

Министерство образования и науки Российской Федерации
Тверской государственный университет
Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого
Донецкий национальный технический университет
Донецкий национальный университет



Восьмая Международная научная
конференция
“ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И
КИНЕТИКА”

Сборник научных трудов

г.Тверь,

28 мая – 1 июня 2018 г.

УДК 544.3(082)+544.4(082)

ББК Г542я431+Г531я431

X46

VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» проводится при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части госзадания (проект № 3.3572.2017/ПЧ)

X46

VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов /под ред. Орлова Ю.Д. – Тверь, Тверской государственный университет, 2018. – 453 с.

ISBN 978-5-7609-1354-8

Сборник содержит материалы докладов, включенных в программу Восьмой Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика», проходившей с 28 мая по 1 июня 2018 г. в г. Тверь на базе Тверского государственного университета.

Тематика докладов:

- термодинамические свойства индивидуальных веществ в различных фазовых состояниях, термодинамические свойства (равновесные и неравновесные) растворов, в том числе твердых, сегнетоэлектрических и полупроводниковых кристаллов и керамик, магнитных материалов (теплоты сгорания, теплоты образования, энтропия, теплоемкость, теплоты фазовых переходов, термодинамические характеристики смещения, фазовые диаграммы);
- кинетика химических процессов, катализ, физико-химические превращения композиционных материалов, влияние внешних факторов, изменение функциональных свойств в кинетических процессах;
- расчетное прогнозирование термодинамических и кинетических свойств индивидуальных веществ и композиционных материалов, квантово-химические расчеты, статистическая термодинамика, молекулярная динамика, многомасштабное компьютерное моделирование;
- особенности термодинамического и кинетического описания наноразмерных систем и процессов в них.

УДК 544.3(082)+544.4(082)

ББК Г542я431+Г531я431

ISBN 978-5-7609-1354-8 © Тверской государственный университет, 2018

Содержание сборника

1. AGGREGATION BEHAVIOR OF AMINO ACID IONIC LIQUIDS (AAILs) BASED ON 1-DECYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM IN AQUEOUS SOLUTIONS <i>Alopina E.V., Smirnova N.A.</i>	20
2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКОТИНА <i>Emel'yanenko V. N., Turovtsev V.V., Orlov Yu.D., Fedina Yu.A., Sikorski P.</i>	21
3. DETERMINATION OF THE FORMATION ENTHALPY OF COMMON IONIC LIQUIDS ANIONS BY ISODESMIC REACTIONS APPROACH <i>Govorov D.N. , Dunaev A.M.</i>	23
4. UTILIZATION OF POLYMER CONTAINING WASTES BY THE METHOD OF PYROLYSIS WITH THE USE OF ZEOLITES <i>Isakov A.A., Hovhannsyann D.N., Torosyan N.S., Torosyan G.H.</i>	24
5. SOLUBILITY AND CHEMICAL EQUILIBRIUM IN QUATERNARY REACTING SYSTEM PROPIONIC ACID - ETHANOL - ETHYL PROPIONATE - WATER UNDER POLYTHERMAL CONDITIONS <i>Sadaeva A.A., Toikka M.A.</i>	26
6. THE SOLUBILITY IN REACTING QUATERNARY SYSTEM ACETIC ACID – BUTANOL – BUTYL ACETATE – WATER AT 318.15 K <i>Smirnov A.A., Sadaeva A.A., Liakhov D.M. I., Toikka M.A.</i>	27
7. PREDICTION OF DISTRIBUTION OF MICROSPECIES AS FUNCTION OF THE PH AND ITS APPLICATION FOR MODELING OF GALLIUM COMPLEXING BEHAVIOUR <i>Szegezdi J., Fedin A., Csizmadia F.</i>	29
8. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ХИТОЗАНА НА АКТИВНОСТЬ ПАНКРЕАТИЧЕСКОЙ СВИНОЙ ЛИПАЗЫ <i>Абрамова О.В, Савина А.А., Соловьева Д.О., Зайцев С.Ю.</i>	31
9. ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ NI(II) И CO(II) С ЭРИОХРОМОМ ЧЁРНЫМ Т НА РТУТНОМ КАПАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОДЕ <i>Абрамова Н.С.</i>	33
10. КИНЕТИКА САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТЫ L-ЦИСТЕИН И АЦЕТАТА СЕРЕБРА В ОБЛАСТИ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ <i>Аверкин Д.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.</i>	35
.....	
193. КАТИОННАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ БАРИЯ, МЕДИ И РТУТИ <i>Тифлова Л.А., Манаенкова А.С., Алешин В.А.</i>	369

КАТИОННАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА ТРОЙНЫХ ОКСИДОВ БАРИЯ, МЕДИ И РТУТИ

Тифлова Л.А., Монаенкова А.С., Алешин В.А.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва,
tiphlova@phys.chem.msu.ru

В лаборатории термохимии им. В.Ф. Лугинина химического факультета МГУ продолжаются работы по созданию локальной базы данных по термохимическим свойствам перспективных функциональных материалов [1]. Самой важной частью этой базы являются первичные экспериментальные данные по термохимии индивидуальных веществ, полученные с помощью метода калориметрии.

Выбор в качестве объектов исследования ряда тройных оксидов в системе Hg – Ca – Sr – Ba – Cu – O обусловлен перспективой их применения в различных областях техники и технологии. В этой системе было получено семейство сверхпроводников с общей формулой $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=1\div 6$), ряд представителей которого имеют рекордные значения температуры перехода в сверхпроводящее состояние ($T_c \sim 135$ K).

Нами ранее [2] была изучена зависимость энтальпии образования фазы $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$ от индекса при кислороде и было показано, что энтальпия образования исследованной фазы увеличивается по абсолютной величине с увеличением содержания кислорода. Эта зависимость линейна, ее можно описать уравнением $\Delta_f H^\circ (\text{кДж/моль}) = -1440 - 169x$, где x – избыточное содержание кислорода в фазе ($x = 0.02\div 0.11$). Эти данные позволяют оценить парциальную мольную энтальпию растворения кислорода в фазе $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+x}$, которая была найдена равной ~ 330 кДж/моль O_2 и оказалась несколько больше аналогичной величины для других медьсодержащих сверхпроводников.

Целью настоящей работы является исследование влияния катионной нестехиометрии в фазе $\text{Hg}_{1-y}\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+x}$ на ее термохимические свойства. Термодинамические данные для таких систем практически отсутствуют. В литературе имеется единственная работа [3], в которой методом ТГ-ДСК была определена энтальпия образования из простых оксидов фазы $\text{Hg}_{0.83}\text{Ba}_2\text{CuO}_{4.05}$. Эти данные могут быть рассмотрены как ориентировочные.

Образцы фазы $\text{Hg}_{1-y}\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+x}$ были синтезированы из HgO (красн.) и $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3+x}$ в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах при 1053 K при контролируемых парциальных давлениях ртути и кислорода с последующим медленным охлаждением до 873 K при постоянном давлении кислорода.

Для предохранения образцов от контакта с влагой воздуха и с углекислым газом все операции с веществами проводилось в сухой камере в атмосфере азота.

Химический анализ на содержание ртути проводили путем титрования стандартным раствором роданида аммония с солью железа в качестве индикатора. Содержание бария в образце определялось методом гравиметрии с осаждением сульфата бария. Среднюю степень окисления меди и содержание нестехиометрического кислорода в образцах определяли методом иодометрического титрования. По данным рентгенофазового и химических анализов состав образцов в пределах погрешности соответствовал формульному.

Измерения энтальпий реакций $\text{Hg}_{1-y}\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+x}$ с 1 М соляной кислотой проводились в герметичном качающемся калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой при 298.15 К. Подъем температуры в опытах определялся с помощью медного термометра сопротивления. Термометрическая чувствительность калориметра $3 \cdot 10^{-5}$ К. Калибровка калориметра осуществлялась электрическим способом.

Расчет энтальпий образования изученных фаз $\text{Hg}_{1-y}\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+x}$ проводился с использованием независимых термодимических циклов из простых оксидов и хлоридов аналогично [1]. Применение таких альтернативных циклов давало возможность уменьшить погрешность определения конечной величины и одновременно косвенно подтвердить надежность заложенных в расчетах промежуточных величин.

Для выявления зависимости энтальпий образования исследованных фаз от содержания ртути в образце их $\Delta_f H^\circ$ были пересчитаны на один кислородный индекс с учетом парциальной мольной энтальпии растворения кислорода в фазе. Было найдено, что с увеличением содержания ртути в образце энтальпия образования фазы $\text{Hg}_{1-y}\text{Ba}_2\text{CuO}_{4+x}$ по абсолютной величине уменьшается.

Все полученные в настоящей работе термодимические величины могут быть использованы для оптимизации условий направленного синтеза исследованных керамик и построения фазовых диаграмм.

1. Л. А. Тифлова, А.С. Монаенкова. «Физикохимия растворов и неорганических веществ». Сб. научных трудов. Вып.187. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014, 132-145.
2. А.С. Монаенкова, А.А. Попова, Л.А. Тифлова и др. *Журн. физ. химии*, 2000, Т.74, № 2, 213-217.
3. В.А. Алешин, Горбачева М.С., Майорова А.Ф. и др. *Журн. физ. химии*, 1998, Т.72, № 3, 421-424.

