

УДК 541.135:533.932

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ I-I ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА

Багаева Т.В., Танганов Б.Б., Бубеева И.А.

Восточно-Сибирский государственный технологический университет, Улан-Удэ, Россия

Стационарным методом измерена теплопроводность I-I электролитов в среде этанола и бутанола при температуре 288-323К, в интервале концентраций 0,0001-1 моль/л. По теоретической модели рассчитан коэффициент теплопроводности электролитов в среде нормальных спиртов. Исследована зависимость коэффициента теплопроводности от температуры и концентрации.

Ключевые слова: теплопроводность, неводные растворы I-I электролитов, сольватные числа, масса сольватированных ионов, радиус сольватированных ионов

Для совершенствования и оптимизации технологических процессов необходимы научно обоснованные инженерные расчеты, которые нуждаются в информации о теплофизических и термодинамических свойствах рабочего вещества в широкой области изменения температур и концентраций. Использование ориентировочных или даже приближенных данных по свойствам веществ в инженерных расчетах приводит к существенному завышению металлоемкости установок и снижению их технико-экономических показателей.

В связи с этим, дальнейшее уточнение теплофизических данных рабочих веществ представляет собой значительный резерв совершенствования технологического процесса.

Разработан целый ряд новых технологических процессов, протекающих при высоких температурах, что послужило основанием для совершенствования и интенсификации ранее существующих процессов, применяемых в химической, нефтехимической, топливной, нефтеперерабатывающей промышленности с крупнотоннажным производством [3,4].

Известные модельные представления теплопроводности растворов электро-

литов не приемлемы при оценке переноса количества энергии в неводных, в частности спиртовых, растворах электролитов.

В ходе исследований предполагается применить теоретическую модель теплопроводности в спиртовых растворах I-I электролитов и их экспериментальная оценка.

Теоретическая оценка теплопроводности проводилась по уравнению плазмopodobной теории электролитов, разработанной для водных растворов электролитов и предполагающей привлечение индивидуальных свойств отдельных ионов и их коллективных эффектов, таких как плазменная частота, дебаевский радиус, подвижность ионов, сольватные числа, радиусы сольватированных ионов, массы сольватированных ионов в неводных растворах [1,5]. Также применение данной модели для расчета теплопроводности предполагает использование диэлектрической постоянной, энергии межмолекулярных взаимодействий, дипольного момента, радиуса и молярной массы молекулы растворителя. В общем виде уравнение для определения коэффициента теплопроводности имеет вид [1,2,5]:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{5}{2}RT - 2\hbar\omega\right) \cdot N_A}{6\pi \cdot \mu \cdot r_s \cdot b \cdot \left(1 + \frac{r_s}{r_d}\right)},$$

где R – газовая постоянная; T – температура, К; $\hbar\omega = \sqrt{\frac{4\pi \cdot z_i^2 \cdot e^2 \cdot \hbar^2 \cdot C \cdot \alpha \cdot N_A}{1000\mu}}$ –

энергия колебательного процесса "ассоциация – диссоциация"; $z_i e$ – элементарный заряд; \hbar – постоянная Планка; C – концентрация раствора, моль/л; N_A – постоянная Авогадро;

$\mu = \frac{m_{Kt} \cdot m_{An}}{m_{Kt} + m_{An}}$ – приведенная масса не-

сольватированных ионов; m_i – молярная

масса иона; $r_s = \sqrt[3]{\frac{25z_i \cdot e \cdot p \cdot \hbar^2 \cdot n_s}{3M \cdot R_s \cdot k_B^2 \cdot T^2}}$ –

радиус сольватированных ионов; p – дипольный момент молекулы растворителя;

$n_s = \frac{z_i \cdot e \cdot R_s^2}{r_i \cdot p} - \frac{5k_B \cdot T \cdot \varepsilon \cdot R_s^2}{2e \cdot p}$ – сольват-

ное число иона; R_s – радиус молекулы

растворителя; r_i – радиус иона; k_B – по-

стоянная Больцмана; ε – диэлектрическая

постоянная; M – молярная масса раство-

рителя; $b = \frac{z_i^2 \cdot e^2}{4\varepsilon \cdot \Delta H^2} \sqrt{\frac{2}{\mu_s} \left(\frac{5}{2}RT - 2\hbar\omega\right)} \cdot f$ –

подвижность иона; ΔH – энергия водо-

родной связи растворителя;

$\mu_s = \frac{m_{s(Kt)} \cdot m_{s(An)}}{m_{s(Kt)} + m_{s(An)}}$ – приведенная масса

сольватированных ионов; $m_s = m + n_s \cdot M$ –

масса сольватированного иона;

$f = \exp\left(-\sqrt{\frac{4\pi \cdot z_i^2 \cdot e^2 \cdot \alpha \cdot C \cdot N_A \cdot \hbar^2}{1000\mu \cdot k_B^2 \cdot T^2}}\right)$ –

функция максвелловского распределения

по скоростям движения ионов;

α – степень диссоциации электролита;

$r_d = \sqrt{\frac{1000\varepsilon \cdot k_B \cdot T}{4\pi \cdot z_i^2 \cdot e^2 \cdot C \cdot N_A}}$ – дебаевский

радиус экранирования [1].
В табл. 1 представлены значения теплопроводности электролитов I-I ($KI, NaBr, NH_4Cl$) в среде метанола и пропанола, полученные по рассматриваемой теоретической модели.

Экспериментальную оценку теплопроводности спиртовых растворов электролитов I-I проводили на установке, апробированной на водных растворах электролитов [6].

Установка для определения теплопроводности растворов электролитов содержит электрически связанные два датчика-преобразователя, блок регистрации, источник питания. Термоэлектроды располагаются внутри датчиков-преобразователей, которые соединяются с регистрирующим блоком. При этом один из датчиков соединяется с источником питания и помещается в термостатированную измерительную ячейку с исследуемым раствором, поддерживающую постоянную температуру с помощью жидкостного термостата, а другой датчик помещается в микрохолодильник с тающим льдом [6].

В табл. 2, 3 представлены расчетные и экспериментальные значения теплопроводности электролитов I-I в среде этанола и бутанола.

На рис. 1, 2 представлена зависимость теплопроводности некоторых спиртовых растворов электролитов I-I от температуры и концентрации.

Показано, что теплопроводность исследуемых объектов увеличивается с ростом температуры и уменьшается с ростом концентрации.

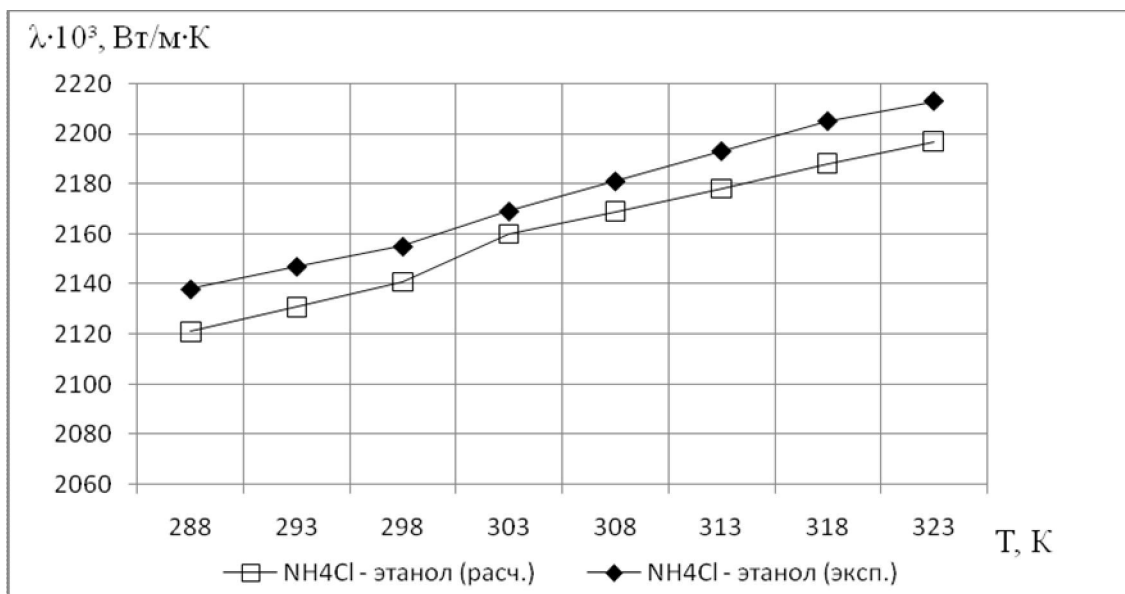


Рис. 1. Температурная зависимость теплопроводности NH_4Cl в среде этанола при $C = 0.1 \text{ моль/л}$

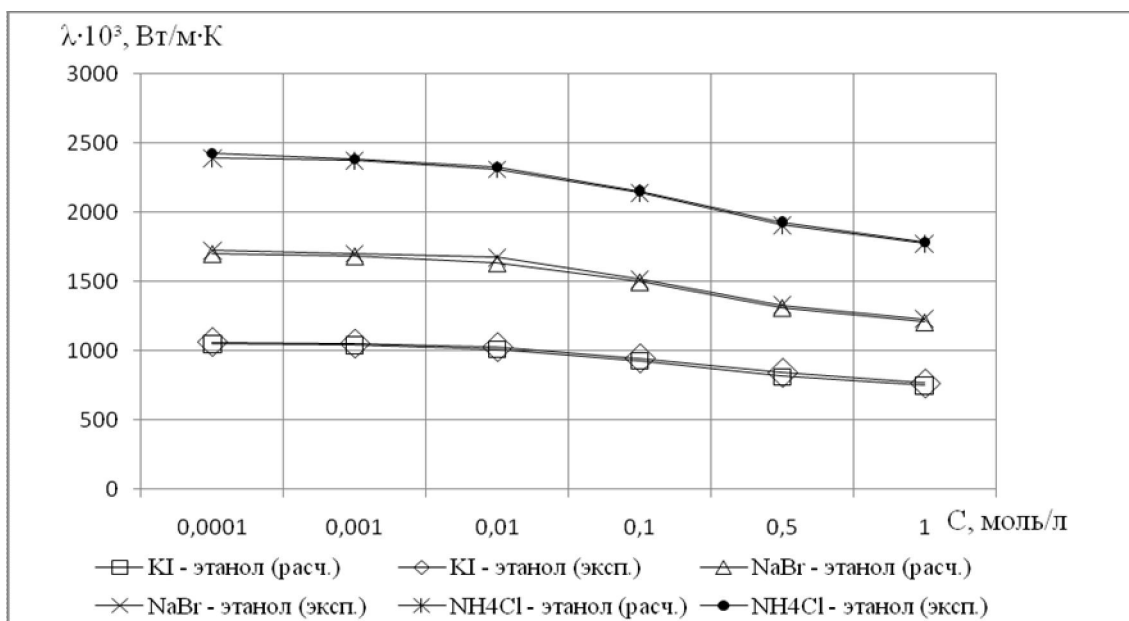


Рис. 2. Концентрационная зависимость теплопроводности электролитов I-I (KI , $NaBr$, NH_4Cl) в среде этанола

Экспериментальная установка обладает достаточной воспроизводимостью получаемых данных по теплопроводности водных растворов электролитов и может использоваться для определения теплопроводности спиртовых растворов электролитов в интервале концентраций и температур.

Примененный комплекс расчетных методов для оценки теплопроводности

растворов электролитов в диапазоне температур и концентраций дает удовлетворительные данные в таких растворителях как метанол, этанол, пропанол, бутанол. Пользуясь теоретической моделью, учитывая характеристики растворителя, возможно получение данных по теплопроводности растворов электролитов в неводных растворителях.

Изучение теплофизических и термодинамических свойств растворов в значительной степени способствует развитию и совершенствованию современной теории жидкого состояния, выяснению механизма

межмолекулярного взаимодействия в жидкостях. Поэтому результаты исследования теплопроводности легли в основу современной молекулярно-кинетической теории жидкостей.

Таблица 1

Расчетные значения теплопроводности электролитов I-I (*KI, NaBr, NH₄Cl*)

в среде метанола и пропанола

$\lambda \cdot 10^3, \text{Вт/м} \cdot \text{К}$								
<i>C, моль/л</i>	<i>T, К</i>							
	288	293	298	303	308	313	318	323
<i>KI – метанол</i>								
1	340	343	346	351	353	356	359	362
0.5	367	370	373	378	380	383	386	388
0.1	415	418	420	424	426	428	431	433
0.01	450	452	453	457	459	460	462	464
0.001	462	464	465	469	470	472	473	475
0.0001	466	468	470	472	474	475	477	478
<i>NaBr – метанол</i>								
1	532	536	541	548	552	556	561	565
0.5	575	579	583	590	594	598	602	606
0.1	650	654	657	663	666	670	673	676
0.01	705	708	710	716	718	721	723	725
0.001	725	727	730	735	737	739	741	743
0.0001	732	734	736	741	743	745	747	749
<i>NH₄Cl – метанол</i>								
1	751	757	762	772	776	781	787	792
0.5	803	809	814	823	827	832	837	842
0.1	894	898	902	910	913	917	921	925
0.01	959	962	965	971	974	977	980	982
0.001	982	984	987	993	996	998	1000	1003
0.0001	990	992	994	1001	1003	1005	1007	1009
<i>KI – пропанол</i>								
1	1433	1446	1459	1478	1489	1501	1513	1525
0.5	1568	1581	1593	1611	1622	1633	1644	1655
0.1	1810	1820	1829	1846	1855	1864	1872	1882
0.01	1988	1996	2003	2017	2024	2031	2037	2044
0.001	2054	2060	2066	2080	2085	2019	2097	2102
0.0001	2076	2082	2087	2101	2106	2111	2116	2122
<i>NaBr – пропанол</i>								
1	2357	2378	2399	2431	2448	2468	2487	2506
0.5	2578	2598	2617	2648	2665	2683	2701	2719
0.1	2977	2993	3008	3036	3050	3065	3079	3093
0.01	3277	3288	3300	3324	3334	3345	3355	3366
0.001	3388	3398	3408	3430	3439	3448	3457	3465
0.0001	3426	3435	3443	3465	3474	3482	3490	3498
<i>NH₄Cl – пропанол</i>								
1	3546	3575	3604	3651	3673	3701	3727	3754
0.5	3839	3866	3893	3938	3959	3985	4009	4034
0.1	4357	4379	4401	4440	4459	4479	4499	4518
0.01	4742	4758	4773	4807	4822	4837	4851	4865
0.001	4884	4897	4910	4942	4954	4967	4979	4991
0.0001	4931	4943	4956	4986	4998	5010	5021	5033

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения теплопроводности электролитов I-I
(*KI, NaBr, NH₄Cl*) в среде этанола

<i>T, K</i>	<i>C, моль/л</i>	<i>KI</i>		<i>NaBr</i>		<i>NH₄Cl</i>	
		$\lambda_{расч} \cdot 10^3$	$\lambda_{эксп.} \cdot 10^3$	$\lambda_{расч} \cdot 10^3$	$\lambda_{эксп.} \cdot 10^3$	$\lambda_{расч.} \cdot 10^3$	$\lambda_{эксп.} \cdot 10^3$
288	1	734	745	1185	1199	1745	1761
	0.5	800	817	1291	1306	1881	1899
	0.1	916	933	1480	1496	2121	2138
	0.01	1002	1010	1620	1643	2296	2307
	0.001	1033	1039	1672	1689	2360	2357
	0.0001	1043	1051	1690	1704	2381	2395
293	1	740	756	1195	1210	1759	1773
	0.5	806	822	1301	1314	1894	1911
	0.1	921	939	1488	1504	2131	2147
	0.01	1005	1018	1626	1651	2303	2316
	0.001	1036	1045	1677	1694	2366	2378
	0.0001	1046	1057	1694	1710	2387	2409
298	1	747	763	1206	1224	1773	1785
	0.5	812	839	1310	1325	1907	1929
	0.1	926	944	1495	1512	2141	2155
	0.01	1009	1025	1632	1669	2311	2326
	0.001	1039	1050	1682	1701	2373	2388
	0.0001	1049	1062	1699	1722	2393	2426
303	1	757	771	1222	1240	1795	1797
	0.5	822	845	1326	1337	1929	1941
	0.1	935	951	1509	1521	2160	2169
	0.01	1016	1029	1644	1677	2327	2336
	0.001	1046	1057	1693	1712	2388	2395
	0.0001	1056	1068	1709	1738	2408	2434
308	1	762	788	1230	1254	1806	1813
	0.5	827	852	1334	1349	1939	1954
	0.1	939	956	1516	1533	2169	2181
	0.01	1020	1033	1649	1681	2334	2358
	0.001	1049	1061	1697	1724	2394	2409
	0.0001	1059	1073	1714	1746	2413	2442
313	1	769	797	1240	1263	1819	1825
	0.5	833	867	1343	1361	1951	1968
	0.1	944	961	1523	1541	2178	2193
	0.01	1023	1039	1654	1689	2341	2365
	0.001	1052	1064	1702	1733	2400	2418
	0.0001	1062	1078	1718	1751	2419	2449
318	1	775	802	1249	1275	1832	1846
	0.5	839	872	1352	1376	1963	1971
	0.1	949	968	1530	1549	2188	2205
	0.01	1027	1043	1660	1696	2348	2372
	0.001	1055	1069	1706	1745	2405	2429
	0.0001	1064	1082	1722	1758	2424	2451
323	1	781	814	1259	1283	1844	1854
	0.5	844	879	1361	1385	1974	1985
	0.1	953	973	1537	1557	2197	2213
	0.01	1030	1047	1665	1700	2354	2380
	0.001	1058	1075	1711	1751	2411	2437
	0.0001	1067	1090	1726	1764	2430	2459

Таблица 3

Расчетные и экспериментальные значения теплопроводности электролитов I-I
(*KI, NaBr, NH₄Cl*) в среде бутанола

<i>T, K</i>	<i>C, моль/л</i>	<i>KI</i>		<i>NaBr</i>		<i>NH₄Cl</i>	
		$\lambda_{расч.} \cdot 10^3$	$\lambda_{эксп.} \cdot 10^3$	$\lambda_{расч.} \cdot 10^3$	$\lambda_{эксп.} \cdot 10^3$	$\lambda_{расч.} \cdot 10^3$	$\lambda_{эксп.} \cdot 10^3$
288	1	1060	1099	3699	3711	5619	5600
	0.5	1188	1202	4054	4031	6095	6058
	0.1	1436	1449	4699	4687	6949	6925
	0.01	1634	1647	5188	5149	7580	7561
	0.001	1711	1725	5371	5358	7815	7796
	0.0001	1737	1747	5432	5408	7894	7877
293	1	1071	1117	3732	3721	5666	5623
	0.5	1200	1213	4085	4060	6139	6093
	0.1	1445	1458	4724	4701	6981	6947
	0.01	1641	1658	5206	5177	7606	7590
	0.001	1716	1733	5386	5364	7837	7809
	0.0001	1742	1752	5446	5423	7914	7898
298	1	1082	1131	3765	3743	5712	5687
	0.5	1210	1227	4116	4086	6183	6137
	0.1	1454	1470	4749	4721	7016	6993
	0.01	1647	1665	5225	5201	7632	7603
	0.001	1722	1740	5401	5389	7859	7825
	0.0001	1747	1765	5460	5430	7934	7906
303	1	1093	1140	3816	3781	5787	5712
	0.5	1221	1239	4165	4127	6255	6189
	0.1	1463	1485	4794	4749	7080	7030
	0.01	1654	1673	5263	5229	7687	7638
	0.001	1727	1748	5436	5411	7909	7874
	0.0001	1751	1777	5494	5452	7984	7931
308	1	1104	1152	3843	3800	5823	5739
	0.5	1232	1245	4192	4145	6290	6230
	0.1	1472	1499	4816	4780	7110	7085
	0.01	1660	1681	5279	5247	7710	7683
	0.001	1732	1752	5451	5420	7930	7901
	0.0001	1756	1782	5508	5477	8003	7972
313	1	1115	1156	3874	3837	5867	5794
	0.5	1242	1257	4221	4189	6331	6291
	0.1	1481	1506	4839	4800	7143	7115
	0.01	1667	1690	5297	5260	7734	7702
	0.001	1737	1760	5465	5433	7950	7914
	0.0001	1761	1788	5521	5498	8022	8001
318	1	1125	1161	3904	3876	5910	5831
	0.5	1252	1269	4250	4205	6371	6322
	0.1	1489	1519	4862	4827	7175	7142
	0.01	1673	1698	5313	5294	7758	7721
	0.001	1742	1768	5479	5445	7970	7932
	0.0001	1766	1792	5534	5507	8041	8020
323	1	1136	1165	3934	3901	5953	5878
	0.5	1262	1282	4278	4233	6411	6388
	0.1	1497	1525	4885	4851	7206	7193
	0.01	1679	1702	5330	5309	7781	7744
	0.001	1747	1773	5493	5460	7990	7969
	0.0001	1770	1796	5547	5518	8059	8031

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Багаева Т.В., Бубеева И.А. // Молодые исследователи – регионам.-2008.-Т.1.-С. 4.
2. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Бубеева И.А. // Докл. СО АН ВШ. 2003. № 2(8). С. 14.
3. Бубеева И.А. Разработка теоретической модели оценки коэффициента теплопроводности в рамках плазмоподобной концепции растворов электролитов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.- Улан-Удэ: - 2004. – 22 с.
4. Зарипова М.А. Теплофизические и термодинамические свойства водных растворов гидразина и фенилгидразина: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.- Душанбе: - 2006. – 19 с.
5. Танганов Б.Б., Бубеева И.А., Багаева Т.В. // Наука и образование – 2008. – [Электр. ресурс] / МГТУ. Электр. текст дан. (20 Мб). Мурманск: МГТУ, 2008. 1 опт. компакт – диск (CD-ROM).
6. Патент на полезную модель № 34250, МПК G01N25/18. Установка для определения теплопроводности растворов электролитов / Б.Б. Танганов, В.Ч.-Д. Гармаев, И.А. Бубеева, Ж.В. Гармаев.- Заяв. 23.06.2003; Опубл. 27.11.2003, Бюл. № 33.

APPLICATION OF THEORETICAL MODEL OF CARRY OF ENERGY IN SPIRITS SOLUTIONS OF I-I ELECTROLYTES AND THEIR EXPERIMENTAL ESTIMATION

Bagaeva T.V., Tanganov B.B., Bubeeva I.A.
*East-Siberian State University of Tecnology,
 Ulan-Ude, Buryatiya, Russia*

The stationary method measures heat conductivity of electrolytes I-I in the environment ethanol and buthanol at temperature 288-323 K, in an interval of concentrations 0,0001-1 mol/l. On theoretical model the factor of heat conductivity electrolytes I-I in the environment of normal spirits is designed. Dependence of factor of heat conductivity on temperature and concentration is investigated.

Keywords: heat conductivity, non-water solutions I-I electrolytes, solvate numbers, mass of solvate ions, radius of solvate ions.