

ОЦЕНКА ВКЛАДА В ОБЪЕМНО-ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ЗЕРНИСТОЙ СРЕДЫ

Е.С. Баланкина

balankina@mail.ru

МИРЭА–Российский технологический университет,
Москва, Российская Федерация

Аннотация

Получены аналитические выражения объемного коэффициента теплового расширения в зависимости от различий в геометрической структуре исходных моносистем (геометрический фактор) для бинарных систем с отношением объемов частиц в области от 1 до 8, моделируемых зернистой средой. Установлены причины различий кажущейся избыточной функции и избыточной функции объемного коэффициента теплового расширения. В системах, состоящих из значительно различающихся по форме молекул, основной вклад в это различие вносит разное поведение коэффициентов упаковки молекул смешиваемых компонентов в зависимости от температуры, а в системах со сходной формой молекул — разности их размеров. В системе вода–ацетон оценен вклад геометрического фактора в концентрационное поведение избыточных функций мольного объема и объемного коэффициента теплового расширения и установлено, что степень его влияния на поведение избыточных функций этих свойств значительно различается

Ключевые слова

Отношение объемов молекул, плотность упаковки молекул, объемный коэффициент теплового расширения, зернистая среда, избыточная функция, бинарная система

Поступила 15.11.2018

© Автор(ы), 2019

Введение. Термодинамический критерий идеальности позволяет предсказать поведение свойств раствора, исходя из свойств чистых компонентов, однако из него невозможно установить условия, при которых раствор становится идеальным. В литературе можно встретить структурные и энергетические условия, которые приписывают термодинамически идеальному раствору (т. е. подчиняющемуся закону Рауля): «строгое определение идеального раствора требует равенства молекулярных полей и размеров молекул 1 и 2» [1, с. 12] или «строго говоря, жидкости, образующие идеальный раствор, должны быть одинаковы по молекулярным свойствам, ха-

рактистическим межмолекулярных взаимодействий» [2, с. 12]. Основанное на статистико-механическом обосновании энтропии идеального раствора более корректным является условие «образование идеального раствора вероятно, лишь если массы, размеры молекул и парциальные силы взаимодействия мало отличаются друг от друга» [3, с. 32]. Несмотря на некоторую неопределенность в приведенных условиях, при которых раствор становится идеальным для суждения о структурных и энергетических изменениях, возникающих при смешении, обычно рассматривают не изотерму исходного свойства, а изотерму отклонения этого свойства от идеального состояния. Одна из характерных черт современной физической химии растворов — структурная ориентированность интерпретаций результатов исследований, проводимых разнообразными методами. При рассмотрении структуры жидкости обычно выделяют два аспекта: 1) геометрический; 2) силовой. Первый из них описывает взаимное расположение частиц в системе и характеризуется значениями координационных чисел, плотности укладки частиц и т. п. Второй из них связан с потенциальной энергией межчастичных взаимодействий. В настоящей работе исследован геометрический аспект и для его изучения использована зернистая среда. Под зернистой средой понимают механическую систему из дискретных случайно засыпанных под действием сил тяжести твердых частиц, которые образуют определенную упаковку в пространстве. Изучение зернистых сред осуществляется по двум направлениям: 1) с позиции механики зернистых сред; 2) с позиции теории упаковок. В работе изучение проведено с позиции теории упаковок, т. е. основано на расположении твердых частиц в пространстве с учетом их геометрической формы и размеров.

Цель работы — разработка новых подходов к расчету структурных характеристик модельных полидисперсных систем в рамках зернистой среды и оценка вклада геометрического фактора в отклонение от идеального поведения объемного коэффициента теплового расширения.

Поведение структурных характеристик и объемного коэффициента теплового расширения в зернистой среде с нулевым объемным эффектом смешения. При смешении частиц различного размера структурные изменения в системе отражаются на поведении коэффициента плотности упаковки (отношение суммарного объема частиц к занимаемому ими объему) и взаимнообратного к нему свойству — кажущегося удельного объема. Поэтому сначала необходимо установить поведение этих структурных характеристик в зернистой среде для системы с отношением объемов частиц ($V_{w_i}^0$ — объем i -й частицы, $k = V_{w_2}^0 / V_{w_1}^0$ — размерный

фактор), равным единице. А. Уэстман и Х. Хьюждил [4] интуитивно полагают, что при $k = 1$ концентрационное поведение кажущегося удельного объема линейно относительно объемной доли частиц. Однако, во-первых, когда объемы частиц равны, то нет разности объемной доли частиц и мольной доли, а, во-вторых, в работах [5–6] экспериментально показано, что аддитивная зависимость по объемной доле частиц кажущегося удельного объема наблюдается и в случае $k \neq 1$. Случайная идеализированная упаковка, т. е. при $k \rightarrow \infty$, и близкие к ней подробно изучены, но нет ясности в теоретическом описании структурных свойств систем, далеких от идеализированной упаковки. Рассмотрим эти системы. Отсутствие объемного эффекта при образовании смеси из чистых компонентов указывает на то, что перемешивание молекул A и B , происходящее при его образовании, сохраняет структуру исходных компонентов. Такое возможно при трех вариантах структурных условий в зернистой среде. Начнем с жестких условий, при которых образование смеси можно рассматривать как замещение молекул одного вида молекулами другого, причем положение самих молекул можно отождествить с узлами некоторой пространственной решетки. Параметры этой решетки при изменении состава смеси не меняются в том случае, когда размеры и форма молекул исходных компонентов одинаковы. Идентичность формы и размеров молекул смешиваемых компонентов означает равенство коэффициентов плотности упаковки молекул в этих компонентах и смеси. Эти условия приводят к линейному поведению относительно мольной доли плотности бинарной системы [7]. Продифференцируем эту зависимость плотности по температуре при постоянном давлении для определения концентрационного поведения объемного коэффициента теплового расширения:

$$\begin{aligned} \alpha_{P_m}^{per} &= \frac{1}{d_m^{per}} \left(\frac{\partial d_m^{per}}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{d_m^{per}} \sum_{i=1}^2 x_i \left(\frac{\partial d_i^0}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \alpha_{P_m}^{per} = \\ &= x_1 \frac{d_1^0}{d_m^{per}} \left(\frac{\partial \ln d_1^0}{\partial T} \right)_P + x_2 \frac{d_2^0}{d_m^{per}} \left(\frac{\partial \ln d_2^0}{\partial T} \right)_P = x_1 \frac{d_m^{per} - x_2 \overbrace{(d_2^0 - d_1^0)}^{\Delta d}}{d_m^{per}} \left(\frac{\partial \ln d_1^0}{\partial T} \right)_P + \\ &+ x_2 \frac{d_m^{per} + x_1 \Delta d}{d_m^{per}} \left(\frac{\partial \ln d_2^0}{\partial T} \right)_P = x_1 \alpha_{P_1}^0 + x_2 \alpha_{P_2}^0 + x_1 x_2 \frac{\Delta d}{d_m^{per}} \left(\frac{\partial \ln (d_2^0/d_1^0)}{\partial T} \right)_P, \end{aligned}$$

где нижний индекс « m » относится к бинарной системе, верхний индекс « 0 » — к чистому компоненту; x_i , d_i^0 , $\alpha_{P_i}^0$ — мольная доля, плотность

и объемный коэффициент теплового расширения i -го компонента. Учитывая, что объемы молекул и коэффициенты упаковки молекул исходных компонентов равны, отношение плотностей исходных компонентов полностью определяется отношением молярных масс ($d_2^0/d_1^0 = M_2^0/M_1^0$) и, следовательно, производная третьего слагаемого в правой части последнего выражения по температуре равна нулю, т. е. объемный коэффициент теплового расширения подчиняется мольно-аддитивному правилу

$$\alpha_{P_m}^{per} = \sum_{i=1}^2 x_i \alpha_{P_i}^0, \quad (1)$$

а не аддитивному по объемной доле, как это установлено в случае идеальных растворов, подчиняющихся закону Рауля. Следовательно, если раствор состоит из двух жидкостей с молекулярными структурами максимально близкого геометрического строения, то даже не существенные на первый взгляд различия (молекулы имеют одинаковый объем, но незначительно отличаются по форме) повлияют на поведение структурных характеристик системы. В свою очередь, их изменение приведет к изменению концентрационного поведения объемного коэффициента теплового расширения.

Если смешиваются компоненты с одинаковым объемом молекул, а коэффициенты плотности упаковки различаются, то коэффициент плотности упаковки и кажущийся удельный объем изменят свою зависимость от неизменности состава на зависимости

$$Y_m^{id} = \left(\sum_{i=1}^2 \frac{x_i}{y_i^0} \right)^{-1}; \quad (2)$$

$$v_{a_m}^{id} = \underbrace{\sum_{i=1}^2 x_i v_{a_i}^0}_{H^M=0, k=1}, \quad (3)$$

что приведет к отклонению объемного коэффициента теплового расширения относительно зависимости (1), характерной для систем, состоящих из геометрически идентичных частиц:

$$\underbrace{\alpha_{P_m}^{id}}_{\Delta H_m^M=0, \Delta V_m^M=0, k=1, \Delta y \neq 0} = \underbrace{\sum_{i=1}^2 x_i \alpha_{P_i}^0}_{\Delta H_m^M=0, \Delta V_m^M=0, k=1, \Delta y=0} -$$

$$- x_1 x_2 \frac{\Delta y}{\sum_{i=1}^2 \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^2 x_i y_j^0} \frac{F\left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T}\right)_P, \Delta y\right)}{1 + \frac{\Delta y}{y_1^0} + x_2 F\left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T}\right)_P, \Delta y\right)} \sum_{i=1}^2 x_i \alpha_{pi}^0.$$

Здесь

$$\Delta y = y_2^0 - y_1^0; \quad \left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial y_2^0}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial y_1^0}{\partial T}\right)_P;$$

$$F\left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T}\right)_P, \Delta y\right) = \frac{(\partial \Delta y / \partial T)_P}{(\partial y_1^0 / \partial T)_P} - \frac{\Delta y}{y_1^0};$$

$y_i^0, v_{a_i}^0$ — коэффициент плотности упаковки и кажущийся удельный объем i -го компонента. Зависимость (2) хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные в работе [8], концентрационного поведения коэффициента плотности упаковки бинарной системы сфероцилиндр–сфероцилиндр с одинаковым объемом, но разным фактором формы (рис. 1).

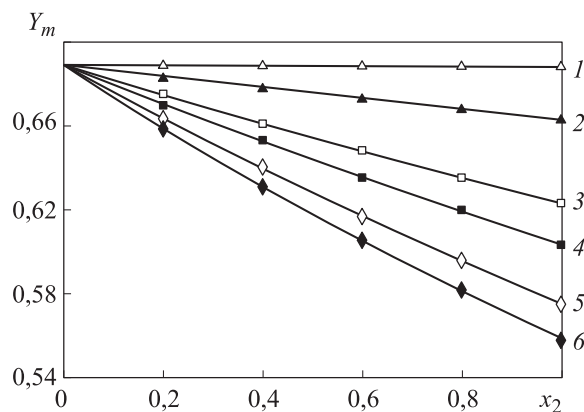


Рис. 1. Зависимость коэффициента упаковки бинарной системы сфероцилиндров с одинаковым объемом и с $w = 0,35$ (1), 1,0 (2), 2,0 (3), 2,5 (4), 3,0 (5) и 3,5 (6) от мольной доли сфероцилиндра с $w = 0,35$ (открытые и закрытые значки — экспериментальные данные, взятые из работы [8]; сплошная линия — расчет по выражению (2))

В случае изохорной смеси могут не выполняться оба геометрических условия $V_{w_1}^0 \neq V_{w_2}^0$ и $y_1^0 \neq y_2^0$, что следует из результатов компьютерного

моделирования и физических визуальных экспериментов по засыпке сфер и сфероцилиндров в стеклянную емкость известного объема [5]. В этом случае кажущийся удельный объем изменяет свой тип зависимости с аддитивной по мольной доле (3) на аддитивную по объемной доле частиц ($\tilde{\varphi}$):

$$\underbrace{v_{am}^{iso}}_{\Delta H_m^M=0, \Delta V_m^M=0, k \neq 1, \Delta y \neq 0} = \sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i v_{ai}^0. \quad (4)$$

В свою очередь, это приводит к добавлению слагаемого, связанного с размерным фактором, в отклонение объемного коэффициента теплового расширения относительно (1):

$$\underbrace{\alpha_{P_m}^{iso}}_{\Delta H_m^M=0, \Delta V_m^M=0, k \neq 1, \Delta y \neq 0} = \sum_{i=1}^2 \varphi_i \alpha_{P_i}^0 = \underbrace{\sum_{i=1}^2 x_i \alpha_{P_i}^0}_{\Delta H_m^M=0, \Delta V_m^M=0, k=1, \Delta y=0} \times$$

$$\times \left\{ 1 + x_1 x_2 \left[\frac{k-1}{1+x_2(k-1)} - \frac{1}{1+x_2(k-1)} \frac{\Delta y}{x_1 \left(\frac{y_2^0}{k}\right) + x_2 y_1^0} \right] \left(\frac{\partial \ln(y_2^0 / y_1^0)}{\partial T} \right)_P \right\}.$$

Из последнего выражения следует, что разность кажущейся избыточной функции $\left(\Delta \alpha_{P_m}^E = \alpha_{P_m} - \sum_i x_i \alpha_{P_i}^0 \right)$ и избыточной функции $\left(\alpha_{P_m}^E = \alpha_{P_m} - \sum_i \varphi_i \alpha_{P_i}^0 \right)$ объемного коэффициента теплового расширения имеет вид

$$\delta \alpha_P = \Delta \alpha_{P_m}^E - \alpha_{P_m}^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^2 x_i \alpha_{P_i}^0 \left[\frac{F \left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T} \right)_P, \Delta y \right)}{1 + \frac{\Delta y}{y_1^0} + x_2 F \left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T} \right)_P, \Delta y \right)} \right] \times$$

$$\times \left\{ \frac{k-1}{1+x_2(k-1)} - \frac{1}{1+x_2(k-1)} \frac{\Delta y}{x_1 \left(\frac{y_2^0}{k}\right) + x_2 y_1^0} \right\}. \quad (5)$$

Согласно выражению (5), источником разности кажущейся избыточной функции и избыточной функции объемного коэффициента теплового

го расширения являются структурные различия смешиваемых компонентов, т. е. разность объемов молекул и их плотностей упаковки, а также различие в поведении плотностей упаковки с температурой. Таким образом, кажущаяся избыточная функция объемного коэффициента теплового расширения определяет объемно-термические изменения относительно системы, состоящей из геометрически идентичных частиц, а избыточная функция — относительно изохорной системы.

Поведение плотности упаковки и объемного коэффициента теплового расширения в зернистой среде с объемным эффектом смешения, отличным от нуля. Согласно результатам физического эксперимента по засыпке шаров в контейнер [9] и компьютерного моделирования этого процесса [10, 11], в диапазоне изменения размерного фактора k от 1 до 8 коэффициент плотности упаковки бинарной системы линейно изменяется от объемной доли сфер:

$$Y_m^{\text{mod}} = \underbrace{\sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i y_i^0}_{H^M=0, 1 < k < 8} \quad (6)$$

Зависимость (6) наблюдается также и в бинарных системах сфера–цилиндр [12]. Эта зависимость не свидетельствует о том, что в области изменения размерного фактора от 1 до 8 коэффициент плотности упаковки не чувствителен к его влиянию, так как в зависимость (6) он входит в неявном виде в объемную долю частиц. Кроме того, в работе [13] коэффициент плотности упаковки построен в зависимости от мольной доли, там же и установлено, что в области его изменения от 1 до 5 он отклоняется от линейной зависимости по мольной доле тем больше, чем выше размерный фактор. Для системы, в которой коэффициент плотности упаковки подчиняется зависимости (6), объемный коэффициент теплового расширения имеет дополнительное слагаемое к его поведению в изохорной системе:

$$\alpha_{P_m}^{\text{mod}} = \sum_{i=1}^2 \varphi_i \alpha_{P_i}^0 - \frac{\Delta y}{y_1^0 y_2^0} \left\{ \Delta y + \frac{\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T}\right)_P}{\sum_i x_i \alpha_{P_i}^0} - \frac{F\left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T}\right)_P, \Delta y\right) \sum_{i=1}^2 x_i y_i^0}{1 + \frac{\Delta y}{y_1^0} + x_2 F\left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T}\right)_P, \Delta y\right)} \right\} \sum_{i=1}^2 x_i \alpha_{P_i}^0 \cdot \frac{-x_1 x_2}{1 - \frac{k-1}{k} + x_2 \frac{k^2-1}{k} - x_1 x_2 \left(\frac{(k-1)^2}{k} - \frac{(\Delta y)^2}{y_1^0 y_2^0} \right)} \quad (7)$$

Выражение (7) позволяет выделить вклад геометрического фактора в концентрационном поведении объемного коэффициента теплового расширения реальных систем. Для того чтобы отделить вклад геометрического фактора от вклада межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения в объемно-термических свойствах реальных растворов необходимо экспериментальные данные избыточного объемного коэффициента теплового расширения представить в виде относительной функции

$$\frac{\alpha_{P_m}^E}{\alpha_{P_m}^{\text{mod}}} = \frac{\sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i y_i^0 - Y_m^r}{Y_m^r} + \left(\frac{\left(\frac{\partial Y_m^r}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial Y_m^{\text{mod}}}{\partial T} \right)_P} - 1 \right) \left(1 + \frac{\sum_{i=1}^2 \tilde{\varphi}_i y_i^0 - Y_m^r}{Y_m^r} \right) + \frac{\alpha_{P_m}^{\text{mod}} - \sum_{i=1}^2 \varphi_i \alpha_{P_i}^0}{\alpha_{P_m}^{\text{mod}}}, \quad (8)$$

где Y_m^r — коэффициент упаковки реального раствора. Последнее слагаемое выражения (8) с учетом (7) определяет вклад геометрического фактора, а первые два слагаемых возникают вследствие межмолекулярных взаимодействий в результате сил притяжения и определяются отклонением коэффициента упаковки реальной системы относительно его поведения, моделируемого зернистой средой и различным поведением коэффициента упаковки реальной и зернистой среды с изменением температуры. Представление объемного коэффициента теплового расширения в виде кажущейся избыточной функции добавит еще одно слагаемое к выражению (8), определяемое различием в геометрическом строении смешиваемых компонентов (см. (5)).

Оценка вклада геометрического фактора в избыточный объемный коэффициент теплового расширения реальных систем. Избыточные функции позволяют наглядно указать на отклонение от идеальности. Однако очень часто термодинамические свойства, полученные в эксперименте, представляют не в виде избыточной функции, а в виде кажущейся избыточной функции, хотя представление в таком виде критикуют [14, 15], так как источник разности этих функций не установлен, а она часто значительна по величине и иногда различается по знаку. Исследуем разность кажущейся избыточной функции и избыточной функции объемного коэффициента теплового расширения ($\delta\alpha_p$) с использованием (5) для различных типов бинарных систем. В случае взаимных смесей n -алканов ($C_nH_{2n+2-n}C_6H_{14}$) эта разность увеличивается по абсолютному значению с ростом различий в структурных характеристиках:

- 1) для $n = 7$: $k-1 = 0,15$, $\Delta y = 0,015$, $\left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial y_1^0}{\partial T} \right)_P \right) = 0,074$;
- 2) для $n = 8$: $k-1 = 0,30$, $\Delta y = 0,025$, $\left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial y_1^0}{\partial T} \right)_P \right) = 0,137$;
- 3) для $n = 10$: $k-1 = 0,60$, $\Delta y = 0,039$, $\left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial y_1^0}{\partial T} \right)_P \right) = 0,228$;
- 4) для $n = 16$: $k-1 = 1,50$, $\Delta y = 0,062$, $\left(\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial y_1^0}{\partial T} \right)_P \right) = 0,404$.

В соответствии с результатами анализа выражения (5) вклад сомножителя, заключенного в фигурных скобках, в разность $\delta\alpha_P$ определяется отклонением размерного фактора от единицы, а вклад сомножителя, заключенного в квадратных скобках, — различием в поведении коэффициентов плотности упаковки молекул n -алканов ($n > 7$) и n -гексана с температурой. В смеси C_7H_{14} - n - C_6H_{14} оба эти вклада практически равнозначны и с увеличением номера гомолога ($n = 8$ – 16) вклад сомножителя, заключенного в фигурных скобках, растет быстрее, чем вклад сомножителя, заключенного в квадратных скобках, но превышает последний не более чем в 3 раза.

Знаки разности кажущейся избыточной функции и избыточной функции $\delta\alpha_P$ противоположны для систем с преимущественно ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, состоящих из молекул со сходной (n - C_7H_{16} - n - C_6H_{14}) и различной (n - C_7H_{16} - c - C_6H_{12}) формой. Это связано с тем, что значение изменения коэффициента упаковки n -гептана с температурой ниже, чем n -гексана, однако оно выше, чем циклогексана. Таким образом, слагаемое $\left(\frac{\partial \Delta y}{\partial T} \right)_P$ оказывает существенное влияние на поведение функции $\delta\alpha_P$ не только количественно, как в случае взаимных смесей n -алканов, но и качественно. Если в системе n - C_7H_{16} - n - C_6H_{14} вклады от сомножителей, заключенных в квадратных и фигурных скобках, в функцию $\delta\alpha_P$ равнозначны, то для системы n - C_7H_{16} - c - C_6H_{12} сомножитель, определяемый отклонением размерного фактора от единицы, на порядок выше вклада, определяемого различием в поведении коэффициентов плотности упаковки молекул n -гептана и c -гексана с температурой.

В случае взаимных смесей n -спиртов наблюдается аналогичная картина, как и для взаимных смесей n -алканов, т. е. с увеличением n растет разность $\delta\alpha_P$ по абсолютному значению. В системах $C_nH_{2n+1}OH$ - CH_3OH ($n = 2$ – 10) вклад в величину $\delta\alpha_P$ сомножителя, определяемого размерным фактором, превышает в 3–5 раз вклад, определяемый различием в поведении коэффициентов плотности упаковки молекул n -спиртов с температурой. Из срав-

нения взаимных смесей n -алканов и n -спиртов с приблизительно одинаковыми размерными факторами (n - C_9H_{20} - n - C_6H_{14} $k-1 = 0,46$; C_2H_5OH - CH_3OH $k-1 = 0,48$), установлено, что разность $\delta\alpha_p$ примерно в 3 раза выше в системе n - C_9H_{20} - n - C_6H_{14} . Это вызвано в основном тем, что значение сомножителя в выражении (5), содержащего слагаемое, определяемое различным поведением плотностей упаковки смешиваемых компонентов с температурой, в случае системы n - C_9H_{20} - n - C_6H_{14} выше, чем в системе C_2H_5OH - CH_3OH .

В случае H_2O - $C_nH_{2n+1}OH$ отклонение $\delta\alpha_p$ с увеличением номера n меняется незначительно, особенно при переходе от системы «вода-этиловый спирт» к системе «вода-пропиловый спирт» (рис. 2). Это связано с тем, что рост отклонения размерного фактора от единицы ($n = 2$: $k-1 = 3,63 \rightarrow n = 3$: $k-1 = 5,16$) частично компенсируется уменьшением относительной разности изменения коэффициентов упаковки воды и пропанола с температурой ($n = 2$: $\left(\frac{\partial\Delta y}{\partial T}\right)_p / \left(\frac{\partial y_1^0}{\partial T}\right)_p = 5,12 \rightarrow n = 3$: $\left(\frac{\partial\Delta y}{\partial T}\right)_p / \left(\frac{\partial y_1^0}{\partial T}\right)_p = 4,76$).

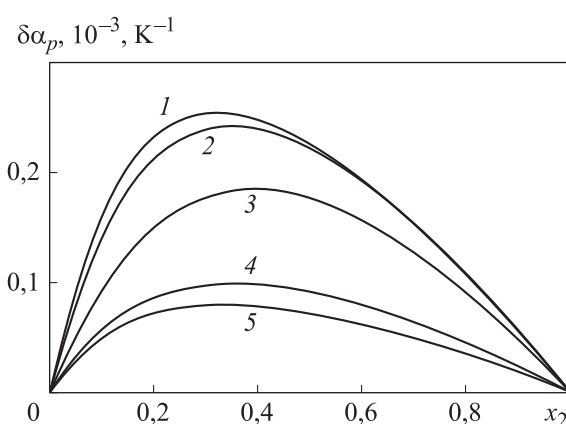


Рис. 2. Концентрационные изотермы разности кажущейся избыточной функции и избыточной функции объемного коэффициента теплового расширения в водных растворах спиртов CH_3OH (1), C_2H_5OH (2), C_3H_7OH (3), $C_2H_4(OH)_2$ (4) и $C_3H_5(OH)_3$ (5) при $T = 298,15$ К

При переходе от водных растворов моноспиртов к водным растворам полиспиртов разность $\delta\alpha_p$ уменьшается в 2,5–3,2 раза в результате влияния вклада, заключенного в квадратных скобках (см. (5)), вследствие значительного уменьшения относительной разности изменения коэффициента упаковки воды и полиспирта с температурой

$$\begin{aligned} &(\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}: ((\partial\Delta y/\partial T)_P/(\partial y_1^0/\partial T)_P) = 5,12 \rightarrow \\ &\rightarrow \text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2: ((\partial\Delta y/\partial T)_P/(\partial y_1^0/\partial T)_P) = 2,84; \\ &\text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}: ((\partial\Delta y/\partial T)_P/(\partial y_1^0/\partial T)_P) = 4,76 \rightarrow \\ &\rightarrow \text{H}_2\text{O}-\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3: ((\partial\Delta y/\partial T)_P/(\partial y_1^0/\partial T)_P) = 2,26). \end{aligned}$$

При этом вклад множителя, определяемого размерным фактором и разностью плотностей упаковки молекул, остается практически неизменным. Другими словами, для систем, состоящих из молекул, сильно различающихся по форме, вклад в $\delta\alpha_P$, определяемый различием в поведении коэффициентов упаковки молекул смешиваемых компонентов с температурой, значителен.

Задача анализа данных избыточных объемно-термических свойств от состава весьма сложна и, как правило, требует применения аппарата модельных теорий растворов. В связи с этим выделение в поведении этих свойств составляющих, отражающих различные виды взаимодействий, дает возможность интерпретации их на молекулярном уровне. Для системы вода–ацетон вклад геометрического фактора в относительные избыточные функции коэффициента теплового расширения и мольного объема показан на рис. 3. В области концентрации ацетона $0 < x_2 < 0,1$

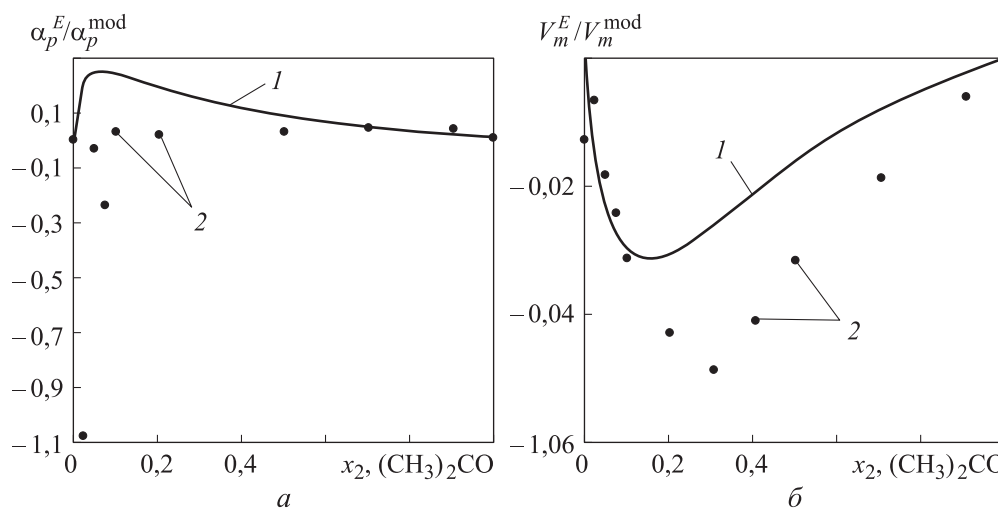


Рис. 3. Концентрационные изотермы вклада геометрического фактора (1) в относительный избыточный (а) коэффициент теплового расширения и в мольный объем водного раствора ацетона (б) (2 — экспериментальные данные, взятые из работы [16])

вклад геометрического фактора в избыточный мольный объем доминирует и составляет примерно 65...90 % от экспериментально определяемого значения V^E . В избыточный объемный коэффициент теплового расширения, который отражает изменение баланса энергий межмолекулярного притяжения и отталкивания при изменении температуры, доминирующий вклад вносят межмолекулярные взаимодействия вследствие сил притяжения (первые два слагаемых выражения (8)), а вклад геометрического фактора приблизительно составляет 10...35 % от экспериментально определенного значения $\alpha_{P_m}^E$. Из двух первых слагаемых выражения (8), определяющих вклад межмолекулярных взаимодействий вследствие сил притяжения, основной вклад вносит второе слагаемое, т. е. различие в поведении коэффициентов упаковки реальной системы и системы, моделируемой зернистой средой.

Заключение. В диапазоне значений размерного фактора 1–8 получено аналитическое выражение концентрационного поведения объемного коэффициента теплового расширения.

В рамках модели зернистой среды установлено, что избыточный объемный коэффициент теплового расширения определяет объемно-термические изменения относительно изохорной системы, а кажущийся избыточный объемный коэффициент теплового расширения — относительно системы, состоящей из геометрически идентичных частиц.

Доминирующий вклад в разность кажущейся избыточной функции и избыточной функции объемного коэффициента теплового расширения во взаимных смесях гомологов вносит размерный фактор, а в случае систем, состоящих из молекул, сильно различающихся по форме, — различие в поведении коэффициентов упаковки молекул смешиваемых компонентов с температурой.

Степень влияния геометрического фактора на поведение избыточных объемных и объемно-термических свойств значительно различается в системе вода–ацетон при концентрации ацетона $0 < x_2 < 0,1$. В случае избыточного мольного объема вклад геометрического фактора составляет примерно 65...90 % от экспериментально определенного значения, а в случае избыточного объемного коэффициента теплового расширения — около 10...35 % от экспериментально определенного значения.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты: теория, эксперимент, практика. Л., Химия, 1989.

- [2] Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л., Химия, 1987.
- [3] Пригожин И.П. Молекулярная теория растворов. М., Металлургия, 1990.
- [4] Westman A.E.R., Hugill H.R. The packing of particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1930, vol. 13, iss. 10, pp. 767–779. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1930.tb16222.x>
- [5] Kyrylyuk A.V., van de Haar M.A., Rossi L., et al. Isochoric ideality in jammed random packings of non-spherical granular matter. *Soft Matter.*, 2011, vol. 7, iss. 5, pp. 1671–1674. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0SM00754D>
- [6] Yu A.B., Standish N. Porosity calculation of multi-component mixture of spherical particles. *Powder Technol.*, 1987, vol. 52, iss. 3, pp. 233–241. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(87\)80110-9](https://doi.org/10.1016/0032-5910(87)80110-9)
- [7] Баланкина Е.С. Расчет избыточных объемов бинарных растворов с учетом структурных различий смешиваемых компонентов. *ЖФХ*, 2016, т. 90, № 6, с. 866–872.
- [8] Meng L., Peng L., Shuixiang L., et al. Shape and size effects on the packing density of binary spherocylinders. *Powder Technol.*, 2012, vol. 228, pp. 284–294. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.033>
- [9] Шаталова И.Г., Горбунов Н.С., Лихтман В.И. Физико-химические основы вибрационного уплотнения порошковых материалов. М., Наука, 1965.
- [10] Clarke A.S., Willey J.D. Numerical simulation of the dense random packing of a binary mixture of a hard spheres. *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 35, iss. 14, pp. 7350–7356. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.7350>
- [11] He D., Ekere N.N., Cai L. Computer simulation of random packing of unequal spheres. *Phys. Rev. E*, 1999, vol. 60, iss. 6, pp. 7098–7104. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.7098>
- [12] Yu A.-B., Zou R.-P., Standish N. Packing of ternary mixtures of nonspherical particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, vol. 75, iss. 10, pp. 2765–2772. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05502.x>
- [13] Danish M., Jin Yu., Makse H.A. Model of random packing of different size balls. *Phys. Rev. E*, 2010, vol. 81, iss. 5, art. 051303. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.051303>
- [14] Douhéret G., Davis M., Reis J. Excess isentropic compressibilities and excess ultrasound speeds in binary and ternary liquid mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, 2005, vol. 231, iss. 2, pp. 246–249. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.09.011>
- [15] Douhéret G., Davis M., Reis J., et al. Isentropic compressibility — experimental origin and the quest for their rigorous estimation in thermodynamically ideal liquid mixtures. *Chem. Phys.*, 2001, vol. 2, pp. 148–159.
- [16] Колкер А.М., Егоров Г.И., Грузнов Е.Л. P-VM-T-X свойства смеси водород–ацетон в интервале температур 298–328 К и давлений 1–1000 бар. Коэффициенты изотермической сжимаемости, объемного расширения и внутреннее давление. *Журн. физ. химии*, 1996, т. 70, № 2, с. 216–223.

Баланкина Елена Сергеевна — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры высшей математики Института комплексной безопасности и специального приборостроения МИРЭА–Российского технологического университета (Российская Федерация, 107996, Москва, ул. Стромынка, д. 20).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Баланкина Е.С. Оценка вклада в объемно-термические свойства бинарных систем на основе модели зернистой среды. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2019, № 5, с. 73–88. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-5-73-88

ESTIMATION OF BINARY SYSTEMS CONTRIBUTION TO THE VOLUMETRIC THERMAL PROPERTIES USING THE GRANULAR MEDIUM MODEL

E.S. Balankina

balankina@mail.ru

MIREA–Russian Technological University, Moscow, Russian Federation

Abstract

The paper focuses on the analytical expressions obtained for the volumetric coefficient of thermal expansion depending on the differences in the geometric structure of the initial monosystems, i.e., the geometric factor, for binary systems with a ratio of the particles volumes in the range from 1 to 8, simulated by a granular medium. Within the research, we established the reasons for the differences between the apparent excess function and the excess function of the volumetric coefficient of thermal expansion. In systems consisting of molecules that differ significantly in shape, the main contribution to this difference is made by the different behavior of the packing coefficients of the molecules of the mixed components with temperature, while in systems where molecules are of similar shape the main contribution is made by the difference in their sizes. We estimated the geometric factor contribution to the concentration behavior of the excess functions of the molar volume and the volumetric coefficient of thermal expansion in the water–acetone system, and found that the degree of its influence on the behavior of the excess functions of these properties varies significantly

Keywords

Molar volume ratio, molecular packing density, volumetric coefficient of thermal expansion, granular medium, excess function, binary system

Received 15.11.2018

© Author(s), 2019

REFERENCES

- [1] Kessler Yu.M., Zaytsev A.L. Solvofobnye efekty: teoriya, eksperiment, praktika [Solvophobic effects: theory, experiment, practice]. Leningrad, Khimiya Publ., 1989.

- [2] Smirnova N.A. *Molekulyarnye teorii rastvorov* [Molecular theory of solutions]. Leningrad, Khimiya Publ., 1987.
- [3] Prigogine I. *The molecular theory of solutions*. North-Holland, 1957.
- [4] Westman A.E.R., Hugill H.R. The packing of particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1930, vol. 13, iss. 10, pp. 767–779. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1930.tb16222.x>
- [5] Kyrylyuk A.V., van de Haar M.A., Rossi L., et al. Isochoric ideality in jammed random packings of non-spherical granular matter. *Soft Matter.*, 2011, vol. 7, iss. 5, pp. 1671–1674. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0SM00754D>
- [6] Yu A.B., Standish N. Porosity calculation of multicomponent mixture of spherical particles. *Powder Technol.*, 1987, vol. 52, iss. 3, pp. 233–241. DOI: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(87\)80110-9](https://doi.org/10.1016/0032-5910(87)80110-9)
- [7] Balankina E.S. Calculating excess volumes of binary solutions with allowance for structural differences between mixed components. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2016, vol. 90, iss. 6, pp. 1157–1163. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024416050095>
- [8] Meng L., Peng L., Shuixiang L., et al. Shape and size effects on the packing density of binary spherocylinders. *Powder Technol.*, 2012, vol. 228, pp. 284–294. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.033>
- [9] Shatalova I.G., Gorbunov N.S., Likhman V.I. *Fiziko-khimicheskie osnovy vibratsionnogo uplotneniya poroshkovykh materialov* [Physical and chemical foundation of vibration compaction of powder materials]. Moscow, Nauka Publ., 1965.
- [10] Clarke A.S., Willey J.D. Numerical simulation of the dense random packing of a binary mixture of a hard spheres. *Phys. Rev. B*, 1987, vol. 35, iss. 14, pp. 7350–7356. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.7350>
- [11] He D., Ekere N.N., Cai L. Computer simulation of random packing of unequal spheres. *Phys. Rev. E*, 1999, vol. 60, iss. 6, pp. 7098–7104. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.60.7098>
- [12] Yu A.-B., Zou R.-P., Standish N. Packing of ternary mixtures of nonspherical particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, vol. 75, iss. 10, pp. 2765–2772. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05502.x>
- [13] Danish M., Jin Yu., Maske H.A. Model of random packing of different size balls. *Phys. Rev. E*, 2010, vol. 81, iss. 5, art. 051303. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.051303>
- [14] Douhéret G., Davis M., Reis J. Excess isentropic compressibilities and excess ultrasound speeds in binary and ternary liquid mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, 2005, vol. 231, iss. 2, pp. 246–249. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.09.011>
- [15] Douhéret G., Davis M., Reis J., et al. Isentropic compressibility — experimental origin and the quest for their rigorous estimation in thermodynamically ideal liquid mixtures. *Chem. Phys.*, 2001, vol. 2, pp. 148–159.
- [16] Kolker A.M., Egorov G.I., Gruznov E.L. Isothermal compressibility and volume expansion coefficients and inner pressure of water–acetone mixture. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1996, vol. 70, iss. 2, pp. 197–203.

Balankina E.S. — Cand. Sc. (Phys.-Math.), Assoc. Professor, Department of High Mathematics, Institute of Complex Security and Special Instrumentation, MIREA–Russian Technological University (Stromynka ul. 20, Moscow, 107996 Russian Federation)

Please cite this article in English as:

Balankina E.S. Estimation of binary systems contribution to the volumetric thermal properties using the granular medium model. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2019, no. 5, pp. 73–88 (in Russ.).

DOI: 10.18698/1812-3368-2019-5-73-88



В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана
вышло в свет учебное пособие автора

И.Н. Алиева

**«Термодинамика и электродинамика
сплошных сред»**

Рассмотрены различные аспекты механики поляризованных и проводящих сплошных тел и сред с учетом магнитных, электрических и тепловых эффектов. Изложение ведется в рамках общего подхода, базирующегося на термо- и электро-механическом вариационных принципах, которые позволяют находить условия равновесия, что невозможно с помощью принципов Гиббса и Планка. Полученные результаты применены к теории неравновесных процессов при выводе определяющих соотношений, необходимых для замыкания систем термоэлектромагнитодинамических уравнений. Пособие снабжено большим числом задач, часть из них дополняет соответствующие главы, а часть является кратким изложением проведенных научных исследований.

Содержание учебного пособия соответствует курсу лекций, которые автор читает в МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Для студентов и аспирантов технических университетов и вузов, преподавателей высшей школы, научных сотрудников, занимающихся техникой и физикой сплошных сред.

По вопросам приобретения обращайтесь:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

+7 (499) 263-60-45

press@bmstu.ru

<http://baumanpress.ru>