

УДК: 542

ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ОХЛАЖДАЮЩИХ СМЕСЯХ

Пустовойтенко Ф.А.¹, Полянская И.С.¹

¹Вологодская молочнохозяйственная академия, Россия, Вологда, e-mail: poljanska69@mail.ru

Получение низкой температуры без холодильника, используя охлаждающую смесь, открыто мало известным русским учёным по имени Товий Егорович Ловиц, Он впервые получил охлаждение до - 50 °С, смешивая снег с хлоридом кальция и гидроксидом калия в 90-х годах XVIII века. Охлаждающие смеси — это такие смеси, которые состоят из реагентов, при смешивании которых происходит понижение температуры смеси. Чтобы приготовить охлаждающие смеси, обычно используют раствор соли в воде или раствор соли и снега. На языке химии происходит эндотермическая реакция, то есть реакция с поглощением окружающего тепла. Исследование посвящено рассмотрению охлаждающих смесей с точки зрения современной техники и технологий. Предложены области применения охлаждающих смесей в промышленных технологиях, в лабораторной практике для создания и поддержания низких температур, в медицине и в быту. Рассчитаны теоретические значения минимальных критических температур, которые можно получить, используя некоторые охлаждающие смеси.

Ключевые слова: практическая лабораторная химия, экспериментальная химия

ENDOTHERMIC REACTIONS USED IN COOLING MIXTURES

Pustovoitenko F.A.¹, Polyanskaya I.S.¹

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education, Vologda State Dairy Farming Academy, Russia, Vologda, e-mail: poljanska69@mail.ru

Working a low temperature without a refrigerator has been discovered by a little-known Russian scientist Tovi Egorovich Lovits in the 90s of the XVIII century. He has been a pioneer in working a low temperature of - 50 °C with cooling mixtures that consist of snow mixed with calcium chloride and potassium hydroxide. Cooling mixtures include reagents, causing the mixture temperature to decrease. To prepare cooling mixtures, a solution of salt and water or a solution of salt and snow is usually used. In terms of chemistry, an endothermic reaction or a reaction with ambient heat absorption takes place. The study is devoted to considering cooling mixtures from the point of modern equipment and technology. The authors write about using cooling mixtures in industrial technologies as well as in laboratory practice for working and maintaining low temperatures in medicine and in everyday life. The theoretical values of the minimum critical temperatures that can be obtained using some cooling mixtures are calculated and compared with the practical values of the minimum critical temperatures, described in literature and obtained in practical experience.

Keywords: Cooling mixtures, applied chemistry, thermodynamics

В истории химии, и науки вообще, известны зигзаги развития того, или иного направления, когда, практический поиск нового улучшенного материала, возвращает исследователей к давно сделанному открытию, но не нашедшему достойного применения. Так, например, открытие эффекта памяти формы восходит ещё к 1932 году, когда шведский исследователь Арне Оландер первым заметил это свойство в золото-кадмиевых сплавах. Советские металлурги Г. В. Курдюмов и Л. Г. Хандрос в 1948 году предсказали, а в 1949 году обнаружили сплав на основе алюминиевой бронзы. Попытки же реальной коммерциализации сплавов с эффектом известны лишь с 80-х годов XX века. Отчасти это можно объяснить тем,

что производство наиболее применяемого сплава с эффектом памяти нитинола осложнено тем, что для получения высококачественного сплава, необходимо тщательно выверять количество первичных компонентов, а при плавлении титан легко взаимодействует с газами, из-за чего плавка проходит с использованием вакуумно-индукционного метода и вакуумно-дуговой переплавки.

Развитие хирургической ортопедии привело увеличению потребности в этом материале, который сегодня находит применение для лечения пациентов с заболеваниями и травмами опорно-двигательного аппарата, для производства качественных дуг брекет-систем [7].

Однако в истории химии есть и такие, по началу многообещающие открытия, которые не нашли достойного применения по настоящее время, а также открытия, значение которых несколько раз пересматривалось с появлением новых сфер использования.

В настоящей обзорной работе мы рассмотрим одно из таких открытий – тепловые эффекты при растворении различных веществ. Цель настоящей работы – анализ направлений практического применения исследований по термодинамике растворения веществ.

Задачи настоящего исследования: изучение литературы, теоретическая проработка исследуемой темы, проведение «мысленного» эксперимента и прогнозирование направлений дальнейшего развития практической термохимии растворов.

Материалы и методы.

Исследование проводилось при непосредственном участии авторов на кафедре технологии молока и молочных продуктов в 2020-2021 годах «Вологодская государственная молочнохозяйственная академия имени Н.В. Верещагина».

В работе применялись общие методы теоретического и эмпирического уровней, в частности, патентный поиск, анализ, проведение «мысленного» опыта, синтез, формулировка выводов.

Основная часть.

Растворение многих солей – эндотермический процесс, используя который можно быстрее что-либо охладить (данные приведены для температуры воды 13 °С), или получить более низкие температуры, при смешении соли со снегом (с температурой 0 °С) (табл. 1).

Менее эффективны, но могут применяться в качестве охлаждающих смеси с KNO_3 , KCl . Как правило, при составлении смеси твёрдые вещества следует брать в измельчённом виде, а смесь хорошо примешивать. Часто в охлаждающих смесях использовали сразу 2-3 вещества для растворения. Сосуд со смесью обёртывали теплоизолирующим материалом, затем использовали специальный сосуд Дьюара.

Таблица 1.

Соль	Соль + вода		Соль + снег	
	Масса соли на 100 г. воды	Достигаемая температура	Масса соли в г. на 100 г. снега	Достигаемая температура
NH_4Cl	30	-5,1	25	-15,8
NH_4NO_3	60	-13,6	45	-17,3
NaNO_3	75	-5,3	50	-17,7
NaCl	36	10,1	33	-41,2
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250	12,4	143	-55,0

Растворение как средство для получения искусственного холода применялось издавна; так, например, римляне для охлаждения вина пользовались растворением калиевой селитры в воде. Этот же способ охлаждения описан физиком Blasius Villafranca в Риме в 1550 г. Latinus Tancredus в Неаполе в 1607 г. брал смесь снега с селитрой; наконец, о смеси толченого льда и поваренной соли упоминается Санторио в 1626 г [8].

Известно, что открытие эндотермического эффекта растворения некоторых веществ принадлежит малоизвестному широкой публике русскому химику Т.Е. Ловиц. Он впервые получил охлаждение до -50°C , смешивая снег с хлоридом кальция и гидроксидом калия [10].

Используя охлаждающую смесь со льдом, он намораживал на деревянной палке по нескольку фунтов ртути, придавая ей форму молотка, а затем, с его помощью забивал гвозди в толстую доску. Этот эффектный, но не безопасный опыт, Ловиц многократно проделывал на заседаниях Академии наук, а также демонстрировал перед царскими детьми – будущим императором Александром I и его братом Константином. Не удивительно, что открывший ледосоляное охлаждение, Ловиц дожил только до 47 лет [2, с.60].

Ледосоляное охлаждение — получение искусственного холода в результате таяния смеси льда и некоторых солей. Понижение температуры при ледосоляном охлаждении происходит вследствие поглощения теплоты при плавлении льда и растворении соли. Состав охлаждающей смеси определяется по зависимости температуры начала кристаллизации раствора от его концентрации (по диаграмме растворимости). Обычно применяется смесь из мелкого льда и поваренной соли (NaCl). Температура таяния смеси при 22,4% NaCl (по массе в растворе) равна $-21,2^\circ\text{C}$ [4].

На железной дороге такие специальные вагоны называются вагон изотермический, вагон-холодильник. Изотермические вагоны-ледники, эксплуатировались в России с 1862 года. По предложению министра путей сообщения проф. Щукина, разрабатывались и испытывались различные варианты холодильных вагонов.

Известно, что Николай Васильевич Верещагин также обращался с проектами и ходатайствами к железнодорожным компаниям, к правительству с требованием развития

инфраструктуры вагонов-холодильников, без которых невозможно доставить продукцию развивающегося маслоделия за границу [1, с. 53]. Всеобщие усилия Н.В. Верещагина принесли весомые результаты. До начала его деятельности Россия практически не вывозила в Европу сливочного масла. В 1897 г. его экспорт составил более 500 тыс. пудов на сумму 5,5 млн. рублей, а в 1905 г. – уже 2,5 млн. пудов на сумму в 30 млн. рублей.

Использование вагонов-ледников (а солёный лёд позволял даже в таких примитивных устройствах поддерживать температуру -21°C .), для доставки замороженного масла, мяса, охлаждённых фруктов и овощей в разные районы страны. Через определённое расстояние, у крупных станций, были построены фабрики льда, который регулярно заменялся в изотермических вагонах-ледниках. Лёд для транспортировки замороженных продуктов представлял собой замороженный рассол — температура в вагоне тогда была ниже -20°C .

Эксплуатировались также холодильные поезда, в которых охлаждение достигалось циркуляцией соляного рассола и вагоны для фруктов, в которых температура была не ниже -3°C . Общее количество вагонов-ледников на русской железной дороге составляло на 1 января 1910 года 1818 холодильных прицепников (рис. 1).

Изобретение первого вагона-рефрижератора системы Силича с относят только к 1910 году [5].

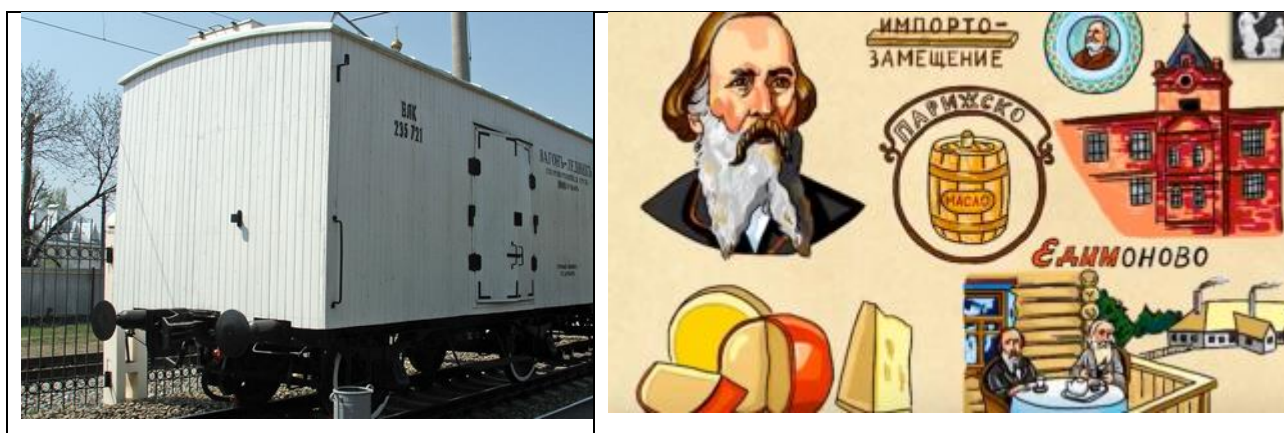


Рис. 1. Вагон-ледник, благодаря которым в начале XX века удалось осуществить прорыв в маслоделии и сыроделии, осуществить импортозамещение (в Единово Н.В. Верещагин и М.В. Ломоносов)

Ледосоляное охлаждение позволяло получать в холодильных камерах низкие температуры и применялось также на автомобильном транспорте при перевозке пищевых продуктов.

В лабораторной практике для разделения продуктов реакции, обладающих различной растворимостью, для ускорения кристаллизации, или для более полного выделения вещества из маточного раствора требуется применять охлаждение. В качестве охлаждающего агента часто используется перемешанная смесь измельченного льда и соли. Температура такой охлаждающей смеси зависит от соотношения льда и соли. Смесью, в которой соотношение

льда и соли составляет 3: 1, можно охлаждать до—18 °С, а при соотношении льда и соли 6 :1 — до —10 °С.

Более низкие температуры можно получить при использовании в смеси твёрдый оксид углерода CO₂. Для достижения более низких температур применяют ацетон, охлажденный твердой углекислотой -78°С. Твердая углекислота (сухой лед) в смеси с эфиром (C₂H₅OC₂H₅) также имеет температуру -78°С. Вместо ацетона или эфира можно применять денатурат. Добавлять твердую углекислоту к ацетону нужно весьма осторожно, небольшими кусками, во избежание бурного вспенивания, сопровождающегося выбросом. Дробить твердую углекислоту следует только в защитной маске или очках [11, с.14]. В настоящее время для получения сверхнизких температур в лабораторной практике получил жидкий азот.

Далее с практической точки зрения применения при эксплуатации техники испытывались охлаждающие смеси, содержащие органический растворитель (ацетон, этанол) и угольную кислоту. Высокая летучесть такой смеси была основным недостатком широкого применения. Добавление в эту смесь до 2% высшего парафинового углеводорода, например, пентана, снижает летучесть охлаждающей смеси 24,7% по патенту SU 1151568 1976 года.

Патентный поиск также показал, что охлаждающие смеси, на изобретение которых получены авторские права (Патенты СССР, или РФ) включают:

- углекислоту и органический растворитель, отличающаяся тем, что, с целью снижения летучести компонентов и увеличения стабильности смеси, она дополнительно содержит хлористый кальций, SU578319A1, 1977 года;

- глицерин и этиленгликоль являются растворителями в подавляющем большинстве охлаждающих жидкостей в производстве охлаждающих жидкостей, предназначенных для системы охлаждения двигателей внутреннего сгорания автомобилей, сельскохозяйственных машин, специальной техники, в качестве теплоносителя в различных теплообменных аппаратах, эксплуатируемых при низких и умеренных температурах. Подобные смеси находят применение при работе с металлами, для предупреждения перегрева последних.

В частности, предлагаемая по одному из способов (Патент - RU2182585C2 2002 года) охлаждающая жидкость включает этиленгликоль, воду дистиллированную, бензоат и нитрит натрия, пеногаситель ПМС-200 А, краситель - флуоресценнатрия, а также динатрий фосфат при следующем содержании компонентов, мас. %: этиленгликоль 50,00-53,00, бензоат натрия 4,00-6,00, динатрий фосфат 1,00-1,18, нитрит натрия 0,10-0,13, ПМС-200 А 0,001-0,010, флуоресценнатрия 0,005-0,010, дистиллированная вода остальное. Достигается повышение потребительско-эксплуатационных показателей, а именно повышение эффекта люминесценции раствора и расширение цветового диапазона оттенков окраски, обеспечивающих эксплуатационную комфортность потребителю, работающему в вечернее и ночное время суток, а также повышение антикоррозионных свойств охлаждающей жидкости.

Локальная гипотермия – лечебное воздействие на ограниченные участки тела холодových факторов, которые снижают температуру тканей не ниже пределов их криоустойчивости (5-10°C).

Применяемые по настоящее время охлаждающие средства в медицине содержат неорганическую соль и воду, разделенные перегородкой. При разрыве перегородки соль растворяется в воде с эндотермическим эффектом. В промышленности выпускают такие пакеты под маркой Снежок, Апполо, Мирали др. Такие пакеты удобны для применения в полевых условиях, поскольку не требуют привлечения холода извне. Но при малой теплоемкости пакеты одномоментного действия не эффективны в условиях жаркого климата и не могут обеспечить оптимальный уровень гипотермии при различных медицинских показаниях [8].

Для получения сверхнизких температур, близких к абсолютному нулю, в физике низких температур используют растворение жидкого гелия ^3He в жидком ^4He , или жёсткое магнитное охлаждение [6] солей редкоземельных элементов (например, сульфата гадолиния), хромокалиевых, железоаммониевых, хромометиламмониевых квасцов и ряд других парамагнитных веществ. Кристаллическая решётка этих веществ содержит ионы Fe, Cr, Gd с недостроенными электронными оболочками и отличным от нуля собственным магнитным моментом (спином).

Эксперименты по получению низких температур с помощью охлаждающих смесей с древних времён, по сегодняшний день остаются во внимании исследователей разного уровня, включая обучающий эксперимент [8], рис. 2.

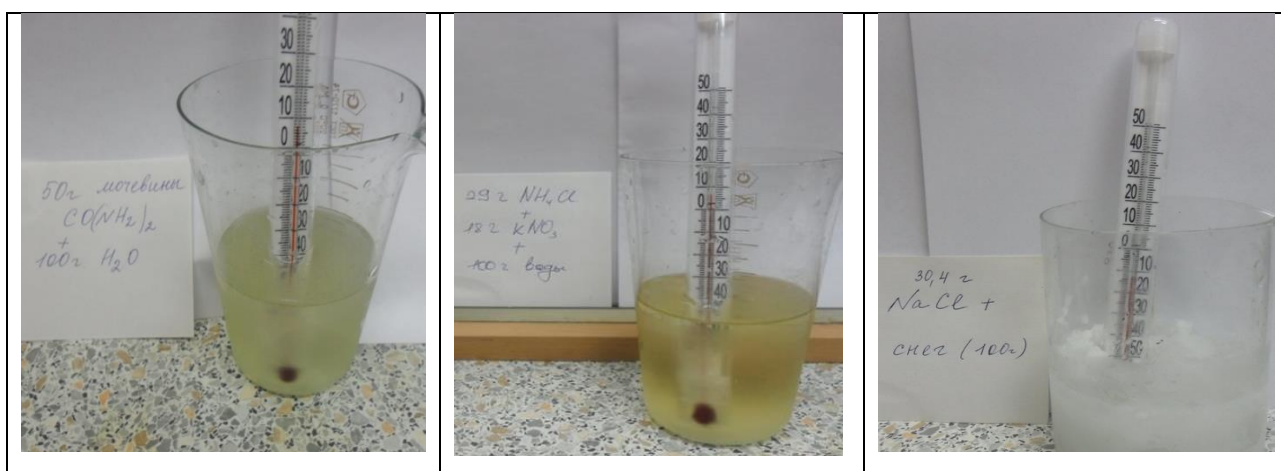


Рис.2. Опыты по получению низких температур с помощью охлаждающих смесей [8].

Результаты.

Предположим, нам необходимо для аналитических целей достичь кратковременно низких температур, аналогичных, которые получают с применением ацетона, охлажденного твердой углекислотой ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), но при этом использовать обычную поваренную соль и

морозильную камеру, способную поддерживать температуру ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Возможно ли достижение необходимой температуры?

«Мысленный эксперимент», как вид познавательной деятельности, в которой ключевая для той или иной научной теории ситуация разыгрывается не в реальном эксперименте, а в воображении, состоял в получении наиболее возможных низких температур при использовании безопасных способов получения используя одновременно два способа охлаждения: ледосоляное охлаждение и современную морозильную камеру компрессорного типа.

Второй закон Рауля гласит: Понижение температуры замерзания бесконечно разбавленных растворов нелетучих веществ не зависит от природы растворённого вещества и прямо пропорционально моляльной концентрации раствора.

Используя, онлайн-калькулятор расчёта снижения температуры замерзания в растворе, получаем, что, при массовой доле NaCl 50% можно добиться снижения температуры более, чем на $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. температуры ниже 80 , и заданного задачей значения тем более. Однако, будет ли отличаться полученная температура, если при -31.79 рассол уже замерзнет. Применим ли закон Рауля к кристаллической форме растворителя? Если обратиться к таблице 1, снег, как кристаллическая форма воды даёт разницу понижения температуры аналогичную использованию жидкой формы воды. Значит для проведения реального эксперимента для проверки мысленного необходимо лёд ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) быстро превратить в колотый и смешать добавить к нему необходимое количество соли. Однако, если морозильная камера может поддерживать минимально низкую температуру ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), только если при снижении её в процессе эксперимента ниже поддерживаемой, не произойдёт автоматическое отключение охлаждения. Таким образом, реальный эксперимент по заданным условиям осуществить непросто.

Массовая доля NaCl в рассоле	Температура начала кристаллизации, $^{\circ}\text{C}$
30	-13.63
40	-21.20
50	-31.79

Следует ли из этого, что в эпоху, когда достаточно доступными являются компрессора с хладагентами, востребованность метода охлаждающих смесей исчезнет? Ведь в качестве экологических хладагентов довольно применяют углеводороды (пропан, этилен, пропилен, изобутан), азот и диоксид углерода.

Когда практически может возникнуть необходимость использования старейшего открытия получения низких температур с помощью охлаждающих смесей в будущем?

Заключение.

Таким образом, охлаждающие жидкости для систем охлаждения двигателей внутреннего сгорания автомобилей и использование крио-пакетов в медицине и в лабораторной практике, получение сверхнизких температур в физике – вот основные направления современного использования эндотермических эффектов растворения и понижения температуры кристаллизации (замерзания) растворов.

Исходя из обзора доступной литературы можно сделать следующий вывод.

В некоторых случаях применение древнего метода будет ещё длительное время является оправдано эффективным и безопасным:

- охлаждающие смеси в лабораторных условиях позволяют проводить исследование в открытой термодинамической системе;

- низкозамерзающих антифризов, предназначенных для применения в системах охлаждения двигателей;

- для охлаждения и замораживания пищевых продуктов, а также их хранения и транспортировки в замороженном состоянии с помощью сухого льда (твёрдой двуокиси углерода);

- для производства гипотермических пакетов в фармации;

- при обработке металла для устранения его перегрева и др.

- для получения сверхнизких температур, близких к абсолютному нулю, для которого со временем, возможно, будут найдены более безопасные формы осуществления.

Список литературы:

1. Н.В. Верещагин. Дело жизни. – Вологда: М-Арт, 2017. – 127 с.
2. Крюкова Т. Жизнь замечательных людей. Химия и Химики - №5.- 2009. 245 с.
3. Макромолекулярные синтезы. Вып. 2. М.: Мир, - 1969. – С. 78
4. Большая Советская Энциклопедия (БСЭ) 1926-1990г. <https://studentlib.ru/>
5. История грузовых железнодорожных перевозок в России XIX-XX века <https://ru-railway.livejournal.com/3480877.html>
6. Магнитное охлаждение <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/072/372.htm>
7. Википедия. Нитинол. <https://ru.wikipedia.org/wiki/>
8. Охлаждающие смеси из соли и льда. Эксперимент «Охлаждающая смесь» / Я. Баранова, О.М. Овчинникова. Балахна. 2013. <https://sashapanfilova.ru/ohlazhdayushchie-smesi-iz-soli-i-lda-eksperiment-ohlazhdayushchaya-smes-ledniki-v/>.
9. Полянская И.С. Соли, применяемые для охлаждения // Вологодская ГМХА, лайфхаки: сельское хозяйство, переработка сельхоз сырья, домоводство. - 2016. https://vk.com/doc93866000_438435812?hash=eb8606b2f0d2c68941&dl=a834b42f2122b06199
10. Полянская И.С., Пустовойтенко Ф.А. История химии в России // Библиотека Института повышения квалификации и профессиональной переподготовки. 2022. https://vk.com/doc93866000_630446663?hash=636236cd40bd932b08&dl=898c510dec21a6c6da
11. Практикум по общей химии Смеси солей, применяемые для охлаждения // Справочник химика 21 <https://www.chem21.info/info/1845423/>
12. Химия. Онлайн-калькулятор расчёта снижения температуры замерзания в растворе <https://planetcalc.ru/353/?percentage=50&molar mass=58.5&solvent=%7B%22pkID%22%3A2452%2C%22solvent%22%3A%22D0%92%D0%BE%D0%B4%D0%B0%22%2C%22eb%22%3A0.52%2C%22cr%22%3A1.86%2C%22boiling%22%3A100%2C%22freezing%22%3A0%7D>