

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Pb-Sr

© 2014 И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, З. Низомов, Х.А. Махмадуллоев

Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, г. Душанбе

Поступила в редакцию 24.12.2014

Приведены результаты исследования температурных зависимостей теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функции сплавов системы Pb-Sr.

*Ключевые слова:* сплавы свинца, стронций, теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

Свинец и его сплавы широко используются в таких отраслях промышленности как аккумуляторной, кабельной, производства стойких анодов в электрохимическом производстве. В литературе имеются сведения относящиеся к плотности, коэффициента объемного термического расширения, теплопроводности, вязкости и удельной изобарной теплоёмкости свинца от температуры [1-2].

Данные о теплофизических и термодинамических свойствах сплавов свинца со стронцием в литературе нами не обнаружены. Теплоёмкость сплавов измеряли в режиме "охлаждения" по методике, описанной в работах [3, 4]. Указанными авторами используемая методика была апробирована и показана хорошее совпадение полученных температурных зависимостей теплоёмкости для алюминия различных марок и чистой меди с имеющимися в литературе данными. В настоящей работе для измерения удельной теплоёмкости металлов в широком интервале температур использовался закон охлаждения Ньютона. Количество теплоты, теряемое предварительно нагретым телом при его охлаждении на  $dT$  градусов, равняется  $dQ = C_p m dT$ . Количество теплоты, теряемое через поверхность тела за время  $d\tau$ :  $dQS = \alpha(T - T_0)S d\tau$ . Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство

$$C_p m dT = -\alpha(T - T_0)S d\tau, \quad (1)$$

где  $C_p$  - удельная теплоёмкость;

$\alpha$  - коэффициент теплоотдачи;

$m$  - масса;  $S$  - площадь поверхности образца;  $T$  и  $T_0$  - температуры образца и окружающей среды, соответственно.

Исследуемые сплавы с различным содержанием стронция имели цилиндрическую форму диаметром 16 мм и высотой 30 мм. Для измерения температуры использовали измеритель Digital Multimeter UT71B, который позволял прямой фиксации результатов измерений на компьютере в виде таблицы. Точность измерения температуры составило  $0.1^\circ\text{C}$ . Вся обработка результатов измерений проводилась с помощью программы на MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составляло не менее  $R_{\text{корр}} > 0.999$ , подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции.

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплавов от времени охлаждения описываются уравнением вида

$$T = a \exp(-b\tau) + c \exp(-k\tau), \quad (2)$$

где  $a, b, c$  - постоянные для данного образца,  $\tau$  - время охлаждения. Дифференцируя уравнение (2) получим выражение для скорости охлаждения образца:

$$dT/d\tau = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (3)$$

По этому уравнению были вычислены скорости охлаждения образцов сплавов системы Pb-Sr. Значения коэффициентов  $a, b, p, ab, pk$  в уравнение (3) для исследованных сплавов приведены в табл. 1.

Далее обрабатывая имеющиеся в литературе данные по теплоёмкости свинца и стронция [5] были получены следующие уравнения для температурной зависимости удельной теплоёмкости (Дж/кг\*К) чистого свинца и стронция в интервале температур 293-600К:

$$C_p^{\text{Pb}} = 313,1808 - 1,6085T + 0,0042224T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (R=0.9997); \quad (4)$$

Ганиев Изатулло Наврузович, академик АН Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией "Коррозионностойкие материалы" Института химии им. В. И. Никитина.

E-mail: ganiev48@mail.ru

Муллоева Нукра Мазабшоевна, научный сотрудник.

Низомов Зиёвуддин, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

Махмадуллоев Хайрулло Амонуллоевич, кандидат технических наук, старший науч. сотрудник.

**Таблица 1.** Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (5) для сплавов системы Pb-Sr

Sr, мас. %:	a, K	b, 10 <sup>-3</sup> с <sup>-1</sup>	p, K	k, 10 <sup>-5</sup> с <sup>-1</sup>	ab, Kс <sup>-1</sup>	pk, Kс <sup>-1</sup>
0	220,81	5,83	309,06	9,85	1,29	0,030
0,05	228,54	5,01	301,72	7,63	1,14	0,023
0,1	229,72	4,97	300,86	7,37	1,14	0,022
0,5	231,91	4,84	298,02	6,76	1,12	0,020

$$C_p^{Sr} = 279,08 + 0,0222T - 0,0002T^2 + 7,346 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (R=0.9997). \quad (5)$$

Используя вычисленные данные по теплоёмкости свинца и экспериментально полученные величины скорости охлаждения ( $dT/d\tau$ ), была рассчитана коэффициент теплоотдачи б(T) для свинца по следующей формуле :

$$\alpha = Cm \frac{dT}{dt} / (T - T_0) \cdot S. \quad (6)$$

Для свинца температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид:

$$|\alpha(T)| = 10,9327 - 0,1504T + 0,0005T^2 - 4,7710 \cdot 10^{-7} T^3. \quad (7)$$

Результаты расчёта коэффициента теплоотдачи для сплавов системы Pb-Sr представлены на рис. 1.

Используя значения скорости охлаждения сплавов и  $\alpha(T)$  для свинца была вычислена удельная теплоемкость сплавов Pb-Sr систем.

Получены следующие уравнения для темпе-

ратурной зависимости удельной теплоемкости свинца:

$$C_p^{Pb} = 313,1808 - 1,6085T + 0,00422241T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6} T^3. \quad (8)$$

и его сплавов со стронцием, мас. %:

$$Pb + 0.05 Sr \quad C_p = 315,8113 - 1,6105T + 4,23 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,39 \cdot 10^{-6} T^3;$$

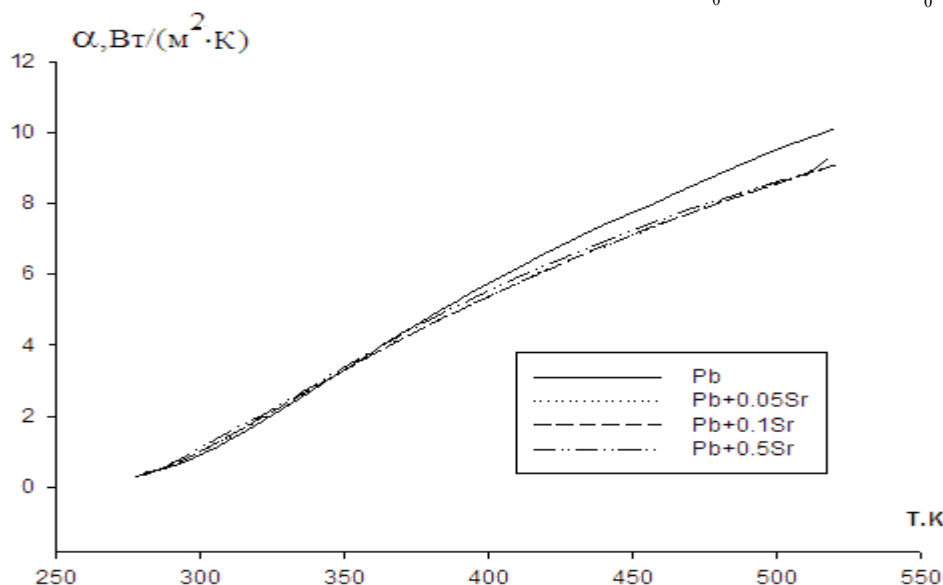
$$Pb + 0.1 Sr \quad C_p = 320,0309 - 1,6107T + 4,23 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,39 \cdot 10^{-6} T^3; \quad (9)$$

$$Pb + 0.5 Sr \quad C_p = 325,5308 - 1,6085T + 4,22 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,39 \cdot 10^{-6} T^3.$$

Зависимость удельной теплоемкости сплавов системы Pb-Sr от температуры представлена на рис. 2.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоёмкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT; \quad S = \int_0^T C_p(T) d \ln T;$$



**Рис. 1.** Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Pb-Sr

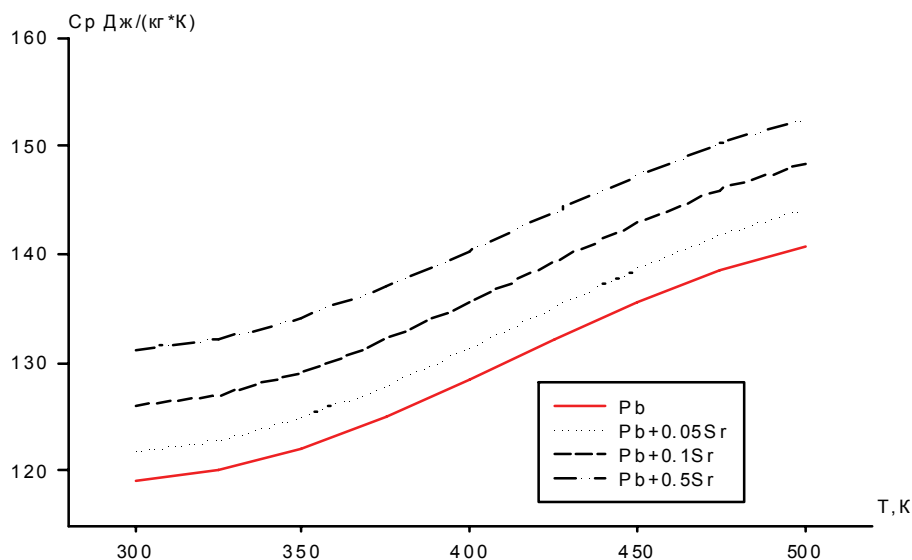


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоёмкости  $C_p(T)$  сплавов системы Pb-Sr

$$G(T) = H(T) - TS(T). \quad (10)$$

Значение  $H(T)$  может быть определена с точностью до значения при температуре 0 К  $H(0)$ , т.е. может быть определена разность энтальпий вещества в данном состоянии и при 0 К.

Для температурной зависимости энтальпии (Дж/моль) сплавов системы Pb-Sr получены следующие уравнения.

Для свинца:

$$H(T) = H(0) + 64,828T - 0,1743T^2 + 2,9134 \cdot 10^{-4} T^3 - 1,7541 \cdot 10^{-7} T^4, \quad (11)$$

и его сплавов со стронцием, масс. % Sr:

$$\text{Pb} + 0,05 \text{ Sr} \quad H(T) = H(0) + 65,3729T - 0,1666T^2 + 8,7561 \cdot 10^{-4} T^3 - 7,0173 \cdot 10^{-7} T^4 ;$$

$$\text{Pb} + 0,1 \text{ Sr} \quad H(T) = H(0) + 66,2463T - 0,1664T^2 + 8,7561 \cdot 10^{-4} T^3 - 7,0173 \cdot 10^{-7} T^4 ; \quad (12)$$

$$\text{Pb} + 0,5 \text{ Sr} \quad H(T) = H(0) + 67,3848T - 0,1664T^2 + 8,7354 \cdot 10^{-4} T^3 - 7,0173 \cdot 10^{-7} T^4 .$$

Рассчитанные значения энтальпии сплавов системы Pb-Sr представлены в табл. 2.

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтропии (Дж/моль) сплавов системы Pb-Sr.

Таблица 2. Температурная зависимость энтальпии (кДж/моль·К) сплавов системы Pb-Sr

T, К	Содержание стронция в сплаве, мас. %			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	10,20	11,07	11,33	11,70
325	10,70	11,70	11,98	12,39
350	11,19	12,34	12,65	13,08
375	11,69	13,00	13,32	13,79
400	12,19	13,67	14,02	14,52
425	12,71	14,36	14,73	15,27
450	13,23	15,06	15,46	16,03
475	13,76	15,79	16,21	16,81
500	14,29	16,53	16,97	17,61

Для свинца:

$$S(T) = 64,828 \ln T + 0,3487T + 4,3701 \cdot 10^{-4} T^2 - 1,7541 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (13)$$

и его сплавов со стронцием, мас. % Sr:

$$\begin{aligned} \text{Pb} + 0,05 \text{ Sr} \quad S(T) &= 65,3729 \ln T - 0,3333T + 4,378 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3391 \cdot 10^{-7} T^3; \\ \text{Pb} + 0,1 \text{ Sr} \quad S(T) &= 65,24636 \ln T - 0,3333T + 4,378 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3391 \cdot 10^{-7} T^3; \quad (14) \end{aligned}$$

$$\text{Pb} + 0,5 \text{ Sr} \quad S(T) = 67,3848 \ln T - 0,3329T + 4,367 \cdot 10^{-4} T^2 - 2,3391 \cdot 10^{-7} T^3.$$

Температурная зависимость энтропии для сплавов системы Pb-Sr приведена на рис. 3.

Для температурных зависимостей энергии Гиббса сплавов системы Pb-Sr получены следующие уравнения.

Для свинца:

$$G(T) = -64,828T(\ln T - 1) + 0,1743T^2 - 1,4567 \cdot 10^{-4} T^3 + 5,847 \cdot 10^{-8} T^4 \quad (15)$$

и его сплавов со стронцием, мас % Sr:

$$\begin{aligned} \text{Pb} + 0,05 \text{ Sr} \quad G(T) &= -65,3729T(\ln T - 1) + 0,1666T^2 - 1,4593 \cdot 10^{-4} T^3 + 5,848 \cdot 10^{-8} T^4; \\ \text{Pb} + 0,1 \text{ Sr} \quad G(T) &= -66,2463T(\ln T - 1) + 0,1664T^2 - 1,4593 \cdot 10^{-4} T^3 + 5,848 \cdot 10^{-8} T^4; \quad (16) \end{aligned}$$

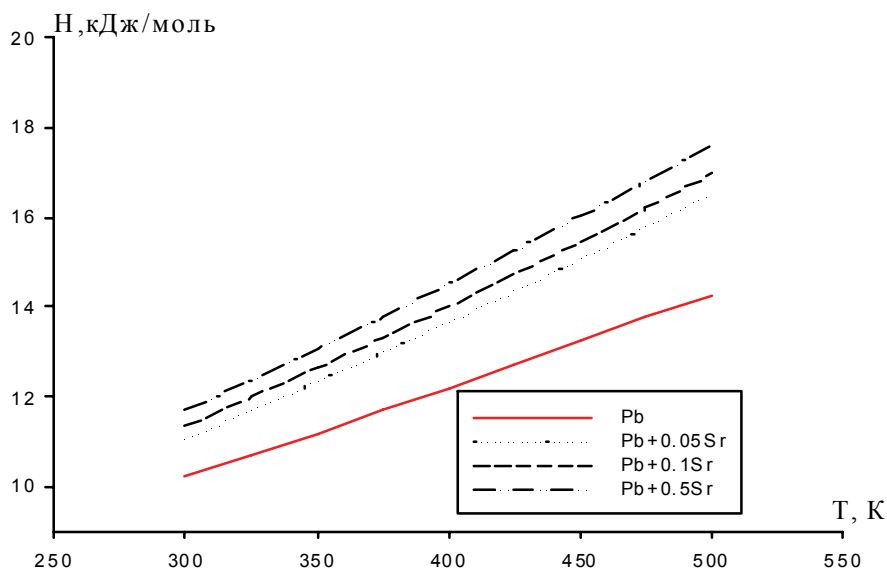
$$\text{Pb} + 0,5 \text{ Sr} \quad G(T) = -67,3848T(\ln T - 1) + 0,1664T^2 - 1,4484 \cdot 10^{-4} T^3 + 5,848 \cdot 10^{-8} T^4.$$

Результаты расчетов температурных зависимостей энергии Гиббса

G (T) для сплавов системы Pb-Sr приведены в табл. 3.

**Таблица 3.** Рассчитанные значения энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Sr

T, K	Содержание стронция в сплаве, мас. %			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	-74,99	-152,09	-153,52	-201,42
325	-80,85	-168,52	-170,09	-224,21
350	-86,34	-185,25	-186,97	-247,78
375	-91,38	-202,28	-204,14	-272,14
400	-95,90	-219,57	-221,58	-297,34
425	-99,81	-237,11	-239,27	-323,41
450	-103,05	-254,87	-257,19	-350,40
475	-105,51	-272,86	-275,32	-378,36
500	-107,11	-291,05	-293,67	-407,36



**Рис. 3.** Температурная зависимость энтропии сплавов системы Pb-Sr

Как видно из рис. 3, табл. 2 и 3, с увеличением доли стронция энтальпия и энтропия сплавов системы Pb-Sr увеличиваются, а величина энергии Гиббса уменьшается.

Таким образом, исследована температурная зависимость удельной теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций сплавов системы Pb-Sr.

Таким образом, исследована температурная зависимость удельной теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций сплавов системы Pb-Sr.

Показано, что с ростом содержания стронция в свинце и температуры удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дунаев Ю.Д. Нерастворимые аноды из сплавов на основе свинца. Алма-Ата: Наука, 1978. 316 с.
2. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Обидов Ф.У. Повышение анодной устойчивости свинца, легированием щелочноземельными металлами. Германия. LAP LAMBERT. Academic publishing. 2012. 84 с.
3. Низомов З., Гулов Б., Ганиев И.Н., Саидов Р.Х., Обидов Ф.У., Эшов Б.Б. Исследование температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминия марок ОСЧ и А7 // Доклады АН Республики Таджикистан. 2011. Т.54. №1. С. 53-59.
4. Низомов З., Гулов Б., Ганиев И.Н., Саидов Р.Х., Бердиев А.Э. Температурная зависимость теплоемкости сплава АК1М2, легированного редкоземельными металлами // Доклады АН Республики Таджикистан. 2011. Т.54. №11. С. 917-921.
5. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. М.: Металлургия. 1989. 384 с.

## HEATPHYSICAL PROPERTIES AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF ALLOYS OF Pb-Sr SYSTEM

© 2014 I.N. Ganiyev, N.M. Mulloyeva, Z. Nizomov, H.A. Makhmadulloyev

Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin  
of Academy of Sciences of the Republic of Tadjhakistan, Dushanbe

The results of the study the temperature dependence of the heat capacity, heat transfer coefficient and thermodynamic functions of alloys of the Pb-Sr.

*Key words:* alloys of lead, strontium, heat capacity, heat transfer coefficient, enthalpy, entropy, Gibbs energy.

---

*Izatullo Ganiyev, Academician of Academy of Sciences of the Republic of Tadjhakistan, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Laboratory "Corrosion-Resistant Materials".*

*E-mail: ganiyev48@mail.ru*

*Nukra Mulloyeva, Research Fellow.*

*Ziyovuddin Nizomov, Candidate of Physics and Mathematics, Senior Research Fellow.*

*Hayrullo Makhmadulloyev, Candidate of Technics, Senior Research Fellow.*