
**ТЕПЛОЕМКОСТЬ:
ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ**

ТЕПЛОЕМКОСТЬ: ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТ

© 2022 г. И. А. Успенская^{a,*}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, 119991, Россия

*e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 12.03.2022 г.

После доработки 12.03.2022 г.

Принята к публикации 14.03.2022 г.

В этом тематическом выпуске “Журнала физической химии” собраны работы представителей ведущих термохимических центров России, Белоруссии и Казахстана, проводящих исследования в области химической термодинамики.

DOI: 10.31857/S0044453722090266

Одна из старейших термохимических школ России — лаборатория термохимии МГУ — была основана профессором В.Ф. Лугининым в 1891 г. и до настоящего времени является одной из ведущих научных школ в этой области знания. Как отмечал в свое время И.А. Каблуков, лаборатория “заняла первое место среди термических лабораторий не только России, но и Западной Европы”. В разные годы в ней работали такие известные термохимики, как академик И.А. Каблуков, профессора Н.А. Умов, В. Свентославский, М.М. Попов, С.М. Скуратов.... В настоящее время эту лабораторию и кафедру физической химии возглавляет д.х.н. А.А. Горюнков; традиции лугининской школы, прежде всего, прецизионность и надежность измерений, бережно сохраняются и передаются новым поколениям термохимиков. В данном номере журнала читатели смогут познакомиться с одной из последних работ, выполненной сотрудниками лаборатории совместно с их коллегами с кафедры физической химии, в которой представлены результаты комплексного исследования моногидрата L-аспарагина.

Создатель новосибирской школы низкотемпературной калориметрии — член-корреспондент АН СССР П.Г. Стрелков — один из основателей в 1955 г. Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ). П.Г. Стрелков является автором широко распространенных в последующем конструкций калориметрических и дилатометрических установок, а также прецизионного платинового термометра, который стал государственным эталоном температурной шкалы. В 1959 г. он со своими учениками перешел в СО АН СССР, где основал направление, связанное с исследованием термодинамических свойств

веществ как при низких, так и при высоких температурах. Развитие этого направления неразрывно связано с именами признанных специалистов в этой области: Я.А. Крафтмахера, И.Е. Паукова, Е.Б. Амитина, Э.В. Матизена, В.Н. Наумова и др. Ими был внесен важный вклад в развитие методик проведения прецизионных измерений термодинамических свойств веществ и материалов в широком интервале температур, а также получены новые данные, получившие высокую оценку международного сообщества.

Направление “Химическая термодинамика неорганических систем” появилось в Отделе химии материалов для микроэлектроники (в настоящий момент “Отдел химии функциональных материалов”) в Институте неорганической химии СО РАН (Новосибирск). У его истоков стоял академик Ф.А. Кузнецов — ученик известного термодинамика чл.-корр. АН СССР Я.И. Герасимова (МГУ). Особенностью новосибирской школы термохимиков является то, что термодинамические свойства измеряются в широком интервале температур (от 6 до 1000 К) с привлечением комплекса прецизионных методов, как оригинальных, так и реализуемых на серийных приборах. В ИНХ СО РАН используются такие методы как калориметрия растворения, калориметрия смешения, тензиметрия, дифференциально-сканирующая калориметрия, низкотемпературная калориметрия и другие. Кроме того, на основе базы данных “Термические константы веществ” (ОИВТ РАН, Москва) в ИНХ СО РАН разработан и функционирует Банк данных о свойствах материалов электронной техники (БнД СМЭТ), включающий комплекс программ обработки и расчета равновесий в широком интервале термодинамических переменных. Новосибирская шко-

ла термохимиков (д.х.н. В.А. Титов, д.х.н. Н.И. Мацкевич, д.х.н. Н.В. Гельфонд и др.) широко известна в России и за рубежом; ее участники в течение многих лет работали в ведущих зарубежных школах Германии, Англии, Норвегии, Швейцарии и др. Новые результаты новосибирских термодинамиков представлены в трех статьях этого номера.

Ориентация на решение актуальных задач, исследование систем, представляющих практическую значимость, всегда отличала работы термодинамических школ советских ученых, благодаря чему удалось эти школы не только сохранить в тяжелые годы перестройки, но и обеспечить им устойчивое развитие в последующие десятилетия. Немаловажен и тот факт, что многие разработки российских термохимиков выполнялись и выполняются на уникальных установках, созданных или усовершенствованных самими учеными, что позволяет получать высокоточные и достоверные данные, востребованные при решении как фундаментальных, так и прикладных задач. Создание и усовершенствование прецизионных калориметрических установок, разработка и модификация методик измерения термических и термодинамических свойств являются одним из важных направлений работы лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (зав. лаб. д.х.н. К.С. Гавричев). При измерении теплоемкости и изменении энтальпии неорганических веществ и материалов активно используются методы адиабатической, релаксационной, дифференциальной сканирующей и дроп-калориметрии. Благодаря кооперации с другими термохимическими центрами Москвы, РФ, зарубежными коллегами успешно решаются задачи комплексного исследования термодинамических свойств веществ различной природы. Эти данные составляют основу для последующего термодинамического моделирования тугоплавких оксидных систем и оптимизации условий получения функциональных и конструкционных керамик.

Объекты исследования термохимиков ИОНХ частично пересекаются с системами, свойства которых изучают в Институте проблем комплексного освоения недр (Караганда, Казахстан) под руководством д.х.н., профессора Бисенгалиевой М.Р. Это, прежде всего, соединения на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) и переходных металлов. Казахстан, как и Россия, богаты минеральными ископаемыми, поэтому систематические исследования термодинамических свойств природных минералов в т.ч., содержащих РЗЭ, обеспечивают наполнение термодинамических и структурных баз данных, необходимых для разработки новых функциональных материалов. Изучение структурных и термодинамических особенностей исследуемых веществ проводится совре-

менными методами физико-химического анализа в сотрудничестве с ведущими российскими и зарубежными научными коллективами. Так, с Геологическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова (И.А. Киселева, Л.П. Огородова, Л.В. Мельчакова) выполняются совместные исследования физико-химических свойств природных минералов. Работы в области синтеза и изучения кристаллической структуры соединений на основе РЗЭ проводятся в тесном сотрудничестве с Химическим факультетом и НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского (А.В. Князев, Н.Н. Смирнова, А.В. Маркин). Исследования низкотемпературных аномалий теплоемкости и фазовых переходов второго рода ведутся при непосредственном участии представителей новосибирской термодинамической школы (М.А. Беспятов). В этом номере журнала представлены результаты изучения терогенных оксидных смесей, содержащих РЗЭ.

Нижегородская термохимическая школа берет свое начало с 1959 г., когда по инициативе академика АН СССР Г.А. Разуваева в НИИ химии при Горьковском государственном университете им. Н.И. Лобачевского была организована лаборатория термохимии металлоорганических соединений и полимеров (сейчас лаборатория химической термодинамики), руководителем которой был назначен И.Б. Рабинович. Создание лаборатории было вызвано, с одной стороны, развитием научных исследований в области химии металлоорганических соединений и, с другой стороны, отвечало запросам общества по расширению производства полимеров и полимерных материалов (в частности, в г. Дзержинске Горьковской области). Лаборатория стала уникальным центром изучения термодинамических характеристик самых разнообразных соединений – органических и элементоорганических веществ, полимеров. Полученные в разные годы справочные данные по температурной зависимости теплоемкости, энтропии, параметрам фазовых переходов, энтальпиям и энтропиям разрыва химических связей веществ составляют основной массив сведений такого рода, имеющийся в мировой литературе. Создан банк термодинамических данных веществ, открывающий широкие возможности для компьютерного моделирования всевозможных процессов с участием включенных в базу реагентов с целью поиска наилучших физико-химических условий проведения реакций, что позволяет сократить или полностью исключить дорогостоящие эксперименты. Центр располагает комплексом аттестованной Госстандартом России высокоточной калориметрической аппаратуры для изучения термодинамических свойств веществ от температур жидкого гелия до 1000 К, вычислительной техникой и соответствующим программным обеспечением. В данном номере

исследования ученых ННГУ представлены двумя работами.

Физико-химическую школу Республики Беларусь представляет работа коллектива авторов, возглавляемых профессором А.В. Блохиным. На кафедре физической химии химического факультета и НИИ физико-химических проблем БГУ в течение более 50 лет проводятся исследования термодинамических свойств органических веществ (до недавнего времени под научным руководством профессора Г.Я. Кабо). С главными результатами этих исследований и перечнем основных публикаций можно ознакомиться в статье “Thermodynamic properties of organic substances: Experiment, modeling and technological applications” в специальном выпуске *The Journal of Chemical Thermodynamics* (Vol. 134/F, 2019), посвященном 80-летию этого выдающегося ученого и талантливого педагога. Основной целью проводимых исследований было измерение термодинамических параметров веществ, установление зависимостей между строением молекул и термодинамическими свойствами веществ, разработка методов экстраполяции и прогнозирования свойств неизученных соединений, термодинамическое обоснование энерго- и ресурсосберегающих технологий. Начиная с 1991 г. ключевая роль в этих работах всегда отводилась исследованию температурной зависимости теплоемкости и определению параметров фазовых переходов органических соединений в конденсированном состоянии методом низкотемпературной адиабатической калориметрии. За 30 лет изучены свойства представительной группы производных циклопентана, циклогексана и адамантана, ряда карбонильных углеводородов, большой группы низкотемпературных ионных жидкостей (ИЖ) и наножидкостей на их основе, высокоэнергетических гетероциклических соединений (функционально замещенных азолов), некоторых природных полимеров. На основе полученных данных, в частности, обоснована физическая модель пластических (ориентационно-разупорядоченных) кристаллов органических веществ; установлено постоянство объемных теплоемкостей суще-

ственно различных по составу ИЖ и наличие различных видов полиморфизма в кристаллическом состоянии этих соединений.

Лаборатория химической термодинамики химфака МГУ была основана в 1930 г. профессором А.В. Раковским как лаборатория галургии; изначально основными объектами исследования были водные и водно-органические системы. Эта тематика не потеряла своей актуальности и в XXI веке, однако и набор изучаемых систем, и применяемые методы претерпели существенное изменение; развитие новых и совершенствование существующих экспериментальных методик является одной из основных задач лаборатории, без этого нельзя воспитать будущих грамотных термодинамиков. Но современную химическую термодинамику уже невозможно представить без использования вычислительных методов. При этом сотрудники лаборатории выступают не просто пользователями, но и активными разработчиками новых методов расчета и оригинальных программных продуктов. К основным теоретическим разработкам последних лет можно отнести метод “выпуклых оболочек” для расчета фазовых равновесий и оригинальный способ аппроксимации температурных зависимостей термодинамических свойств, основанный на комбинации функций Планка–Эйнштейна. Обе эти разработки инициировал профессор Г.Ф. Воронин, многие десятилетия возглавлявший лабораторию химической термодинамики. Новые возможности программы *Crfit* для аппроксимации результатов измерения теплоемкости и теплосодержания представлены в работе А.Л. Воскова.

В данном номере ЖФХ, в силу разных причин, отражены далеко не все научные школы, занимающиеся изучением термодинамических свойств веществ, в частности, теплоемкости. Мы надеемся, что в будущем такие тематические подборки материалов станут традицией; они будут полезны читателям нашего журнала, позволят создать более целостное представление о современных исследованиях, ведущихся в том или ином направлении физической химии.