

Наблюдаемые нами морфофизиологические особенности хомячков (увеличение индексов почек, надпочечников, снижение индекса упитанности), показатели плодовитости (увеличение потенциальной и фактической плодовитости) свидетельствуют о том, что на территории Карагайлы происходит интенсификация метаболизма и увеличение рождаемости, компенсирующей высокую смертность. Она, в свою очередь, приводит к сокращению энергетического резерва животных. Существенное повышение индексов сердца и почек является бесспорным показателем адаптивного ответа популяций на изменившиеся условия существования.

Литература:

1. Тихонова Г.Н., Давыдова Л.В., Тихонов И.А. Мелкие млекопитающие города Ярославля // Зоол. журн.– 2006.– Т.85, №10.–С.1236-1246.
2. Большаков В.Н. Пути приспособления мелких млекопитающих к горным условиям. – М.: Наука, 1972. – 192 с.
3. Абатуров Б.Д. Млекопитающие как компонент экосистемы (на примере растительных млекопитающих в полупустыне). – М.: Наука, 1984. – 286 с.
4. Межжерин В.А. Специфика экологического мониторинга // Экология. –1996. – № 2. – С. 83-88.
5. Примак Р. Основы сохранения биоразнообразия /Пер. с англ. А.С.Якименко, О.А. Зиновьевой. – М.: Науч. и метод.центра, 2002. – 256 с.
6. Картбаева Г.Т., Исенов Х.А. Сообщество грызунов Карагандинской области // Вестн. КарГУ. Сер. Биология. География. Медицина. – 2004. – №2(34). – С. 13-17.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НОВОГО НИКЕЛИТО-МАНГАНИТА $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15–673 К

Касенов Б.К., д.х.н., профессор*; Касенова Ш.Б., д.х.н., гнс*; Сейсенова А.А., инженер*;
Рустембеков К.Т., д.х.н., профессор**; Туртубаева М.О., PhD докторант**;
Бектурганова А.Ж., PhD докторант**

*Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева;

**Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова
г. Караганда, Республика Казахстан

В работе приведены результаты термодинамических исследований никелито-манганита состава $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$. В результате калориметрических исследований теплоемкости в интервале 298,15-673 К у соединения на кривой зависимости $C_p \sim f(T)$ обнаружены λ -образные фазовые переходы II-рода при температурах 373К и 573 К, с учетом которых выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T)-H^0(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ исследуемого никелито-манганита.

Ключевые слова: теплоемкость, никелито-манганит, термодинамические функции, энтальпия, энтропия

В настоящее время сложные оксиды переходных 3d- и 4f- элементов со структурой перовскита или близкой к ней (манганиты, кобальтиты, хромиты, никелиты, никелаты и купраты РЗЭ), и их твердые растворы с оксидами щелочноземельных металлов нашли широкое применение в различных областях науки и техники, благодаря наличию широкого спектра интересных свойств, таких как: высокие температуры плавления; большая величина электропроводности в значительном диапазоне температур; электронный характер проводимости (полупроводниковый p- или r-типа или металлический); магнитные и сверхпроводящие свойства. [1-3].

В связи с этим, целью данной работы является исследование термодинамических свойств нового соединения состава $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$.

Никелито-манганит указанного состава синтезирован нами по керамической технологии из оксида неодима (III) марки «х.ч.», оксида марганца (III) и карбоната магния квалификации «ч.д.а.».

Изобарные теплоемкости соединений исследовали на серийном калориметре ИТ-С-400, который предназначен для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости твердых тел, сыпучих волокнистых материалов и жидкостей с плотностью не менее 800 кг/м³. Температурный диапазон измерений от –100 до 400°С, объемный диапазон не менее 10,10 Дж/(моль·К). Продолжительность измерений во всем температурном интервале с обработкой экспериментальных данных не более 2,5 часов. Предел допускаемой погрешности ±10% [4].

В основу работы измерителя положен сравнительный метод динамического с-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой. ИТ-С-400 работает по принципу микрокалориметра Кальве и является регистратором теплового потока. Особенностью прибора Кальве является радиальное расположение совершенно идентичных термопар, полностью окружающих калориметрическую камеру; интервалы между слоями также одинаковы [5] в эксперименте, в процессе непрерывного разогрева на различных уровнях температуры (через 25°С) с помощью микровольтамперметра Ф-136 и серийного секундомера измеряется временное запаздывание температуры ампулы по отношению к температуре образца.

Перед проведением эксперимента проводилась градуировка прибора, которая заключалась в экспериментальном определении тепловой проводимости тепломера K_T . Для этого проводились пять экспериментов с медным образцом и столько же с пустой ампулой.

Работа прибора проверена определением теплоемкости α -Al₂O₃. Полученное значение C_p (298,15) Al₂O₃ [76,0 Дж/(моль·К)] удовлетворительно согласуется со справочными данными [79,0 Дж/(моль·К)] [6].

Тепловая проводимость тепломера вычисляется по формуле:

$$K_T = \frac{C_{OBR.M.}}{\bar{\tau}_{TM} - \bar{\tau}_T^0}, \quad (1)$$

где: $C_{OBR.M.}$ – полная теплоемкость медного образца, Дж/(моль·К);

$\bar{\tau}_{TM}$ - среднее значение времени запаздывания на тепломере в экспериментах с медным образцом, с;

$\bar{\tau}_T^0$ - среднее значение времени запаздывания в экспериментах с пустой ампулой, с.

Полная теплоемкость медного образца вычисляется по формуле:

$$C_{OBR.M.} = C_M \cdot m_{OBR}, \quad (2)$$

где: m_{OBR} – табличное значение удельной теплоемкости меди, Дж/(моль·К);

m_{OBR} - масса медного образца, кг.

Значение удельной теплоемкости исследуемых веществ вычисляется по формуле:

$$C_{уд} = \frac{K_T}{m_0} (\tau_T - \tau_T^0), \quad (3)$$

где: K_T – тепловая проводимость тепломера;

m_{OBR} – масса исследуемого вещества;

τ_T - время запаздывания температуры на тепломере,

τ_T^0 - время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой, с.

Значение молярной теплоемкости вычисляется по формуле:

$$C_M = C_{уд} \cdot M, \quad (4)$$

где: $C_{уд}$ – удельная теплоемкость вещества;

M - молярная масса вещества.

При каждой температуре (через 25 К) проведено по пять опытов, полученные результаты усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. Для усредненных значений

удельных и мольных теплоемкостей при каждой температуре вычислялись среднее квадратичное отклонение ($\bar{\delta}$) и случайные составляющие погрешности ($\overset{\circ}{\Delta}$) [7].

Ниже в таблице 1 и на рисунке приведены результаты калориметрического исследования теплоемкости никелито-манганита.

Из данных табл. 1 и рис. видно, что при температурах 373 К и 573 К - $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$ претерпевает λ -образные фазовые переходы II-рода. Выявленные фазовые переходы II-рода указывают на наличие особых свойств и, вероятно, могут быть связаны с эффектами Шоттки, точками Кюри, Нееля и другими особенностями, характерными таким превращениям.

Таблица 1 – Экспериментальные значения теплоемкостей никелито-манганита $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$ [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/кг; $C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$, Дж/(моль·К)]

Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$	Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$
1	2	3	4	5	6
298.15	0,5828±0,0162	232±18	498	0,4476±0,0071	178±8
323	0,6447±0,0089	256±10	523	0,4911±0,0121	195±13
348	0,6716±0,0121	267±13	548	0,5478±0,0090	218±10
373	0,7012±0,0103	279±11	573	0,6234±0,0122	248±14

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	4
398	0,3352±0,0093	133±10	598	0,5228±0,0086	208±10
423	0,3712±0,0097	147±11	623	0,4744±0,0113	188±13
448	0,3956±0,0081	157±9	648	0,4881±0,0087	194±10
473	0,4133±0,0126	164±14	673	0,5152±0,0098	205±11

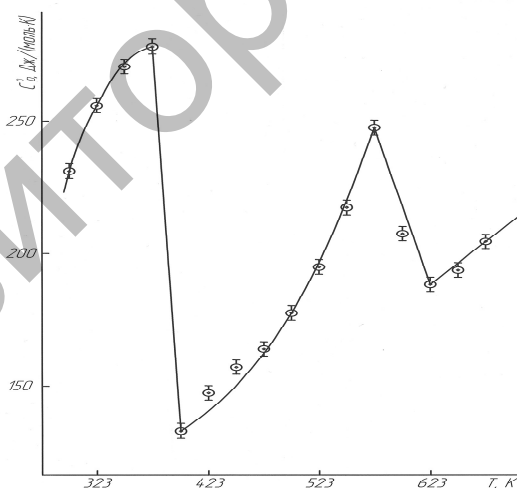


Рисунок – Зависимость теплоемкости $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$ от температуры в интервале 298,15 – 673 К

С учетом температур фазовых переходов из экспериментальных данных, приведенных в табл.1, выведены уравнения температурной зависимости никелито-манганита (табл.2).

Таблица 2 – Уравнения температурной зависимости теплоемкости $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$

Коэффициенты уравнения $C_p^0 = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔТ, К
a	$b \cdot 10^{-3}$	$-c \cdot 10^5$	
815,6±47,2	-(898,±52,0)	-(281,0±16,3)	298-373

2447,3±141,5	-(5814,4±33,2)	-	373-398
-(817,4±47,3)	1591,6±92,1	502,2±29,0	398-573
925,9±53,6	-(1183,8±68,5)	-	573-623
-(13,7±0,8)	324,4±18,8	-	623-673

Для определения погрешностей коэффициентов в уравнениях температурной зависимости теплоемкости исследуемых веществ использовали среднюю случайную составляющую погрешности для всех рассматриваемых интервалов температур. Так как возможность прибора не позволяет непосредственно определить значение стандартной энтропии $S^\circ(298,15)$ исследуемых веществ из опытных данных, их оценили на основании системы энтропийных ионных инкрементов Кумока [8].

Погрешность стандартной энтропии исследуемых веществ определяли из погрешностей энтропийных ионных инкрементов, входящих в их состав.

Далее из опытных данных по $C_p^0 \sim f(T)$ и расчетных значений $S^\circ(298,15)$ были вычислены температурные зависимости термодинамических функций $C_p^0(T)$, $S^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$ никелито-манганита $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$. При оценке погрешностей функций $S^\circ(T)$ и $\Phi^{xx}(T)$ учитывали погрешности оценки $S^\circ(298,15)$ (~ 3.0) (таблица 3).

Таблица 3. Термодинамические функции никелито-манганита

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$S^\circ(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)	$H^\circ(T)-H^\circ(298,15) \pm \Delta$, Дж/(моль)	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
1	2	3	4	5
298,15	226±13	207±6	-	207±6
300	234±14	209±18	470±30	207±18
325	258±15	228±20	6630±390	208±18
350	272±16	248±22	13260±770	210±18
375	267±15	272±24	21750±1260	213±19
400	122±7	284±25	26610±1540	217±19
425	137±8	311±27	36880±2130	224±20
450	147±9	319±28	40420±2340	229±20
475	161±9	292±26	30450±1770	228±20
500	179±10	301±26	34700±2010	232±20
525	200±12	293±26	31350±1810	233±21
550	224±13	303±27	36650±2120	236±21

Продолжениетаблицы 3

1	2	3	4	5
575	250±14	314±28	42570±2460	240±21
600	216±13	323±28	48330±2800	243±21
625	186±11	332±29	53350±3090	246±22
650	197±11	354±31	67220±3890	251±22
675	205±12	362±32	72250±4180	255±22

Таким образом, впервые в интервале температур 298,15–673К экспериментально определены изобарные теплоемкости никелито-манганита $\text{LaMg}_2\text{NiMnO}_6$. Выведены уравнения, описывающие их зависимости от температуры. У исследуемого соединения обнаружены λ – образные эффекты при 373 и 573 К, относящиеся к фазовым переходам II- рода. Рассчитаны значения термодинамических функций $H^\circ(T) - H^\circ(298,15)$, $S^\circ(T)$, $\Phi^{**}(T)$.

Литература:

1. Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. – М.: Наука, 1990. – 198 с.
2. Третьяков, Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов //Журнал Российского хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 10-16.
3. Балакирев В.М., Бархатов В.П., Голиков Ю.М., Майзель О.Г. Манганиты: равновесие и нестабильные состояния.– Екатеринбург, 2000. – 398 с.
4. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в режиме. – М.: Энергия, 1973. – 223 с.
5. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400.
6. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298,15 and (105 Paskals) Pressure and at Higher Temperatures. – Washington, 1978. – P.456.
7. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. –221с.
8. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. -Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕССОВЫХ ПРОСАДОЧНЫХ ГРУНТОВ

Кашакова Э.А., магистрант;

Сеитов Т.И., к.т.н., доцент; Будикова А.М., к.т.н., ст. преподаватель

Кызылординский государственный университет им. Коркыт Ата

г. Кызылорда, Республика Казахстан

Оңтүстік Қазақстандағы ғимараттардың негізі ретінде шөгінді топырақтарды есептеу, лёссі топырақтардың қасиеттерін өзгертуді салыстырмалы талдау жүргізу үшін шөгінді топырақтардың физика-механикалық қасиеттерін зертханалық зерттеу жүргізілген.

Зертханалық зерттеудің артықшылығы лёссі топырақтардың кеңістік ауысымдылығын, уақыт әсерін және деформацияланған күйді ескере отырып болатын процестерді үйрену мүмкіндігі. Бұл әдістер лёссі топырақтардың ылғал режим және олардың деформациялануының арасындағы корреляциялық байланысты алу мақсатында статикалық өңдеу үшін қажет болатын материалды алуды қамтамасыз етеді.

Для проведения сравнительного анализа изменчивости свойств лёссовых грунтов юга Казахстана нами были проведены лабораторные исследования физико-механических свойств лёссовых просадочных грунтов до и после их замачивания.

Преимуществом лабораторного исследования является возможность изучения ожидаемых процессов с учетом пространственной изменчивости лёссовых грунтов, фактора времени, деформированного состояния и т.д. Эти методы обеспечивают получение материала в объеме, необходимом для статистической обработки данных с целью выявления корреляционных зависимостей между изменениями влажностного режима лёссовых грунтов и их деформируемостью.

Offered, design procedure for expected joint settlement of hydraulic structures on the loessial bases in view of area of soaking.

In article the new technique of definition joint subsidence is offered to settlement of hydraulic structures of ameliorative systems on subsidence priming layers. Results of processing of the experimental data received at trials of a model of a bearer of a cradle of an aqueduct - a stamp on the basis of monoliths of a loessial priming layer for not deformed structure are resulted. The received correlation dependences between loading on samples and their deformation property with change in moisture content, a mode after their soaking up to various degrees of moisture content are used for definition of expected joint deformation of a hydraulic structures and its loessial basis after soaking.

В последнее десятилетие многие исследователи отмечали значительную изменчивость физических и механических (прочностных и деформативных характеристик) лёссовых грунтов и необходимость учета этого обстоятельства в инженерных расчетах.