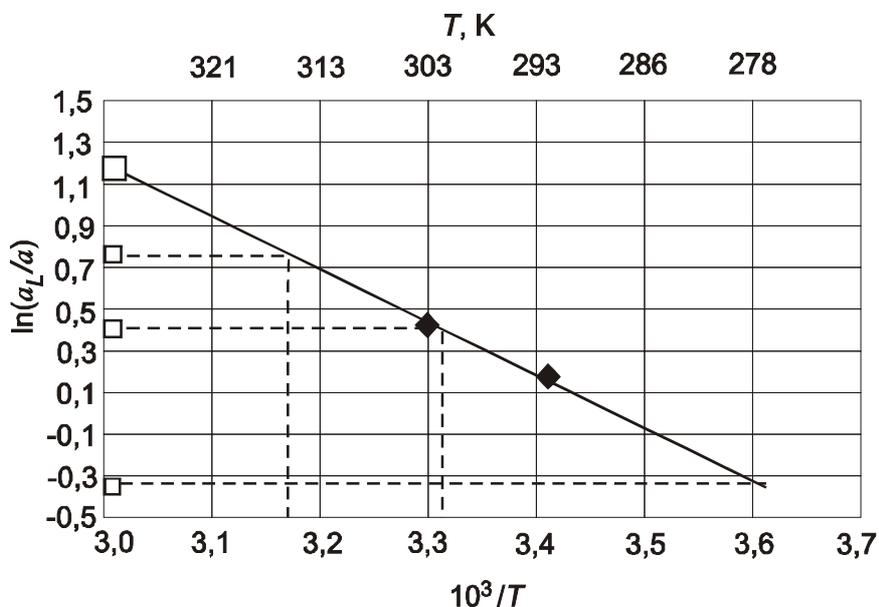


Рис. 3. Зависимость активности молекул воды в переохлажденной жидкой фазе ТСН-5 от температуры. Черными квадратами изображены результаты работы [16], а светлыми — результаты наших расчетов активностей

В работе [16] методом измерения давления паров установлены два значения $\Delta\mu$: $\Delta\mu_1 = 418$ и $\Delta\mu_2 = 1045$ Дж/моль соответственно. Для нахождения величин $\Delta\mu$ и относительных активностей a_L/a молекул воды в переохлажденном жидком растворе стехиометрического состава ТСН-5 для $T_s = 44^\circ\text{C}$, $T_\zeta = 28^\circ\text{C}$ и $T_{\min} = 4^\circ\text{C}$ (рис. 1, термограмма охлаждения I, II) нами использована следующая методика. По двум указанным выше значениям $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$ при 20 и 30 $^\circ\text{C}$ был построен линейный график зависимости $\ln(a_L/a)$ от $10^3/T$ (рис. 3), откуда были найдены значения $\Delta\mu$ и a_L/a при температурах T_s и T_{\min} , приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Химические потенциалы и активности молекул воды в переохлажденной жидкой фазе ТСН-5 при разных температурах. Звездочкой отмечены литературные данные [16]

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$1000/\text{K}$	$\ln(a_L/a)$	a_L/a	$\Delta\mu, \text{Дж/моль}$
48	321	3,1	0,85	2,34	2267
44	317	3,15	0,69	1,99	1818
25	299	3,34	0,38	1,46	944
4	277	3,61	-0,3	0,74	-691
30	303	3,3	0,415	1,56	1045
20	293	3,4	0,172	1,87	418

Более справедливо при формировании кристаллов ТСН-5 учитывать не только активность молекул воды, но и молекул соли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в переохлажденном растворе. Тогда работа единичного количества вещества при равновесной кристаллизации первого типа (рис.1, термограмма I) будет равна

$$\Delta\mu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = RT_L \ln a'_L - RT_S \ln a'_S, \quad (2)$$

где a'_L , a'_S — активности молекул $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при T_L и T_S соответственно.

При кристаллизации второго типа (рис.1, термограмма II) общая работа $\Delta\mu$ состоит из трех частей

$$\Delta\mu = \Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 + \Delta\mu_3, \quad (3)$$

где $\Delta\mu_1$ — работа зародышеобразования; $\Delta\mu_2$ — работа коагуляции зародышеобразования; $\Delta\mu_3$ — работа последующей изотермической кристаллизации при T'_S .

В соответствии с термограммой II, (рис. 1)

$$\Delta\mu_1 = RT_L \ln a'_L - RT_{\min} \ln a'_{\min}, \quad (4)$$

где a'_{\min} — активность молекул $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при температуре T_{\min}

$$\Delta\mu_2 = RT'_S \ln a'_S - RT_{\min} \ln a'_{\min}, \quad (5)$$

где a'_S — активность молекул $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при температуре T'_S

$$\Delta\mu_3 = RT_L \ln a'_L - RT'_S \ln a'_S. \quad (6)$$

Выражения (1–6) содержат значения активностей как молекул воды, так и ТСН при разных температурах. Зная эти значения можно установить роль различных молекул в формировании структуры ТСН-5.

Таким образом, в работе впервые проведены систематические термографические исследования процессов плавления и кристаллизации ТСН-5 методами ЦТА, ТГА и ДСК. Выявлены параметры синтеза ТСН-5 и определены тепловые эффекты при кристаллизации ТСН-5 в собственной кристаллизационной воде. Установлены пути кристаллизации разного типа и дана методика расчета активности молекул H_2O и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, работы образования новой фазы на разных этапах затвердевания и показана взаимосвязь активностей молекул и склонности растворов к переохлаждениям.

Работа выполнена при поддержке фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины в рамках темы Ф-25.1/009.

Литература

1. Бекман Г., Чили П. Тепловое аккумулирование энергии. М.: Мир, 1987. — 272 с.
2. Левенберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем В.А. Аккумулирование тепла. — Киев: Техника, 1991. — 112 с.
3. Дибиров М.А., Мозговой А.Г. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. // Журнал прикладной химии, 1993. — Т. 66. — Вып. 6. — С. 1210–1216.
4. Levitsky E.A., Ariston Yu.I., Tokarev M.M., Parmon V.N. "Chemical Heat Accumulators" – a new approach to accumulating low potential heat // Solar Energy Materials Solar Cells, 1996. — V. 44. — № 3. — P. 219–235.
5. Kimura Hiroshi. Nucleation of molten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and some other similar hydrates. A thermodynamic observation // Ind. and Eng. Chem. Fundam, 1980. — V. 19. — № 3. — P. 251–253.
6. Kolarov N., Maneva M., Petrov C. Экспериментальное определение зародышей кристаллов в пересыщенных растворах тиосульфата натрия // Monatsh. Chem., 1967. — V. 68. — № 4. — P. 1446.–1450.

7. **Petit I.P., Fraiha M., Tufeu R., Le Neindre B.** Экспериментальное определение изменения объема чистых солей и их смесей в точке плавления // *Int. J. Thermophys.*, 1982. — V. 3. — № 2. — P. 137–155.
8. **Guion J., Sauzade J.D., Laugt M.** Критическая оценка и экспериментальное определение энтальпий и энтропий гидратированных солей // *Thermochim. acta*, 1983. — V. 67. — № 2–3. — P. 167–179.
9. **Материалы аккумулирующие тепло.** Heat storage materials. Takeda Takeshi, Machida Yasuhiko, Kudoh Yasuo, Ikegaya Kasutoshi. Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. Патент 4508632, США. Заявл. 15.06.83, № 504601.
10. **Справочник химика.** Т. 2. Под редакцией Никольского Б.П. — М.–Л.: Химия, 1965. — 1167 с.
11. **Нывлт Я.** Кристаллизация из растворов. М.: Химия, 1974. — 150 с.
12. **Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.** Краткий справочник по химии. — К.: Изд-во АН УССР, 1962. — 660 с.
13. **Guion J., Sauzade J. D., Laugt.** Критическая оценка и экспериментальное определение энтальпии и энтропии плавления гидратированных солей // *Thermochim. Acta*, 1983. — V. 67. — № 2–3. — P. 167–179.
14. **Александров В.Д., Соболев О.В.** Экспериментальное исследование влияния перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно температуры плавления t_f на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного. // *Наукові ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія*, 2005. — Вип. 2. — С. 1–9.
15. **Александров В.Д., Смирнов В.М.** Математическая модель кристаллизации переохлажденных расплавов // *Расплавы*, 1996. — № 6. — С. 81–83.
16. **Kimura Hiroshi.** Зародышеобразование расплавленного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и других подобных гидратов. Термодинамическое объяснение // *Ind. And Eng. Chem. Fundam.*, 1980. — V. 19. — № 3. — P. 251–253.

О Александров В.Д., Соболев О.В., Самойлова Е.Э., Щebetовская Н.В., 2008

УДК 541.123

Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С. (ДонНТУ)

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ АБСОРБЕНТАХ

По литературным значениям свойств диоксида углерода рассчитаны его коэффициенты сжимаемости в газообразном состоянии при различных давлениях и температурах, молярные объемы равновесной жидкой фазы и теплоты конденсации. На основе ранее предложенной методики расчета парциальных молярных теплот растворения и смешения летучего компонента в бинарных системах жидкость-пар с газовой фазой чистого компонента рассчитаны дифференциальные молярные теплоты растворения диоксида углерода в толуоле, метилэтилкетоне и этилацетате в широком интервале давлений во всем диапазоне составов жидкой фаз при температурах 228–248 К. При этом использованы литературные данные о растворимости этого газа в указанных органических абсорбентах.

В процессах очистки и переработки природного и технологических газов при высоких парциальных давлениях удаляемых компонентов широкое применение находят органические абсорбенты (т.н. «физические абсорбенты»), которые не вступают с этими компонентами в химическое взаимодействие, а образуют растворы [1, 2]. Важной особенностью таких абсорбентов является