



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. Р. Расулов, С. М. Расулов, *PVT*-зависимости микроэмульсий вода + *n*-октан + додецилсульфат натрия + *n*-пентанол двух составов, *TBT*, 2008, том 46, выпуск 6, 953–956

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.168

22 марта 2025 г., 15:53:55



рассеянием на парамагнитных уровнях ионов празеодима и $-\Delta\kappa = -\Delta\kappa_{\text{рез}}$. Учитывая, что эффект уменьшения теплопроводности за счет резонансного рассеяния фононов на парамагнитных уровнях PЗ ионов является аналогом эффекта Шоттки для теплоемкости [2], можно считать, что уменьшение теплопроводности Pr_3S_4 относительно теплопроводности La_3S_4 связано с рассеянием фононов в Pr_3S_4 на парамагнитных ионах празеодима. Подтверждением этого является и температурная зависимость $-\Delta\kappa(T)$ на рис. 3 ($-\Delta\kappa \approx CT^{-0.7}$), которая близка к теоретически полученной для случая большой концентрации парамагнитных ионов, когда последние являются основными компонентами соединения и располагаются в решетке упорядоченно [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа температурной зависимости теплоемкости и теплопроводности Pr_3S_4 и La_3S_4 в интервале 300–1200 К установлено, что уменьшение теплопроводности Pr_3S_4 относительно теплопроводности La_3S_4 обусловлено рассеянием фононов на парамагнитных уровнях ионов празеодима, а увеличение теплоемкости – эффектом Шоттки в Pr_3S_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smirnov I.A. Thermal Properties of Rare-Earth Chalcogenides // Phys. Stat. sol. (a). 1972. V. 30. № 1. P. 363.
2. Митаров Р.Г., Парфеньева Л.С., Попов В.В., Смирнов И.А. Резонансное рассеяние фононов на парамагнитных уровнях ионов Pr в $\text{PrTe}_{1.46}$ // ФТТ. 2000. Т. 42. № 12. С. 2147.
3. Гаджиев Г.Г., Исмаилов Ш.М., Хамидов М.М. и др. Теплофизические свойства сульфидов лантана, празеодима, гадолиния, диспрозия // ТВТ. 2000. Т. 38. № 6. С. 910.
4. Митаров Р.Г. Теплофизические свойства халькогенидов редкоземельных элементов переменного состава: Автореф. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Махачкала: ДГУ, 2002. 32 с.
5. Болгар А.С., Крикля А.И., Картузова Л.Н. Энтальпия и теплоемкость сульфидов празеодима в широкой области температур // ТВТ. 1987. Т. 25. № 5. С. 919.
6. Болгар А.С., Крикля А.И., Картузова Л.Н. Энтальпия и теплоемкость сульфидов лантана // Порошковая металлургия. 1987. № 2. С. 90.
7. Mitarov R.G., Tikhonov V.V., Vasilev L.N. et al. Schottky Effect in the Pr_3Te_4 - Pr_2Te_3 // Phys. Stat. sol. (a). 1975. V. 30. № 1. P. 457.
8. Камарзин А.А., Трушников Л.Н., Кононова Н.Г. Гравиметрическое определение сульфидной серы в сульфидах PЗЭ // Журнал аналит. химии. 1981. Т. 36. № 11. С. 2273.
9. Митаров Р.Г. Ангармоническая компонента теплоемкости в сульфидах лантана и гадолиния. Сб. докл. VII Межгосударственного семинара "Термоэлектрики и их применение". СПб.: ФТИ РАН, 2001. С. 515.
10. Митаров Р.Г. Влияние мультиплетных уровней PЗ ионов на теплоемкость халькогенидов PЗЭ // Сборник трудов региональной научно-технической конференции "Системы обеспечения тепловых режимов преобразователей энергии и системы транспортировки теплоты". Махачкала: ДГТУ, 2006. С. 135.
11. Синтез и свойства соединений редкоземельных элементов / Под ред. Бамбурова В.Г. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1982. С. 159.

УДК 536.17

PVT-ЗАВИСИМОСТИ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ВОДА + n-ОКТАН + ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ + n-ПЕНТАНОЛ ДВУХ СОСТАВОВ

© 2008 г. А. Р. Расулов, С. М. Расулов

Институт физики Дагестанского научного центра РАН, г. Махачкала

Поступило в редакцию 09.10.2007 г.

PACS: 51.30.+i; 65.20.-w

ВВЕДЕНИЕ

Микроэмульсии (МЭ) самопроизвольно образуются при смешении растворителя, имеющего пространственную сетку Н-связей (вода, этиленгликоль, глицерин и др.), углерода (так называемого масла) и мицеллообразующего поверхностно-активного вещества (ПАВ) [1]. Для стабилизации

МЭ в ее состав включают немицеллообразующее ПАВ (ко-ПАВ) в виде короткоцепочечного спирта, амина или эфира [2]. Микроэмульсии существуют в небольшом интервале температур и компонентного состава. Они гомогенны в макромасштабе, но гетерогенны на наноуровне, т.е. представляют собой дисперсии наноразмерных

Таблица 1. Экспериментальные значения температур T и давления P вдоль различных изохор для микроэмульсии МЭ-1

T, K	P, MPa	T, K	P, MPa	T, K	P, MPa	T, K	P, MPa	T, K	P, MPa
$\rho = 745.25 \text{ кг/м}^3$		364.65	0.313	330.91	0.030	326.05	1.500	312.01	14.775
297.05	0.002	365.26	0.569	331.43	1.393	326.32	2.374	316.31	18.433
302.92	0.020	365.44	0.700	331.59	1.677	326.82	3.433	321.46	23.079
304.89	0.040	366.01	1.854	331.78	1.697	329.49	5.992	327.02	28.096
308.60	0.041	366.39	2.079	332.61	2.000	334.69	8.834	328.15	29.500
313.92	0.041	367.02	2.539	333.76	3.096	339.79	13.596	$\rho = 811.10 \text{ кг/м}^3$	
321.06	0.042	367.89	2.933	337.18	5.492	344.48	17.597	290.23	0.025
328.23	0.040	373.49	7.579	345.46	11.874	353.16	23.492	290.71	0.065
336.35	0.040	381.01	12.315	351.75	16.992	359.46	27.500	290.96	0.088
338.70	0.035	400.30	26.393	359.16	22.492	365.42	31.334	291.03	0.093
340.72	0.029	405.43	29.334	365.43	27.657			291.20	0.112
343.39	0.037	408.56	31.295	371.83	33.500	$\rho = 780.70 \text{ кг/м}^3$		291.28	0.129
346.93	0.044	$\rho = 799.76 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 770.20 \text{ кг/м}^3$		297.17	0.445	291.36	0.363
350.48	0.052	299.52	0.026	305.92	0.010	298.27	1.743	291.48	0.570
355.69	0.068	310.91	0.031	307.83	0.025	299.15	2.697	291.68	0.981
359.99	0.083	320.81	0.040	311.61	0.032	300.32	4.374	292.13	2.098
362.52	0.091	327.91	0.046	317.95	0.040	302.31	5.677	293.29	3.098
364.29	0.123	329.35	0.040	322.66	0.040	304.35	8.138	295.71	4.874
364.51	0.280	330.59	0.034	324.75	0.040	306.91	11.039	299.53	7.393
						309.03	12.595	305.75	12.197
								309.49	16.677
								317.21	23.138
								328.73	33.500

капель в основном растворителе [1]. Микроэмульсии широко применяются в методах разделения и концентрирования, реакциях полимеризации, органическом и биоорганическом синтезе, при синтезе наночастиц металлов, оксидов, сульфидов, силикатов, а также для повышения нефтеотдачи пластов [3]. Несмотря на огромное число работ, посвященных, например, изучению транспортных свойств МЭ [4], исследований термодинамических свойств МЭ крайне мало.

В данной работе отражены экспериментальные исследования PVT -свойств микроэмульсии

вода + n -октан + додецилсульфат натрия (ДДС) + n -пентанол двух составов (в мольных долях): 0.7044 воды + 0.2064 n -октана + 0.0126 додецилсульфата натрия + 0.0766 n -пентанола (здесь и далее МЭ-1) и 0.9134 воды + 0.0360 n -октана + 0.0071 додецилсульфата натрия + 0.0435 n -пентанола (МЭ-2). Исследование термических свойств проведено методом пьезометра постоянного объема по изохорам в интервале температур 290.23–408.56 К, плотностей 745.25–913.60 кг/м³ и давлений до 34 МПа. Для МЭ-1 получено пять изохор и для МЭ-2 – четыре изохоры.

Таблица 2. Экспериментальные значения температур T и давления P вдоль различных изохор для микроэмульсии МЭ-2

T, K	P, MPa	T, K	P, MPa	T, K	P, MPa	T, K	P, MPa
$\rho = 870.70 \text{ кг/м}^3$		$\rho = 884.60 \text{ кг/м}^3$		320.09	0.010	$\rho = 913.60 \text{ кг/м}^3$	
310.35	0.005	312.11	0.004	321.35	0.019	297.67	0.002
314.04	0.099	315.25	0.008	325.49	0.035	299.20	0.003
316.86	0.016	318.32	0.015	326.92	0.044	301.32	0.003
322.89	0.196	320.29	0.018	328.35	0.050	303.57	0.004
327.48	0.030	321.51	0.344	333.36	0.058	305.03	0.005
339.00	0.059	325.56	1.472	334.56	0.070	305.90	0.111
343.12	0.069	330.41	4.098	335.13	0.076	307.22	1.393
345.96	0.080	336.22	10.206	336.18	0.080	310.18	4.775
346.69	0.105	347.53	19.079	336.76	0.092	317.09	10.795
347.00	0.201	357.49	30.111	338.26	0.352	320.16	13.374
350.76	1.138	$\rho = 898.90 \text{ кг/м}^3$		339.36	0.981	333.29	24.295
353.63	3.539	298.57	0.002	340.17	1.647	341.32	32.177
358.10	6.374	302.98	0.004	342.66	3.319		
363.20	11.579	309.65	0.004	345.69	5.608		
371.36	16.972	312.52	0.004	350.73	9.657		
376.44	22.736	316.58	0.005	359.78	17.393		
383.69	29.098	318.86	0.005	361.58	20.015		
384.18	29.177			367.46	25.098		
				372.39	31.598		

Таблица 3. Значения коэффициентов B_0-B_3 и C_0-C_3 при обработке по уравнению (1) для кривых $P(T)$ микроэмульсий

Параметр	Микроэмульсия	
	МЭ-1	МЭ-2
$B_0, \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1}$	3.61 ± 0.09	7.15 ± 0.27
$B_1, \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1} \text{ К}^{-1}$	-0.031 ± 0.004	-0.062 ± 0.005
$B_2, \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1} \text{ К}^{-2}$	$8.772 \times 10^{-5} \pm 2.577 \times 10^{-6}$	$1.780 \times 10^{-4} \pm 1.923 \times 10^{-5}$
$B_3, \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1} \text{ К}^{-3}$	$-8.270 \times 10^{-8} \pm 2.647 \times 10^{-9}$	$-1.703 \times 10^{-7} \pm 3.445 \times 10^{-8}$
$C_0, \text{ м}^6 \text{ кг}^{-2}$	-0.0046 ± 0.0002	-0.0080 ± 0.0007
$C_1, \text{ м}^6 \text{ кг}^{-2} \text{ К}^{-1}$	$3.970 \times 10^{-5} \pm 1.122 \times 10^{-6}$	$6.964 \times 10^{-5} \pm 5.823 \times 10^{-6}$
$C_2, \text{ м}^6 \text{ кг}^{-2} \text{ К}^{-2}$	$-1.124 \times 10^{-7} \pm 3.460 \times 10^{-8}$	$-2.005 \times 10^{-7} \pm 1.945 \times 10^{-8}$
$C_3, \text{ м}^6 \text{ кг}^{-2} \text{ К}^{-3}$	$1.062 \times 10^{-10} \pm 3.571 \times 10^{-11}$	$1.919 \times 10^{-10} \pm 1.591 \times 10^{-11}$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Для исследования термических свойств микроэмульсий использовался пьезометр постоянного объема [5].

Основной частью измерительной установки является цилиндрическая трубка из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 8.721 мм. Для лучшего выравнивания температуры на трубку горячей прессовкой надет

массивный медный блок, на торцах и в средней части которого просверлены отверстия для размещения спаев термпар и термосопротивления. Температура системы поддерживалась автоматически тремя терморегуляторами ВРТ-3 с точностью 0.01 К. Давление фиксировалось мембранным датчиком чувствительностью 0.005 МПа, установленным на одном торце трубки, и измерялось до 1 МПа стрелочным образцовым манометром, а выше – грузопоршневым манометром МП-600 с точностью 0.05%. Объем пьезометра определялся калибровкой по воде и был равен $21.160 \pm 0.025 \text{ см}^3$. Для перемешивания исследуемой смеси в пьезометр помещался груз цилиндрической формы с коническими концами из нержавеющей стали. Для учета изменения объема пьезометра в зависимости от температуры и давления вносились поправки. Вся система устанавливалась на полуосях и могла свободно вращаться на 180° . Для компенсации теплоотвода по полуосям на них наматывался нагреватель, мощность которого регулировалась в зависимости от показаний дифференциальной термпары. Заполнение пьезометра проводили под вакуумом через вентиль на торце пьезометра. Компоненты смеси взвешивались на аналитических весах с погрешностью не более 0.5 мг. Погрешность измерения плотности составила 0.12–0.15%. Для подготовки смесей были использованы деаэрированная вода двойной дистилляции, *n*-октан марки “Ч”, *n*-пентанол чистотой 98% и коммерческий препарат додецилсульфата натрия марки “хроматографически чистый” (НПО “Синтез ПАВ”).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Экспериментальные значения давления P микроэмульсий в зависимости от температуры T по всем измеренным изохорам для МЭ-1 и МЭ-2 представлены в табл. 1 и 2. Как известно [6], МЭ существуют в небольшом диапазоне температур, поэтому измерения проведены при температурах, не превышающих 420 К.

Для описания зависимости $P(T)$ было использовано вириальное уравнение состояния в виде [6, 7]

$$P = RpT(1 + Bp + Cp^2), \quad (1)$$

где R – индивидуальная газовая постоянная, равная $R = 0.17826 \text{ Дж}/(\text{кг К})$ для МЭ-1 и $R = 0.31437 \text{ Дж}/(\text{кг К})$ для МЭ-2; вириальные коэффициенты B и C представлены в виде полиномов от температуры T

$$B = B_0 + B_1T + B_2T^2 + B_3T^3 \text{ в м}^3 \text{ кг}^{-1},$$

$$C = C_0 + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3 \text{ в м}^6 \text{ кг}^{-2}.$$

Коэффициенты B_0 – B_3 и C_0 – C_3 определялись методом наименьших квадратов, и их значения приведены в табл. 3. С указанными значениями уравнение (1) описывает зависимость $P(T)$ с погрешностью 5.2% для МЭ-1 (в диапазоне параметров $P = 0.12$ – 33 МПа , $\rho = 745$ – $811 \text{ кг}/\text{м}^3$, $T = 293$ – 408 К) и 7.5% для МЭ-2 (в диапазоне параметров $P = 0.11$ – 32 МПа , $\rho = 870$ – $913 \text{ кг}/\text{м}^3$, $T = 305$ – 384 К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью пьезометра постоянного объема проведены измерения термических свойств микроэмульсий вода + *n*-октан + додецилсульфат натрия + *n*-пентанол двух составов в интервале температур 290.23–408.56 К, плотностей 745.25–913.60 кг/м³ и давлений до 34 МПа. Измерения проведены вдоль пяти и четырех изохор для каждого состава соответственно. С помощью вириального уравнения состояния описано поведение зависимости давления от температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-08-01149).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. Митгала К.Л. М.: Мир, 1980. 487 с.
2. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Штыкова Л.С. Прецизионная дилатометрия микроэмульсий с анионными ПАВ // Коллоидный журнал. 2005. Т. 67. № 4. С. 479.
3. Штыков С.Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // Журнал аналитической химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1018.
4. Карцев В.Н., Штыков С.Н., Синева А.В. и др. Объемные и транспортные свойства микроэмульсий вода/*n*-октан/додецилсульфат натрия/*n*-пентанол // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65. № 3. С. 429.
5. Расулов С.М., Расулов А.Р. Фазовое равновесие и PVT-свойства тройной системы $0.7223 \text{ H}_2\text{O} + 0.1242 \text{ n-C}_6\text{H}_{14} + 0.1535 \text{ n-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ // ТВТ. 2005. Т. 43. № 1. С. 45.
6. Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures. Parts I–II / Eds. Sengers J.V., Kayser R.F., Peters C.J., White H.J. Amsterdam: Elsevier, 2000. 885 p.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей: Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.