

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Н.В. Мещерякова

Теплофізичні властивості металів та стопів: залежність зміни ентальпії від температури та радіусу атомів

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, e-mail: liliva30@ukr.net

За літературними даними вивчено, проаналізовано за кореляційним та регресійним аналізами та обґрунтовано залежність зміни ентальпії від температури, порядкового номера та радіусу атома металів. Показано, що зі зростанням температури ентальпія металів та стопів збільшується, а зі зростанням порядкового номеру металу ентальпія зменшується. Встановлено, що між приростом ентальпії і радіусом атомів металів немає лінійного зв'язку, а між цими величинами для металів ІА групи Періодичної системи первнів за температур 298,15, 400 та 900 К такий лінійний зв'язок є статистично значущий.

Ключові слова: метали, стопи, ентальпія, теплофізичні властивості, кореляційний аналіз.

Стаття поступила до редакції 07.07.2005; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Відомо [1-28], що ентальпія (H) залежить від температури (T), але відсутні: ретельний аналіз цієї залежності для металів та стопів, не приведені апроксимаційні функції та не виявлений кореляційний зв'язок між ентальпією та температурою, порядковим номером і радіусом атома первня Періодичної таблиці. Метою роботи є дослідження залежності зміни ентальпії від температури для металів і стопів та пошуку кореляційних зв'язків і апроксимаційних математичних моделей між приростом ентальпії від температури, радіусу та порядкового номера атомів лужноземельних металів Періодичної системи первнів.

I. Експериментальна частина

Для аналізу використані табличні дані [1]. Кореляційний та регресійний аналізи виконані за [29-31]. Вибірковий коефіцієнт кореляції зв'язку між y і x r_p обчислювали за формулою [29,30]. Висували нульову гіпотезу рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції

$$\begin{array}{c} H_0: \rho = 0 \\ \uparrow \\ r_p \neq 0, \end{array} \quad (1)$$

та альтернативну гіпотезу

$$\begin{array}{c} H_1: \rho \neq 0 \\ \uparrow \\ r_p \neq 0, \end{array} \quad (2)$$

де вибірковий коефіцієнт кореляції був статистичною оцінкою генерального коефіцієнта кореляції:

$$r_p \rightarrow \rho.$$

Перевірку H_0 здійснювали для рівнів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$ та ступенем вільностей f :

1. За критичним значенням коефіцієнта кореляції $r_{\text{ед}}$. [31]:

$$r_{\text{ед}} = \frac{t_T}{\sqrt{f + t_T^2}}, \quad (3)$$

вибраного з табл. 11 [31] для $q = 1 - \frac{\alpha}{2}$ та $f = N - 2$,

порівнюючи його з $|r_p|$, де $t_T \{ q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N - 2 \} -$

табличне значення критерію Стьюдента. У табл. 11 [31] приведені нижні межі довірчої ділянки для абсолютного значення коефіцієнта кореляції.

- У разі виконання нерівності:

$$|r_p| < r_{\text{кр}}. \quad (4)$$

нульову гіпотезу H_0 приймали, що свідчило про відсутність статистичного надійного лінійного зв'язку між y і x , зі ступенем статистичної нелінійності:

$$x_1(r) = \frac{r_{\text{кр}}}{|r_p|} > 1 \quad (5)$$

та ступенем залишків статистичної лінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$x_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{\text{кр}}} \leq 1. \quad (6)$$

- У разі виконання нерівності:

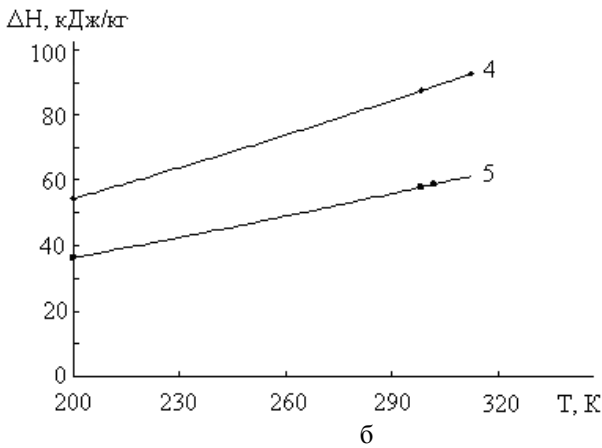
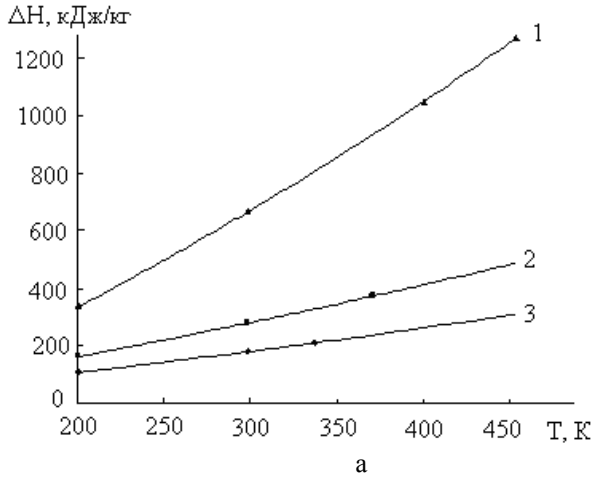


Рис. 1. Температурна залежність ентальпії для а: 1 – літію ($Z=3$), 2 – натрію ($Z=11$), 3 – калію ($Z=19$); б: 4 – рубідію ($Z=37$), 5 – цезію ($Z=55$).

$$|r_p| \geq r_{кр.}, \quad (7)$$

то нульову гіпотезу H_0 відкидали, приймаючи альтернативну гіпотезу H_1 , що свідчило про наявність надійного лінійного зв'язку між y і x зі ступенем статистичної лінійності:

$$x_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{кр.}} \geq 1 \quad (8)$$

та ступенем залишків статистичної нелінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$x_1(r) = \frac{r_{кр.}}{|r_p|} < 1. \quad (9)$$

2. За критерієм Стьюдента t_T , розраховуючи статистику [30]:

$$t_p = \frac{r_p}{\sqrt{1-r_p^2}} \sqrt{N-2} \quad (10)$$

та порівнюючи цю статистику за абсолютною величиною $|t_p|$ з теоретичним значенням критерія Стьюдента t_T , вибраного з табл.5 [31] для $q = 1 - \frac{\alpha}{2}$ та

$f = N - 2$.

- У разі виконання нерівності: $|t_p| < t_T, \quad (11)$

H_0 приймали, стверджуючи відсутність надійного лінійного зв'язку між y і x , зі ступенем статистичної нелінійності:

$$x_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} > 1 \quad (12)$$

та залишками лінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$x_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \leq 1. \quad (13)$$

- У разі виконання нерівності:

$$|t_p| \geq t_T, \quad (14)$$

H_0 відкидали, приймаючи H_1 та стверджуючи наявність надійного лінійного зв'язку між y і x зі ступенем статистичної лінійності:

$$x_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \geq 1 \quad (15)$$

та ступенем залишків статистичної нелінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$x_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} < 1. \quad (16)$$

3. За перетворенням Фішера [30]:

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_p}{1-r_p}, \quad (17)$$

порівнюючи розраховану статистику за абсолютною величиною $|z_p|$ з добутком $(z_T \cdot S_Z)$, де z_T – квантиль нормованого нормального розподілу, вибраного з табл.1 [30] для $q = 1 - \frac{\alpha}{2}$; S_Z – розрахункове середнє квадратичне відхилення випадкової величини z , яка підпорядкована нормальному закону розподілу, за формулою [30]:

$$S_Z = \frac{1}{\sqrt{n-3}}. \quad (18)$$

- У разі виконання нерівності:

$$|z_p| < (z_T \cdot S_Z), \quad (19)$$

H_0 приймали, стверджуючи відсутність надійного лінійного зв'язку між y і x , зі ступенем статистичної нелінійності:

$$x_1(z) = \frac{(z_T \cdot S_Z)}{|z_p|} > 1 \quad (20)$$

та залишками статистичної лінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$x_2(z) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot S_Z)} \leq 1. \quad (21)$$

- У разі виконання нерівності:

$$|z_p| \geq (z_T \cdot S_Z), \quad (22)$$

H_0 відкидали, приймаючи H_1 та стверджуючи наявність надійного лінійного зв'язку між y і x зі ступенем статистичної лінійності:

$$x_2(z) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot S_Z)} \geq 1 \quad (23)$$

та ступенем залишкової статистичної нелінійності у стохастичному зв'язку між u і x :

$$x_1(z) = \frac{(z_T \cdot S_z)}{|z_p|} < 1. \quad (24)$$

II. Результати та обговорення

1. Залежність зміни ентальпії від температури для металів та сплавів.

За даними [1] побудовано температурні залежності металів відносно H_0 за температури близької до 0 К та H_{298} за кімнатної температури. На

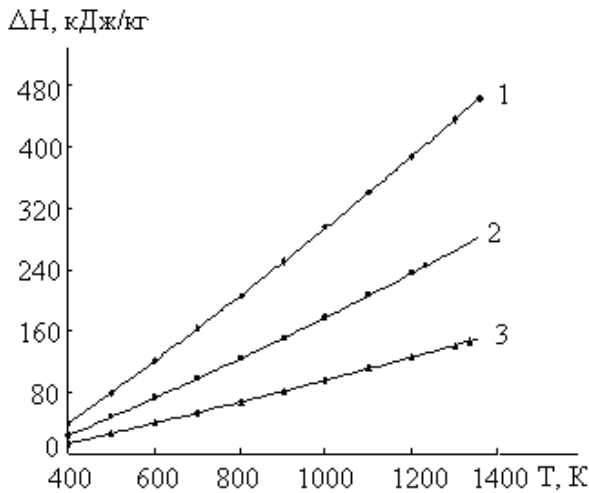


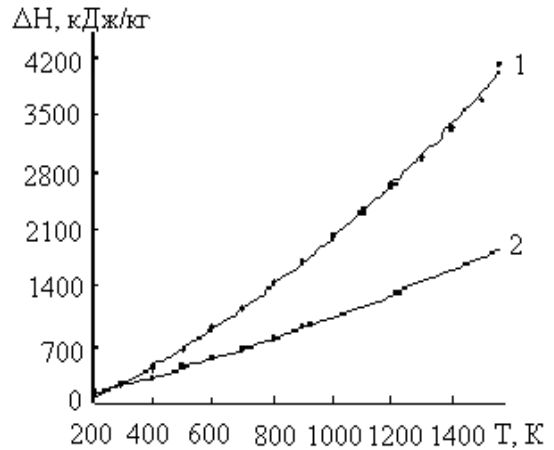
Рис. 2. Температурна залежність ентальпії для: 1 – міді ($Z=29$), 2 – срібла ($Z=47$), 3 – золота ($Z=79$).

рис. 1. приведено залежність приросту ентальпії $\Delta H = H_T - H_0$ від температури для лужних металів Періодичної системи первнів. Як видно з рис. 1, із збільшенням температури ентальпія для всіх лужних металів Li (1), Na (2), K (3), Rb (4), Cs (5) зростає, причому із зростанням порядкового номеру первня (Z) ентальпія зменшується.

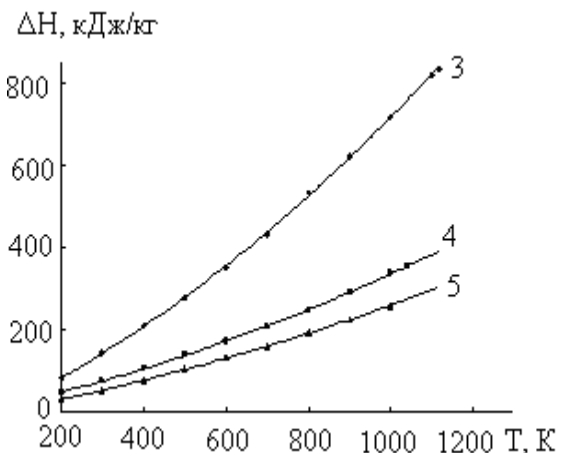
На рис. 2 приведено залежність приросту ентальпії від температури для металів побічної підгрупи I групи Періодичної системи первнів. Як видно з рис. 2, ентальпія металів Cu (1), Ag (2), Au (3) зі збільшенням температури зростає, при цьому ентальпія зменшується із зростанням порядкового номеру первня.

На рис. 3. приведено залежність приросту ентальпії від температури для металів ПА групи Періодичної системи первнів: Be (1), Mg (2), Ca (3), Sr (4), Ba (5). Як видно з рис. 3, зі збільшенням температури ентальпія зростає, причому із зростанням порядкового номеру первня ентальпія зменшується. З підвищенням температури ентальпія для берилію (1) зростає набагато стрімкіше, ніж для магнію (2) (рис.3а), а для кальцію (3) – ніж для стронцію (4) і барію (5) (рис.3б).

На рис. 4. приведено залежність приросту ентальпії від температури для металу III групи Періодичної системи первнів – алюмінію (Al). Як і в попередніх випадках, з підвищенням температури зростає



а



б

Рис. 3. Температурна залежність ентальпії для а: 1 – берилію ($Z=4$), 2 – магнію ($Z=12$); б: 3 – кальцію ($Z=20$), 4 – стронцію ($Z=38$), 5 – барію ($Z=56$).

ентальпія, а залежність $\Delta H \sim f(T)$ носить майже лінійний характер.

На рис. 5. приведено залежність приросту ентальпії від температури для перехідних металів IV групи Періодичної системи первнів: Ti (1), Zr (2), Hf (3). Як видно з рис.5, ентальпія і для цих металів зростає з підвищенням температури, причому із зростанням порядкового номеру первня ентальпія зменшується.

На рис. 6. приведено залежність приросту ентальпії від температури для металів побічної підгрупи V групи Періодичної системи первнів. Як і на наведених вище рисунках, з рис.6 видно, що з підвищенням температури ентальпія V (1), Nb (2), Ta (3) зростає, при цьому із зростанням порядкового номера первня ентальпія зменшується.

На рис. 7. приведено залежність приросту ентальпії від температури для побічних металів VI групи Періодичної системи первнів. Як видно з рис. 7, з підвищенням температури зростає ентальпія металів Cr (1), Mo (2), W (3), при цьому із зростанням порядкового номера первня ентальпія зменшується.

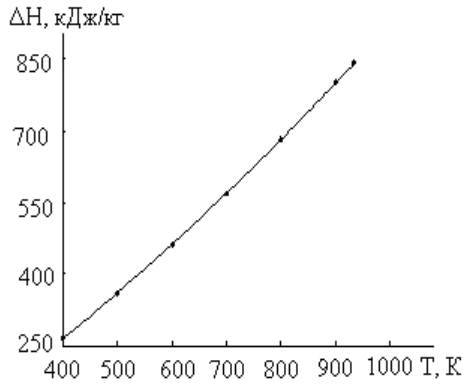


Рис. 4. Температурна залежність ентальпії для алюмінію ($Z = 13$).

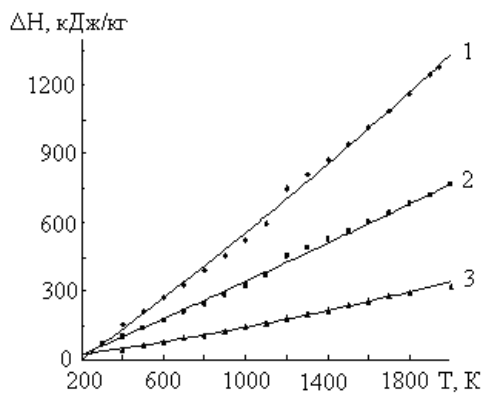


Рис. 5. Температурна залежність ентальпії для: 1 – титану ($Z = 22$), 2 – цирконію ($Z = 40$), 3 – гафнію ($Z = 72$).

На рис. 8 приведено залежність приросту ентальпії від температури для мангану. Як видно з рис. 8 зі збільшенням температури ентальпія Mn зростає.

На рис. 9 приведено залежність приросту ентальпії від температури для сталі (3), α -заліза (2), γ -заліза (1).

Як видно з рис. 9, із збільшенням температури ентальпія для всіх металів зростає, при цьому величини ентальпій для ступу (сталі) є нижчими, ніж для матричного металу (Fe) на всьому проміжку температур. За температури 1400 К значення ентальпії для α -заліза і γ -заліза однакове, хоча за нижчих температур для α -заліза приріст ентальпії нижчий, ніж для γ -заліза.

На рис. 10. приведено залежність приросту ентальпії від температури для перехідних металів VIII групи Періодичної системи первнів.

Як видно з рис. 10, з підвищенням температури ентальпія для металів Co (1), Ni (2), Pt (3) зростає. До температури 1000 К значення ентальпії для кобальту було меншим, ніж для ніколу, але після перетину кривих $\Delta H \sim f(T)$, воно перевищує значення ентальпії для ніколу. Ці залежності для Co ($Z = 27$) та Ni ($Z = 28$) близькі із-за близькості Z , для Pt ($Z = 78$)

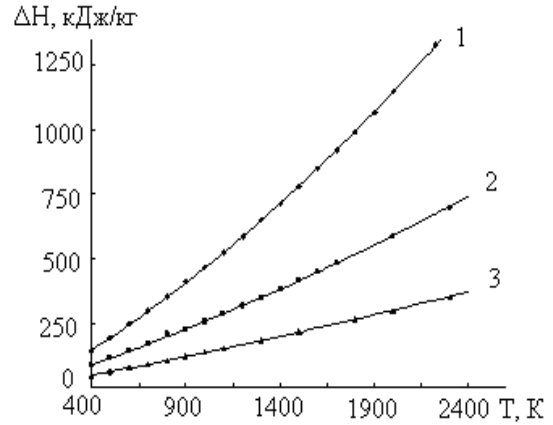


Рис. 6. Температурна залежність ентальпії для: 1 – ванадію ($Z = 23$), 2 – ніобію ($Z = 41$), 3 – танталу ($Z = 73$).

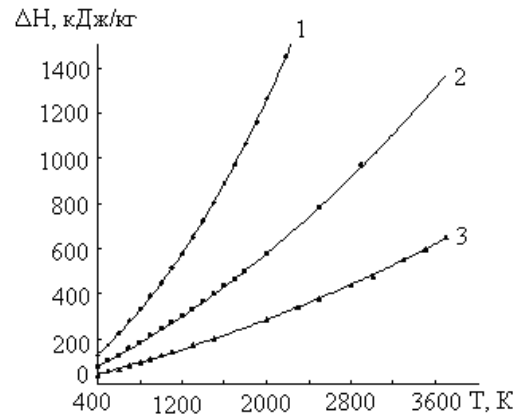


Рис. 7. Температурна залежність ентальпії для: 1 – хрому ($Z = 24$), 2 – молібдену ($Z = 42$), 3 – вольфраму ($Z = 74$).

спостерігаються значно менші прирости ентальпії на всьому діапазоні температур.

2. Залежність ентальпії від температури (регресійний аналіз).

Шукали апроксимацію $\Delta H \sim f(T)$ у вигляді поліному першого ($y = ax + b$) і другого ($y = ax^2 + bx + c$) порядків, де $y = \Delta H$, $x = T$. Ступінь адекватності поліномів експериментальним даним оцінювали за коефіцієнтом апроксимації R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{aa}}}{SS_{\{y\}}}, \quad (25)$$

де SS_{aa} – сума квадратів під час розрахунку дисперсії адекватності;

$SS_{\{y\}}$ – сума квадратів під час розрахунку дисперсії відновлення;

$$0 \leq R^2 \leq 1. \quad (26)$$

Результати регресійного аналізу зведено у табл. 1. Як видно з табл. 1, у 36 металів для залежностей $\Delta H \sim f(T)$ існує надійний зв'язок при апроксимації як поліномом першого порядку ($R^2 = 0,9811-1,0$, окрім

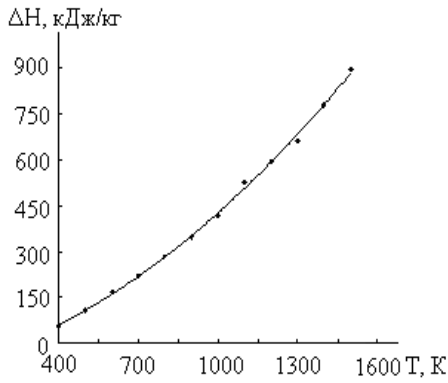


Рис. 8. Температурна залежність ентальпії для мангану (Z = 25).

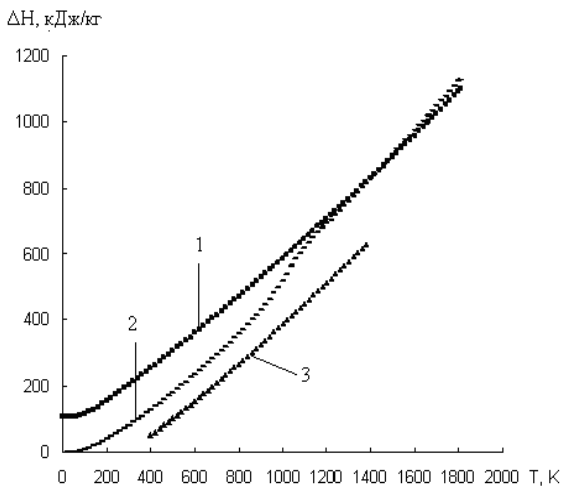


Рис. 9. Температурна залежність ентальпії для: 1 – γ-заліза (Z = 26), 2 – α-заліза (Z = 26), 3– сталі.

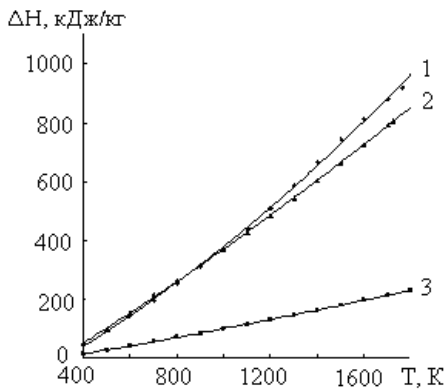


Рис. 10. Температурна залежність ентальпії для: 1 – кобальту (Z = 27), 2 – ніколу (Z = 28), 3 – платини (Z = 78).

бісмуту, для якого $R^2 = 0,9231$), так і поліномом другого порядку ($R^2 = 0,9968-1,0$).

3. Залежність ентальпії від радіусу атома первня та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційний аналіз).

У табл.2 зведені значення зміни ентальпії за температури 200; 298,15; 400 та 900 К, а також порядковий номер Z та радіус атома r_A для 36 металів і стопів

У табл. 3. зведені результати перевірки нульової гіпотези H_0 рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції.

Як видно з табл. 3, ступінь лінійності для кореляційного зв'язку «зміна ентальпії ΔH_T від порядкового номера первня Z у Періодичній таблиці» складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 1,187 - 1,861$; $\xi_2(t) = 1,311 - 2,481$; $\xi_2(Z) = 1,269 - 2,234$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 1,029 - 1,466$; $\xi_2(t) = 1,054 - 1,831$; $\xi_2(Z) = 1,068 - 1,697$ (для всіх температур, окрім $T = 200$ К, для якої $\xi_2(r) = 0,960$; $\xi_2(t) = 0,929$; $\xi_2(Z) = 0,964$, тобто $\xi_2(r) > 1$, $\xi_2(t) > 1$, $\xi_2(Z) > 1$ для всіх температур T для рівнів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$ (в останньому випадку для $T = 200$ К $\xi_2 \approx 1$, бо різниця між 1 та $\xi_2(r)$ складає 4%, $\xi_2(t) - 7,1\%$, $\xi_2(Z) - 3,6\%$), при цьому із збільшенням температури від 200 до 900 К ступінь лінійності зв'язку $\Delta H_T \sim Z$ зростає. І, навпаки, для кореляційного зв'язку «зміна ентальпії ΔH_T від радіусу атома r_A » ступінь лінійності дорівнює: $\xi_2(r) < 1$, $\xi_2(t) < 1$, $\xi_2(Z) < 1$ для всіх температур T для рівнів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$, а ступінь нелінійності складає $\xi_1(r) = 1,717 - 22,71$; $\xi_1(t) = 1,929 - 23,97$; $\xi_1(Z) = 1,844 - 23,5$ (для $\alpha = 0,05$) та $\xi_1(r) = 2,134 - 29,28$; $\xi_1(t) = 2,705 - 32,14$; $\xi_1(Z) = 2,427 - 30,93$ (для $\alpha = 0,01$).

У табл. 4 зведені величини приросту ентальпії за температур 200; 298,15; 400 та 900 К [1] та радіусів атомів металів ПА групи Періодичної системи первнів (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) [32]. На основі даних [1] (табл. 4) шукали лінійний кореляційний зв'язок між приростом ентальпії (ΔH_T) і радіусом (r_A) атомів металів ПА групи Періодичної системи первнів за температури $T = 200$; 298,15; 400 та 900 К. За даними табл. 3 розраховували [29,30] вибіркові характеристики розподілу r_A та ΔH_T : \bar{x} , \bar{y}_i – середні арифметичні; S_x^2 , S_y^2 – дисперсії; S_x , S_y – середні квадратичні відхилення; g – коефіцієнти варіації, які зведені в табл.5. Результати розрахунків коефіцієнта кореляції та перевірки нульової гіпотези за $r_{кр.}$, t_T та Z_T зведені в табл.4.

За значеннями коефіцієнта кореляції за [30] знайдемо лінійні рівняння:

$$\Delta H_i = \Delta \bar{H}_i + r_p \frac{S_{\Delta H}}{S_{r_A}} (r_{A_i} - \bar{r}_A) : \quad (27)$$

$$298,15 \text{ К} \quad y = -152,569 \cdot x + 414,513; \quad (28)$$

$$400 \text{ К} \quad y = -316,294 \cdot x - 798,143; \quad (29)$$

$$900 \text{ К} \quad y = -1341,182 \cdot x + 3185,142; \quad (30)$$

де $\Delta H = y$; $r_A = x$.

За температури 200 К знайдемо нелінійне рівняння:

$$200 \text{ К} \quad y = -19753x^2 + 6238,1x - 382,45. \quad (31)$$

$(R^2 = 0,9991)$.

Таблиця 1

Лінійна та поліноміальна моделі залежності ентальпії від температури

Радіус атома, нм	Метал	$y = ax + b$	R^2	$y = ax^2 + bx + c$	R^2
0,157	Li	$y = 3,6745x - 410,72$	0,9985	$y = 0,0021x^2 + 2,323x - 210,29$	1,0
0,191	Na	$y = 1,2213x - 80,139$	0,9994	$y = 0,0006x^2 + 0,8625x - 32,416$	1,0
0,235	K	$y = 0,7351x - 36,744$	0,9996	$y = 0,0005x^2 + 0,4837x - 5,1443$	1,0
0,25	Rb	$y = 0,3399x - 13,5$	0,9999	$y = 0,0003x^2 + 0,1885x + 4,8712$	1,0
0,272	Cs	$y = 0,2214x - 7,9423$	1,0	$y = 0,0002x^2 + 0,1215x + 4,0424$	1,0
0,128	Cu	$y = 0,4433x - 144,42$	0,9992	$y = 5E-05x^2 + 0,3605x - 112,13$	1,0
0,144	Ag	$y = 0,2656x - 85,899$	0,9991	$y = 3E-05x^2 + 0,2076x - 64,5$	1,0
0,146	Au	$y = 0,143x - 45,73$	0,9994	$y = 1E-05x^2 + 0,1196x - 36,648$	1,0
0,112	Be	$y = 2,9368x - 782,43$	0,9876	$y = 0,0008x^2 + 1,4364x - 268,33$	0,9988
0,16	Mg	$y = 1,152x - 141,01$	0,9983	$y = 0,0002x^2 + 0,8804x - 77,107$	1,0
0,197	Ca	$y = 0,838x - 122,65$	0,9928	$y = 0,0003x^2 + 0,4656x - 22,137$	0,9997
0,215	Sr	$y = 0,3684x - 39,906$	0,9933	$y = 0,0001x^2 + 0,2089x + 0,7048$	0,9996
0,224	Ba	$y = 0,2875x - 36,369$	0,9953	$y = 8E-05x^2 + 0,1869x - 11,812$	0,9997
0,138	Zn	$y = 0,4279x - 131,96$	0,9997	$y = 9E-05x^2 + 0,3345x - 107,48$	1,0
0,155	Cd	$y = 0,2576x - 79,394$	0,9994	$y = 0,0001x^2 + 0,1442x - 51,966$	1,0
0,143	Al	$y = 1,0853x - 181,2$	0,9985	$y = 0,0003x^2 + 0,7065x - 63,097$	1,0
0,162	Sc	$y = 0,7786x - 189,83$	0,9811	$y = 0,0002x^2 + 0,2437x + 54,372$	0,9967
0,178	Y	$y = 0,3863x - 77,686$	0,9862	$y = 1E-04x^2 + 0,1679x + 21,612$	0,9966
0,147	Ti	$y = 0,7501x - 185,16$	0,9957	$y = 5E-05x^2 + 0,6325x - 126,84$	0,9965
0,16	Zr	$y = 0,4174x - 70,337$	0,9971	$y = 1E-05x^2 + 0,3868x - 56,784$	0,9974
0,167	Hf	$y = 0,1957x - 47,642$	0,9873	$y = 3E-05x^2 + 0,1093x + 1,8536$	0,9968
0,162	Sn	$y = 0,062x + 24,867$	0,9978	$y = -5E-05x^2 + 0,102x + 17,2$	1,0
0,175	Pb	$y = 0,1354x - 7,3296$	0,9998	$y = 2E-05x^2 + 0,117x - 3,5554$	0,9999
0,134	V	$y = 0,6413x - 158,02$	0,9946	$y = 9E-05x^2 + 0,4003x - 30,853$	0,9999
0,146	Nb	$y = 0,3395x - 77,005$	0,9947	$y = 3E-05x^2 + 0,2311x - 9,9329$	0,9998
0,149	Ta	$y = 0,172x - 33,68$	0,9971	$y = 1E-05x^2 + 0,1305x - 6,4164$	0,9994
0,1545	Bi	$y = 0,092x - 22,267$	0,9231	$y = -0,0005x^2 + 0,552x - 134,2$	1,0
0,13	Cr	$y = 0,7267x - 243,17$	0,9852	$y = 0,0002x^2 + 0,263x - 0,2073$	0,9999
0,139	Mo	$y = 0,345x - 98,314$	0,9888	$y = 5E-05x^2 + 0,1999x - 7,8854$	0,9998
0,141	W	$y = 0,1796x - 51,043$	0,9934	$y = 2E-05x^2 + 0,1067x - 1,2799$	0,9998
0,135	Mn	$y = 0,7502x - 292,22$	0,9859	$y = 0,0003x^2 + 0,2214x - 74,196$	0,9986
0,126	α -	$y = 0,6775x - 129,37$	0,9894	$y = 0,0001x^2 + 0,4482x - 58,056$	0,9968
0,126	γ -залізо	$y = 0,5708x + 32,325$	0,9959	$y = 7E-05x^2 + 0,4367x + 72,762$	0,9996
0,125	Co	$y = 0,6601x - 259,75$	0,9948	$y = 0,0001x^2 + 0,4036x - 141,28$	0,9992
0,124	Ni	$y = 0,5725x - 192,87$	0,9989	$y = 5E-05x^2 + 0,4645x - 143,3$	0,9999
0,137	Pt	$y = 0,1574x - 54,774$	0,9986	$y = 1E-05x^2 + 0,1253x - 38,729$	1,0

Таблиця 2

Залежність зміни ентальпії металів та сплавів від температури, радіусу атомів та порядкового номера в Періодичній таблиці первнів

Метал	Порядковий номер, Z	Радіус атома r_A , нм	ΔH , кДж/кг			
			200 К	298,15 К	400 К	900 К
Li	3	0,157	336,9	667,5	1049,1	–
Na	11	0,191	165,4	281	–	–
K	19	0,235	110,6	181,3	–	–
Rb	37	0,25	54,52	87,62	–	–
Cs	55	0,272	36,33	58,02	–	–
Cu	29	0,128	–	–	39,5	250
Ag	47	0,144	–	–	23,8	150
Au	79	0,146	–	–	13,3	81,7
Be	4	0,112	68,68	216,4	422,1	1727,3
Mg	12	0,16	109	205,6	312,5	906,1
Ca	20	0,197	81,34	143	209,8	623,1
Sr	38	0,215	45,51	74,98	106,4	293,3
Ba	56	0,221	30,89	50,31	74,29	224,8
Zn	30	0,138	–	–	40	–
Cd	48	0,155	–	–	24	–
Al	13	0,143	–	–	263,8	799,7
Sc	21	0,162	–	–	174,6	486,9
Y	39	0,178	–	–	97,81	260,95
Ti	22	0,147	–	–	155,6	456,5
Zr	40	0,16	38,1	68,2	101,2	285,3
Hf	72	0,167	–	–	47,57	126,6
Sn	50	0,162	–	–	50	–
Pb	82	0,175	–	33,2	46,4	–
V	23	0,134	–	–	140,1	408,8
Nb	41	0,146	–	–	83,61	226,9
Ta	73	0,149	–	–	45,82	121,2
Bi	83	0,1545	–	–	13	–
Cr	24	0,13	–	–	125,6	389,8
Mo	42	0,139	–	–	73,98	212,8
W	74	0,141	–	–	40,71	111,2
Mn	25	0,135	–	–	52,5	348
α -Fe	26	0,126	39,1	80,2	128	430
γ -Fe	26	0,126	155	200	254	528
Co	27	0,125	–	–	45,4	311
Ni	28	0,124	–	–	47,4	317
Pt	78	0,137	–	–	13,8	84,7

Таблиця 3

Результати перевірки нульової гіпотези рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції зв'язків $\Delta H_T \sim Z$, $\Delta H_T \sim r_A$ за його критичним значенням ($r_{кр.}$), критерієм Стюдента (t_T) та перетворенням Фішера (z_T)

Зв'язки між величинами	Рівні значущості	ΔH_T , кДж/кг				
		200 К	298,15 К	400 К	900 К	
Кореляційний зв'язок:		Розрахунковий коефіцієнт кореляції (r_p)				
$\Delta H_T \sim Z$		-0,6563	-0,6808	-0,5822	-0,7226	
$\Delta H_T \sim r_A$		-0,2816	-0,3100	-0,0141	-0,2083	
N		13	14	38	26	
f = N-2		11	12	36	24	
		Критичний коефіцієнт кореляції				
$r_{кр.} \{q = 1 - \frac{a}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	0,5529	0,5324	0,3202	0,3882
		$\alpha = 0,01$	0,6835	0,6614	0,4128	0,4958
$\Delta H_T \sim Z$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	0,842	0,782	0,550	0,537
			$\xi_2(r)$	1,187	1,279	1,818
	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	1,041	0,972	0,709	0,682
			$\xi_2(r)$	0,960	1,029	1,410
$\Delta H_T \sim r_A$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	1,963	1,717	22,71	1,864
			$\xi_2(r)$	0,509	0,582	0,044
	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	2,427	2,134	29,28	2,380
			$\xi_2(r)$	0,412	0,469	0,034
Кореляційний зв'язок:		Статистика Стюдента (t_p)				
$\Delta H_T \sim Z$		-2,8849	-3,2197	-4,2964	-5,1211	
$\Delta H_T \sim r_A$		-0,9733	-1,1295	-0,0846	-1,0433	
$t_T \{q = 1 - \frac{a}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	2,201	2,179	2,028	2,064
		$\alpha = 0,01$	3,106	3,055	2,719	2,797
$\Delta H_T \sim Z$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	0,763	0,677	0,472	0,403
			$\xi_2(t)$	1,311	1,478	2,119
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	1,077	0,949	0,633	0,546
			$\xi_2(t)$	0,929	1,054	1,580
$\Delta H_T \sim r_A$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	2,261	1,929	23,97	1,978
			$\xi_2(t)$	0,442	0,518	0,042
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	3,191	2,705	32,14	2,681
			$\xi_2(t)$	0,313	0,370	0,031
Кореляційний зв'язок:		Статистика перетворення Фішера (z_p)				
$\Delta H_T \sim Z$		-0,7863	-0,8306	-0,6658	-0,9131	
$\Delta H_T \sim r_A$		-0,2894	-0,3205	-0,0141	-0,2114	
$z_T \{q = 1 - \frac{a}{2}\}$		$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96	1,96
		$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58	2,58
S_Z		0,3162	0,3015	0,1690	0,2085	
$(z_T \cdot S_Z)$		$\alpha = 0,05$	0,6198	0,5910	0,3313	0,4087
		$\alpha = 0,01$	0,8159	0,7779	0,4361	0,5380
$\Delta H_T \sim Z$	$\xi_1(Z)$	$\alpha = 0,05$	0,788	0,712	0,498	0,448
			$\xi_2(Z)$	1,269	1,405	2,010
	$\xi_1(Z)$	$\alpha = 0,01$	1,038	0,937	0,655	0,589
			$\xi_2(Z)$	0,964	1,068	1,527
$\Delta H_T \sim r_A$	$\xi_1(Z)$	$\alpha = 0,05$	2,142	1,844	23,50	1,933
			$\xi_2(Z)$	0,467	0,542	0,043
	$\xi_1(Z)$	$\alpha = 0,01$	2,819	2,427	30,93	2,545
			$\xi_2(Z)$	0,355	0,412	0,032

Таблиця 4

Залежність приросту ентальпії від радіусу атома металів ІА групи Періодичної системи первнів за температур 200, 298,15, 400, 900 К та кореляційний аналіз

Первень	Радіус атома r_A , нм	ΔH_T , кДж/кг			
		200 К	298,15 К	400 К	900 К
Be	0,112	68,68	216,4	422,1	1727,3
Mg	0,16	109	205,6	312,5	906,1
Ca	0,197	81,34	143	209,8	623,1
Sr	0,215	45,51	74,98	106,4	293,3
Ba	0,221	30,89	50,31	74,29	224,8
Кореляційний зв'язок		Розрахунковий коефіцієнт кореляції (r_p)			
$\Delta H_T \sim r_A$		-0,5312	-0,9141	-0,9828	-0,9912
N		5	5	5	5
f = N-2		3	3	3	3
		Критичний коефіцієнт кореляції			
$r_{кр.}$	$\alpha = 0,05$	0,8783	0,8783	0,8783	0,8783
	$\alpha = 0,01$	0,9587	0,9587	0,9587	0,9587
$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	1,653	0,961	0,894	0,886
$\xi_2(r)$		0,605	1,041	1,119	1,129
$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	1,805	1,049	0,975	0,967
$\xi_2(r)$		0,554	0,953	1,025	1,034
		Статистика Стьюдента (t_p)			
t_p		-1,0859	-3,9046	-9,2177	-12,9695
t_T	$\alpha = 0,05$	3,182	3,182	3,182	3,182
	$\alpha = 0,01$	5,841	5,841	5,841	5,841
$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	2,930	0,815	0,345	0,245
$\xi_2(t)$		0,341	1,227	2,897	4,076
$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	5,379	1,496	0,634	0,450
$\xi_2(t)$		0,186	0,668	1,578	2,220
		Статистика перетворення Фішера (z_p)			
z_p		-0,5918	-1,5519	-2,3737	-2,7109
z_T	$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96	1,96
	$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58	2,58
S_Z		0,7071	0,7071	0,7071	0,7071
$(z_T \cdot S_Z)$	$\alpha = 0,05$	1,3859	1,3859	1,3859	1,3859
	$\alpha = 0,01$	1,8243	1,8243	1,8243	1,8243
$\xi_1(Z)$	$\alpha = 0,05$	2,342	0,893	0,584	0,511
$\xi_2(Z)$		0,427	1,120	1,713	1,956
$\xi_1(Z)$	$\alpha = 0,01$	3,083	1,176	0,769	0,673
$\xi_2(Z)$		0,324	0,851	1,301	1,486

Набір статистичних даних для прироста радіусу атома металів ІА групи
Періодичної системи первнів

Показник	T, К	Статистична числова характеристика	Метали ІА групи Періодичної системи первнів (Be, Mg, Ca, Sr, Ba)
r_A , нм		\bar{X}	0,1812
		S_x^2 , од ²	0,002019
		S_x , од	0,0449
		g , %	24,80
ΔH_{200} , кДж/кг	200	\bar{Y}_1	67,084
		S_y^2 , од ²	934,54373
		S_y , од	30,57
		g , %	45,57
$\Delta H_{298,15}$, кДж/кг	298,15	\bar{Y}_2	138,058
		S_y^2 , од ²	5600,5899
		S_y , од	74,8371
		g , %	54,21
ΔH_{400} , кДж/кг	400	\bar{Y}_3	225,018
		S_y^2 , од ²	20878,7906
		S_y , од	144,495
		g , %	64,21
ΔH_{900} , кДж/кг	900	\bar{Y}_4	754,92
		S_y^2 , од ²	369968,752
		S_y , од	608,25
		g , %	80,57

Як видно з табл. 4, для кореляційного зв'язку «зміна ентальпії ΔH_T від радіусу атома r_A », на відміну від даних табл.3 для 36 металів і стопів, для 5 металів ІА групи Періодичної системи первнів (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ступінь лінійності складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 1,041 - 1,129$; $\xi_2(t) = 1,227 - 4,076$; $\xi_2(Z) = 1,120 - 1,956$ (для всіх температур, окрім $T = 200$ К, для якої $\xi_2(r) = 0,605$; $\xi_2(t) = 0,341$; $\xi_2(Z) = 0,427$);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 1,025$ та $1,034$; $\xi_2(t) = 1,578$ та $2,220$; $\xi_2(Z) = 1,301$ та $1,486$ (для температур 400 та 900 К відповідно; для $T = 200$ К та $T = 298,15$ К $\xi_2(r) = 0,554$ та $0,953$; $\xi_2(t) = 0,186$ та $0,668$; $\xi_2(Z) = 0,324$ та $0,851$, відповідно, тобто $\xi_2(r) > 1$, $\xi_2(t) > 1$, $\xi_2(Z) > 1$ для високих температур T та $\xi_2(r) < 1$, $\xi_2(t) < 1$, $\xi_2(Z) < 1$ для температур $T = 200$ К та $T = 298,15$ К для рівнів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$, при цьому із збільшенням температури від 200 до 900 К ступінь лінійності зв'язку $\Delta H_T \sim r_A$ зростає.

Пояснити виявлені властивості можна наступним чином. Під час кристалізації металів (наприклад, у процесі охолодження розтопів) одночасно утворюється величезна кількість дрібних кристаліків, які заважають один одному вирости і набуди правильної форми. Тому будь-який металевий виріб має полікристалічну структуру, що складається із великої кількості дрібних кристаліків – так званих кристалітів, або зерен, які на відміну від чітко огранених монокристалів інших неорганічних речовин мають неправильну форму і різну просторову орієнтацію. З цієї причини у кристалічній структурі металів виникають дефекти, які суттєво впливають на фізичні властивості металів.

Висновки

1. Детально досліджено температурну залежність приросту ентальпії для металів та стопів. Встановлено, що зі зростанням температури приріст ентальпії

металів та сплавів збільшується, при цьому ця залежність лінійна або близька до неї. Зі зростанням порядкового номеру першого металу приріст ентальпії зменшується.

2. За результатами кореляційного аналізу встановлено, що між приростом ентальпії і радіусом атомів металів ІІА групи Періодичної системи перших за температури 200 К немає лінійного статистичного зв'язку, а за температур 298,15, 400 та 900 К є тісний лінійний статистичний зв'язок.

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Базюк Л.В. – викладач кафедри неорганічної та фізичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Мещерякова Н.В. – студентка V курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

- [1] Л.Н. Ларинов, Ю.Ф. Юрченко. *Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов.* Наукова думка, Киев. 438с. (1985).
- [2] В.І. Гомонай. *Фізична та колоїдна хімія. Підручник.* Нова книга, Вінниця. 496с. (2007).
- [3] В.И. Горшков, И.А. Кузнецов. *Основы физической химии.* Изд-во МГУ, Москва. 335 с. (1993).
- [4] Ф. Даниэльс, Р. Олберти. *Физическая химия.* Мир, Москва. 647с. (1978).
- [5] А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. *Краткий курс физической химии.* Металлургия, Москва. 368с. (1979).
- [6] А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. *Физическая химия: Учебник.* Химия, Москва. 320с. (2000).
- [7] Л.І. Каданер. *Фізична і колоїдна хемія.* Вища шк., Київ. 288 с. (1983).
- [8] М.Х. Карапетьянц. *Химическая термодинамика.* Химия, Москва. 584с. (1975).
- [9] В.А. Киреев. *Краткий курс физической химии.* Химия, Мрсква. 624с. (1978).
- [10] Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов. *Физическая химия.* Высш. шк., Москва. 328с. (1981).
- [11] О.І. Кононський. *Фізична і колоїдна хімія: Підручник.* Центр учбової л-ри, Київ.: 312 с. (2009).
- [12] К.С. Краснов. *Физическая химия.* Высш. шк., Москва. 512 с. (Ч 1); 332 с. (Ч 2). (1995).
- [13] И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый. *Физическая и коллоидная химия.* Вища шк., Киев. 296с. (1983).
- [14] В.І. Лебідь. *Фізична хімія: Підручник.* Фоліо, Харків. 480с. (2005).
- [15] В.С. Ліпатніков, К.М. Козаков. *Фізична і колоїдна хімія.* Вища шк., Київ. 198с. (1983).
- [16] А.Б. Лукьянов. *Физическая и коллоидная химия.* Химия, Москва. 288с. (1988).
- [17] К. Люпис. *Химическая термодинамика материалов.* Металлургия, Москва. 503 с. (1989).
- [18] А.С. Мороз, А.Г. Ковальова. *Фізична та колоїдна хімія.* Світ, Львів. 278с. (1994).
- [19] О.М. Полторац. *Термодинамика в физической химии.* Высш. шк., Москва. 320с. 1991.
- [20] А.В. Свідзинський. *Лекції з термодинаміки: Навч. посібник.* Вежа, Луцьк. 83с. (1999).
- [21] И.А. Семиохин. *Физическая химия.* Изд-во МГУ, Москва. 272 с. (2001).
- [22] А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. *Физическая химия: Учебник.* Высш. шк., Москва. 528 с. (1999).
- [23] А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. *Физическая химия.* Высш. шк., Москва. 496с. (1988).
- [24] К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. *Физическая химия.* В 2-х кн. Высш. шк., Москва. 319с. (2001).
- [25] В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. *Фізична і колоїдна хімія.* Прапор, вид-во Укр.ФА, Харків. 368с. (1999).
- [26] Ю.Г. Фролов, В.В. Белик. *Физическая химия.* Химия, Москва. 464 с. (1993).
- [27] Л.Б. Цветкова. *Фізична хімія: Теорія і задачі: Навч. посіб.* Магнолія-2006, Львів: 415с. (2008).
- [28] П. Эткинс. *Физическая химия. В 2-х томах.* Мир, Москва. 582с. (Т. 1). 584с. (Т. 2). (1980).
- [29] Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. *Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий.* Наука, Москва. 280с. (1976).
- [30] М.Н. Степнов. *Статистическая обработка результатов механических испытаний.* Машиностроение, Москва. 232с. (1972)
- [31] П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм. *Таблицы по математической статистике.* Финансы и статистика, Москва. 272с. (1982).
- [32] *Краткий справочник физико-химических величин.* / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Химия, Ленинград. 232с. (1983).

H.O. Sirenko, L.V. Bazyuk, N.V. Meshcheryakova

Thermophysical Properties of Metals and Alloys: Enthalpy Change Dependence from Temperature and Radius of Atoms

Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine, e-mail: liliya30@ukr.net

The dependence of enthalpy change from temperature, serial number and radius of atom of metals has been analyzed and proved by correlation and.

Shown that the growth temperature enthalpy of metals and stop growing. With the growth of the serial number of metal enthalpy decreases. Established that growth between enthalpy and the radius of metal atoms no linear connection between a group ІІА metals of periodic elements at temperatures 298.15, 400 and 900 K is close linear connection.

Key words: metals, alloys, enthalpy, thermophysical properties, correlation analysis, regression analysis.