

Литература

1. Нургалиев Н.У., Стадник И.Л., Никольский С. Н., Масалимов А.С. Исследование реакции протонного обмена 3,6-ди-трет.бутил-2-оксифеноксила с ароматическими кислотами методом ЭПР-спектроскопии. // Труды VII Междунар. науч. конф. Наука и образование – ведущий фактор стратегии «Казахстан – 2030». – Караганда, 2004. Вып. 1. – С. 420-423.
2. Масалимов А.С., Бочарова А.В., Курманова А.Ф., Хасанова Е.Р., Никольский С.Н. ЭПР-спектроскопия протолитической способности карбоновых кислот // Вестник КарГУ, сер. хим. - 2009.- №3 (55). - С.4-10.

КОНЦЕПЦИЯ ХАОТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ДЛЯ ОТОБРАЖЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ, ВЯЗКОСТИ И ИСПАРЯЕМОСТИ МЕТАЛЛОВ

Макашева А.М., Малышев В.П.

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда

В работах [1-4] предложена, статистически обоснована и на справочном материале проверена концепция хаотизированных частиц. Она состоит в попытке объединения представлений о твердом, жидком и газообразном состояниях вещества по общности выражения их бесструктурной, хаотизированной составляющей.

В качестве теоретической основы единой концепции хаотизированных частиц для твердого, жидкого и газообразного состояний вещества использованы распределение Больцмана и информационная энтропия Шеннона.

Распределение Больцмана относится к кинетической энергии хаотического движения частиц и тем самым выражает чисто тепловую характеристику системы. При каждой температуре среднее значение тепловой энергии в расчете на моль равно RT . Так как качественное изменение состояния вещества (плавление, кипение) происходит при определенной температуре, то степень хаотизации веществ в этих точках может быть охарактеризована определенными величинами средней тепловой энергии, соответственно RT_m и RT_b . Ввиду этого по распределению Больцмана можно рассчитать доли частиц с меньшей и большей, чем эти критические величины, энергией при каждой температуре и в каждом состоянии вещества – твердом, жидком и газообразном.

Таким образом, согласно распределению Больцмана и критическим значениям средней тепловой энергии в точках плавления и кипения можно выделить три класса частиц, присутствующих во всех агрегатных состояниях: кристаллоподвижные, пароподвижные и жидкоподвижные.

Все три класса таких частиц: кристаллоподвижных, жидкоподвижных и пароподвижных, в целом создают более или менее упорядоченное множество в каждом из трех состояний вещества. Суммарно долевого значения этих классов

частиц равно единице. Соотношение порядка и беспорядка в этом множестве может быть раскрыто на основе закона сохранения суммы информации и энтропии, или закона сохранения максимума энтропии Шеннона-Хартли.

Введенное Шенноном понятие информационной энтропии эквивалентно математической и физической энтропии Больцмана, но в отличие от нее позволяет определить не только степень беспорядка, но и порядка в системе, рассчитывая последний по разности между максимально возможной и реализованной энтропией. Тем самым подход к анализу состояния систем, основанный на учете энтропийной, или хаотизированной составляющей, приобретает более фундаментальное значение.

Согласно концепции хаотизированных частиц кристаллоподвижные, жидкоподвижные и пароподвижные частицы присутствуют в каждом из агрегатных состояний вещества, но с повышением температуры и преодолением различных энергетических барьеров хаотизации соотношение долей этих частиц меняется, чем могут быть обусловлены специфические свойства таких состояний.

Одним из таких специфических свойств вещества может быть пластичность, которая определяется виртуальным существованием жидкости в твердом состоянии. Она увеличивается с ростом температуры, как и доля жидкоподвижных частиц, и при температуре плавления тело не «вдруг» становится жидким, а благодаря постепенному увеличению доли жидкоподвижных частиц до критического соотношения с кристаллоподвижными. При этом запас тепловой энергии при любой температуре RT будет тем меньше, чем он дальше от барьерного в точке плавления RT_m , и для достижения этого барьера требуется дополнительный подвод энергии, например, механической при пластической деформации, в количестве

$$E_{mec} = RT_m - RT = R(T_m - T). \quad (1)$$

Так как это выражение основано на равновесном распределении энергии, оно характеризует только минимально необходимую *полезную* энергию для перевода тела в жидкотекучее состояние. Поэтому формула (1) была использована впервые для расчета ранее не известного энергетического КПД пластической деформации с учетом ее полноты на примере работы девятиклеточного прокатного стана для получения медной катанки [2] с сопоставлением расчетных и фактических затрат энергии. При этом значения энергетического КПД оказались вполне реалистическими и дифференцированными по черновым и чистовым клетям в соответствии с характером их работы.

Следующей характеристикой вещества рассмотрена вязкость. Ведущая роль кристаллоподвижных частиц должна проявляться в общих свойствах жидкости, среди которых наибольшее теоретическое и практическое значение имеет вязкость, в особенности ее температурная зависимость в широком диапазоне температур вплоть до точки кипения, где экспериментальное

определение этого свойства весьма затруднительно для ряда высококипящих веществ.

В нашем случае, более сильная зависимость от температуры помимо ее обоснования за счет разжижающего влияния жидкоподвижных и пароподвижных частиц может быть объяснена образованием *ассоциированных или агрегированных элементарных кластеров*, разрушение которых с повышением температуры происходит параллельно с разрушением элементарных кластеров, что и создает эффект более сильного влияния температуры на вязкость в случае формирования подобных ассоциатов или агрегатов.

В результате была построена иерархическая по форме кластерно-ассоциатная модель вязкости:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_1} (T_2/T)^{b_1}, \quad (2)$$

Новая полуэмпирическая модель вязкости проверена на всех элементах периодической системы [3], а также для некоторых сложных неорганических соединений [4], для которых были найдены справочные данные по температурной зависимости вязкости. Во всех случаях обобщенная модель описывает температурную зависимость вязкости адекватно при сравнении с экспериментальными данными.

Аналогичная полуэмпирическая зависимость получена для равновесного давления пара при отождествлении нормированной по температуре и теплоте кипения доли пароподвижных частиц с нормированной по стандартному атмосферному давлению упругостью пара на основе причинной связи между долей пароподвижных частиц (сверхбарьерных по ΔH_b) и равновесным давлением при любой температуре. В результате получено уравнение

$$p = 101325 \exp \frac{\Delta H_b (1 - T_b/T)}{RT_b}, \text{ Па}, \quad (3)$$

которое оказалось применимым для прямого расчета температурной зависимости давления пара при надежно определенных ΔH_b и T_b (как правило, справочных), но самое главное – впервые для взаимного согласования и определения одной через другую трех взаимосвязанных величин – T_b , ΔH_b и $p = f(T)$.

В результате применения новой модели испарения и согласовательных процедур на ее основе ко всем элементам периодической системы, для которых имеются хотя бы отрывочные данные по характеристикам испарения, уточнены или впервые определены значения теплоты и температуры кипения, величины или сводки давлений пара. Для всех элементов рекомендованы согласованные значения теплоты и температуры кипения, расчетные формулы и сводки давлений пара в широком диапазоне температур [5].

Литература

1. Малышев В.П., Нурмагамбетова (Макашева) А.М. Концепция хаотизированных частиц как основа единого отображения твердого, жидкого и

газообразного состояний вещества // Вестник КазНУ, сер. хим. – 2004. – № 3(35). – С. 53-67.

2. Малышев В.П., Абдрахманов Б.Т., Нурмагамбетова А.М. Плавокость и пластичность металлов. М.: Научный мир, 2004. – 148 с.

3. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bekturganov N.S. Viscosity, fluidity and density of substances. Aspect of Chaotization. – Lambert: Academic Publishing (Germany), 2013. – 340 p.

4. Makasheva A.M., Malyshev V.P. Viscosity and fluidity of melts in terms of their randomization (inorganic compounds and alloys). – Karaganda: Publishing house of NPJSC «Abylkas Saginov Karaganda Technical University», 2023. – 139p.

5. Малышев В.П., Турдукожаева А.М., Оспанов Е.А., Саркенов Б. Испаряемость и кипение простых веществ. – М.: Научный мир, 2010. – 304

COMPLEXATION OF SODIUM ALGINATE AND POLYVINYL ALCOHOL WITH COPPER(II) IONS

Maksotova K.S.^{1,2*}, Bakirova B.S.^{1,2}, Akbayeva D.N.^{1,2}, Tatykhanova G.S.³,
Shakhvorostov A.V.²

¹Institute of Polymer Materials and Technology, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

The present communication is devoted to study the complexation of copper(II) ions with sodium alginate (SA) and poly(vinyl alcohol) (PVA) in aqueous solution. The composition of SA-Cu(II) and PVA-Cu(II) complexes determined from the inflection points of potentiometric and conductimetric titration curves was equal to [SA]:[Cu²⁺] = 2.5:1 mol/mol and [PVA]:[Cu²⁺] = 1:1 mol/mol (Figs 1, 2).

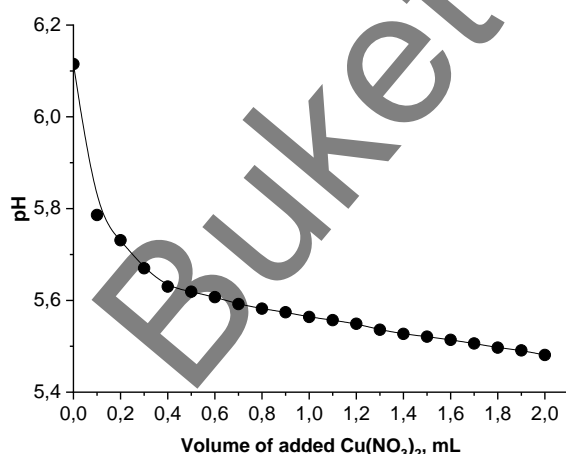


Figure 1. Potentiometric titration of SA by Cu²⁺ in water. [SA] = 1·10⁻³ mol·L⁻¹; V = 10 mL; [Cu²⁺] = 1·10⁻² mol·L⁻¹

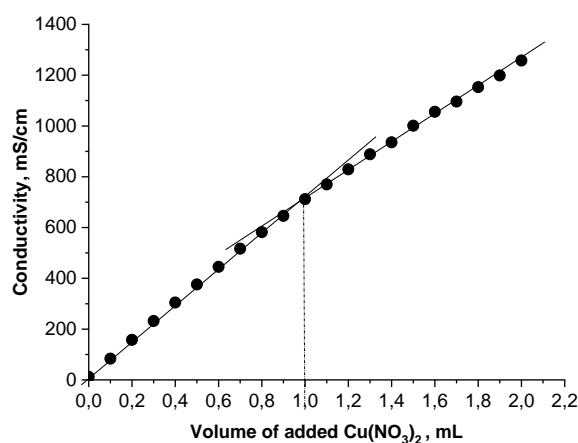


Figure 2. Conductimetric titration of PVA by Cu²⁺ in water. [PVA] = 1·10⁻³ mol·L⁻¹; V = 10 mL; [Cu²⁺] = 1·10⁻² mol·L⁻¹