

УДК 548.1

СИНЕРГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА АММОНИЯ

Иванов В.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru

Обсуждается модель синергического эффекта для теплоты образования твердых растворов замещения на основе нитрата аммония. Сравнительный анализ полученных результатов подтверждает предположение о том, что теплоту смешения для твердых растворов замещения $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Me}_x\text{NO}_3$ можно считать проявлением синергического эффекта при образовании их из исходных чистых компонентов. Аналогичные модели синергизма были успешно использованы при расчете трибологических свойств (в частности, коэффициента трения и скорости линейного износа) для антифрикционных композиционных покрытий на основе систем «никель – фосфор» и «никель – бор».

Ключевые слова: твердые растворы замещения, синергический эффект, теплота образования, теплота смешения, нитрат аммония

SYNERGISTIC EFFECT IN THE FORMATION OF THE SOLID SOLUTIONS ON BASE AMMONIUM NITRATE

Ivanov V.V.

Platov South-Russian state polytechnic university (NPI), Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru

The model of synergy for the heat of formation of solid ammonium nitrate solutions of substitution type was discussed. Comparative analysis of the results obtained confirms the assumption that the heat of mixing for solid solutions $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Me}_x\text{NO}_3$ of substitution type can be considered a manifestation of synergies in the formation of their from source of pure components. Similar models synergies have been successfully used in the calculation of the tribological properties (in particular the friction coefficient and the linear speed of wear) of anti-frictional composite coatings based on nickel – phosphorus and nickel – boron systems.

Keywords: solid solutions of substitution type, synergistic effect, the heat of formation, the heat of mixing, ammonium nitrate

Энтальпия образования твердых растворов (ТР) вида $A_{1-x}B_xX$ может быть рассчитана по формуле [23]:

$$\Delta H = x \Delta H_{\text{BX}} + (1 - x) \Delta H_{\text{AX}} + \Delta H_{\text{см}}, \quad (1)$$

где ΔH_{BX} и ΔH_{AX} – энтальпии образования чистых компонентов. В соответствии с энергетической теорией изоморфизма [24] величина теплоты смешения $\Delta H_{\text{см}}$ определяется электрохимическим фактором $(\Delta \epsilon)^2$, учитывающим изменение характера химической связи при переходе от AX к BX, и размерным фактором $(\Delta R)^2$, характеризующим изменение размеров атомов при изоморфном замещении А на В. В случае близости характера связи, т.е. при $\Delta \epsilon \cong 0$, величина $\Delta H_{\text{см}}$ в формуле (1) может быть определена по формуле

$$\Delta H_{\text{см}} = \delta_{\Delta H} |\Delta H_{\text{BX}} - \Delta H_{\text{AX}}|, \quad (2)$$

в которой относительная величина синергизма свойств чистых компонентов $\delta_{\Delta H}$ пропорциональна относительному размерному фактору $(\Delta R/R(x))^2$, числу кристаллографических позиций n для атомов сорта А и В в объеме элементарной ячейки ТР, их координационному числу p относительно анио-

нов X и вероятности проявления синергического эффекта $x(1-x)$ при смешении:

$$\delta_{\Delta H} = x(1-x) n p (\Delta R/R(x))^2. \quad (3)$$

Отметим, что в рамках обобщенной энергетической теории ТР [24] при изовалентном изоморфизме $A_{1-x}B_xX^\gamma$ ($\alpha + \gamma = 0$) величина $\Delta H_{\text{см}}$ определяется практически по аналогичному соотношению:

$$\Delta H_{\text{см}} = x(1-x) n p \alpha \gamma C (\Delta R/R(x))^2, \quad (4)$$

в котором C – энергетическая постоянная для анализируемого класса ТР.

В кристаллохимических теориях изоморфной смесимости [23, 24] учет локальных смещений атомов (теория Хиталы) и учет частичного ближнего упорядочения (теория Вазашерны-Хови) в катионной под решетке ТР на основе галогенидов щелочных металлов приводят к близким результатам [24]. Величина теплоты смешения в первом случае есть

$$\Delta H_{\text{см}} = x(1-x) [1 + 0,6(1-2x) \Delta R] / (9V/4\beta) (\Delta R/R(x))^2, \quad (5)$$

где V – объем элементарной ячейки ТР, а β – коэффициент сжимаемости.

Таблица 1

Значения энергетических множителей (кДж/моль)

Система	$ \Delta H^\circ \text{KNO}_3 - \Delta H^\circ \text{NH}_4 \text{NO}_3 $	C	A/R(x)	V/ β
$(\text{NH}_4)_{1-x} \text{K}_x \text{NO}_3$	128	126	6,5	546
$(\text{NH}_4)_{1-x} \text{Rb}_x \text{NO}_3$	125	126	6,5	557
$(\text{NH}_4)_{1-x} \text{Cs}_x \text{NO}_3$	129,5	126	6,5	625

Таблица 2

Зависимости $\Delta H_{\text{см}} = f(x)$ и значения $\Delta H_{\text{см}}$ (Дж/моль) при фиксированных x для $(\text{NH}_4)_{1-x} \text{Me}_x \text{NO}_3$

Формула	Me = K $\Delta H_{\text{см}}$ при x = 0,0245	Me = Rb $\Delta H_{\text{см}}$ при x = 0,0168	Me = Cs $\Delta H_{\text{см}}$ при x = 0,0127
(2)	$753x(1-x)$ 18,0	$180x(1-x)$ 3,00	$5098x(1-x)$ 63,9
(4)	$741x(1-x)$ 17,7	$181x(1-x)$ 2,99	$4959x(1-x)$ 62,2
(5)	$(638 - 72x)x(1-x)$ 15,2	$(160 - 18x)x(1-x)$ 2,64	$(5111 - 579x)x(1-x)$ 64,0
(6)	$758x(1-x)$ 18,1	$186x(1-x)$ 3,07	$5074x(1-x)$ 63,6

Во втором случае в соответствии с [24] имеем:

$$\Delta H_{\text{см}} = x(1-x) \left(\frac{A}{R(x)} 0,25 [\Theta(1-\sigma) + 2(1+\sigma)] (\Delta R/R(x))^2 \right) \quad (6)$$

где A – постоянная Маделунга, Θ – характеристическая постоянная для данного класса ТР, σ – степень ближнего порядка в катионной подрешетке.

Необходимо отметить, что для расчета $\Delta H_{\text{см}}$ по формулам (4), (5) и (6) используются эмпирические постоянные для анализируемой химической системы, а расчет по формуле (2) с учетом (3) проводится на основе стандартных значений энтальпий образования чистых компонентов ТР. В связи с этим, по-видимому, эвристические возможности синергической модели должны быть существенно выше.

Результаты исследования и их обсуждение

Проанализируем возможности формулы (1) на примере некоторых ТР замещения на основе нитрата аммония с трехпроцентной (по массе) добавкой нитратов щелочных металлов.

По данным [2, 3, 26] ТР $(\text{NH}_4)_{1-x} \text{Me}_x \text{NO}_3$ (Me = K, $x < 0,0245$; Rb, $x < 0,0168$; Cs, $x < 0,0127$) при комнатной температуре изоструктурны ромбической модификации IV- $\text{NH}_4 \text{NO}_3$ (пространственная группа Rmmn,

$z = 2$). Катионная подрешетка ТР характеризуется структурной разупорядоченностью катионов: NH_4^+ и Me^+ с соответствующими концентрациям $(1-x)$ и x вероятностями занимают кристаллографические позиции 2(b) с позиционной симметрией C_{2v} и координатами $0\ 1/2\ z$ ($z \cong 1/2$). Центры тригональных анионов NO_3^- занимают аналогичные по симметрии позиции 2(a) с координатами $00z$ ($z \cong 0$) и обеспечивают для катионов координационное число $p = 6$. Если считать, что $\Delta R = (R_{\text{Me}} - R_{\text{NH}_4})$ и $R(x) = x R_{\text{Me}} + (1-x) R_{\text{NH}_4} + R_{\text{NO}_3}$, а значения постоянных множителей для систем «нитрат аммония – нитрат щелочного металла» принять такими, как указано в таблице 1 [2, 3, 23, 24, 26], то получим соответствующие зависимости $\Delta H_{\text{см}} = f(x)$ (табл. 2).

Сравнительный анализ приведенных в табл. 2 результатов подтверждает предположение о том, что $\Delta H_{\text{см}}$ для ТР замещения можно считать проявлением синергического эффекта при образовании их из исходных чистых компонентов. Интенсивность синергического эффекта $\delta_{\text{АН}} |\Delta H_{\text{BX}} - \Delta H_{\text{AX}}|$ удовлетворительно согласуется с результатами расчета по кристаллохимическим моделям теории смесимости. Следовательно представленная формулами (1) и (2) модель может быть использована для оценки величины $\Delta H_{\text{см}}$ при образовании ТР изовалентного замещения и для расчета теплоты

образования их по формуле (1). Необходимо отметить, что аналогичные модели синергизма были успешно использованы при расчете трибологических свойств (коэффициента трения и скорости линейного износа) антифрикционных композиционных покрытий на основе систем Ni-P и Ni-B [1, 4–22, 25, 27–31].

Выводы

Таким образом, разработана модель синергического эффекта для теплоты образования твердых растворов на основе нитрата аммония. Сравнительный анализ полученных результатов подтверждает предположение о том, что теплоту смешения для твердых растворов замещения можно считать проявлением синергического эффекта при образовании их из исходных чистых компонентов.

Список литературы

1. Балакай В.И., Иванов В.В. // Евразийский Союз Ученых / Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). – М., 2014. – № 7. – Часть 1. Техн. науки. – С. 60–61.
2. Иванов В.В. // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 8 (Часть 5). – С. 889–891.
3. Иванов В.В. // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 8 (Часть 5). – С. 892–895.
4. Иванов В.В. // Соврем. наукоемкие технологии. – 2013. – № 4. – С. 75–77.
5. Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2013. – № 8–1. – С. 66–67.
6. Иванов В.В., Арзуманова А.В., Балакай И.В., Балакай В.И. // Журн. прикладной химии, 2009. – Т. 82. – Вып. 5. – С. 797–802.
7. Иванов В.В., Балакай В.И., Сметанкин Г.П., Балакай И.В. // Вестник ВЭЛНИИ, 2009. – Вып. 1 (57). – С. 32–41.
8. Иванов В.В., Иванов А.В., Щербаков И.Н., Башкиров О.М. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2005. – № 3. – С. 46–49.
9. Иванов В.В., Иванов А.В., Балакай В.И., Арзуманова А.В. // Журн. прикладной химии, 2006. – Т. 79. Вып. 4. – С. 619–621.
10. Иванов В.В., Курнакова Н.Ю., Арзуманова А.В., и др. // Журн. прикладной химии, 2008. – Т. 81. – Вып. 12. – С. 2059–2061.
11. Иванов В.В., Иванова И.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – № 11(30). – Часть 2. – С. 17–20.
12. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2008. – № 3. – С. 113–115.
13. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2008. – № 4. – С. 116–118.
14. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 3. – С. 54–57.
15. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 5. – С. 47–50.
16. Иванов В.В., Щербаков И.Н. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 6. – С. 99–102.
17. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Попов С.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – № 3(22). – Часть 2. – С. 22–23.
18. Иванов В.В., Щербаков И.Н., Попов С.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – № 3(22). – Часть 2. – С. 21–22.
19. Кукоз Ф.И., Иванов В.В., Балакай В.И. и др. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – Спецвып. – 2007. – С. 94–99.
20. Кукоз Ф.И., Иванов В.В., Балакай В.И. и др. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2007. – № 5. – С. 56–58.
21. Кукоз Ф.И., Иванов В.В., Сметанкин Г.П., Балакай И.В. // Вестник ВЭЛНИИ. – Новочеркасск, 2007. – Вып. 1 (53). – С. 92–97.
22. Марченко С.И., Иванов В.В. // Междунар. науч.-иссл. журнал = Research Journal of International Studies, 2014. – № 11(30). – Часть 2. – С. 20–22.
23. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. – М.: Наука, 1977. – 252 с.
24. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. – М.: Наука, 1975. – 335 с.
25. Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логинов В.Т., и др. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами: монография. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. – 132 с.
26. Dejewski B., Sedzimir A. // Cryst. Res. Technol., 1988. – V. 23, № 8. – P. 997–1004.
27. Ivanov V.V. // Materials of conference (Munich, Germany [15–21 November 2014]) Fundamental and Applied Research in Nanotechnology / International Journal of Applied and Fundamental Research, 2014. – № 2. Режим доступа: URL:www.science-sd.com/457-24683 (29.10.2014).
28. Ivanov V.V. // Int. J. of Experimental Education, 2014. – № 4. – Part 2. – С. 58–59.
29. Ivanov V.V. // Int. J. of Experimental Education, 2014. – № 4. – Part 2. – С. 59–60.
30. Ivanov V.V. // European Journal of Natural History, 2015. – № 3. – С. 36–37.
31. Scherbakov I.N., Ivanov V.V. // European Journal of Natural History, 2015. – № 3. – С. 48.