

На правах рукописи

Радченко Антон Константинович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЖИДКОЙ ФАЗЫ ИЗОМЕРОВ ГЕКСАНА
АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Курск 2021

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

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

Официальные оппоненты: **Ларионов Алексей Николаевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры математики и физики ФГБОУ
ВО «Воронежский государственный аграрный
университет имени императора Петра I»
(г. Воронеж)

Устюжанин Евгений Евгеньевич
кандидат технических наук, доцент, доцент
кафедры инженерной теплофизики, институт
тепловой и атомной энергетики, ФГБОУ ВО
«Национальный исследовательский университет
МЭИ»
(г. Москва)

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет» (г. Казань)

Защита состоится «9» июля 2021 г. в 10 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.105.04 созданного на базе Юго-Западного государственного университета по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, аудитория Г-7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного государственного университета и на сайте <https://www.swsu.ru>.
Автореферат разослан « » мая 2021 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.105.04
к.ф.-м.н., доцент

Кочура Алексей Вячеславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Разветвленные алканы служат важным тестовым объектом для разработки и исследования моделей взаимосвязи молекулярной структуры, термодинамических и акустических свойств жидкой конденсированной среды, что связано с тем, что изменение положения одной или нескольких метильных групп на углеродной цепи при одинаковом атомном составе молекул приводит к изменению макроскопических параметров состояния, отражая тем самым микроскопические особенности межмолекулярных взаимодействий и атомно-молекулярной упаковки в среде.

В последние годы данное направление приобрело новый импульс развития в связи с разработкой более детальных моделей атом-атомного взаимодействия в органических жидкостях, а также эффективных теоретических и вычислительных моделей (в частности, в рамках подходов статистической теории ассоциированных жидкостей – SAFT, методов молекулярной динамики и метода Монте-Карло), верификация которых производится на основе известных в научной литературе (хотя и достаточно неполных) данных о термодинамических свойствах разветвленных углеводородов [1–3].

Одновременно с этим, актуальность исследования термодинамических свойств данного класса веществ тесно связана с их техническим применением, в частности, в ходе разработки более эффективных и экологичных образцов топлива для двигателей внутреннего сгорания, что связано с повышением октанового числа при введении в топливную смесь легких изоалканов [4]; при этом изомеры гексана служат типичным объектом подобных исследований [5].

Следует отметить, что на настоящий момент данные прямых экспериментальных измерений физических свойств жидких разветвленных алканов представляют собой достаточно неупорядоченный набор выборок для отдельных интервалов температур, в основном сосредоточенных в пределах нескольких десятков градусов вблизи комнатной. Особенно это касается скорости звука в изомерах гексана, для которых в имеющихся источниках отсутствуют экспериментальные данные для существенной части кривой равновесия жидкость-пар.

Таким образом, получение и анализ систематического массива акустических и, в силу этого, теплофизических данных об изомерах гексана в жидком состоянии в широком непрерывном интервале температур – от области, близкой к точкам плавления до критической области является актуальной научной задачей современной физики конденсированного состояния.

Цель диссертационной работы исследование калорических и упругих свойств жидкой фазы изомеров гексана на основе результатов экспериментальных исследований плотности и скорости звука на линии насыщения и при других условиях в зависимости от температуры и давления и изучение возможности использования представлений дискретно-континуальной модели жидкости для описания и количественной оценки этих свойств.

Объекты исследования: 2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан являющиеся изомерами гексана и н-гексан. Указанные вещества, характеризуются одинаковым химическим составом, одинаковым характером межмолекулярных сил, но разной структурой молекул. Несмотря на широкое использование указанных веществ, экспериментальные данные о теплофизических свойствах многих из них практически отсутствуют.

Коммерческие образцы исследованных углеводородов были предоставлены фирмами:

Acros Organics: 2-метилпентан, исходная чистота составляла более 99 %.

Sigma Aldrich: 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан исходная чистота составляла более 99 %.

Merck: 2-метилпентан, исходная чистота более 98 %.

Криохром: н-гексан, исходная чистота составляла более 98%.

Предмет исследования – теплофизические свойства жидкой фазы изомеров гексана на основе результатов экспериментальных исследований плотности и скорости звука в широком непрерывном интервале температур – от области, близкой к точкам плавления до критической области и возможность описания этих свойств на основе представлений дискретно-континуальной модели.

Основные задачи

1. Проведение прецизионных измерений скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана на модернизированной соискателем импульсно-фазовой ультразвуковой установке в широкой области параметров состояния, в том числе, в критической области.

2. Проведение измерений плотности указанных веществ при атмосферном давлении в интервале температур от 243,15 К до нормальных температур кипения изомеров, пикнометрическим методом.

3. Использование полученных результатов измерений скорости звука и плотности для расчета теплофизических свойств изомеров в исследованном интервале параметров состояния.

4. Оценка возможности использования представлений дискретно-континуальной модели жидкости для описания и количественной оценки величины энергии межмолекулярных сил жидкой фазы изомеров гексана.

Научная новизна. Получены новые экспериментальные данные по скорости звука на линии насыщения в жидкой фазе 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана в широком интервале температур (от 243,15 К до их критических температур). С погрешностью, не превышающей 1 м/с во всем исследованном интервале температур. Для столь широкого интервала температур в указанных границах измерения проведены впервые. Получены значения плотности жидкой фазы указанных изомеров гексана в интервале температур от 243,15 К до температур, соответствующих их нормальным температурам кипения, пикнометрическим методом с погрешностью, не превышающей 0,05%.

Практическая значимость заключается в получении массива экспериментальных данных по скорости звука на линии насыщения и плотности исследованных веществ (2-метилпентан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан и н-гексан), имеющих важные технические приложения, необходимые для составления таблиц достоверных значений их теплофизических свойств.

Апробация результатов. Результаты работы представлялись и обсуждались на: II Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск, 2015), XIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов» (Курск, 2016), III Международной научно-практической конференции «Перспективы развития современных математических и естественных наук» (Воронеж, 2016), III Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск, 2017), Международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва, 2017), XV Российской конференции с международным участием по теплофизическим свойствам веществ (Москва, 2018), III Международной конференции «Современные проблемы теплофизики и энергетики» (Москва 2020).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 8 работах, из них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ как индексируемые в международных базах WoS и Scopus.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Массив впервые полученных экспериментальных данных по скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана на линии насыщения для широкого интервала температур от 243,15 К до их критических температур и плотности указанных веществ при атмосферном давлении от 243,15 К до нормальных температур кипения изомеров.

2. Результаты расчёта теплофизических свойств указанных веществ в исследованном интервале параметров состояния и значения констант дисперсионных сил и сил связи, рассчитанные на основе их тесной связи с известными критическими параметрами углеводородов.

3. Выводы о том, что в изомерах гексана энергия межмолекулярных сил определяется действием трех видов сил: дисперсионные силы притяжения ($m=6$), силы отталкивания ($n=12$) и дальнедействующие силы связи ($k=1$), обусловленные нековалентным взаимодействием C-H связей.

4. Механизм влияния архитектуры молекул на теплофизические свойства изомеров.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует п. 2 «Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы» паспорта специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Структура и объем работы. Содержание диссертации изложено на 154 страницах. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (199 наименований) и приложения, содержит 27 таблиц и 32 рисунка.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Достоверность результатов исследования обусловлена корректным использованием методики исследования и экспериментальной установки, сертифицированных ГСССД МЭ 155-2009 «Методика измерения скорости звука и плотности в жидких и газообразных средах в широком диапазоне параметров состояния импульсно-фазовым методом», корректным использованием положений статистической термодинамики, верификацией полученных результатов сравнением с экспериментальными данными, известными в научной литературе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлено обоснование актуальности диссертационного исследования, определена цель работы, объект и предмет исследования, поставлены основные задачи. Приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна, практическая значимость полученных результатов, их апробация на научных конференциях и в публикациях по теме диссертации. Обоснована достоверность полученных результатов.

В **первой главе** представлен обзор работ, в котором показан уровень исследований, достигнутый на момент начала выполнения работы, посвященных нерешенным задачам, стоящими перед физикой

конденсированного состояния вещества – физики жидкости, в частности систематическое исследование изомеров n-алканов. В работе рассмотрены статистические, эмпирические, полуэмпирические, компьютерные и другие подходы, широко применяющиеся при решении теоретических и экспериментальных задач физики жидкости. Показана необходимость и целесообразность исследований, направленных на изучение теплофизических свойств отдельных классов веществ в широкой области параметров состояния вещества, включающей критическую область.

Несмотря на очевидные успехи в изучении равновесных свойств жидкости, остается немало проблем, без решения которых невозможно успешное построение физически обоснованной теории жидкого состояния, способной объяснить и достаточно точно прогнозировать различные свойства жидкостей.

Экспериментальные исследования теплофизических свойств жидкости в широком интервале параметров состояния, включающем критическую область, позволяют получить необходимый эмпирический материал, на основе которого могут более успешно решаться существующие проблемы физики жидкости.

Во **второй главе** рассмотрен модифицированный автором вариант вывода уравнения состояния дискретно-континуальной модели.

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{E_P}{V} + \frac{NkT}{V}, \quad (1)$$

и проведен анализ его возможностей.

Достаточно обоснованное для идеализированной конденсированной системы, представляющей собой систему взаимодействующих атомных центров, является уравнение (1), которое связывает энергию взаимодействия этих центров с равновесными свойствами системы. Уравнение (1) определяет полное давление в конденсированной системе, которое достаточно точно контролируется экспериментальными средствами. Уравнение (1) не содержит эмпирические константы. Это позволяет использовать его для изучения теплофизических свойств и их связи со структурой конденсированной среды, в которой реализуется атом-атомный механизм межмолекулярного взаимодействия, в том числе для исследования жидкостей.

Энергия межмолекулярных сил зависит от расстояния между частицами среды (молекулами, атомами и др.) и, следовательно, является функцией ее плотности. Таким образом, уравнение (1) дает возможность оценить величину энергии межмолекулярных сил в зависимости от параметров состояния в том числе в критической точке и, следовательно, оценить величину констант уравнения по данным о критических параметрах вещества. Именно таким

образом рассчитывались дисперсионные константы B для «простых» веществ: аргона, криптона, ксенона, метана и др.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^{cr} = \frac{B\rho_{cr}^3}{T_{cr}} + \frac{R}{M}\rho_{cr} \quad (2)$$

Обоснованное для идеализированной конденсированной системы, уравнение (1) справедливо и для конденсированных систем, в которых реализуется механизм атом-атомного взаимодействия. Как отмечается в работах Китайгородского [6, 7], такой механизм хорошо зарекомендовал себя в углеводородных средах. В силу этого вполне обоснованной является возможность рассчитать величину энергии дисперсионных сил притяжения и их константу B . Выполненные исследования показали, что атом-атомный механизм в n -алканах реализуется через взаимодействие $C-H$ связей. Именно поэтому интегральная константа дисперсионных сил B n -алканов, как оказалось, пропорциональна кубу N числа $C-H$ связей в единице массы гомолога и определяется соотношением:

$$B \sim C_6 N^3 \quad (3)$$

Здесь N – число $C-H$ связей в единице массы гомолога, C_6 – константа парного потенциала, характеризующая взаимодействие «атомных» центров.

В предкритической и критической областях наблюдаются радикальные изменения структуры и свойств конденсированной системы. Характер этих изменений характеризуется параметром порядка η

$$\eta = 1 - 2\delta = \pm A(T_{cr} - T)^\beta \quad (4)$$

В результате важнейшие термодинамические величины в критической точке принимают экстремальные значения. Экстремальные значения в критической точке принимают изотермическая и адиабатическая сжимаемости, изобарная и изохорная теплоемкости, скорость звука и др.

Причиной радикальных изменений структуры и свойств вещества в критической области являются нековалентные взаимодействия, вызывающие ассоциацию частиц вещества и, в конечном счете, образование кластеров.

Как отмечается в работе [8], нековалентные взаимодействия играют ключевую роль в формировании конденсированной фазы вещества. Исследования природы нековалентных сил приводят к выводу о том, что для большинства нековалентных комплексов характерно ненулевое перекрытие их электронных облаков, которое приводит к переносу заряда между обеими подсистемами, и к некоторому ковалентному вкладу. В результате между родственными молекулярными системами возникает электронная донорно-акцепторная связь. При этом величина переносимого заряда составляет

небольшие доли заряда электрона. Величина энергии нековалентного взаимодействия для пары частиц характеризуется соотношением

$$\varphi(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (5)$$

из которого следует, что силы связи, обусловленные нековалентным взаимодействием, являются дальнодействующими силами и что энергия 1 кг частиц может быть представлено соотношением:

$$E_b = b\rho^{1/3} \quad (6)$$

константа b которого также определяется критическими параметрами вещества:

$$b = \frac{RT_{cr}}{2M\rho_{cr}^{1/3}}. \quad (7)$$

Эти выводы являются одним из результатов исследований *n*-алканов и их галогенозамещенных, выполненных в лаборатории молекулярной акустики КГУ и только что завершенных исследований жидких изомеров гексана, выполненных автором.

Общим результатом исследований выполненных автором, является вывод о том, что равновесные свойства органических соединений в широкой области параметров состояния, включающей критическую область, определяются действием 3-х видов сил. Это дисперсионные силы притяжения ($m=6$), энергия которых пропорциональна квадрату плотности, силы отталкивания ($n=12$) с энергией, пропорциональной биквадрату плотности и дальнодействующие силы связи кулоновского вида ($k=1$) с энергией, пропорциональной кубическому корню из плотности среды.

В **третьей главе** представлено описание оригинальной импульсно-фазовой ультразвуковой установки, разработанной в лаборатории молекулярной акустики Курского госуниверситета. Импульсно-фазовый метод характеризуется высокой точностью измерений и сравнительной простотой его реализации. Блок-схема электронной части установки представлена на рисунке 1. Измерения скорости звука в жидкой фазе исследованных веществ проведены в бездисперсной области на частоте 1МГц.

Автоклав высокого давления и измерительная ячейка конструкции автора представлены на рисунке 2.

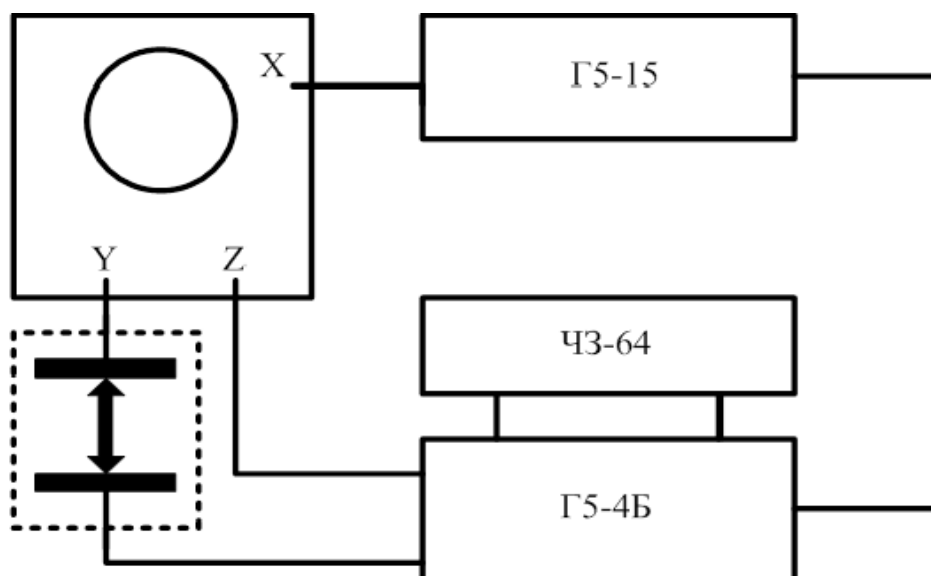


Рисунок 1 – Блок-схема электронной части экспериментальной установки: Г5-4Б – двухканальный генератор прямоугольных импульсов с управляемой линией задержки, ЧЗ-64 – измеритель времени задержки, С1-93 – осциллограф, Г5-15 – генератор, синхронизирующий работу установки.

Измерение скорости звука сводилось к определению времени прохождения (задержки) ультразвукового сигнала между параллельно расположенными пьезопластинами, на заданном расстоянии $L=11,208$ мм.

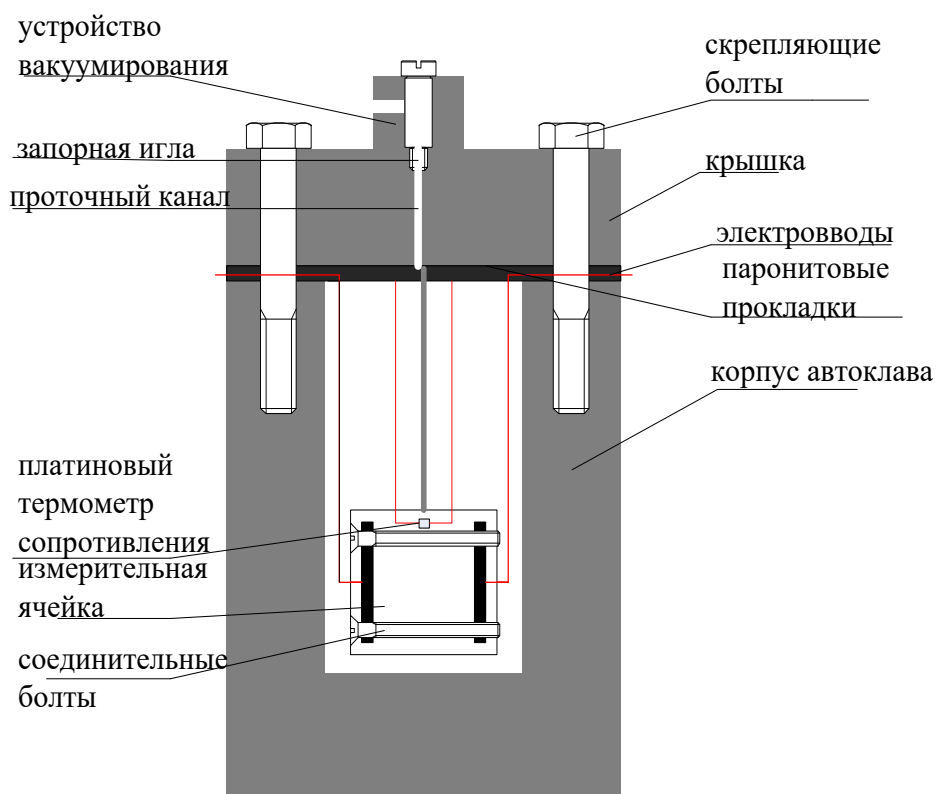


Рисунок 2 – Конструкция автоклава и измерительной ячейки экспериментальной установки

Величина скорости звука определялась соотношением:

$$u = \frac{nL}{\tau_n - \tau_1}. \quad (8)$$

Где τ_1 – время задержки первого импульса, τ_n – время задержки n -го отраженного импульса.

Время задержки ультразвукового сигнала измерялось частотомером ЧЗ - 64 с погрешностью 1-2 нс. Для достижения столь высокой точности измерений времени задержки использовался оригинальный метод его индикации (рисунок 3.).

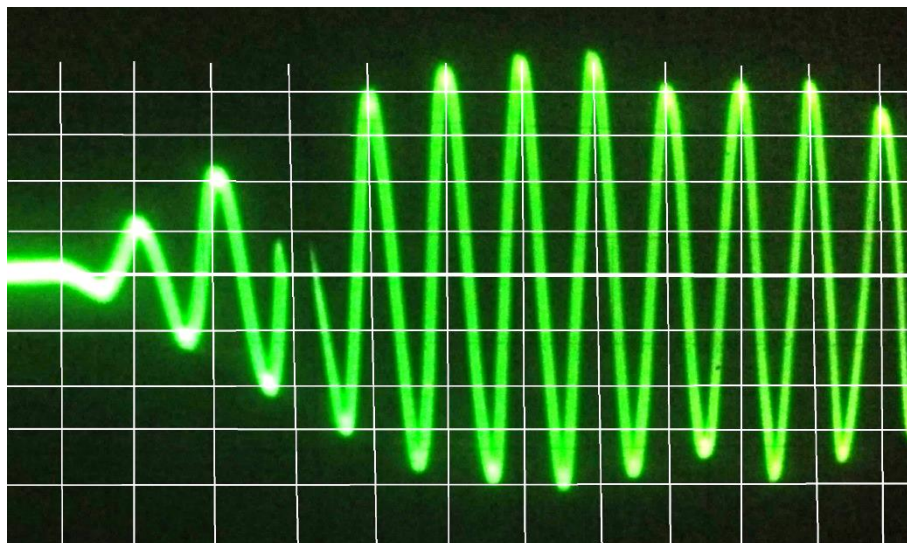


Рисунок 3 – Изображение сигнала, наблюдаемого на экране осциллографа в момент индикации времени задержки

Температура жидкости в автоклаве измерялась платиновым термометром сопротивления, непосредственно помещенным в исследуемую жидкость вблизи акустического пути, и одновременно контролировалась эталонным термометром сопротивления, плотно связанным с корпусом автоклава. В результате температура исследуемой жидкости определялась с погрешностью 0,01-0,02 К по шкале МТШ-90.

Расстояние между пьезопластинами измерялась компаратором ИЗВ-2 с погрешностью, не превышающей 1-2 мкм. При расчетах величины скорости звука в исследуемой жидкости вводилась поправка на тепловое расширение стали, использованной для изготовления акустической ячейки.

По данным о величине скорости звука определялись важнейшие теплофизические свойства жидкости, такие как адиабатическая и изотермическая сжимаемости, изобарная и изохорная теплоемкости, их отношение и другие свойства исследуемых жидкостей, представлявших исследовательский интерес.

Объектом исследований являлись изомеры гексана. Они обладают одинаковым химическим составом, но имеют разное строение молекул. Что продемонстрировано на рисунке 4. Исследование таких веществ позволяет выявить характер влияния особенностей архитектуры молекулы на макроскопические свойства жидкости.

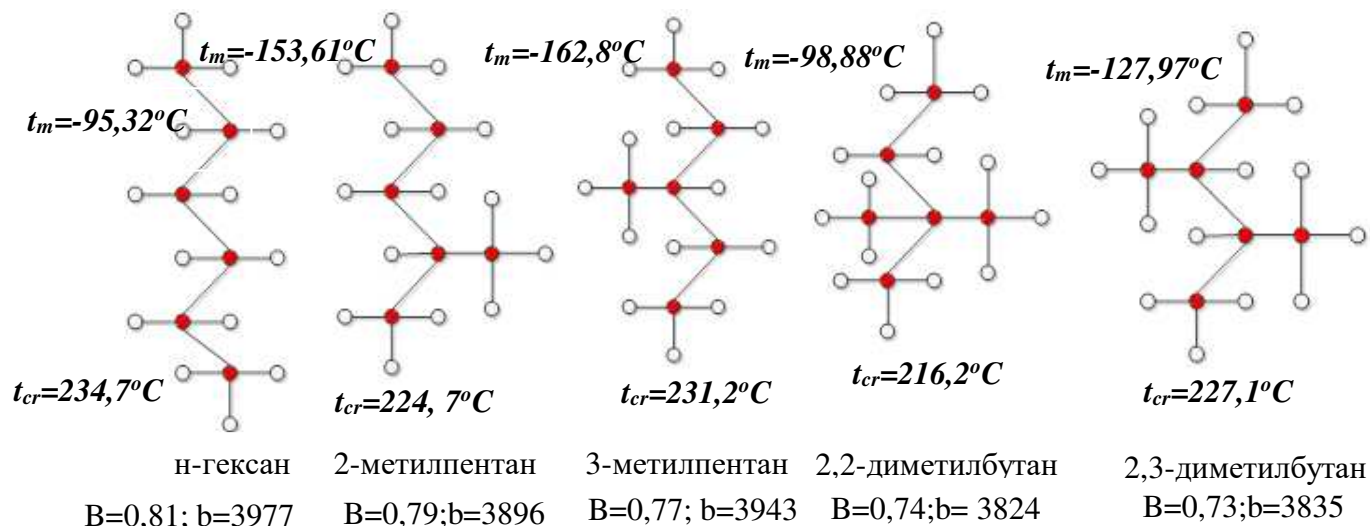


Рисунок 4 – Структура и основные физические параметры молекул н-гексана и его изомеров.

На рисунке 5 по экспериментальным данным, впервые полученным для широкого диапазона температур, построена зависимость скорости звука от температуры в жидкой фазе 3-метилпентана на линии насыщения, а так же, для сравнения приведены экспериментальные данные других авторов.

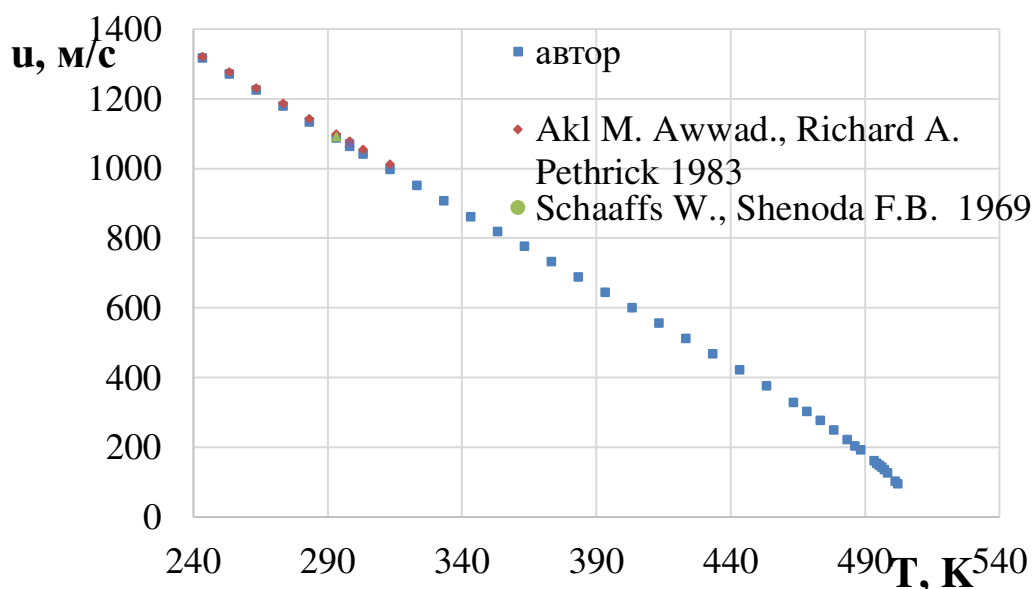


Рисунок 5 – Зависимость скорости звука в жидкой фазе 3-метилпентана от температуры

Характер температурной зависимости экспериментальных значений скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана, приведенный на рисунке 6, совершенно идентичен. Величина скорости звука при возрастании температуры для всех изомеров монотонно уменьшается практически по линейному закону. Температурный коэффициент скорости звука заметно изменяется лишь вблизи критической точки, где он быстро возрастает, достигая значений в 2-3 раза превосходящих его величину при комнатных температурах. К сожалению, из-за аномально большого поглощения скорость звука в критической точке измерить не удалось.

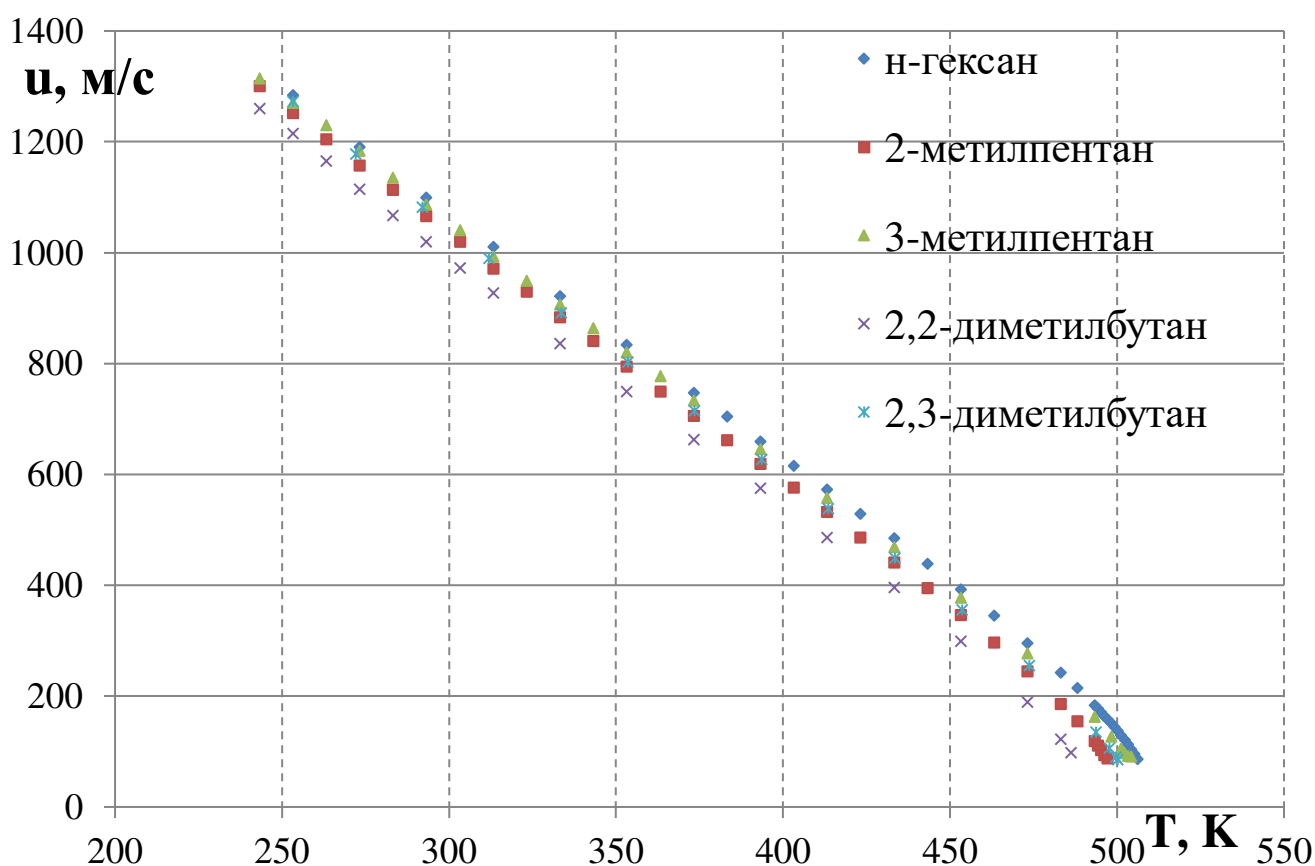


Рисунок 6 – Зависимость скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана от температуры

При любой заданной температуре скорость звука выше в изомерах с большей критической температурой. Однако, при температурах, равноотстоящих от критических, скорости звука в изомерах равны друг другу. На рисунке 7, представлена общая кривая зависимости скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана от разности $T_{cr} - T$. Принимая во внимание отмеченную ранее закономерность, в соответствии которой величина Mu^2 одинакова для всех н-алканов при равных значениях $T_{cr} - T$, следует ожидать равенство скоростей звука при равных $T_{cr} - T$ внутри любого семейства изомеров. Здесь M – молярная масса алкана.

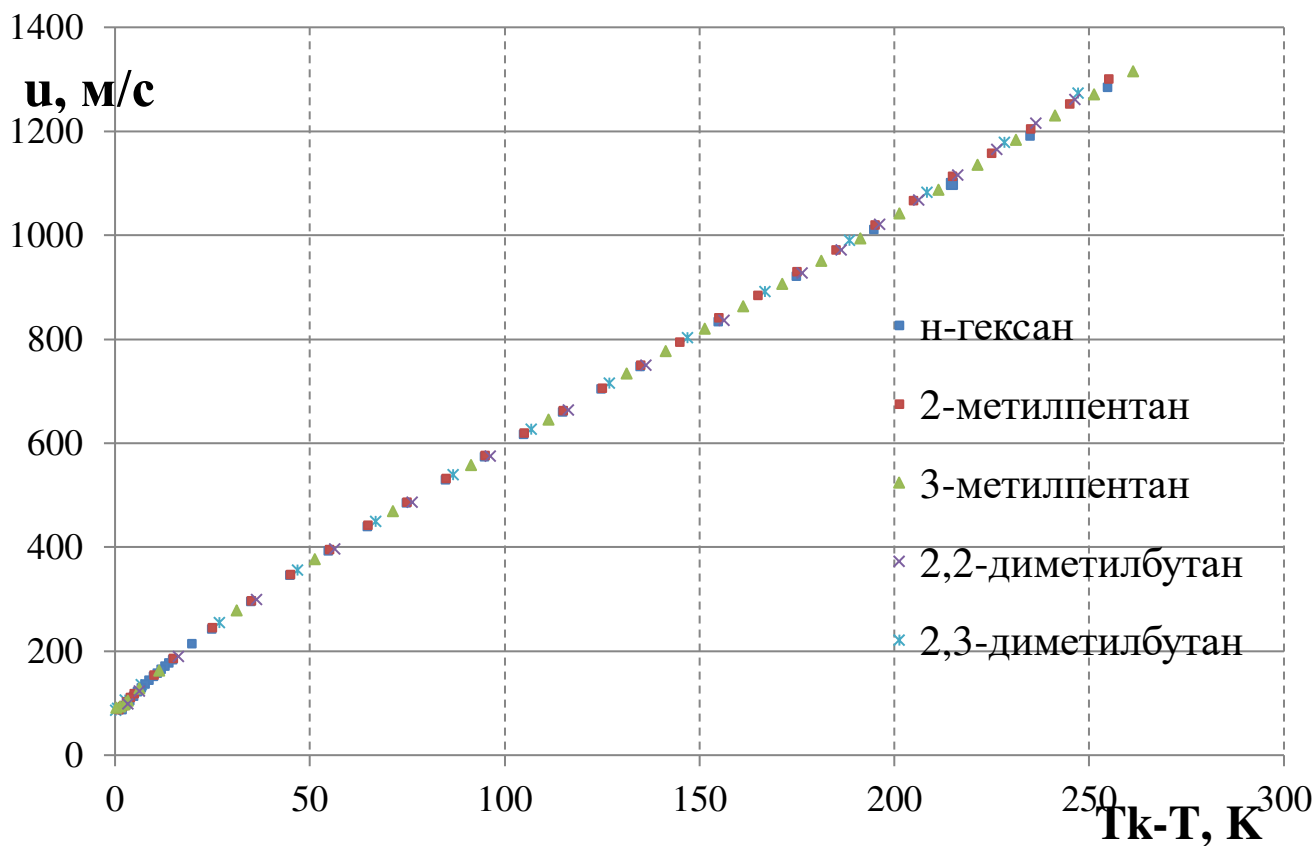


Рисунок 7 – Зависимость скорости звука в жидкой фазе изомеров гексана от $T_{cr}-T$.

С помощью пикнометра при атмосферном давлении в температурном интервале 243,15 К...333,15 К автором проведены измерения плотности (рисунок 8) исследуемых жидкостей с погрешностью 0,05%. По полученным

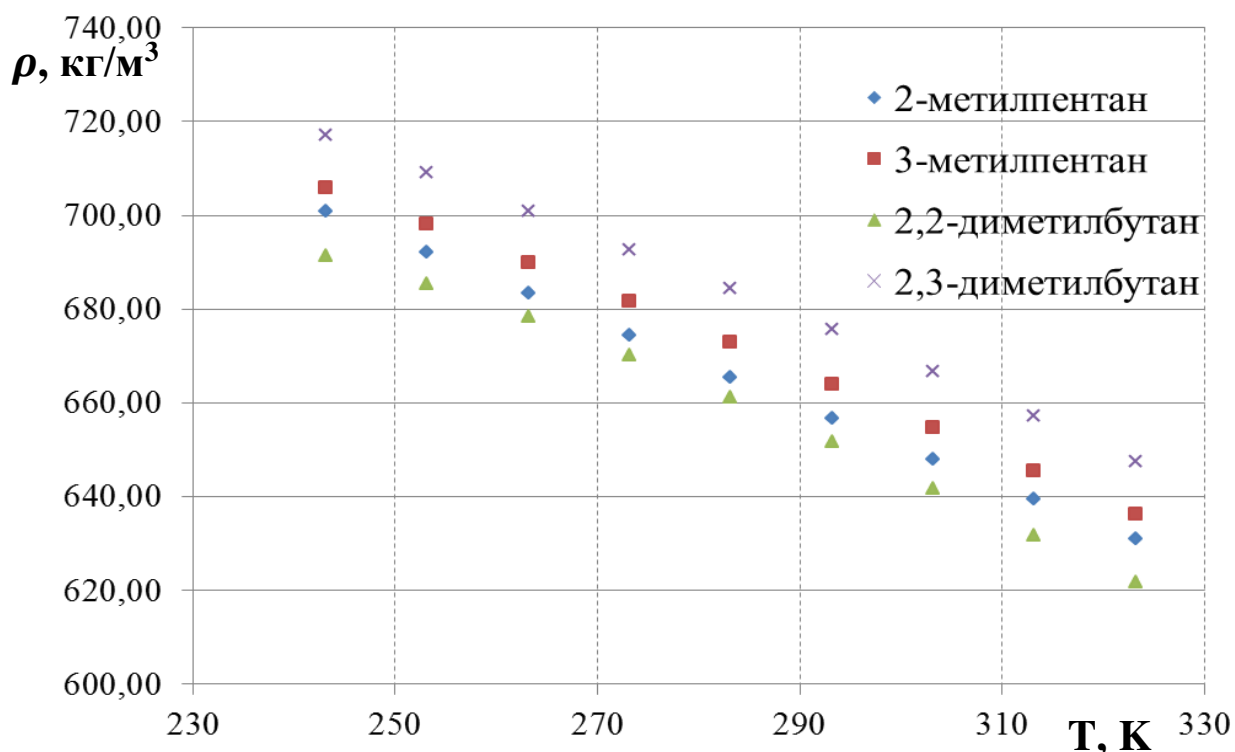


Рисунок 8– Зависимость плотности изомеров гексана от температуры

значениям плотности построены экспериментальные зависимости, плотности от температуры которые совместно с экспериментальными значениями скорости звука использованы при расчетах теплофизических свойств исследованных веществ.

Значения изотермической сжимаемости рассчитанные по экспериментальным данным скорости звука и плотности для изомеров гексана продемонстрированы на рисунке 9.

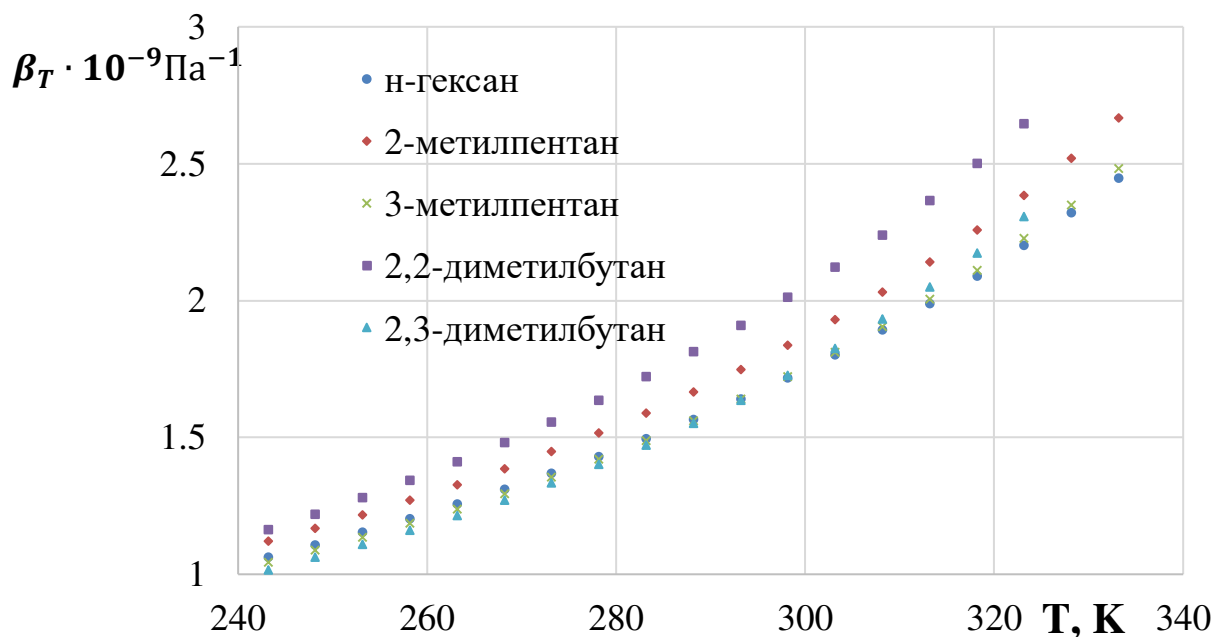


Рисунок 9 – Температурная зависимость изотермической сжимаемости н-гексана и его изомеров

Характер температурной зависимости изобарного коэффициента теплового расширения для исследованных изомеров представлен на рисунке 10.

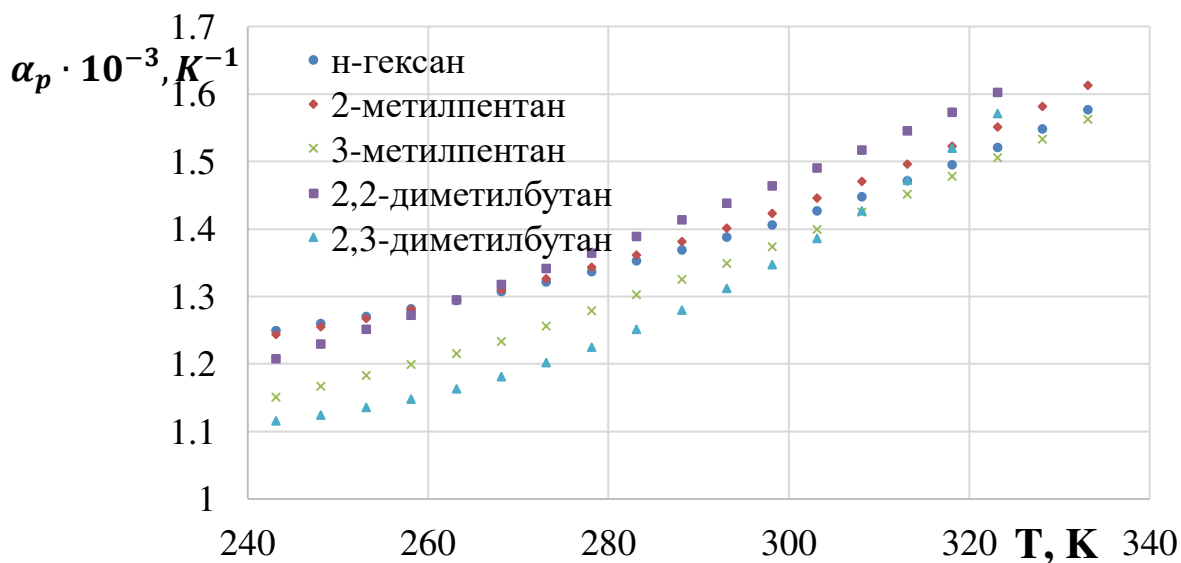


Рисунок 10 – Температурная зависимость коэффициента теплового расширения н-гексана и его изомеров

По данным измерений скорости звука и плотности по приведенной ниже формуле были рассчитаны энергии межмолекулярных сил для исследованных веществ

$$|E_p| = T \left(\frac{\alpha_l u^2}{\gamma} + \frac{1}{\rho} \frac{dp}{dT} - \frac{R}{M} \right) \quad (9)$$

Одновременно с этим величина энергии межмолекулярных сил рассчитывалась и по формуле (10), представляющей ее суммой 3-х вкладов, каждый из которых обусловлен действием одной из 3-х видов сил, по формуле, учитывающей зависимость энергии каждой из этих сил от плотности.

$$|E_p| = B\rho^2 + b\rho^{1/3} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{11/3} \quad (10)$$

Здесь $B\rho^2$ – энергия дисперсионных сил притяжения, $b\rho^{1/3}$ – энергия сил связи, $-a\rho^4$ – энергия сил отталкивания. При расчетах принималось во внимание эмпирическое условие о том, что при нормальной температуре кипения

$$b\rho_b^{1/3} = a\rho_b^4$$

Полное согласие величины энергии межмолекулярных сил, рассчитанной с помощью соотношений (9) и (10), свидетельствует о высоком уровне адекватности представлений и вытекающих из них выводов и следствий принятой дискретно-континуальной модели. Результаты расчетов энергии межмолекулярных сил исследованных изомеров гексана, выраженные в кДж/кг, представлены в таблицах 1-3. Там же в тех же единицах приведены значения величины ΔE , равной разности внутренних энергии жидкости и пара, рассчитанной по данным о теплоте парообразования данных жидкостей. Таблица 1– Энергия межмолекулярных сил жидкого 3-метилпентана

t °C	E_p (9)	E_p (10)	$Err, \%$	ΔE
-30,0	356,3	361,7	1,5	356,4
-25,0	354,9	360,4	1,6	354,7
-20,0	353,3	357,3	1,2	353,0
-15,0	351,4	354,2	0,8	351,3
-10,0	349,2	351,1	0,5	349,6
-5,0	347,0	347,9	0,3	346,7
0,0	345,2	344,7	-0,1	343,8
5,0	343,1	341,4	-0,5	340,6
10,0	340,8	338,1	-0,8	337,5

15,0	338,1	334,8	-1,0	334,3
20,0	335,2	331,4	-1,1	331,2
25,0	332,1	328,0	-1,2	327,8
30,0	328,6	324,6	-1,2	324,4
35,0	325,0	321,2	-1,2	321,0
40,0	321,0	317,7	-1,0	317,6
45,0	316,8	314,1	-0,8	313,9
50,0	312,3	310,6	-0,6	310,3
55,0	307,6	307,0	-0,2	306,4
60,0	302,7	303,3	0,2	302,5

Таблица 2– Энергия межмолекулярных сил жидкого 2,2-диметилбутана

t °C	E_p (9)	E_p (10)	$Err, \%$	ΔE
-30,0	340,3	339,8	-0,1	326,3
-25,0	338,4	336,7	-0,5	323,4
-20,0	336,3	333,5	-0,8	320,5
-15,0	334,0	330,3	-1,1	317,6
-10,0	331,4	327,0	-1,3	314,6
-5,0	328,7	323,8	-1,5	311,7
0,0	325,7	320,4	-1,6	308,8
5,0	322,5	317,1	-1,7	305,7
10,0	319,0	313,7	-1,7	302,5
15,0	315,4	310,3	-1,6	299,1
20,0	311,5	306,9	-1,5	295,7
25,0	307,4	303,5	-1,3	292,3
30,0	303,1	300,0	-1,0	288,9
35,0	298,6	296,5	-0,7	285,5
40,0	293,9	293,0	-0,3	282,1
45,0	288,9	289,4	0,2	278,5
50,0	283,7	285,8	0,7	274,8

Таблица 3 – Энергия межмолекулярных сил жидкого 2,3-диметилбутана

t °C	E_p (9)	E_p (10)	$Err, \%$	ΔE
-30,0	352,1	357,4	-1,5	351,0
-25,0	348,2	354,3	-1,7	347,5
-20,0	344,6	351,2	-1,9	344,1
-15,0	341,3	348,1	-2,0	340,8
-10,0	337,9	345,1	-2,1	337,7
-5,0	335,1	341,9	-2,0	334,7
0,0	332,4	338,8	-1,9	331,8
5,0	329,9	335,6	-1,7	329,0
10,0	327,5	332,4	-1,5	326,2
15,0	325,4	329,1	-1,1	323,5
20,0	323,3	325,8	-0,8	320,9
25,0	321,5	322,4	-0,3	318,3
30,0	319,8	319,0	0,3	315,6
35,0	318,0	315,5	0,8	313,0
40,0	316,2	311,9	1,4	310,3
45,0	314,4	308,3	2,0	307,6
50,0	312,3	304,5	2,5	304,9

При этом константы используемых соотношений B и b определяются природой взаимодействующих атомных центров и тесно связаны с критическими параметрами вещества и особенностями архитектуры молекул приведены в таблице 4.

Таблица 4 Значение констант дисперсионных сил и дальнедействующих сил связи

изомер	$B, \text{Дж м}^6/\text{кг}^2$	$b, \text{Дж м}/\text{кг}^{1/3}$
н-гексан	0,81	3977
2-метилпентан	0,79	3896
3-метилпентан	0,77	3943
2,2-диметилбутан	0,74	3824
2,3-диметилбутан	0,73	3835

В четвертой главе рассмотрены возможности использования уравнения (1) для изучения жидкостей с простейшей сферически симметричной структурой частиц. Это жидкая фаза благородных газов с одноатомными

частицами и метана с многоатомными молекулами. Указанные вещества по сути являются структурными изомерами. Присутствие в таких жидкостях сил связи должно приводить образованию многочастичных комплексов (кластеров), возникновение которых приводит к изменению расстояния между взаимодействующими атомными центрами и, следовательно, к изменению «эффективного» значения величины константы дисперсионных сил B . Похожий процесс наблюдается в n -алканах, где с ростом номера гомолога величина константы дисперсионных сил B уменьшается [9, 10].

Принимая во внимание, что в критической точке параметр порядка η , определяемый соотношением

$$\eta = 1 - 2\delta = \pm A(T_{cr} - T)^\beta, \quad (11)$$

принимает нулевое значение, можно прийти к выводу, что среднее число частиц в кластере в критической точке равно $4/3$. Для определения числа частиц в кластере простой и нормальной жидкостей при других условиях можно воспользоваться уравнением (1), представленном в виде:

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = B_0 \left(1 - \frac{\langle n \rangle - 4/3}{Z^*} \right) \rho^3 + \frac{1}{\langle n \rangle} \cdot \frac{RT}{M} \rho. \quad (12)$$

В этом случае среднее число частиц в кластере является решением этого уравнения.

Результаты выполненных расчетов величины $\langle n \rangle$ для жидкой фазы простых и нормальных жидкостей представлены на рисунке 11. Они

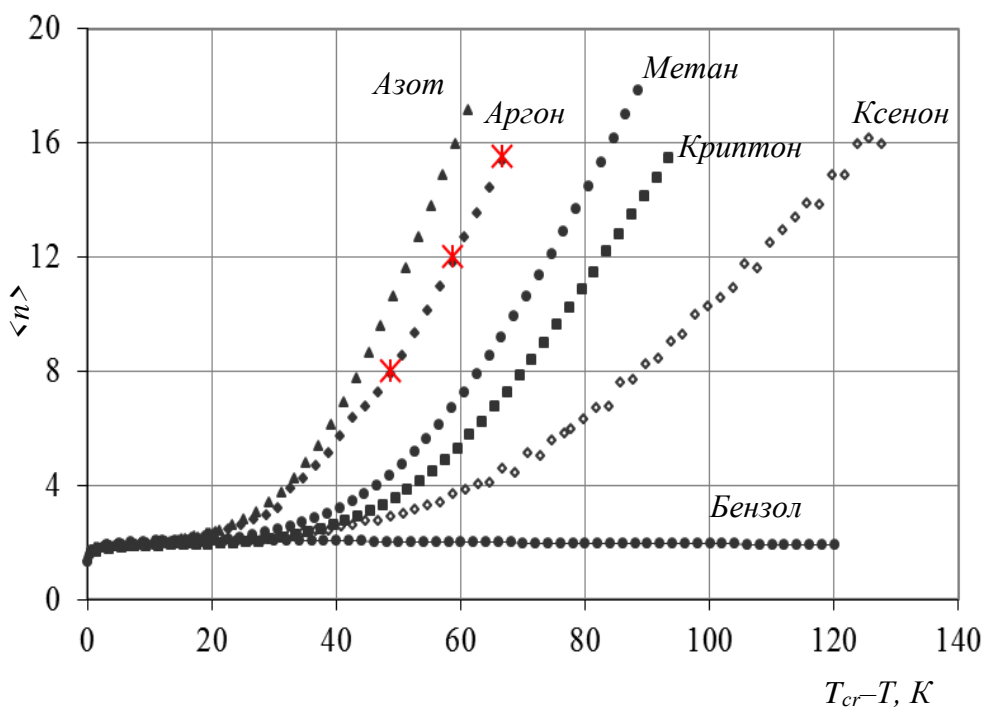


Рисунок 11 – Характер зависимости среднего число частиц $\langle n \rangle$ в кластерах “простых” жидкостей от $T_{cr} - T$. Ж – экспериментальные данные для аргона

указывают на кластерную структуру простых жидкостей, следствием которой является аномальный температурный ход изохорной теплоемкости жидкой фазы. Эти результаты в полной мере подтверждаются данными прямых рентгеноструктурных исследований, имеющихся для жидкой фазы аргона.

В рамках принятой автором модели, критический переход пар-жидкость представляет собой процесс экстремальной димеризации молекул пара, вызванный нековалентными силами связи, который сопровождается критической опалесценцией. Обратный переход характеризуется интенсивным распадом димерных кластеров.

Обращено внимание на то, что существенно большее число частиц в кластере простой жидкости связано с высокой степенью симметричности их молекул. В углеводородах с плоской структурой молекул наблюдается лишь димерная ассоциация.

Это приводит к выводу о том, что наблюдаемое различие констант дисперсионных сил изомеров также обусловлено различием архитектуры их молекул, от которой зависит объем, занимаемый молекулой. В результате у жидкостей с более компактными молекулами, занимающими меньший объем, меньше величина константы дисперсионных сил. Однако, жидкости с более компактными молекулами имеют более высокие температуры кристаллизации, но критические температуры изомеров мало отличаются друг от друга.

Несомненно, что представленные выводы справедливы и для изомеров других алканов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены прецизионные измерения скорости звука в жидкой фазе 2-метилпентана, 3-метилпентана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана в бездисперсной мегагерцовой области частот в температурном интервале от 243,15 К до их критических температур с погрешностью, не превышающей 1 м/с во всем интервале температур.

2. Проведены измерения плотности жидкой фазы указанных веществ пикнометрическим методом в интервале температур от 243,15 К до температур, соответствующих их нормальным температурам кипения, с погрешностью, не превышающей 0,05%.

3. Проведен расчет теплофизических свойств исследованных веществ по экспериментальным данным о скорости звука и плотности в исследованном интервале параметров состояния и значений констант дисперсионных сил на основе их тесной связи с критическими параметрами углеводородов.

4. Сделан вывод о том, что, как и в линейных алканах, в жидкой фазе изомеров гексана энергия межмолекулярных сил определяется тремя видами

сил (дисперсионные силы притяжения ($m=6$), силы отталкивания ($n=12$) и дальнедействующие силы связи ($k=1$), обусловленные нековалентным взаимодействием С-Н связей. На основе представлений дискретно-континуальной модели впервые представлен механизм влияния особенностей архитектуры молекул на теплофизические свойства изомеров алканов.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Optimized mie potentials for phase equilibria: Application to branched alkanes / J. R. Mick, M. S. Barhaghi, B. Jackman [et al.] // Journal of chemical and engineering data. – 2017. – Vol. 62, № 6. – P. 1806–1818.
2. Huynh, D. N. Application of the modified Group-Contribution Perturbed-Chain SAFT to branched alkanes, n-olefins and their mixtures / D. N. Huynh, N. H. Dong // Fluid Phase Equilibria. – 2017. – Vol. 434. – P. 176–192.
3. An improved group contribution method for PC-SAFT applied to branched alkanes: Data analysis and parameterization / M. Jaber, W. Babe, E. Sauer [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2018. – Vol. 473. – P. 183–191.
4. Octane rating of gasoline and octane booster additives / A. Demirbas, M. A. Balubaid, A. M. Basahel [et al.] // Petroleum science and technology. – 2015. – Vol. 33, № 11. – P. 1190–1197.
5. Solanki, V. A. Ranking of metal-organic frameworks (MOFs) for separation of hexane isomers by selective adsorption / V. A. Solanki, B. Borah // Industrial and engineering chemistry research. – 2019. – Vol. 58, № 43. – P. 20047–20065.
6. Китайгородский, А. И. Молекулярные кристаллы / А. И. Китайгородский. – М. : Наука, 1971. – 424 с.
7. Китайгородский, А. И. Молекулярные силы / А. И. Китайгородский. – М. : Знание, 1978. – 64 с. – (Новое в жизни, науке и технике. Серия "Физика" ; № 10).
8. Hobza, P. Non-Covalent interactions: theory and experiment / P. Hobza, K. Muller-Dethlefs. – Manchester : RSC Publishing, 2010. – 225 p. – (RSC Theoretical and Computational Chemistry Series).
9. Neruchev, Yu. A. Crossover relations for “simple” systems in the critical region / Yu. A. Neruchev, M. F. Bolotnikov // High Temperature. – 2008. – Vol. 46, № 1. – P. 40–52.
10. Неручев, Ю. А. Дискретно-континуальная модель для прогнозирования равновесных свойств органических жидкостей / Ю. А. Неручев ; М-во образования Рос. Федерации, Курский гос. пед. ун-т. – Курск : Изд-во КГПУ, 2001. – 139 с.

**ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ
ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ:**

**(статьи в рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК,
Scopus и Web of Science):**

1. Radchenko, A. K. The speed of sound and thermophysical properties of isomers of hexane / A. K. Radchenko, Y. A. Neruchev // Journal of physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 891, Article 012340.
2. Neruchev, Y. A. The speed of sound in the liquid phase of hexane isomers / Y. A. Neruchev, A. K. Radchenko // High Temperature. – 2018. – Vol. 56, № 1. – P. 138–141.
3. Neruchev, Y. A. Isochoric heat capacity and cluster structure of simple liquid / Y. A. Neruchev, A. K. Radchenko, Y. A. Bolotnikov // High Temperature. – 2018. – Vol. 56, № 5. – P. 673–677.
4. Радченко, А. К. Архитектура молекул и кластерная структура жидкости / А. К. Радченко, Ю. А. Неручев, В. А. Шкурина // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2019. – Т. 9, № 4. – С. 120–130.

(публикации в других изданиях):

1. Неручев, Ю. А. Характер межмолекулярных сил в нелинейных алканах / Ю. А. Неручев, А. К. Радченко // Физика и технология наноматериалов и структур : сб. науч. ст. 2-й междунар. науч.-практ. конф. (Курск, 24-26 нояб. 2015 г.) : в 2-х т. – Курск : Универ. книга, 2015. – Т. 1. – С. 57–62.
2. Неручев, Ю. А. Скорость звука и теплофизические свойства жидкой фазы 2-метилпентана на кривой равновесия жидкость-пар / Ю. А. Неручев, А. К. Радченко, Д. Ю. Перевалов // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов : сб. тр. XIII междунар. конф. (Курск, 24-26 мая 2016 г.) / отв. ред. Л. В. Кожитов. – Курск : Изд-во Юго-Запад. гос. ун-та, 2016. – С. 207–211.
3. Неручев, Ю. А. Особенности структуры межмолекулярных сил в жидких углеводородах / Ю. А. Неручев, А. К. Радченко // Физика и технология наноматериалов и структур : сб. науч. ст. 3-й междунар. науч.-практ. конф. (Курск, 23-25 мая 2017 г.) : в 2-х т. – Курск : Универ. книга, 2017. – Т. 2. – С. 14–18.
4. Неручев, Ю. А. Особенности характера межмолекулярных сил в нелинейных алканах / Ю. А. Неручев, А. К. Радченко // Перспективы развития современных математических и естественных наук : сб. науч. тр. по итогам 3-й междунар. науч.-практ. конф. (Воронеж, 11 дек. 2016 г.). – Воронеж : Изд-во «Инновац. центр развития образования и науки», 2016. – С. 22–27.

Подписано в печать2021 г. Формат 60×84/16. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1.0. Тираж 100 экз. Заказ 21.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94