

Агафонов Игорь Анатольевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕКОТОРЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ИЗ
Н-АЛКАНОВ**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Самарского
государственного технического университета

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
И.К. Гаркушин

кандидат химических наук, доцент

Т.Т. Мифтахов

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
А.С. Трунин

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

С.В. Леванова

кандидат химических наук, доцент

Л.М. Васильченко

Ведущее предприятие: Уральский государственный технический университет

Защита состоится "18" марта 1998 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета К.063.94.03 при Самарском государственном университете по адресу: 443011,
г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1, химический факультет, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного
университета по адресу: г. Самара, ул. акад. Павлова, 1

Автореферат разослан "12" 02 1998 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

кандидат химических наук

В. А. Блатов

Актуальность темы. Производство и потребление энергии в мире ежегодно возрастает. Запас традиционных источников энергии (нефть, уголь, торф и т. д.) ограничен. В связи с этим приобретает важное значение как развитие нетрадиционных способов получения энергии, так и внедрение энергосберегающих технологий, одной из которых является тепловое аккумулирование. Тепловые аккумуляторы (ТА), использующие теплоту фазового перехода рабочего тела, являются наиболее энергоемкими. В быту и во многих областях техники требуются низкотемпературные ТА, для которых необходимы вещества - рабочие тела с фазовым переходом в области низких температур. Перспективными веществами с этой точки зрения могут быть *n*-алканы, обладающих рядом ценных энергетико-эксплуатационных параметров. Свойства индивидуальных *n*-алканов достаточно хорошо изучены. Промышленность производит *n*-алканы в виде сложных смесей, разделенных на фракции. Физико-химические свойства многих фракций тоже известны. Однако изученность свойств некоторых углеводородов, а также двух- и многокомпонентных систем на основе *n*-алканов мала и несистематична. Между тем исследование таких систем позволяет находить составы (в первую очередь нонвариантные) со свойствами, которыми не обладают индивидуальные *n*-алканы, что расширяет области их использования. Рассмотрение рядов систем, образованных членами гомологического ряда, позволит с большой точностью прогнозировать вид фазовых диаграмм, не прибегая к эксперименту.

Таким образом, выбранное направление представляется актуальным и перспективным, как в научном, так и в прикладном отношении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (тема № 95 - 02 04786 «Разработка теплоаккумулирующих материалов для систем теплоснабжения и терморегулирования» 1995-1997 г.г.).

Цель работы и основные задачи исследования. Целью работы являлось прогнозирование и изучение фазовых диаграмм в рядах двухкомпонентных систем, образованных *n*-алканами; выявление закономерностей изменения вида диаграмм; определение физико-химических свойств двухкомпонентных смесей; описание некоторых свойств индивидуальных *n*-алканов аналитическим путем.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие задачи:

провести прогнозирование взаимодействия в рядах двухкомпонентных систем. В каждом из рядов один компонент постоянный, а в качестве второго предполагалось последовательно взять члены гомологического ряда от $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ до $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$;

исследовать ряды систем методом низкотемпературного дифференциального термического анализа (НДТА), построить фазовые диаграммы систем, выявить точки невариантных равновесий, найти их состав, температуру и энтальпию плавления;

систематизировать полученный экспериментальный материал, выявить закономерности фазовых превращений в рядах систем;

- на основании анализа данных литературы по свойствам индивидуальных n -алканов вывести аналитические зависимости с использованием стандартных программных продуктов, позволяющие определить неизвестные значения этих свойств.

Научная новизна. На основании анализа известных значений свойств индивидуальных n -алканов предложены аналитические зависимости, позволяющие определить стандартные энтальпию образования, энтропию, энергию Гиббса, теплоемкость при постоянном давлении, температуры плавления и кипения, плотности при различных температурах, располагая данными только о числе углеродных атомов в молекуле рассматриваемого углеводорода. Рассмотрено взаимное влияние различных кристаллических форм n -алканов в смесях, выявлен ряд закономерностей твердофазных взаимодействий в системах этих веществ. Экспериментально исследованы 46 двухкомпонентных систем, из них для 26 систем проведены уточняющие исследования, 20 систем изучены впервые. Построены фазовые диаграммы систем, составляющих пять рядов с одинаковым низкотемпературным компонентом для каждого ряда. Рассчитаны по уравнению Шредера температуры и составы предполагаемых эвтектических смесей. Проведены исследования плотности и показателя преломления жидкофазных смесей n -алканов, принадлежащих 10 системам.

Практическая значимость. На основании изучения физико-химических свойств n -алканов выявлены закономерности, позволяющие определять неиз-

вестные значения энтальпии образования, энтропии, энергии Гиббса, найдены удобные формулы для поиска температур плавления и кипения *n*-алканов, построены изотермические и политермические кривые плотностей с помощью которых можно установить значение плотностей *n*-алканов при любой температуре (в диапазоне температур, отвечающему его жидкофазному существованию). Исследования фазовых диаграмм позволили выявить ряд эвтектических составов с высокими энтальпиями плавления, которые могут быть использованы в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов, теплоносителей в системах терморегулирования.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Областной научной конференции «Актуальные проблемы современной химии» (Куйбышев, 1989 г.), IX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-95» (Москва, 1995г.), XXXII, XXXIII Международных научных студенческих конференциях «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 1994, 1995 г.г.).

Публикации. По содержанию диссертации опубликовано 4 печатные работы.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 127 страницах машинописного текста, включает 22 таблицы, 76 рисунков и состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка литературы из 96 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы. Рассмотрены различные классы веществ с точки зрения использования их в качестве фазопереходных рабочих тел низкотемпературных тепловых аккумуляторов. Рассмотрено использование *n*-алканов для рабочих тел тепловых аккумуляторов. Обсуждены эксплуатационные характеристики этих веществ и их недостатки. Показаны преимущества использования парафиновых углеводородов в качестве теплоаккумулирующих веществ и приведены примеры такого использования.

Рассмотрена структура индивидуальных *n*-алканов и связанная с ней классификация этих веществ. В зависимости от температуры кристаллизации и числа атомов углерода в *n*-алкане образуются монокристаллы, относящиеся к четверем

различным сингониям: гексагональной (α -форма), ромбической (β -форма), моноклинной (γ -форма) и триклинной (δ -форма). Молекулы n -алканов в кристаллах гексагональной сингонии свободно вращаются вокруг длинных осей, перпендикулярных плоскости, в которой расположены концы молекул. В кристаллах β , γ и δ -форм молекулы не могут вращаться вокруг осей, а совершают только колебательные движения около своего среднего положения. Длинные оси молекул в кристаллах β -формы перпендикулярны плоскости, в которой находятся концы молекул, в кристаллах γ -формы наклонены к ней под углом 73° , а в кристаллах δ -формы - под углом $63^\circ 30'$

Рассмотрены предложенные различными авторами зависимости между различными свойствами n -алканов в их гомологическом ряду.

Приведена информация по исследованиям систем на основе n -алканов методами физико-химического анализа: данные литературы о виде фазовых диаграмм и свойствах неинвариантных составов. Вследствие недостаточной изученности опубликованных систем, необходимо было получить уточняющие данные по 26 системам и исследовать 20 систем.

Математическое описание свойств индивидуальных n -алканов. Предложены новые закономерности изменения различных физико-химических свойств в гомологическом ряду n -алканов. Выявлены с помощью программ ЭВМ уравнения с высоким коэффициентом корреляции, описывающие такие зависимости для энтальпии образования, энтропии, энергии Гиббса, теплоемкости при постоянном давлении. Значения этих свойств связаны с числом атомов углерода в молекулах n -алканов линейной функцией вида:

$$y = a + b \cdot n, \quad (1)$$

где y - свойство, a и b - коэффициенты, n - число углеродных атомов в молекуле парафина. Для $C_{p, 298.16}^0$ функция приобретает более сложный вид:

$$C_{p, 298.16}^0 = a + b n^c, \quad (2)$$

где показатель степени c равен 1.1704, но расчеты для диапазона n от 9 до 16 с достаточной точностью можно вести по уравнению вида (1).

Зависимость $t_{пл} = f(n)$ представляет собой две линии, каждая из которых отвечает температурам плавления соответственно углеводородов с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле, которые сливаются в одну, начиная

с n - $C_{16}H_{34}$. Первые три члена ряда (метан, этан, пропан) не укладываются в общую картину распределения температур плавления n -алканов. Без учета первых трех членов ряда зависимость с наибольшей точностью описывается формулой:

$$t_{na} = a + b/\ln x + c/(\ln x)^2 + d/(\ln x)^3 + e/(\ln x)^4 + f/(\ln x)^5 \quad (3)$$

Были также найдены формулы для зависимостей $t_{пл}$ n -алканов с четным и нечетным n . Для нечетных n функция имеет вид:

$$t_{na} = a + b \ln x + c/\ln x + d(\ln x)^2 + e/(\ln x)^2 + f(\ln x)^3 \quad (4)$$

Для углеводородов с четным n формула имеет вид:

$$t_{na} = a + b/x + c/x^2 + d/x^3 + e/x^4 + f/x^5. \quad (5)$$

Уравнения (3), (4), (5), описывают зависимость $t_{пл} = f(n)$ в диапазоне $n = 1 \dots 100$. Для углеводородов с $n > 20$ зависимость $t_{пл} = f(n)$ с высокой точностью описывается достаточно простым уравнением вида:

$$t_{na}^{0.5} = a + b/n, \quad (6)$$

где $a = 11.8967$, $b = -114.6658$. Так как данные для низкомолекулярных n -алканов широко представлены в справочниках, в задачу расчетных методов прежде всего входит определение температур плавления высокомолекулярных углеводородов. Для решения этой задачи рекомендовано уравнение (6). Значения $t_{пл}$ n -алканов с $n > 20$ с помощью уравнения (6) находятся с точностью до 0.3 °C.

Зависимость температуры кипения n -алканов от n графически представляет линию, описываемую уравнением:

$$t_{кип} = a + b \cdot n^c. \quad (7)$$

Данная функция имеет высокие значения относительной погрешности в области малых n , однако дает хорошую сходимость с табличными данными для $n > 10$.

Важным показателем для веществ - рабочих тел тепловых аккумуляторов является плотность. Установлено, что зависимость плотностей n -алканов от температуры носит линейный характер и с высоким коэффициентом корреляции описывается уравнением вида:

$$\rho = a + b \cdot t, \quad (8)$$

где ρ - относительная плотность углеводорода; t - температура, °C; a и b - коэффициенты.

Зависимость плотностей различных углеводородов от числа их углеродных атомов определяется при постоянной температуре. Формула изотермы для температур +20 и +25 °С имеет вид:

$$\ln \rho = a + b/n. \quad (9)$$

Зависимость $\rho = f(n)$ (при 20 °С) и $\rho = f(n)$ (при 25 °С) рассмотрена для $n=5...17$. Для температур 70, 90, 120 °С формула имеет вид:

$$\rho = (a + b/n)^2 \quad (10)$$

Зависимости рассмотрены для следующих диапазонов n : ρ (при 70 °С) для $n=12...33$, ρ (при 90 °С) - для $n=12...40$, ρ (при 120 °С) для $n=12...40$ за вычетом интервала 14...19, на котором эта зависимость описывается уравнением вида

$$\rho = a + b/\ln n. \quad (11)$$

Для температур 170, 210 °С зависимость принимает вид:

$$\rho = a + b/n. \quad (12)$$

Зависимость для 170 и 210 °С рассмотрена в интервале $n=12...40$. Для температуры 300 °С данная зависимость, рассмотренная в интервале $n=17...40$ имеет вид:

$$\rho = 1/(a + b/n^{1.5}). \quad (13)$$

При увеличении температуры изотермы зависимости «плотность - число углеродных атомов» изменяют свою форму, которая характеризуется соответствующим уравнением.

На основании вышеприведенных уравнений можно получить данные для плотностей n -алканов, которые отсутствуют в справочной литературе.

По полученным значениям плотностей при различных значениях температуры для данного вещества можно построить политермы плотности. Они описываются уравнениями вида (8). Результаты расчетов некоторых свойств n -алканов приведены в табл. 1. (δ - относительная погрешность расчета, %).

С помощью математической программы *Table Curve 2.03* обработаны данные по плотности при температуре плавления и $(t_{пл} + 5 \cdot x)$ °С, где $x=1, 2, 3$ и т. д. Была сделана попытка использовать зависимость $\rho(t_{пл}) - n$ для поиска неизвестных данных по плотностям. Сходимость данных, полученных этим методом, с табличными низкая. Было также рассмотрено поведение в гомологическом ряду n -алканов плотности при температуре кипения. Сложный вид данной зависимости делает ее непригодной для практического использования.

Изотермы зависимостей $\rho(t) - \rho_D^t$ для температур 20 и 25 °С представляют собой прямые, описываемые уравнением вида $y=a+b \cdot x$ (отсюда видно, что вид зависимости ρ_D^t -n аналогичен виду зависимости $\rho(t) - n$). Для температур 70 °С и 90 °С линейность зависимости $\rho(t) - \rho_D^t$ не соблюдается.

Рассмотрены данные по изменению объемов (молярного и удельного) при фазовых переходах (плавлении, полиморфном превращении, суммарном) и энтальпиям этих переходов. Аналитические зависимости, удовлетворительно описывающие приведенные выше свойства не найдены.

Таблица 1

Значения некоторых свойств *n*-алканов,
вычисленные с помощью уравнений (6), (7), (13)

| Число углеродных атомов, n | Температура плавления, °С | | δ % | Температура кипения, °С | | δ % | Относительная плотность при 300 °С | | δ % |
|----------------------------|---------------------------|------------------|---------------|-------------------------|------------------|---------------|------------------------------------|------------------|---------------|
| | Справочные данные | Расчетные данные | | Справочные данные | Расчетные данные | | Справочные данные | Расчетные данные | |
| | | | | | | | | | |
| 30 | 66.0 | 65.2 | 1.2 | 457.0 | 455.4 | 1.6 | 0.6890 | 0.6890 | 0.0 |
| 31 | 67.3 | 67.2 | 0.1 | 466.0 | 465.3 | 0.1 | 0.6909 | 0.6909 | 0.0 |
| 32 | 69.2 | 69.1 | 0.1 | 475.0 | 475.1 | -0.01 | 0.6926 | 0.6927 | -0.02 |
| 33 | 71.1 | 70.9 | 0.3 | 484.0 | 484.6 | -0.1 | 0.6944 | 0.6944 | 0.0 |
| 34 | 72.7 | 72.7 | 0.0 | 492.0 | 493.9 | -0.4 | 0.6959 | 0.6960 | -0.01 |
| 35 | 74.5 | 74.3 | 0.3 | 501.0 | 503.0 | -0.4 | 0.6973 | 0.6975 | -0.03 |
| 36 | 75.9 | 75.9 | 0.0 | 509.0 | 511.9 | -0.6 | 0.6986 | 0.6989 | -0.05 |
| 40 | 81.5 | 81.5 | 0.0 | 540.0 | 546.1 | -1.1 | 0.7036 | 0.7039 | -0.04 |
| 43 | 85.6 | 85.2 | 0.5 | | 570.3 | - | | 0.7070 | |
| 50 | 92.1 | 92.2 | -0.1 | | 622.4 | - | | 0.7128 | |

Прогнозирование поведения *n*-алканов в двухкомпонентных системах. Проведен анализ фазовых диаграмм на основании обзора литературы. Рассмотрено влияние на вид диаграмм различия в длинах молекул компонентов и их кристаллической структуры. Сделан вывод о том, что разница в длинах молекул компо-

нентов не является приоритетной причиной различных форм фазовых взаимодействий в системах.

Большое значение следует придавать структуре компонентов. Наблюдается ряд закономерностей:

1. При взаимодействии компонентов однотипных структур (α - α , β - β , γ - γ) компоненты образуют непрерывные ряды твердых растворов.
2. При различиях в структурах исходных компонентов возможны варианты:
 - взаимодействие компонентов по типу α - δ приводит к образованию перитектических систем в случае, если δ -форма присуща высокотемпературному компоненту системы, и эвтектических или систем с минимумом твердых растворов, если она присуща низкотемпературному компоненту;
 - взаимодействие β - δ приводит к образованию эвтектоида, но могут образовываться и твердые растворы, иногда с минимумом (относительная разница в длинах молекул компонентов больше в первом случае);
 - взаимодействие β - γ рассматривается только для одной системы при значительной разнице в длинах молекул (10 атомов углерода, 46 %). Поэтому нельзя с уверенностью сказать, как будут вести себя вещества, относящиеся к этим типам структур, при небольшой разнице в длинах молекул.

На основании вышеизложенного сделан прогноз вида фазовых диаграмм для пяти рядов систем. В каждом ряду один компонент был постоянным. В зависимости от этого постоянного компонента различаются ряды додекана, тридекана, тетрадекана, пентадекана и гексадекана. Пример прогноза для ряда тридекана приведен на рис. 1.

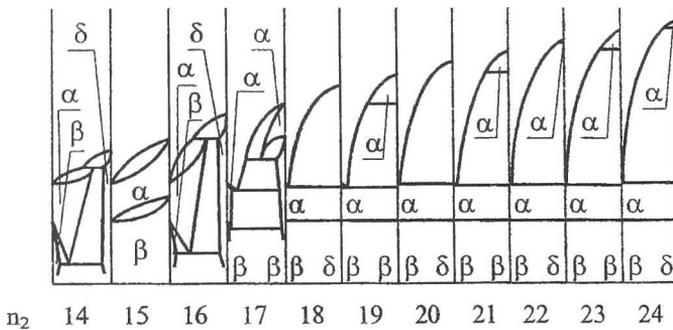


Рис. 1. Вид фазовых диаграмм систем ряда тридекана
(прогноз)

Сделан расчет систем спрогнозированных рядов по уравнению Шредера. Найдены составы и температуры плавления точек невариантных равновесий (при расчете все системы рассматривались как эвтектические). Уравнение Шредера описывает кривые плавкости и растворимости для каждого из компонентов. Решением данного уравнения для обоих компонентов находится точка невариантного равновесия. Уравнение имеет вид:

$$\ln x = \frac{\Delta H_{пл} \cdot (T - T_A)}{R \cdot T \cdot T_A} \quad (14)$$

где x - содержание компонента в смеси (мольные доли); $\Delta H_{пл}$ - молярная теплота плавления компонента, Дж/моль; T_A - температура плавления чистого компонента; T - температура плавления смеси; R - универсальная газовая постоянная.

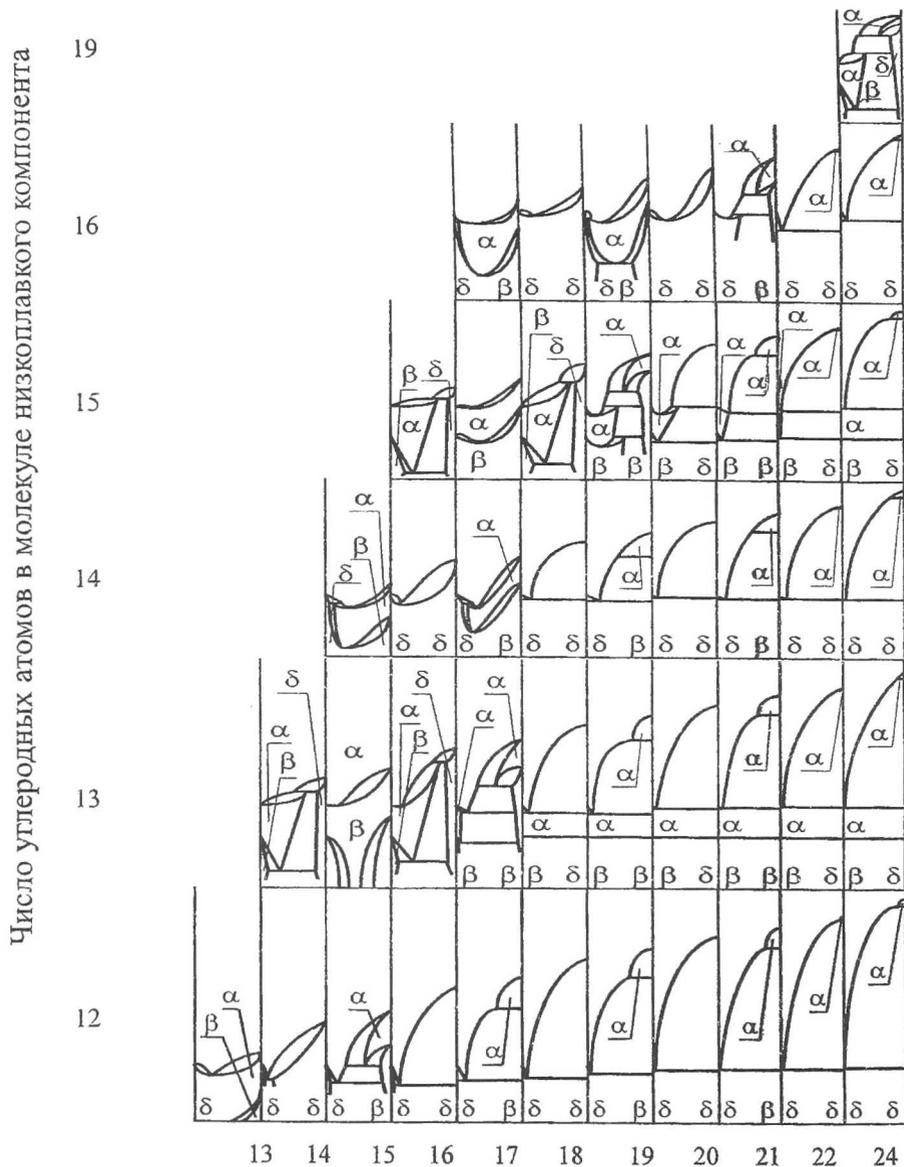
Экспериментальная часть посвящена исследованию двухкомпонентных систем из n -алканов.

Инструментальное обеспечение исследований. Для построения фазовых диаграмм, выявления невариантных точек и нахождения энтальпии их плавления использовался низкотемпературный дифференциальный термический анализ (НДТА). Установка НДТА выполнена по известной схеме. Для нагрева (охлаждения) смесей использована термокамера ТК-1. Датчиком термо-ЭДС служила хромель-копелевая термопара. Запись кривых ДТА осуществляли с помощью потенциометра КСП-4. Точность определения температуры ± 0.2 °С. Энтальпию плавления составов определяли с точностью ± 5 %. Исходные компоненты - реактивы заводского изготовления квалификации «ч». Составы выражены в массовых процентах, температура - в градусах Цельсия.

Исследования плотностей в системах n -алканов проведены пикнометрическим методом. Исследование показателя преломления осуществлялось с помощью рефрактометра РЛ-2.

Исследование фазовых диаграмм. В ходе эксперимента было исследовано 46 двухкомпонентных систем на основе n -алканов. Из них 45 принадлежат пяти рядам систем, система n -C₁₉H₄₀ - n -C₂₄H₅₀ рассмотрена обособленно. По данным эксперимента построены фазовые диаграммы. Схематичное изображение диаграмм приведено на рис. 2. Данные по точкам невариантных равновесий, а так-

же по минимумам твердых растворов приведены в табл. 2, в которой представлены также данные расчета по уравнению Шредера по исследованным системам.



Число углеродных атомов в молекуле высокоплавкого компонента

Рис. 2. Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем из n -алканов, построенные по экспериментальным данным (схема)

Состав и температура плавления точек невариантных равновесий

| Второй компонент | Температура плавления, °С | | | | Содержание второго компонента, % мас. | | | |
|--|---------------------------|-------------|-------------------|-------------------------|---------------------------------------|-------------|-------------------|-------------------------|
| | По уравнению Шредера | Эксперимент | Абсолютная ошибка | Относительная ошибка, % | По уравнению Шредера | Эксперимент | Абсолютная ошибка | Относительная ошибка, % |
| Системы ряда додекана ($n-C_{12}H_{26}$) | | | | | | | | |
| $n-C_{13}H_{28}$ | -19.7 | -13.7 | 6.0 | -43.4 | 50.7 | 26.5 | 24.2 | -91.3 |
| $n-C_{14}H_{30}$ | -13.7 | -15.1 | 1.4 | 9.6 | 26.0 | 10.0 | 16.0 | -160.0 |
| $n-C_{15}H_{32}$ | -14.2 | -16.0 | 1.8 | 11.6 | 29.8 | 16.3 | 13.5 | -82.8 |
| $n-C_{16}H_{34}$ | -11.1 | -16.7 | 5.6 | 33.8 | 11.1 | 13.0 | 1.9 | 14.6 |
| $n-C_{17}H_{36}$ | -10.7 | -14.9 | 4.2 | 28.5 | 9.1 | 15.2 | 6.1 | 40.1 |
| $n-C_{18}H_{38}$ | -10.1 | -14.1 | 4.0 | 28.7 | 4.3 | 7.0 | 2.7 | 38.6 |
| $n-C_{19}H_{40}$ | -10.5 | -12.4 | 1.9 | 15.7 | 8.4 | 5.0 | 3.4 | -68.0 |
| $n-C_{20}H_{42}$ | -9.9 | -11.2 | 1.3 | 12.1 | 2.5 | 3.0 | 0.5 | 16.7 |
| $n-C_{21}H_{44}$ | -10.1 | -10.8 | 0.7 | 6.9 | 5.1 | 1.0 | 4.1 | 410 |
| $n-C_{22}H_{46}$ | -10.0 | -10.5 | 0.5 | 5.2 | 3.9 | 2.0 | 1.9 | -95.0 |
| $n-C_{24}H_{50}$ | -9.8 | -9.8 | 0.0 | 0.5 | 1.8 | 1.0 | 0.8 | -80.0 |
| Ряд тридекана ($n-C_{13}H_{28}$) | | | | | | | | |
| $n-C_{14}H_{30}$ | -11.8 | - | - | - | 28.4 | - | - | - |
| $n-C_{15}H_{32}^*$ | -12.3 | -5.4 | 6.9 | -126.9 | 31.6 | 19.9 | 11.7 | -58.8 |
| $n-C_{16}H_{34}^*$ | -8.0 | -6.2 | 1.8 | -28.2 | 13.8 | 12.6 | 1.2 | -9.5 |
| $n-C_{17}H_{36}$ | -7.9 | -8.2 | 0.3 | 4.3 | 14.2 | 12.1 | 2.1 | -17.4 |
| $n-C_{18}H_{38}$ | -6.3 | -8.2 | 1.9 | 23.8 | 5.7 | 10.1 | 4.4 | 43.6 |
| $n-C_{19}H_{40}$ | -7.0 | -8.3 | 1.3 | 16.3 | 10.2 | 9.0 | 1.2 | -13.3 |
| $n-C_{20}H_{42}$ | -5.9 | -6.5 | 0.6 | 10.0 | 3.5 | 6.0 | 2.5 | 41.7 |
| $n-C_{21}H_{44}$ | -6.3 | -5.9 | 0.4 | -5.9 | 6.4 | 2.5 | 3.9 | -156.0 |
| $n-C_{22}H_{46}$ | -6.1 | -5.6 | 0.5 | -8.0 | 5.1 | 3.0 | 2.1 | -70.0 |
| $n-C_{24}H_{50}$ | -5.7 | -5.4 | 0.3 | -5.6 | 2.5 | 1.0 | 1.5 | -150.0 |
| Ряд тетрадекана ($n-C_{14}H_{30}$) | | | | | | | | |
| $n-C_{15}H_{32}^*$ | -3.4 | 2.9 | 6.3 | 17.2 | 50.1 | 11.0 | 38.9 | 355.5 |
| $n-C_{16}H_{34}^*$ | 1.6 | 2.3 | 0.7 | 30.4 | 29.0 | 13.1 | 15.9 | 121.3 |

в ряду додекана - в системе $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ - $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ (разность числа атомов углерода компонентов в молекуле $\Delta n=2$; относительная разность длин молекул $\Delta A=14.3\%$);

в ряду тридекана - в системе $n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$ - $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ ($\Delta n=4$; $\Delta A=26.9\%$);

в ряду тетрадекана - в системе $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ - $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ ($\Delta n=4$; $\Delta A=25.0\%$);

в ряду пентадекана - в системе $n\text{-C}_{15}\text{H}_{34}$ - $n\text{-C}_{21}\text{H}_{44}$ ($\Delta n=6$; $\Delta A=35.7\%$);

в ряду гексадекана - в системе $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ - $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ ($\Delta n=6$; $\Delta A=33.7\%$).

Последующие за указанными выше системы соответствующих рядов являются эвтектическими. На основании вышеизложенного можно сделать вывод о следующих закономерностях появления первой эвтектической системы в рядах:

при увеличении молекулярной массы «рядообразующего» компонента в соответствующих рядах эвтектические системы появляются с возрастанием как абсолютной, так и относительной разницы в длинах молекул;

в случае, когда «рядообразующий» компонент относится по структуре к триклинной сингонии, второй компонент первой эвтектической системы в ряду также относится по структуре к триклинной сингонии (при температуре эвтектики);

- в случае, когда «рядообразующий» компонент образует кристаллы гексагональной (при плавлении) и ромбической сингоний, второй компонент первой эвтектической системы в ряду также образует кристаллы α и β -форм и эвтектика образуется между α -формой низкотемпературного компонента и β -формой высокотемпературного компонента.

В системах, образованных жидкими n -алканами, изотермы плотности и показателя преломления близки к аддитивным.

ВЫВОДЫ

1. Предложены аналитические зависимости для стандартных энтальпии образования, энтропии, энергии Гиббса, теплоемкости при постоянном давлении, температур плавления и кипения, плотностей при различных температурах ряда предельных n -алканов. Числовые значения свойств (температуры плавления и

кипения, плотности) некоторых углеводов, неизвестные ранее определены с помощью предложенных зависимостей.

2. Проведено исследование методом низкотемпературного дифференциального термического анализа 46 двухкомпонентных систем в рядах *n*-алканов с максимальным $n=24$ (20 систем исследованы впервые, по 26 системам получена дополнительная информация). Построены фазовые диаграммы, определены составы, энтальпии и температуры плавления точек невариантных равновесий. Выявлены смеси, перспективные для использования в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов, а также в качестве теплоносителей систем терморегулирования. Все наиболее энергоемкие смеси являются эвтектическими.

3. Рассмотрены закономерности построения фазовых диаграмм двойных систем из *n*-алканов с учетом кристаллических структур компонентов и длин их молекул. Предложена методика изучения рядов двухкомпонентных систем, базирующаяся на прогнозировании и теоретическом поиске эвтектических систем с последующим экспериментальным подтверждением.

4. Рассчитаны температуры плавления и составы предполагаемых эвтектических смесей в 45 двухкомпонентных системах из *n*-алканов по уравнению Шредера. Данные эксперимента показывают, что уравнение применимо для систем, близких к вырождению, то есть при значительной разнице в длинах молекул компонентов.

5. Проведено сравнение данных прогноза о виде фазовых диаграмм и экспериментальных данных. Сходимость данных удовлетворительная (в каждом из рядов отклонения в морфологии ликвидусов от данных эксперимента наблюдается для 1-2 систем). Предложенную методику прогнозирования можно рекомендовать для изучения других рядов из *n*-углеводородов.

6. Установлена закономерность появления первой эвтектической системы внутри каждого ряда, определяемая строением и длинами молекул компонентов.

7. Построены изотермы плотности и показателя преломления жидких смесей в 10 системах из *n*-алканов. Вид изотерм обоих свойств близок к аддитивному.

Перспективность использования составов в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов подтверждается двумя заявками на технические решения (заявка № 94018708/04 и заявка № 96102974/04).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Гаркушин И.К., Агафонов И.А., Мифтахов Т.Т., Снопов С.Г. Исследование двухкомпонентной системы $n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$ – $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ // Журнал общей химии. 1996. Т. 66. Вып. 4. С. 557-558.
2. Заявка № 94018708/04. Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Мифтахов Т.Т., Трунин А.С. Теплоаккумулирующий состав. Бюллетень «Изобретения (заявки и открытия)». 1996. № 1.С.111.
3. Агафонов И.А. Ряд двухкомпонентных систем на основе n -алканов с участием додекана. // IX Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-95» Тез. докл. М.: 1995. Ч. 2. С. 75.
4. Агафонов И.А., Гаркушин И.К., Мифтахов Т.Т. Фазовые равновесия в некоторых двухкомпонентных системах из n -алканов. Самара: СамГТУ, 1997. 89с.