

THE REGULARITIES OF NIOBIUM SILICONIZING IN SILANE MEDIUM

A. V. DABAGHIAN, H. A. CHATILIAN and S. L. KHARATIAN

Kinetic regularities of niobium siliconizing in medium of rarefied silane at $T=800-1800^{\circ}\text{C}$ and $P_{\text{SiH}_4} = 0,2-2 \text{ torr}$ have been studied. It has been shown that only NbSi_2 phase is formed and grown under the conditions pointed out. The growth of the latter in absence of free silicon excess on surface of the sample is described by the linear law. The rate heterogeneous pyrolysis on surface of the phase at $T > 1200^{\circ}\text{C}$ is practically independent on a temperature, and at lower temperatures (up to 960°C) is characterized by value of activation energy equal to 20 kcal/mol . In the presence of free silicon on surface of the sample at $T < T_{\text{meit}}^{\text{Si}}$, the rate of niobium siliconizing (interaction by solid + solid mechanism) is considerably lower (50–200 times) than that on interaction by solid + gas mechanism.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. Е., Глушко П. И., Дорохов В. И., Татаринцев Н. И., Полтавцев Н. С. — Высокотемпературные покрытия, М.—Л., Наука, 1967, с. 68.
2. Зарубина Е. Л., Лашко Н. Ф., Платонова А. Ф., Соколов А. Н. — Там же, с. 73.
3. Эмид В. И., Ковтун Н. В. — Защитные покрытия на металлах, 1978, вып. 12, с. 5.
4. Саркисян А. Р. — Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицидов переходных металлов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Ереван, 1980, с. 115.
5. Мерджанов А. Г., Григорьев Ю. М., Харатян С. Л., Машкинов Л. Б., Варданян Ж. С. — ФГВ, 1975, № 4, с. 563.
6. Харатян С. Л., Воскерчян Г. А., Асатрян К. В., Мерджанов А. Г. — Хим. физика, 1988, т. 7, № 12, с. 1713.
7. Азатян Т. С., Садян А. М., Харатян С. Л. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 1, с. 45.
8. Харатян С. Л., Воскерчян Г. А., Мерджанов А. Г. — ДАН СССР, 1991, т. 316, № 2, с. 415.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1–2, стр. 10–17 (1992)

УДК 536.2(076.8)

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

В. П. ПЕТРОСЯН, С. П. ПОГОСЯН и А. В. ДЖАНБАРЯНЦ

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VI 1990

В работе рассматривается механизм теплопроводности вещества, находящегося в жидком и газообразном состояниях. Представлено уравнение состояния, приводящее к опытно наблюдаемым закономерностям изменения свойств реальных газов. Рис. 4, библиографических ссылок 5.

Природа процесса теплопроводности вещества мало изучена [1, 2]. Отсутствуют какие-либо аналитические выражения для коэффици-

циента теплопроводности жидкости, соответствующие экспериментально наблюдаемым закономерностям. Вместе с тем изучение характера связи параметров равновесных состояний реальных газов, когда в качестве независимых параметров выбраны давление и температура, затруднительно, т. к. такое уравнение должно было одновременно удовлетворять нескольким условиям. Установление механизма теплопроводности и природы связей параметров реальных систем позволило бы получить широкую информацию об исследуемом веществе. Указанные вопросы стали предметом исследований настоящей работы.

а) *Теплопроводность реальных молекулярных систем.* Теплопроводность связана с процессом передачи энергии. Последний определяется формой молекулярного движения. В жидкости молекула находится в некоторой потенциальной яме глубиной u , называемой энергией активации молекулы. Периодически молекула совершает переходы в новые равновесные положения за счет энергии, поступающей от среды [3]. Связь u с временем релаксации молекулы задается формулой Аррениуса [4]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{u}{kT}\right), \quad (1)$$

где τ_0 —постоянная, определяемая по опытным данным. При отсутствии внешних силовых воздействий направления переходов молекулы равновероятны.

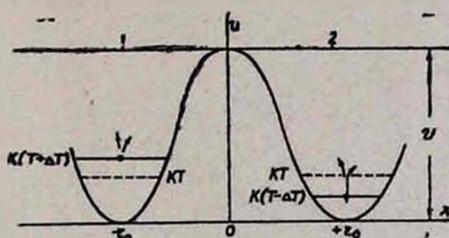


Рис. 1. Потенциальная кривая состояния молекулы жидкости при наличии градиента температуры (сплошные горизонтальные линии) и в его отсутствие (пунктиры).

Создание градиента температуры приводит к различию вероятностей перехода молекулы из состояния 1 в 2 и наоборот, отнесенные к единице времени (рис. 1). Вероятности таких переходов определяются равенством [3].

$$\omega_{(2,1)} = \frac{1}{6} \nu \exp\left[-\frac{u}{k(T \mp \Delta T)}\right] = \frac{1}{6} \nu \exp\left[-\frac{u}{kT} \cdot \frac{1}{1 \pm \frac{\Delta T}{T}}\right],$$

где ν —частота колебания молекулы в равновесном положении.

Разложим последнее выражение в ряд и, учитывая, что $\Delta T \ll T$, ограничимся первыми двумя членами ряда:

$$w_{1,2} = w_0 \left(1 \pm \frac{u}{kT} \cdot \frac{\Delta T}{T} \right),$$

где w_0 связана с τ и определяется равенством:

$$w_0 = \frac{1}{6} \nu \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) = \frac{1}{2\tau}. \quad (.)$$

Скорость направленного поступательного движения молекулы можно описать следующим образом:

$$V = 2r_0(w_{1,1} - w_{2,1}) = 2r_0 \cdot 2w_0 \frac{u}{kT^2} \Delta T \quad (3)$$

или

$$V = \frac{2r_0}{\tau} \cdot \frac{u}{kT^2} \Delta T. \quad (4)$$

Здесь r_0 показывает линейные размеры молекулы.

С каждым переходом молекула переносит энергию u , поэтому поток энергии выражается следующим образом:

$$I_Q = \nu u V = \frac{2r_0 n}{\tau} \cdot \frac{u}{kT^2} \Delta T, \quad (5)$$

где n —объемная плотность числа молекул системы.

Величину ΔT можно представить в виде:

$$\Delta T = -r_0 \frac{\partial T}{\partial x},$$

тогда получим:

$$I_Q = -\frac{2r_0^2 nk}{\tau} \left(\frac{u}{kT}\right)^2 \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (6)$$

По закону Фурье величина I_Q связана с $\partial T/\partial x$ условием:

$$I_Q = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x},$$

где κ —коэффициент теплопроводности. Сравнивая два последних равенства, получим:

$$\kappa = \frac{2r_0^2 nk}{\tau} \left(\frac{u}{kT}\right)^2$$

или

$$\kappa = A \left(\frac{u}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right), \quad (7)$$

где A определяется равенством:

$$A = \frac{2r_0^2 nk}{\tau}. \quad (8)$$

Из полученного для κ выражения следует, что κ проходит через максимум при некоторой температуре T_m и при выполнении условия:

$$\frac{u}{kT_m} = 2, \quad (9)$$

тогда

$$u = 2kT_m, \quad (10)$$

т. е. по температуре максимума кривой зависимости κ от T можно найти величину энергии активации молекулы u .

На рис. 2 приведены данные для метана [5]. Характер температурного изменения κ метана соответствует формуле (7). Постоянная A может быть найдена из условия:

$$A = \frac{e^2}{4} x_m, \quad (11)$$

где x_m — максимальное значение κ . Сплошная кривая рис. 2 является расчетной. Как видно из этого рисунка, она находится в соответствии с опытными данными.

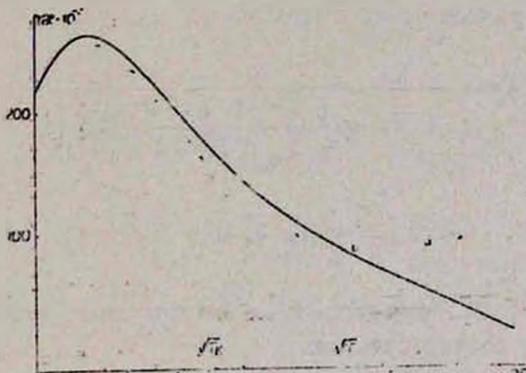


Рис. 2. Расчетная кривая температурного изменения коэффициента теплопроводности метана. Опытные данные представлены точками [5].

Расхождение опытных данных с расчетной кривой, наблюдаемое в области высоких температур, связано с переходом вещества в новое (газообразное) состояние с вступлением в действие нового механизма теплопроводности. Для его изучения находим разность опытных и расчетных величин κ . Эта разность, обозначенная через κ_u , показана на рис. 3.

Полагая, что κ_u определяется механизмом теплопроводности, соответствующим идеальному газу, находим:

$$\kappa_u = a(T) \sqrt{T}, \quad (12)$$

где $a(T)$ — коэффициент, зависящий от температуры образца. Его изменение с температурой газа определяется изменением степени свободы поступательного движения молекул газа. При некоторой температуре T_1 эта величина обращается в нуль, т. е. рассматриваемый

механизм выключается. Система переходит в конденсированное состояние при ее охлаждении ниже T_1 . Выше другой температуры T_2 вступает в действие только этот механизм. Поэтому при $T \geq T_2$ коэффициент $a(T)$ должен принять постоянное значение, равное некоторому a_0 .

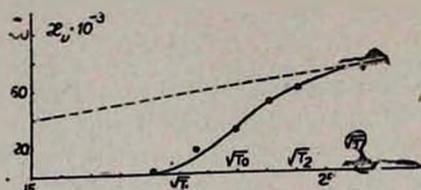


Рис. 3. Расчетная кривая зависимости x_u от температуры газа. Опытные данные расставлены точками [5].

На рис. 3 пунктиром указано изменение x_u с температурой вещества, если бы действовал только механизм теплопроводности идеального газа. По этому графику можно оценить величину a_0 . Она оказалась равной 2,8.

Характер указанного изменения величины $a(T)$ можно задать следующим эмпирическим соотношением:

$$a(T) = \frac{a_0}{1 + \exp \left[-\frac{4(\sqrt{T} - \sqrt{T_0})}{\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}} \right]}, \quad (13)$$

где

$$\sqrt{T_0} = \frac{1}{2}(\sqrt{T_1} + \sqrt{T_2}). \quad (14)$$

Значения $\sqrt{T_1}$ и $\sqrt{T_2}$, определенные по опытными данным, оказались равными 20 и 24, соответственно.

Коэффициент x_u может быть оценен из выражения

$$x_u = \frac{a_0 \sqrt{T}}{1 + \exp \left[-\frac{4(\sqrt{T} - \sqrt{T_0})}{\sqrt{T} - \sqrt{T_1}} \right]}. \quad (15)$$

Расчитывая x_u по полученным параметрам, можно построить кривую зависимости x_u от T . Такая кривая показана сплошной линией на рис. 3. Как видно из этого рисунка, между расчетной кривой и опытными данными существует удовлетворительное согласие.

б) *Калорическое уравнение состояния реального газа.* Между термическим и калорическим уравнениями состояния молекулярной системы должно быть определенное согласие. Это обстоятельство зачастую не соблюдается. Так, по уравнению Ван-дер-Ваальса получается, что теплоемкость C_v реального газа равна теплоемкости идеального газа. Известно, что последняя принимает постоянное значение. Теплоемкость же реального газа оказывается функцией его температуры и объема.

Обычно на практике измеряется C_p . Поэтому необходимо составить такое термическое уравнение состояния реального газа, при котором получались бы экспериментально наблюдаемые закономерности изменения величины C_p . Опыт показывает, что для всех газов C_p в зависимости от T проходит через минимум, а в зависимости от давления—через максимум. Эти требования удовлетворяет уравнение:

$$U = \frac{RT}{p} - \frac{A}{T^2} p + \frac{B}{T} p^2. \quad (16)$$

где A и B —некоторые параметры, определяемые по опытным данным. Это уравнение удобно тем, что включает только два параметра.

Величину C_p можно найти с помощью известного из термодинамики соотношения:

$$C_p = C_{p,0} - \int T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p dp, \quad (17)$$

где $C_{p,0}$ —теплоемкость, соответствующая идеальному газу, когда $p \rightarrow 0$ и $T \rightarrow \infty$.

Из двух последних равенств можно найти:

$$C_p = C_{p,0} + \frac{3A}{T^3} p^2 - \frac{2B}{3T^2} p^3 \quad (18)$$

Для данных A и B по этому уравнению можно получить минимум температурной зависимости C_p и максимум зависимости C_p от давления газа p .

Оценку параметров уравнения (18) можно произвести, принимая за основу определенные опытные данные. Если выбрать данные по C_p от p при данной температуре газа T_0 , то для параметров A и B уравнения (18) получатся выражения:

$$A = \frac{T_0^3}{p_m^2} (C_{p,m} - C_{p,0}) \quad (19)$$

и

$$B = \frac{3T_0^2}{p_m^3} (C_{p,m} - C_{p,0}), \quad (20)$$

где $C_{p,m}$ —величина C_p при $p = p_m$. Равенство (18) в этом случае примет вид:

$$C_p = C_{p,0} + (C_{p,m} - C_{p,0}) \left(\frac{3\theta^3}{\theta^3} - \frac{2\pi^3}{\theta^2} \right), \quad (21)$$

где

$$\theta = \frac{T}{T_0} \quad \text{и} \quad \pi = \frac{p}{p_m}.$$

Теплоемкость $C_{p,0}$ можно определить как значение C_p , полученное при наиболее высокой температуре.

По известным $C_{p,m}$ и ρ_m и при заданной температуре газа T_0 можно построить кривую изменения C_p от «р». Такая кривая приведена на рис. 4, а точками расставлены экспериментальные значения для газа метана [5]. Сравнение показывает, что между расчетными и опытными значениями C_p существует удовлетворительное согласие.

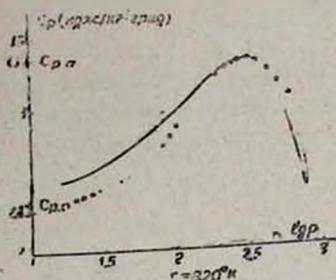


Рис. 4. Кривая зависимости теплоемкости C_p от давления при температуре 320 К. Опытные данные соответствуют метану [5].

Полученное уравнение реального газа позволяет оценить энтальпию системы, пользуясь условием:

$$H = H_0 + \int C_p dT,$$

где

$$H_0 = C_{p,0} T.$$

Расчет показывает, что

$$H = C_{p,0} T + (C_{p,m} - C_{p,0}) T_0 \left(-\frac{3\pi^2}{2\theta^2} + \frac{2\pi^2}{\theta} \right). \quad (22)$$

Таким образом, приведенный метод дает возможность проведения полного анализа изменения свойств газа, а также функций его состояния для разных внешних условий (давления и температуры). В частности, по выражению (22) видно, что второе слагаемое, ответственное за межмолекулярное взаимодействие исследуемой системы, должно обладать минимумом. Подобным же образом исследуются и остальные параметры газа.

ԻՐԱՎԱՆ ՄՈՒԿԱՌԱՅԻՆ ՀԱՄԱՅՈՒՐՆԵՐԻ ԶԵՐՄԵՀԱՂԱՐԳԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԵՎ ՎԻՃԱԿԻ ԿԱՌՍՎԱՐՈՒՄԸ

Վ. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս. Գ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ Լ Ա. Վ. ԶԱՆԲԱՐՅԱՆՑ

Աշխատանքում դիտարկվում են նյութի հեղուկ և գազանման վիճակների շերտահաղորդականության մեխանիզմները: Ստացված օրինաչափությունների համադրումը փորձի արդյունքների հետ ցույց է տալիս բավարար համապատասխանություն նրանց միջև:

The mechanisms of the heat conductivity of liquid and gaseous conditions of the substance are examined in the (report) work. The comparison of the obtained regularities with the experiment has shown the satisfactory agreement between them.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Шпильрайн Э. Э., Кассельман П. М. — Основы теории теллофизических свойств вещества. М., Энергия, 1977.
2. Рид Р., Шерауд Т. — Свойства газов и жидкостей. Л., Химия, 1971.
3. Френкель Я. И. — Кипетическая теория жидкостей. М.—Л., Изд. АН СССР, 1945.
4. Глестон С., Лейднер К., Эйринг Г. — Теория абсолютных скоростей реакций. М., ГИИЛ, 1948.
5. Варгафтик Н. Е. — Справочник по теллофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Наука, 1972.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 17—20 (1992)

УДК 66.095.253—541.124

КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ ХИНОЛИНА 1,3-ДИХЛОРБУТЕНОМ-2 И ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО 3-ХЛОРБУТЕН-2-ИЛХИНОЛИНИЯ

Г. П. МАЦОЯН, Ф. Х. СИГРЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 14 VI 1990

Исследована реакция алкилирования хинолина 1,3-дихлорбутеном-2 в водной среде в присутствии моноiodистой меди. Изучены кинетические закономерности при изменении соотношения исходных веществ, концентрации моноiodистой меди и температуры реакции. Определены оптимальные условия получения хлористого 3-хлорбутен-2-илхинолиния.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

Ранее нами была изучена кинетика реакции алкилирования хинолина 1,4-дихлорбутеном-2 [1]. Установлены кинетические закономерности этой реакции и определены оптимальные условия получения монозамещенной соли. Целью настоящей работы является изучение кинетики алкилирования хинолина 1,3-дихлорбутеном-2 в присутствии йодистой меди для определения оптимальных условий получения хлористого 3-хлорбутен-2-илхинолиния, являющимся эффективным ингибитором кислотной коррозии [2].

Экспериментальная часть

Кинетика реакции изучалась методом хроматографического определения концентрации компонентов реакции во времени [3].

