кислорода, то во втором — суммарное изменение объема газа за счет поглощения кислорода и выделения углекислого газа плодами.

Измерение скорости газообмена необходимо проводить через 30 мин после закрывания крышки эксикатора, в течение которых происходит установка теплового и газового равновесия. Повторные измерения интенсивности дыхания плодов можно проводить в течение 4 ч при закрытой крышке, после чего воздух в эксикаторе необходимо обновить из-за расходования кислорода.

Приведенные результаты измерения скорости потребления кислорода для различных видов плодов (рис. 1) свидетельствуют о том, что указанный метод может быть использован для измерения скорости дыхания плодов в процессе хранения и изучения реакции плодов на воздействие физико-химических факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вознесенский В. Л., Заленский О. В., Семихатова О. А. Методы исследования фотосинтеза и дыхания растений.— М.— Л., 1965.
2. Джессен У. Ботаническая гистохимия.— М., 1965.
3. Куперман И. А., Хитрова Е. В. Дыхательный газообмен как элемент производственного процесса растений.— М., 1977.
4. Умбрейт В. В. Манометрические методы изучения тканевого обмена.— М., 1951.
5. Гордон А., Форт Р. Спутник химика.— М., 1976, с. 450.

Поступила в редакцию
13.12.82
УДК 541.10

Кафедра биофизики

А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

ЗАКОНОМЕРНОСТЬ В ВИДЕ РЯДА ИЗОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ И ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Связь между энтропией и энергией или соответствующими активационными параметрами (изопараметрические зависимости, компенсационные эффекты) может не иметь четкого физического смысла [1, 2]. Вместе с тем существуют связи такого же рода, обусловленные физико-химическими свойствами веществ или особенностями их взаимодействия [3—6], которые, однако, не всегда легко отделить от предыдущих, хотя для этой цели и предложены некоторые способы [5—7]. На пути выявления более общих закономерностей может оказаться полезной процедура перехода к «суперкорреляционным» зависимостям, существование которых отмечено в [4, 8, 9]. В [9] показано, что такого рода корреляция параметров, входящих в компенсационный эффект, представляет собой аррениусову зависимость для значений констант скорости, не зависящих от тех факторов, которые вызывают изменение первичных экспериментальных значений энергии активации и предэкспоненциального множителя. Кинетические параметры, получающиеся из «суперкорреляции», являются в этом смысле инвариантными характеристиками реакции. Формально к такой инвариантности приводит то, что компенсационный эффект является условием образования пучка аррениусовыми прямыми, а координаты центров таких пучков, если имеет место «суперкорреляция», линейно зависят.

Для подтверждения существования «суперкорреляций» необходимо использовать изопараметрические соотношения (первичные корреляции), физический смысл которых надежно выяснен. Этому требованию удовлетворяют результаты, полученные Е. С. Рудаковым [4].

В [4] показано, что при введении вместо полных термодинамических величин F (энергия Гельмгольца), U (внутренняя энергия), S (энтропия) функций взаимодействия $F = F^* - F$; $U = U^* - U$; $S = S^* - S$ (* — стандартное состояние, за которое принято состояние квантового идеального газа при температуре, объеме и составе реальной системы, подчиняющейся той же статистике), компенсационный эффект проявляется особенно «чисто» — в единых компенсационных зависимостях объ-

единяются соответственно газообразные, жидкие и твердые вещества. Общее уравнение компенсационного эффекта имеет вид:

$$\hat{S} = S_0 + \frac{b}{298} \hat{U}, \quad (1)$$

причем S_0 и b для указанных трех агрегатных состояний равны соответственно 0 и 0,5; 2 и 0,4; 10 и 0,02. В [4] интерпретировано (1), S_0 , b и отмечено существование корреляции между S_0 и b . Однако интерес представляет и конкретная форма отмеченной корреляции, которая легко получается из приведенных цифр:

$$S_0 \cong 10,5 - 21b. \quad (2)$$

Чтобы расшифровать «суперкорреляцию» (2), выясним смысл коэффициента и свободного члена в (2). Для этого достаточно обратить внимание на то, что (2) есть условие образования прямыми (1) пучка, центр которого задан координатами $S_n = 10,5$; $U_n/298 = 21$. Отсюда видно, что свободный член в (2) имеет смысл энтропии, причем

$$U_n/298 = 2S_n = 21 \text{ э. е.}, \quad (3)$$

что соответствует (1) для газов. Полученное значение 21 э. е. практически совпадает (с учетом поправки на R , следующей из $\Delta H = U + RT$) с энтропией образования (при стандартных условиях) моля газа в различных химических процессах (22,5 э. е.), найденной Н. И. Кобозевым [10], и константой Трутона (21—22 э. е.), характеризующей молярное увеличение энтропии в процессе парообразования при нормальной температуре кипения. В целом для химических процессов и парообразования в [10] дается стандартная энтропия образования $\Delta S^0 \cong 23$ э. е., таким

образом $2S_n + R \cong \Delta S^0$. Поскольку конкретные значения U_n и S_n , связанные с ΔS^0 , через (2) входят и в (1), можно заключить, что описанный в [4] компенсационный эффект (1) опосредованно связан с приближительным равенством молярной энтропии ΔS^0 образования газов, которое непосредственно предопределяет «суперкорреляцию» (2). Три варианта (три набора S_0 и b) компенсационного эффекта (1) вызваны идентичностью агрегатного состояния веществ [4]. Указанной идентичности отвечает приближительное равенство величин, имеющих смысл энергии Гельмгольца (F) при температуре 298/ b . Это следует из того, что (1) выступает в качестве условия образования пучков прямыми

$$F = U - TS. \quad (4)$$

Последовательный переход типа (4) $\rightarrow$ (1) $\rightarrow$ (2) к корреляционным зависимостям более общего характера можно осуществить не только в случае термодинамических, но и кинетических величин, а также параметров процесса горения [9]. Можно сделать вывод поэтому о том, что близость или совпадение каких-либо характеристик веществ или реакций проявляется в изопараметрических зависимостях между эмпирическими параметрами, косвенно определяющимися этими характеристиками. Возможность перехода к более общему совпадающим или близким характеристикам проявляется в последующей корреляции параметров, вызванной, например, новым варьированием условий протекания реакции путем изменения природы катализатора, взятого из определенного ряда их. Указанная закономерность в виде цепи корреляционных зависимостей геометрически интерпретирована в [9]. Она может быть полезна при раскрытии причин сходства свойств веществ и количественной оценки характеристик, обуславливающих это сходство.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блюменфельд Л. А. Проблемы биологической физики.— М., 1977.
2. Logvinenko V. A., Peshchevitsky V. I., Glugova O. V.— J. Therm. Anal., 1980, v. 18, № 3, p. 463.
3. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций.— Л., 1977.
4. Рудаков Е. С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия.— Новосибирск, 1968.
5. Exner O.— Coll. Czech. Chem. Commun., 1964, v. 29, № 5, p. 1094.
6. Krug R. R., Hunter W. G., Grieger R. A.— Nature, 1976, v. 261, № 5561, p. 566.
7. Рудницкий Л. А., Замятина О. В., Алексеев А. М.— Теоретич. и эксперимент. химия, 1978, т. 14, № 2, с. 407.
8. Galwey A. K., Brown M. E.— J. Catalys., 1979, v. 60, № 2, p. 335.
9. Лесникович А. И.— Ж. физ. химии, 1981, т. 55, № 5, с. 1165.
10. Кобозев Н. И.— Ж. физ. химии, 1948, т. 22, № 8, с. 1002.

Поступила в редакцию
15.02.82.

ИИИИ ФХП

УДК 631.3 : 636.51 + 621.365

В. А. КОРОТНИКОВ

СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ РЕЗИСТИВНЫЙ ПЛЕНОЧНЫЙ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Тенденция создания резистивных электронагревательных элементов в виде толстослойных полупроводниковых пленок (ПЭН) обусловлена стремлением снизить расход дефицитных металлических сплавов, повысить равномерность теплового потока на обогреваемой поверхности, теплотехнические и энергетические характеристики электронагревательных приборов.

Особый интерес представляют приборы, совмещенные с ПЭН в единую неразъемную конструкцию (различные емкости, котлы, ванны, отопительные панели и другие) [1, 2].

Известны резистивные пленки по стеклу, керамике, металлу, где связующим является неорганическое стекло, а функциональным токопроводящим наполнителем — порошки металлов (никеля, кадмия, ферросилиция, серебра, золота и др.) [3, 4]. Недостаток этих пленок — высокая стоимость, сравнительно небольшая поверхность теплосъема, сложная технология изготовления.

В НИЛ ПЭН БИМСХ методом многофакторного эксперимента синтезированы резистивные пленки, имеющие в своем составе стеклосвязку, содержащую окислы SiO_2 , Na_2O , Li_2O , K_2O , B_2O_3 , CaO , BaO , MgO , SnO_2 , SrO , Na_3AlF_6 со шликерными добавками, а в качестве функционального наполнителя — порошок титан [5]. Технология изготовления электронагревательных приборов с ПЭН достаточно проста и состоит в нанесении методом пульверизации на стальную эмалированную поверхность токопроводящей пленки в виде шликера, которая высушивается при $100\text{--}120^\circ\text{C}$ и обжигается в электрической печи в течение 1,5 мин. при $740\text{--}800^\circ\text{C}$ в окислительной атмосфере.

Для исследования электрофизических и эксплуатационных характеристик разработанного резистивного покрытия были изготовлены образцы по приведенной технологии. По краям токопроводящей пленки методом металлизации нанесены латунные электроды для пайки контактных проводов. Покрытие герметизировано легкоплавкой стеклоэмалью.

Результаты исследования показали (рис. 1), что с увеличением температуры обжига сопротивление покрытия падает, а температурный коэффициент сопротивления (ТКС) возрастает, что характерно для большинства композиционных резистивных пленок, формирование которых связано с процессами спекания функционального наполнителя [6].

Эксплуатационные испытания проводились в течение 1800 ч непрерывной работы в воздухе при температуре на поверхности образцов до 400°C . Было установлено, что сопротивление резистивной пленки возра-