

О.В. Соболев¹, С.А. Фролова¹, А.М. Моржухин²¹ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка, Россия²ФГБОУ ВО «Университет «Дубна», Дубна, Россия
(автор для корреспонденции: cluck@mail.ru²)**Анализ термодинамических параметров кристаллизации
эвтектического состава в системе $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$**

Аннотация. При разработке холодоаккумуляторов на основе фазовых переходов (ХА ФП) в настоящее время основные усилия направлены на расчет различных конструктивных устройств и таких параметров, как объем, площадь поверхности ХА, коэффициент теплопередачи (или термическое сопротивление) на границе холодоаккумулирующего материала (ХАМ) с материалом аккумулятора, температура и время зарядки и разрядки, энергетический КПД. Вместе с тем, слабо освещается физическая и химическая проблемы учета процессов самих фазовых переходов и их влияние на эффективную работу ХА. В данной работе по экспериментально полученным термограммам проведен анализ кинетических и термодинамических параметров плавления и кристаллизации эвтектического состава в системе $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (ТСН-5), который можно использовать как ХАМ, работающий при $T = 262 \pm 1$ К (-11 ± 1 °С). Выявлено, что в зависимости от величины прогрева жидкой фазы относительно температуры плавления и дальнейшего охлаждения имеют место два вида кристаллизации. Первый вид – это квазиравновесная кристаллизация

(КРК), которая происходит при температуре T_S , совпадающей с температурой $T_L = T_E$. Второй вид является неравновесно-взрывной кристаллизацией (НРВК), которая начинается после достижения определенных предкристаллизационных

переохлаждений $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_{min}$. Были рассчитаны активности $a_E^{H_2O}$, $a_E^{ТСН-5}$, коэффициенты активностей $\gamma_E^{H_2O}$, $\gamma_E^{ТСН-5}$ и энергии активации $W_E^{H_2O}$, $W_E^{ТСН-5}$ в эвтектике как при температуре T_E' , т.е. при равновесной кристаллизации (КРК), так и в области переохлаждения при температуре T_{min} на начало неравновесно-взрывной кристаллизации (НРВК).

Ключевые слова: холодоаккумулирующий материал, термический анализ, раствор, эвтектика, плавление, кристаллизация, вода.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2023-144-3-10-23>

Введение. Транспортировка скоропортящихся продуктов питания, а также хранение и транспортировка медицинских препаратов на данный момент являются одной из основных задач логистики городского хозяйства [1,2]. Эффективное решение данной

проблемы заключается в использовании аккумуляторов холода, которые называются эвтектическими плитами или зероторами.

Транспортное средство (ТС) для перевозки замороженных продуктов или медицинских препаратов должно быть оснащено изотермической будкой и приспособлениями для холодильного агрегата, который подключается к зероторам. Эвтектические плиты, в свою очередь, устанавливаются внутри изотермической будки на её потолке, что позволяет поддерживать постоянную температуру во всем объеме изотермического отсека. Эвтектические плиты имеют ряд преимуществ:

- эвтектические плиты не имеют подвижных частей, поэтому их надежность намного больше, чем у систем вентилируемого обдува;
- при выключенном двигателе грузовика или открытых дверях изотермической будки холод заполняет весь объем рефрижераторного отсека и поддерживает постоянную отрицательную температуру;
- если влага будет намерзать на поверхности эвтектических плит, это не ухудшает эффективность охлаждения, в отличие от продувной системы, для которой данный аспект является критическим;
- учитывая более длительный срок службы и минимальные расходы на обслуживание, средняя стоимость эвтектической системы будет ниже системы вентилируемого обдува;
- зарядка эвтектических плит в ночное время позволяет снизить расходы на электроэнергию;
- в эвтектической системе полностью отсутствуют шум, вибрации и загрязняющие выбросы в окружающую среду, что особенно важно для развоза продукции в центральной части городов.

При разработке холодоаккумуляторов на основе фазовых переходов (ХАФП) в настоящее время основные усилия направлены на расчет различных конструктивных устройств и таких параметров, как объем, площадь поверхности ХА, коэффициент теплопередачи (или термическое сопротивление) на границе холодоаккумулирующего материала (ХАМ) с материалом аккумулятора, температура и время зарядки и разрядки, энергетический КПД. Вместе с тем, слабо освещаются физическая и химическая проблемы учета процессов самих фазовых переходов и их влияние на эффективную работу ХА [3,4]. Для аккумуляции холода, необходимого при транспортировке скоропортящихся продуктов и медицинских препаратов, хорошим выбором являются кристаллогидраты солей натрия с добавками, предотвращающими или снижающими предкристаллизационные переохлаждения. Однако на фоне недостатков индивидуальных кристаллогидратов их эвтектические смеси выгодно отличаются высокой устойчивостью к длительному термоциклированию и низкими значениями переохлаждений. В данной работе на примере экспериментально полученных термограмм проведен анализ кинетических и термодинамических параметров плавления и кристаллизации эвтектического состава в системе $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (ТСН-5), который можно использовать как ХАМ, работающий при $T=262 \pm 1$ К ($-11 \pm 1^\circ\text{C}$).

Методы исследования. Управление процессами нагрева-охлаждения, а также запись кривых в методе циклического термического анализа (ЦТА) и методе дифференциального термического анализа (ДТА) производилось при помощи регулятора-измерителя THERMOMETR UNIT-325 с ХА-термопарами и выходом на ПК. Все образцы массой по 1 г, помещали в стеклянные пробирки с притёртыми крышечками. Раствор эвтектического состава готовили путем смешивания 47,8 вес. % пентагидрата тиосульфата натрия и 52,2 вес. % воды. В молярных концентрациях $X_E^{H_2O} = 0,927$ и $X_E^{ТСН-5} = 0,072$ моль соответственно. Для приготовления раствора использовалась дважды перегнанная дистиллированная вода и $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ марки ЧДА. Образцы нагревали и охлаждали с помощью печи-сопротивления в диапазоне температур от 248 до 298 К. С этой целью печь помещали в морозильную камеру ВЕКО FSE 1010, работающую при 243 К. Погрешность измерения температуры составляла 1 градус. Скорости нагрева и охлаждения были приблизительно одинаковыми и варьировали от 0,1 до 0,2 К/с. Изучено три образца, на каждом из

которых проведено более десятка последовательных термоциклов нагрева и охлаждения. Достоверность полученных результатов и надежность основывались на совпадении реперных точек со справочными данными и многократном повторении соответствующих экзо- и эндотермических эффектов при непрерывном термоциклировании.

Переход от КРК к НРВК при охлаждении зависел от величины предварительного перегрева расплава ΔT^+ до некоторого критического значения $T_k^+ = 293 \pm 1$ К.

В методе ЦТА источником информации является группа параметров, которые характеризуют процессы плавления и кинетику кристаллизации переохлажденных растворов, т.е. фазовые превращения, сопровождающиеся экзо- и эндотермическими эффектами. Такими параметрами являются:

T_L – температура плавления образца;

T_S – температура равновесной кристаллизации образца;

T_k^+ – величина перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления T_L ;

T_{min} – граница метастабильности;

$\Delta T_{LS}^- = T_L - T_{min}$ – степень предкристаллизационного переохлаждения;

ΔH_{LS} – энтальпия плавления;

ΔH_{SL} – энтальпия кристаллизации;

v и τ – скорость и время плавления, либо кристаллизации;

τ_1 – инкубационный период зарождения твердой фазы;

τ_2 и v_k – время и скорость коагуляции зародышей твердой фазы;

τ_3 – время затвердевания после коагуляции зародышей;

η – степень кристалличности;

$v_{нагр}$, $v_{охл}$ – скорости нагрева и охлаждения и др.

Приведем некоторые теплофизические свойства воды и тиосульфата натрия пятиводного [5].

Таблица 1. Значения молярной массы μ , температуры плавления T_L , поверхностного натяжения σ_{LS} , энтальпии плавления ΔH_{LS} , плотностей твердой фазы ρ_S , жидкой фазы ρ_L , разности плотностей $\Delta\rho$, удельных теплоемкостей твердой C_{PS} и жидкой C_{PL} фаз

	μ , г/ моль	T_L , К	σ_{LS} , мДж/м ²	ΔH_{LS} , Дж/моль	ρ_S , кг/м ³	ρ_L , кг/м ³	$\Delta\rho$, кг/м ³	C_{PS} , Дж/ кг·К	C_{PL} , Дж/ кг·К
H_2O	18	273	32	6025	900	1000	100	4190	2100
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248	321	≈70	49848	1730	1670	60	1460	2400 - 3050

Результаты и обсуждение. Результаты экспериментальных исследований процессов плавления и кристаллизации эвтектики свидетельствуют о том, что, как и у чистых компонентов (H_2O и $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) в зависимости от величины прогрева жидкой фазы относительно температуры плавления T_L и дальнейшего охлаждения, имеют место два вида кристаллизации [6,7]. Первый вид – это квазиравновесная кристаллизация (КРК), которая происходит при температуре T_S , практически совпадающей с температурой T_L . Причем, $T_L \approx T_S \approx T_E \approx 263 \pm 1$ К. Время плавления составляет $\tau_S \approx 3$ мин, время кристаллизации $\tau_L \approx 7$ мин.

Второй вид – это неравновесно-взрывная кристаллизация (НРВК), которая начинается при $T_{min} < T_L \approx 256 \pm 1$ К, т.е. после достижения определенных предкристаллизационных

переохлаждений ($\Delta T_{LS}^- = T_L - T_{min}$), $\Delta T_{LS}^- = 7^\circ$, при прогреве образца до. На рис. 1 приведены термограммы, характеризующие оба вида кристаллизации КРК (I) и НРВК (II) в координатах температура T – время τ .

При изучении кинетики фазовых превращений растворов особый интерес представляют неравновесные процессы (рис. 1, термограмма II) для устранения условий, вызывающих НРВК, что является нежелательным для ХАМ.

С учетом фазового превращения кривая охлаждения $abcdef$ дает достаточную информацию о кинетических параметрах затвердевания: скорости массовой кристаллизации dm/dt , степени переохлаждения ΔT_{LS}^- , инкубационном периоде зародышеобразования τ_1 , времени коагуляции зародышей τ_2 , времени изотермической докристаллизации τ_3 , времени затвердевания τ_s , где $\tau_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. По термограммам получили значения: $\tau_1 \approx 8$ мин, $\tau_2 \approx 1$ сек, $\tau_3 \approx 3$ мин. Общее время затвердевания $\tau_s = 661$ сек.

При охлаждении жидкой фазы из точки a до точки c за время τ_1 на термограмме никакие экзотермические эффекты не фиксируются. В растворе при охлаждении до температуры T_L (от точки a до точки b), конечно, могут происходить гидратационные процессы по восстановлению стехиометрического состава до насыщенного состояния. Этот процесс продолжается и в метастабильной области от точки b до точки c . Затем температура со скоростью $\sim 50^\circ/\text{с}$ за время τ_2 быстро поднимается от температуры T_{min} до температуры плавления T_L . Быстрый подъем температуры свидетельствует о некотором адиабатном процессе, происходящем в переохлажденном растворе, в результате которого последний прогревается от T_{min} до T_L .

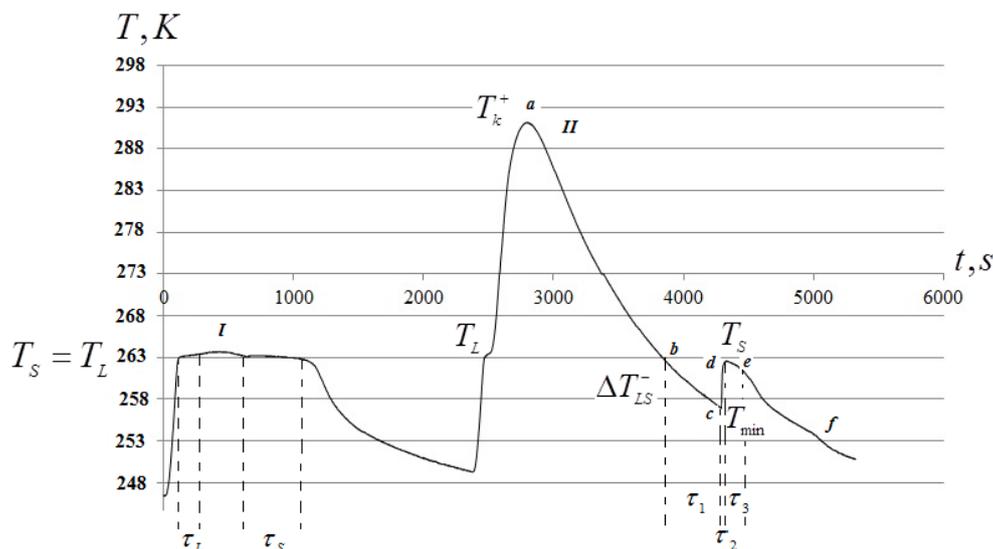


Рисунок 1 – Экспериментальные термограммы эвтектики, характеризующие переход от КРК (I) к НРВК (II)

Полученные методом ДТА энтальпии плавления и неравновесно-взрывной кристаллизации образца оказались равными $\Delta H_{LS} = 193,7$ кДж/кг, $\Delta H_{SL} = 168,0$ кДж/кг соответственно. Видно, что энтальпия кристаллизации на 20% меньше, чем энтальпия плавления.

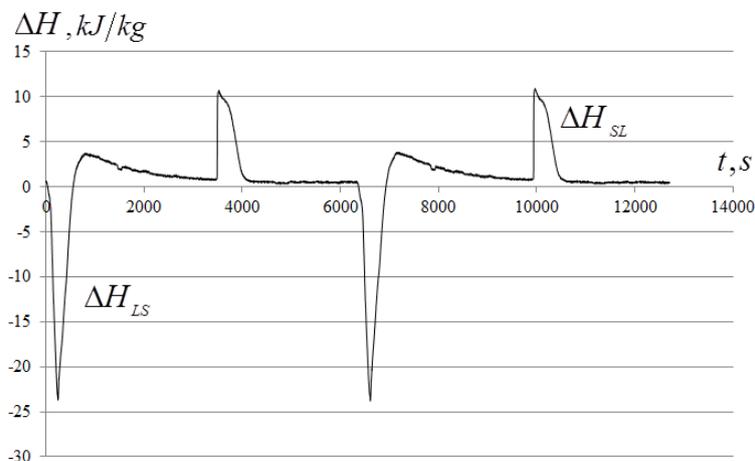


Рисунок 2 – Экспериментальные термограммы эвтектического состава, полученные методом ДТА

Причина этого расхождения, скорее всего, заключается в следующем: плавление происходит очень медленно, так, что выполняется условие квазиadiaбатичности, при котором тепловой эффект пропорционален площади соответствующего эндопика на кривой ДТА. Кристаллизация же реализовывалась в условиях значительного переохлаждения по схеме «взрывного» типа на начальном этапе. В этой ситуации условие квазиadiaбатичности не выполняется, в связи с чем нарушается линейность между количеством теплоты и площадью экзо-эффекта, что, возможно, и приводит к гистерезису эндо- и экзоэффектов на кривых ДТА. При квазиравновесной кристаллизации подобных эффектов не наблюдается.

В процессе кристаллизации эвтектики в системе $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ участвуют два компонента: вода и пентагидрат тиосульфата натрия, поэтому представляет интерес расчет активностей обоих компонентов как при температуре T_E , т.е. на момент начала равновесной кристаллизации (КРК), так и в области переохлаждения при температуре T_{min} .

Активности воды $a_E^{H_2O}$ и пентагидрата тиосульфата натрия a_E^{TCH-5} в жидкой эвтектике на момент начала КРК при эвтектической температуре T_E рассчитывали по уравнению Шредера [8].

$$a_E^{H_2O} = \exp\left[\frac{\Delta H_{LS}^{H_2O}}{R} \left(\frac{1}{T_L^{H_2O}} - \frac{1}{T_E}\right)\right] \quad (1)$$

$$a_E^{TCH-5} = \exp\left[\frac{\Delta H_{LS}^{TCH-5}}{R} \left(\frac{1}{T_L^{TCH-5}} - \frac{1}{T_E}\right)\right] \quad (2)$$

где $\Delta H_{LS}^{H_2O}$ и ΔH_{LS}^{TCH-5} – энтальпии плавления льда и пентагидрата тиосульфата

натрия, $T_L^{H_2O}$ и T_L^{TCH-5} – температуры плавления льда и тиосульфата натрия пятиводного.

Коэффициенты активности воды $\gamma_E^{H_2O}$ и пентагидрата γ_E^{TCH-5} в тех же условиях находили из отношений активностей к молярным концентрациям компонентов в эвтектике

($X_E^{H_2O}, X_E^{TCH-5}$):

$$\gamma_E^{H_2O} = a_E^{H_2O} / X_E^{H_2O}; \quad \gamma_E^{TCH-5} = a_E^{TCH-5} / X_E^{TCH-5}. \quad (3)$$

Дальше в работе оценивались энергии активации в эвтектике как со стороны воды $W_E^{H_2O}$, так и со стороны тиосульфата натрия W_E^{TCH-5} : [9]

$$W_E^{H_2O} = \frac{\Delta H_{LS}^{H_2O} (1 - \frac{T_E}{T_L^{H_2O}}) + RT_E \ln X_E^{H_2O}}{(1 - X_E^{H_2O})^2}, \quad (4)$$

$$W_E^{TCH-5} = \frac{\Delta H_{LS}^{TCH-5} (1 - \frac{T_E}{T_L^{TCH-5}}) + RT_E \ln X_E^{TCH-5}}{(1 - X_E^{TCH-5})^2}. \quad (5)$$

Анализ перечисленных выше параметров в переохлажденной метастабильной области на момент начала «взрывной» кристаллизации представляет особый интерес. Обозначим

энергии активации $\omega_E^{H_2O}$, ω_E^{TCH-5} соответственно.

В данном случае работает «логарифмика Шредера» [8] и уравнения (1), (2), (4), (5) можно записать в виде:

$$\alpha_E^{H_2O} = \exp\left[\frac{\Delta H_{LS}^{H_2O}}{R} \left(\frac{1}{T_{\min}^{H_2O}} - \frac{1}{T_{\min}^E}\right)\right], \quad (6)$$

$$\alpha_E^{TCH-5} = \exp\left[\frac{\Delta H_{LS}^{TCH-5}}{R} \left(\frac{1}{T_{\min}^{TCH-5}} - \frac{1}{T_{\min}^E}\right)\right], \quad (7)$$

$$\omega_E^{H_2O} = \frac{\Delta H_{LS}^{H_2O} (1 - \frac{T_{\min}^E}{T_{\min}^{H_2O}}) + RT_{\min}^E \ln X_E^{H_2O}}{(1 - X_E^{H_2O})^2}, \quad (8)$$

$$\omega_E^{TCH-5} = \frac{\Delta H_{LS}^{TCH-5} (1 - \frac{T_{\min}^E}{T_{\min}^{TCH-5}}) + RT_{\min}^E \ln X_E^{TCH-5}}{(1 - X_E^{TCH-5})^2}. \quad (9)$$

где $T_{\min}^{H_2O} = 265$ К и $T_{\min}^{TCH-5} = 277$ К – температуры плавления льда и тиосульфата натрия пятиводного при «взрывной» кристаллизации.

В таблице 2 приведены значения активностей $\alpha_E^{H_2O}$, α_E^{TCH-5} , коэффициентов активности $\gamma_E^{H_2O}$, γ_E^{TCH-5} и энергий активации $W_E^{H_2O}$, W_E^{TCH-5} , $\omega_E^{H_2O}$, ω_E^{TCH-5} компонентов системы.

Таблица 2. Значения активностей $\alpha_E^{H_2O}$, α_E^{TCH-5} , коэффициентов активности $\gamma_E^{H_2O}$, γ_E^{TCH-5} и энергий активации $W_E^{H_2O}$, W_E^{TCH-5} , $\omega_E^{H_2O}$, ω_E^{TCH-5} компонентов системы

Вид кристаллизации	$\alpha_E^{H_2O}$	α_E^{TCH-5}	$\gamma_E^{H_2O}$	γ_E^{TCH-5}	$W_E^{H_2O}$ кДж/ моль	W_E^{TCH-5} кДж/ моль	$\omega_E^{H_2O}$ кДж/ моль	ω_E^{TCH-5} кДж/ моль
КРК	0,885	0,013	0,951 (0,950)	0,187 (0,189)	23,172	4,194	-	-
НРВК	0,853	0,091	0,916 (0,911)	1,26 (1,34)	-	-	40,443	-0,706

Значения энергии $W_E^{H_2O}$ и W_E^{TCH-5} были использованы для проверки коэффициентов активностей $\gamma_E^{H_2O}$ и γ_E^{TCH-5} по методике [10] (см. таблица 1 выделено курсивом):

$$\gamma_E^{H_2O} = \exp[-(1 - X_E^{H_2O})^2 \cdot W_E^{H_2O} / RT_E], \quad (10)$$

$$\gamma_E^{TCH-5} = \exp[-(1 - X_E^{TCH-5})^2 \cdot W_E^{TCH-5} / RT_E]. \quad (11)$$

Кристаллизация эвтектики имеет особый характер и в настоящее время является актуальной научной задачей [11-14]. Действительно, температура начала и конца затвердевания такого раствора совпадает, эвтектика затвердевает при низшей температуре, и в ней практически при одной температуре выделяются оба вида кристаллов.

Система водородных связей в структуре моноклинных кристаллов ТСН-5 разбита на четыре класса: две сильные (H_2O – кислород молекулы $Na_2S_2O_3$), две $H_2O - H_2O$ и три $H_2O - S$ [15]. Один из атомов водорода при этом не участвует в водородной связи. На рис. 3 показана структура кристаллогидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, свидетельствующая о достаточно сложном переплетении различных связей между атомами Na^+ , ионами $S_2O_3^{2-}$ и молекулами воды – от ковалентных и ионных до водородных и ван-дер-ваальсовых.

Кристаллы $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ образуют моноклинную решётку с координационным числом $Z = 8$ и параметрами решётки $a = 5,94$, $b = 21,57$, $c = 7,53$ Å. Наличие анизотропии связей свидетельствует о том, что при плавлении сначала разрушаются слабые связи с сохранением ближнего порядка между отдельными молекулами, либо происходит частичная дегидратация ТСН-5 за счет слабосвязанных молекул H_2O с образованием гидрата с меньшим количеством воды $Na_2S_2O_3 \cdot nH_2O$, где $n < 5$.

В небольшом интервале температур (выше T_L) в растворе сосуществуют молекулярные фракции различного состава, в том числе и кристаллоподобные кластеры. При охлаждении раствора слабые связи могут быстро восстанавливаться, а молекулы $Na_2S_2O_3 \cdot nH_2O$ за счет регидратации должны восстанавливать стехиометрию ТСН-5.

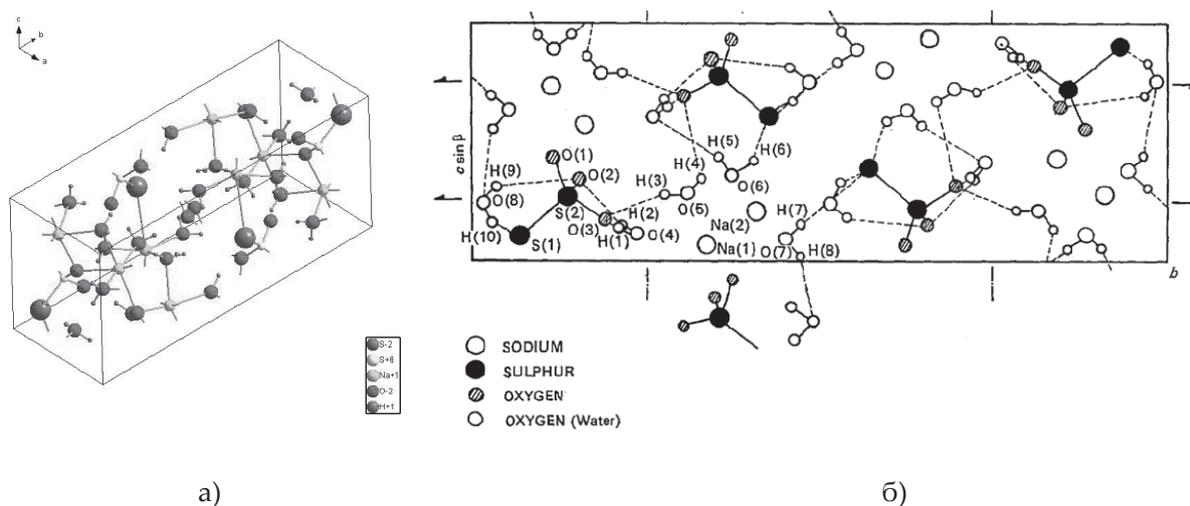


Рисунок 3 – Структура $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$: а) кристаллическая решетка; б) проекция вдоль оси b

В кристаллической структуре льда (рис. 4) [16] каждая молекула воды окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами, которые находятся на одинаковых расстояниях от нее, равных 2,76 Å и размещенных в вершинах правильного тетраэдра.

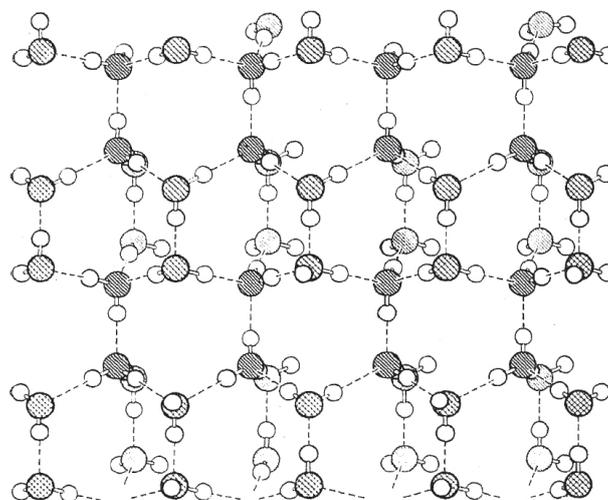


Рисунок 4 – Структура льда

В кристаллах льда задействованы все четыре водородные связи на каждую молекулу, т.е. все молекулы оказываются жестко соединенными между собой системой связей в виде регулярной пространственной решетки. Структурным отличием жидкой воды от кристаллического льда является пространственно-временная хаотическая незавершенность системы связей. В каждый момент времени в ней присутствуют молекулы, охваченные всеми возможными (от 0 до 4) количествами водородных связей.

Согласно кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [6], при незначительных перегревах кристаллизация эвтектики идет как бы на собственных затравках, и затвердевание носит равновесный характер.

При кристаллизации сначала выделяется кристаллик одного компонента, а когда рядом в жидкости остается много молекул другого компонента, образуется его кристалл и т. д. Следовательно, есть компонент, ведущий кристаллизацию. Он создает основу (скелет), а второй компонент, кристаллизующийся за ним, остается в межосных пространствах этого скелета. Ведущим компонентом в этой системе, скорее всего, является $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, т.к. имеет более высокую температуру плавления.

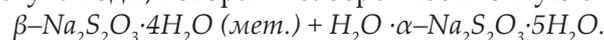
Рассмотрим теперь кристаллизацию типа НРВК. За время τ_1 во всем объеме образца V (массой m) идет процесс накопления кристаллоподобных образований. В реальном метастабильном состоянии распределение этих частиц (образований) неоднородно. В наиболее «благоприятной» области образца объемом V_x (массой m_x) концентрация кластеров-зародышей достигает критического значения $\eta_k = V_x/V = m_x/m$. Близость частиц способствует их быстрому объединению, т.е. коагуляции за время τ_2 с образованием первичной твердой массы m_x . Дальше затвердевание за время τ_2 происходит как бы на собственных затравках, сформировавшихся за время τ_1 и τ_2 , и носит изотермический характер при температуре плавления T_L . Массовая кристаллизация происходит путем присоединения к начальному остову объемом V_x (массой m_x) оставшихся в образце молекул, кластеров, вторичных зародышей, новых коагуляционных очагов и т.д. На этом этапе за время τ_3 затвердевает оставшаяся часть $m = m - m_x$ (или $1 - \eta_k$) образца.

Следовательно, по мере повышения температуры в жидкой фазе происходит «дробление» молекулярных группировок с одновременным образованием комплексов $Na_2S_2O_3 \cdot nH_2O$, $Na_2S_2O_3$, ионов Na^+ , $S_2O_3^{2-}$ и молекул H_2O . Естественно, что для восстановления связей хотя бы до размеров зародышей требуется инкубационный период, а система переходит в метастабильное переохлажденное состояние. «Взрывная» кристаллизация происходит за счет коагуляции зародышей при их сближении [17-24].

Активность можно рассматривать как величину, которая характеризует степень связанности частиц. Активность воды $\alpha_E^{H_2O}$ в эвтектике больше, чем активность $\alpha_E^{ТСН-5}$ ТСН-5. Однако при НРВК активность воды немного падает, а активность ТСН-5 увеличивается. Это объясняется, скорее всего, тем, что вода представляется в виде модели, в которой 70% молекул занимают льдообразующие участки. Они имеют гидрофобный характер, т.к. связаны водородными связями. Гидрофильные (т.е. активные) молекулы воды, которые составляют примерно 30% всех молекул, обладают большой кинетической энергией и, подобно частицам газа, находятся в беспорядочном хаотическом движении. Под действием этих молекул кластеры (льдообразные ассоциаты, гидраты и т.д.) разрушаются. Степень разрушения зависит от кинетической энергии свободных молекул воды и их количества [25], а так как НРВК возникает при значительных перегревах, то как раз и увеличивается энергия и количество свободных молекул воды.

Энергия активации – это избыточное количество энергии (по сравнению со средней величиной), которым должна обладать частица в момент столкновения, чтобы быть способной к какому-либо взаимодействию. Молекулы, которые обладают таким количеством энергии, называются активными. Повышение температуры приводит к увеличению числа активных молекул в системе. Для воды при КРК энергия активации соизмерима с энергией активации процесса разрыва водородных связей $\approx 4,0$ ккал/моль (≈ 17 кДж/моль). При НРВК значение энергии активации увеличилось в ≈ 2 раза. Скорее всего, это объясняется тем, что в растворе повысилось количество молекул свободной воды, т.к. добавились молекулы кристаллизационной воды гидрата тиосульфата. Например, в работе при изучении кинетики экстракции воды трибутилфосфатом (ТБФ) было получено значение энергии активации диффузии воды $\approx 9,2 \pm 0,6$ ккал/моль (≈ 37 кДж/моль) [26]. Можно предположить, что диффузия молекул воды связана с одновременным разрывом нескольких водородных связей, т.е. с временным нарушением структуры раствора, что и может служить объяснением высокого значения энергии активации, причем, чем выше энергия активации, тем медленнее протекает процесс, а чем меньше – тем быстрее.

При НРВК $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ имеет отрицательное значение энергии активации. Это означает, что для успешного протекания процесса энергия должна не подводиться к реагирующим частицам, а отводиться от них. Появление отрицательных значений энергии активации может рассматриваться как кинетический критерий участия молекул молекулярных комплексов в химическом процессе. В случае ТСН-5 при значительных переохлаждениях уже образовались комплексы $Na_2S_2O_3 \cdot 4H_2O$ и для завершения процесса необходима одна молекула воды, которая и заберет избыточную энергию комплекса:



Таким образом, гидратация $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ последней молекулой воды является экзотермическим процессом.

Коэффициент активности - это величина, отражающая все имеющиеся в данной системе явления, вызывающие изменения подвижности ионов. Он зависит не только от концентрации данного вещества, но и от концентрации посторонних ионов, присутствующих в данном растворе [27]. У воды коэффициент активности незначительно уменьшается при НРВК. А у $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ он увеличивается в ~ 7 раз. Возможно, что увеличение значения коэффициента активности и связано с присоединением последней молекулы воды, чтобы получился стехиометрический состав $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.

Выводы. При изучении теплофизических свойств циклическим термическим анализом (ЦТА) и совмещенным методом ЦТА и ДТА на примере эвтектики в системе $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ были обнаружены «критические» границы перегрева жидкой фазы $T_{к+}$ относительно температуры плавления, разграничивающие последующие процессы кристаллизации от «взрывной» (после ощутимых переохлаждений) к квазиравновесной с незначительным переохлаждением, что важно для ФП ХАМ. Также были определены значения энтальпии плавления и кристаллизации. И хотя энтальпия эвтектики всегда меньше энтальпий каждого из компонентов, она всегда значительна, а вместе с низкой переохлаждаемостью и высокой стабильностью, эвтектический состав является оптимальным выбором для создания ФП ХАМ.

Список литературы

1. Официальный сайт. Международные перевозки скоропортящихся грузов – основные аспекты и необходимые документы. [Электронный ресурс]. URL: <https://vedinform.com/freight/skoroport> (Дата обращения: 25.08.2023).
2. Официальный сайт. Транспортирование скоропортящейся продукции. [Электронный ресурс]. URL: <https://znaytovar.ru/s/Transportirovanie-skoroportyashhe.html> (Дата обращения: 25.08.2023).
3. Искендеров Э.Г. Вариативность значений энтальпии плавления льда и льдосодержащих смесей // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2021. - № 1. – С. 85-90.
4. Абрамов Г.А., Шестаков Д.В., Жуманбаев С.М. и др. Выбор наиболее эффективного охлаждающего агента методом определения показателей температурного поля в стендовом эксперименте на биологических тканях // Вестник КАЗНМУ № 4. – 2020. – С. 429-432.
5. Мозговой А.Г., Шпильрайн Э.Э. и др. Обзоры по теплофизическим свойствам. – М. – №2 (82). – 1990. – 105 с.
6. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
7. Александров В.Д. Экспериментальное исследование влияния перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления ТЛ на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятияводного. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2005. - № 108(8). – С. 65-71.
8. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. – М.: Металлургия, 1974. – 256 с.
9. Александров В.Д., Фролова С.А., Амерханова Ш.К. Особенности кристаллизации эвтектического сплава в системе галлий-олово. – Металлы. – Москва. – 2016. – №3. – С. 47-52.
10. Уббелодде А.Р. Расплавленное состояние вещества. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.

11. Ahmad Alhadid, Christian Jandl. Estimating the nonideality of eutectic systems containing thermally unstable substances // The Journal of Chemical Physics- 159(9).- September 2023. DOI:10.1063/5.0158985.
12. James D. Martin, Angela M. Shipma. Deep Dive into Eutectics: On the Origin of Deep and Elevated Eutectics // Journal of The Electrochemical Society -170(6).- June 2023. DOI:10.1149/1945-7111/acdd27
13. Ivan Klbik, Katarína Čechová. Cryoprotective Mechanism of DMSO Induced by the Inhibitory Effect on Eutectic NaCl Crystallization // The Journal of Physical Chemistry Letters- 13(1):11153–11159. - November 2022. DOI:10.1021/acs.jpcclett.2c03003.
14. Mohammadreza Akbarkermani, Fatma Elif Genceli Güner. Eutectic freeze crystallization in the boric acid–water system // Chemical Papers.- 77(1). -June 2023. DOI:10.1007/s11696-023-02907-z
15. Hiroshi, Kimura Nucleation of molten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and some other similar hydrates. A thermodynamic observation. // Ind. And Eng. Chem. Fundam. 1980. – V.19. – №3. – P. 251 – 253.
16. Маленков Г.Г. Вода. // Химическая энергия недр. – М.: Советская энциклопедия, 1988. –763–769с.
17. Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 3. Образование кристаллов. А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др. – М.: Наука, 1980. – 302 с.
18. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
19. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов 3-е изд. – М.: МГУ, 1980. – 357 с.
20. Портнов В.Н. Возникновение и рост кристаллов. – М.: Физматлит. 2006. – 328 с.
21. Яценко О.Б. Особенности кристаллизации и плавления компонентов в водных растворах // Конденсированные среды и межфазные границы. – 1999. – Т. 1. № 4. – С.328-333.
22. Таран Ю.Н. Парный рост кристаллов в сплавах эвтектического типа. // Расширенные тезисы 6 международной конференции по росту кристаллов НКРК. – Москва. – 1980 – С. 46-48.
23. Алиханов В.А., Худоян М.В. Методика получения направленно-кристаллизованных эвтектик // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. – 2019. – № 1. – С.77-81.
24. Гуськов А.П. Самоорганизация распределения компонент при эвтектической кристаллизации. // Тезисы докладов XII национальной конференции по росту кристаллов НКРК 2006. – Москва. – 2006. – С. 86.
25. Овчинников В.П., Вяхирев В.И., Кузнецов Ю.С. Солевая композиция для цементирования скважин и вскрытия продуктивных пластов. – М. ИРЦ Газпром – 1996. – 28 с.
26. Последние достижения в области жидкостной экстракции. Под редакцией Хансона К.М.// Химия. - 1974.- 448 с.
27. Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М.: Из-во «Химия», 1976.- 400 с.

О.В. Соболев¹, С.А. Фролова¹, А.М. Моржухин²

¹ «Донбасс ұлттық құрылыс және архитектура академиясы» ФМБЖОО, Макеевка, Ресей

² «Дубна» Университеті» ФМБЖОО, Дубна, Ресей

$\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ жүйесінде эвтектикалық құрамның кристалдануының термодинамикалық параметрлерін талдау

Аңдатпа. Фазалық ауысуларға (ФА ТА) негізделген тоңазытқыш аккумуляторларын әзірлеуде қазіргі уақытта негізгі күш әртүрлі құрылымдық құрылыстар мен тоңазытқыш аккумулятордың көлемі, бетінің ауданы, жылу беру коэффициенті (немесе жылу кедергісі), салқындатқыш материалдың (САМ) батарея материалымен интерфейсі, температура және зарядтау және разрядтау уақыты, энергия тиімділігі сияқты параметрлерді есептеуге бағытталған. Сонымен қатар фазалық ауысу процестерінің өзін және олардың химиялық агенттердің тиімді жұмыс істеуіне әсерін есепке алудың физикалық-химиялық мәселелері нашар қамтылған. Бұл жұмыста тәжірибелік түрде алынған термограммаларды пайдалана отырып, $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ТСН-5) жүйесіндегі эвтектикалық құрамды балқу және кристалданудың кинетикалық және термодинамикалық параметрлерін талдадық, оны $T = 11^\circ\text{C}$ кезінде жұмыс істейтін САМ ретінде пайдалануға болады. Сұйық фазаның балқу температурасына қатысты қызу мөлшеріне және одан әрі салқындатуға байланысты кристалданудың екі түрі жүретіні анықталды. Бірінші түрі – $T_L = T_E$ температурасымен сәйкес келетін температурада болатын квази тепе-теңдік кристалдану (КТТК). Екінші түрі -

белгілі бір кристалдану алдындағы асқын салқындатуларға жеткеннен кейін басталатын тепе-теңдіксіз жарылғыш кристалдану (ТТЖК). Эвтектикада белсенділік, белсенділік коэффициенттері және активтену энергиялары T_E температурасында, яғни тепе-теңдік кристалдану (ТТК) кезінде және де салқындату аймағындағы температурада T_{min} тепе-теңдіксіз жарылғыш кристалдану (ТТЖК) басталғанда да есептелді.

Түйін сөздер: салқындатқыш материал, термиялық талдау, ерітінді, эвтектика, балқу, кристалдану, су.

O. Sobol¹, S. Frolova¹, A. Morzhukhin²

¹Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka, Russia

²Dubna University, Dubna, Russia

Analysis of thermodynamic parameters of crystallization of eutectic composition in the $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ system

Abstract. In the development of cold accumulators based on phase transitions (CA PT), the main efforts are currently aimed at calculating various structural devices and parameters such as volume, surface area of the CA, heat transfer coefficient (or thermal resistance) at the boundary of the cold storage material (CSM) with the battery material, charging and discharge temperature and time, energy efficiency. At the same time, the physical and chemical problems of accounting for the processes of phase transitions themselves and their impact on the effective operation of CA are poorly covered. In this work, the analysis of kinetic and thermodynamic parameters of melting and crystallization of eutectic composition in the $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ system (TSN-5) was carried out using experimentally obtained thermograms. Depending on the amount of heating of the liquid phase with respect to the melting temperature and further cooling, there are two types of crystallization. The first kind is quasi-equilibrium crystallization (QEC), which occurs at a temperature coinciding with that of $T_L = T_E$. The second species is non-equilibrium-explosive crystallization (NEC), which begins after certain pre-crystallization $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_{min}$ hypothermia have been achieved. Activities $\hat{a}_E^{H_2O}$, α_E^{TCH-5} , activity coefficients $\gamma_E^{H_2O}$, γ_E^{TCH-5} , and activation energy $W_E^{H_2O}$, W_E^{TCH-5} were calculated in eutectics, both at T_E i.e., equilibrium crystallization (QEC), and in the supercooling region at T_{min} at the onset of non-equilibrium-explosive crystallization (NEC).

Keywords: cold storage material, thermal analysis, solution, eutectics, melting, crystallization, water.

References

1. Oficial'nyj sajt. Mezhdunarodnye perevozki skoroportyashchihsya грузов – osnovnye aspekty i neobhodimye dokumenty [Official website. International perishable goods transportation - basic aspects and necessary documents]. Available at: <https://vedinform.com/freight/skoroport>, free. (accessed: 25.08.2023).
2. Oficial'nyj sajt. Transportirovanie skoroportyashchejsya produkcii [Official website. Transportation of perishable products]. Available at: <https://znaytovar.ru/s/Transportirovanie-skoroportyashhe.html> (accessed: 25.08.2023).
3. Iskenderov E.G. Variativnost' znachenij ental'pii plavleniya l'da i l'dosoderzhashchih smesej. Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tekhnicheskie nauki [Variability of values of the enthalpy of melting ice and ice-containing mixtures. Bulletin of universities. North Caucasus region. Technical sciences],1, 85-90(2021).
4. Abramov G.A., Shestakov D.V., Zhumanbaev S.M., et al. Vybor naibolee effektivnogo ohlazhdajushchego agenta metodom opredeleniya pokazatelej temperaturnogo polya v stendovom

eksperimente na biologicheskikh tkanyah. Vestnik KAZNMU [Selection of the most effective cooling agent by the method of determining the temperature field parameters in the bench experiment on biological tissues. Vestnik VZALMU], 4, 429-432(2020).

5. Mozgovoy A.G., Shpilrein E.E., et al. Obzory po teplofizicheskim svojstvam [Reviews on thermophysical properties]. 2 (82).105 (1990).

6. Aleksandrov V.D. Kinetika zarodysheobrazovaniya i massovoy kristallizacii pereohlazhdennykh zhidkostej i amorfnykh sred [Kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled liquids and amorphous media] (Donetsk, Donbass, 2011, 591 p.)

7. Aleksandrov V.D. Eksperimental'noe issledovanie vliyaniya peregreva zhidkoj fazy odnositel'no temperatury plavleniya TL na process kristallizacii natriya tiosulfata pyativodnogo. Naukovi praci Donec'kogo nacional'nogo tekhnichnogo universitetu. Seriya: Himiya i himichna tekhnologiya [A pilot study of impact of overheating of a liquid phase concerning temperature of melting of TL on process of crystallization of sodium of thiosulphate five-water]. Donetsk. 108(8). 65-71(2005).

8. Krestovnikov A.N., Vigdorovich V.N. Himicheskaya termodinamika [Chemical thermodynamics]. (M.: Metallurgy, 1974, 256 p.)

9. Aleksandrov V.D., Frolova S.A., Amerkhanova S.K. Osobennosti kristallizacii evtekticheskogo splava v sisteme gallij-olovo. Metally [Features of crystallization of eutectic alloy in gallium-tin system. Metals]. 3. 47-52(2016).

10. Ubelode A.R. Rasplavlennoe sostoyaniye veshchestva [Molten state of matter]. (M., Metallurgy, 1982, 376 p.)

11. Ahmad Alhadid, Christian Jandl. Estimating the nonideality of eutectic systems containing thermally unstable substances. The Journal of Chemical Physics 159(9). September 2023. DOI:10.1063/5.0158985

12. James D. Martin, Angela M. Shipma. Deep Dive into Eutectics: On the Origin of Deep and Elevated Eutectics. Journal of The Electrochemical Society 170(6). June 2023. DOI:10.1149/1945-7111/acdd27.

13. Ivan Klbič, Katarína Čechová. Cryoprotective Mechanism of DMSO Induced by the Inhibitory Effect on Eutectic NaCl Crystallization. The Journal of Physical Chemistry Letters. 13(1):11153–11159. November 2022. DOI:10.1021/acs.jpcclett.2c03003.

14. Mohammadreza Akbarkermani, Fatma Elif Genceli Güner. Eutectic freeze crystallization in the boric acid–water system. Chemical Papers. 77(1). June 2023. DOI:10.1007/s11696-023-02907-z.

15. Hiroshi, Kimura Nucleation of molten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and some other similar hydrates. A thermodynamic observation. Ind. And Eng. Chem. Fundam. 19(3). 251 – 253(1980).

16. Malenkov G.G. Water. Chemical energy of the subsoil. (Moscow, Soviet Encyclopedia, 1988. 763-769).

17. Sovremennaya kristallografiya [Modern crystallography] (in four volumes). T. 3. Crystal formation. A.A. Chernov, E.I. Givargizov, H.S. Bagdasarov and others. (Moscow, Nauka, 1980, 302 p.)

18. Folmer M. Kinetika obrazovaniya novoj fazvy [Kinetics of new phase formation]. (Moscow, Science, 1986. 206 p.)

19. Kozlova O.G. Rost i morfologiya kristallov 3-e izd [Crystal Growth and Morphology 3rd ed]. (Moscow, MSU, 1980. 357 p.)

20. Portnov V.N. Voznikovenie i rost kristallov [Crystal origin and growth]. (Moscow, Fizmatlit, 2006, 328 p.)

21. Yatsenko O.B. Osobennosti kristallizacii i plavleniya komponentov v vodnykh rastvorah. Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granicy [Features of crystallization and melting of components in aqueous solutions. Condensed media and interfacial boundaries].1(4).328-333(1999).

22. Ram Yu.N. Parnyj rost kristallov v slavah evtekticheskogo tipa. Rasshirennyye tezisyy 6 mezhdunarodnoj konferencii po rostu kristallov NKRRK [Paired crystal growth in eutectic glory. Extended theses of the 6th international conference on crystal growth of the NKRRK]. Moscow. 46-48(1980).

23. Alikhanov V.A., Khudoyan M.V. Metodika polucheniya napravlenno-kristallizovannykh evtektik [Procedure for obtaining directional crystallized eutectics. / News of universities. North Caucasus region]. 1. 77-81(2019).

24. Guskov A.P. Samoorganizatsiya raspredeleniya komponent pri evtekticheskoy kristallizacii. Tezisyy dokladov XII nacional'noj konferencii po rostu kristallov NKRRK [Self-organization of component distribution during eutectic crystallization. Abstracts of reports of the XII National Conference on Crystal Growth of the NKRRK]. Moscow. 86(2006).

25. Ovchinnikov V.P., Vyakhirev V.I., Kuznetsov Y.S. Solevaya kompozitsiya dlya cementirovaniya skvazhin i vskrytiya produktivnykh plastov [Salt composition for cementing wells and penetrating productive formations]. (M. IRC Gazprom, 28 (1996).

26. Poslednie dostizheniya v oblasti zhidkostnoj ekstrakcii [Recent advances in liquid extraction]. Edited by Hanson K.M. (Chemistry, 1974, 448 p.)

27. Kreshkov A.P. Obzory po teplofizicheskim svojstvam [Fundamentals of analytical chemistry. From Chemistry]. (M., 1976, 400)

Сведения об авторах:

Соболь Оксана Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и прикладной химии, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, ул. Державина, 2, Макеевка, Россия.

Фролова Светлана Александровна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой физики и прикладной химии, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, ул. Державина, 2, Макеевка, Россия.

Моржухин Артём Маркович – аспирант, старший преподаватель кафедры химии, новых технологий и материалов, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Университет «Дубна», ул. Университетская, 19, Дубна, Россия.

Sobol Oksana – PhD, Associate Professor, Department of Physics and Applied Chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Derzhavin str., 2, Makeevka, Russia.

Frolova Svetlana – PhD, Associate Professor, Head of the Department of Physics and Applied Chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, 2 Derzhavin str., Makeevka, Russia.

Morzhuhin Artyom – graduate student, Senior Lecturer, Department of Chemistry, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Dubna University, 19 Universitetskaya str., Dubna, Russia.



Copyright: © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).