

**Рис. 2.** Схема эксперимента по возникновению турбулентности в ламинарной воздушной струе под действием звука; 1 – сопло воздушной струи с внутренним диаметром 1,5 мм; 2 – пламя горячей свечи; L – длина ламинарного участка воздушной струи.

#### ВЫВОДЫ:

1. Показано, что в потоке вязкого теплопроводного газа нарушается линейный закон Гука, связывающий изменение давления с относительной объемной деформацией.
2. Экспериментально установлено, что акустические возмущения низкой частоты 130÷1000 Гц приводят к возникновению турбулентности в воздушной струе.
3. Полученные аналитические зависимости для нелинейной добавки модуля объемной упругости, уточненного нелинейного закона Гука, связывающего изменение давления с изменением плотности, подтверждаются вычислительным и натурным экспериментами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Турбулентные течения. – М. : Наука, 1977. – 252 с.
2. Рэлей. Теория звука. Т. II. – М. : Изд-во техн.-теор. лит. 1955. – 475 с.
3. Майер В.В. Простые опыты со струями и звуком. – М. : Наука, 1985. – 128 с.
4. Власов Е.В., Гиневский А.С. Влияние акустических возмущений на переход ламинарного пограничного слоя в турбулентный. – Учен. зап. ЦАГИ, 1971, т. II. – № 2, – С. 1–10.
5. Поляков Н.Ф. Индуцирование гидродинамических волн в ламинарном пограничном слое продольным звуковым полем. – В кн.: Симпозиум по физике акустико-гидродинамических явлений. – М. : Наука, 1975, – С. 216–223.
6. Качанов Ю.С., Козлов В.В., Левченко В.Я. Возникновение турбулентности в пограничном слое. – Новосибирск : Наука, 1982. – 151 с.
7. Воронков С.С. О модуле упругости вязкого теплопроводного газа. / Электронный журнал «Техническая акустика», 2010. – № 4. – Режим доступа: <http://www.ejta.org>.
8. Воронков С.С. О скорости звука в потоке вязкого газа с поперечным сдвигом. Электронный журнал «Техническая акустика» 2004, № 5. – Режим доступа: <http://www.ejta.org>.

*М.Л. ДАВТЯН, В.Н. ВОЛКОВ*

### **ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ ОКСИДОВ НИОБИЯ (V) И ТАНТАЛА (V)**

Методом pH-метрического гетерогенного титрования водных суспензий оксидов ниобия (V) и тантала (V) раствором гидроксида натрия определено химическое строение поверхностного кислотного центра, которое описывается общей формулой  $(-O-)_2\text{Э}(\text{OH})_3^0$ , рассчитаны их концентрации, ступенчатые константы кислотной диссоциации и сделан вывод о более сильных кислотных свойствах оксида ниобия по сравнению с оксидом тантала.

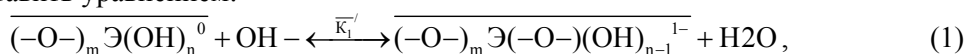
Оксиды ниобия (V) и тантала (V) применяются в различных областях техники, являются промежуточными продуктами при получении Nb и Ta, их сплавов и соединений. Они проявляют кислотные свойства при сплавлении с оксидами, гидроксидами и карбонатами щелочных металлов. Суспендированные в воде пентаоксиды ниобия и тан-

тала сообщают ей рН ~4,5 и титруются щелочами. Научный интерес представляет общая задача одновременного определения химического строения, концентраций и констант кислотной диссоциации поверхностных кислотных (активных) центров. Эта задача и составляет цель настоящего исследования.

Методический подход, использовавшийся при изучении строения и силы кислотно-основных центров Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, описан в работе [1]. Экспериментальная часть исследования заключалась в гетерогенном рН-метрическом титровании водных суспензий оксидов (m=0,5 г, V(H<sub>2</sub>O)=10 мл) 0,01 моль/л водным раствором гидроксида натрия. Измерение рН осуществляли стеклянным электродом на иономере «Эксперт 001» при комнатной температуре и постоянном перемешивании. В работе использованы оксиды особой чистоты.

Из условия электронейтральности химическое строение гидроксированного Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> можно представить общей формулой  $\overline{(-O-)_m \text{Э}(\text{OH})_n^0}$  (Э – Nb<sub>5</sub><sup>+</sup> или Ta<sub>5</sub><sup>+</sup>), где сумма коэффициентов (m+n) равна пяти.

Первую реакцию взаимодействия поверхностного кислотного центра со щёлочью можно представить уравнением:



где

$$\overline{K_1'} = \frac{[\overline{(-O-)_m \text{Э}(-O-)(\text{OH})_{n-1}^{1-}}]}{[\overline{(-O-)_m \text{Э}(\text{OH})_n^0}][\text{OH}^-]} = \frac{C_{\text{OH}^-}}{(C_3 - C_{\text{OH}^-})[\text{OH}^-]}, \quad (2)$$

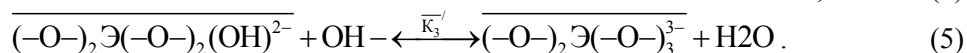
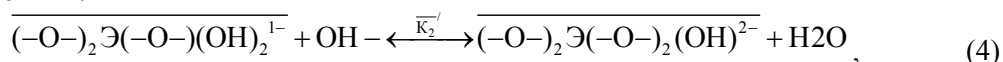
(C<sub>3</sub> – концентрация ионов Э<sup>5+</sup> на поверхности образца Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; C<sub>OH<sup>-</sup></sub> – количество щелочи, израсходованное на реакцию (1); [OH<sup>-</sup>] [OH<sup>-</sup>] – равновесная концентрация гидроксид-ионов, моль/л). Выражение (2) можно преобразовать в линейную форму:

$$\frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{1}{C_3 \cdot \overline{K_1'}} + \frac{1}{C_3} [\text{OH}^-] \quad (3)$$

и из графика в координатах  $\frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{OH}^-}} - [\text{OH}^-]$  найти значения C<sub>3</sub> и  $\overline{K_1'}$ . Начальные участки данной зависимости действительно имеют линейный характер, что позволяет по тангенсу угла наклона найти значение  $\frac{1}{C_3}$ , а значение  $\frac{1}{C_3 \cdot \overline{K_1'}}$  – по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат при экстраполяции до [OH<sup>-</sup>] = 0. В результате графического определения получены следующие значения: C<sub>Nb</sub> = 2,7 · 10<sup>-4</sup> моль/л (5,2 · 10<sup>-6</sup> моль/г) и lg  $\overline{K_1'}$  = 9,4; C<sub>Ta</sub> = 1,75 · 10<sup>-4</sup> моль/л (3,5 · 10<sup>-6</sup> моль/г) и lg  $\overline{K_1'}$  = 8,8.

Расчёт расхода щёлочи на единицу поверхностного комплекса по формуле  $n_{\text{OH}^-} = C_{\text{OH}^-} / C_3$  показал, что n<sub>OH<sup>-</sup></sub> принимает наибольшие значения, равные 2,39 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и 2,98 (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Это означает, что поверхностный кислотный центр  $\overline{(-O-)_m \text{Э}(\text{OH})_n^0}$  принимает участие в трёх последовательных реакциях со щёлочью. Следовательно, значение коэффициента n равно трём, а значение m – двум. Тогда формула поверхностного кислотного центра пентаоксида имеет вид  $\overline{(-O-)_2 \text{Э}(\text{OH})_3^0}$ .

Вторая и третья реакции кислотных центров со щёлочью протекают по следующим уравнениям:



Значения  $\overline{K'_2}$  и  $\overline{K'_3}$  рассчитывали на основе уравнений материального баланса с учётом всех форм образующихся поверхностных комплексов:  $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \lg \overline{K'_2} = 7,8$ ,  $\lg \overline{K'_3} = 7,0$ ;  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \lg \overline{K'_2} = 6,9$ ,  $\lg \overline{K'_3} = 5,8$ .

Мы рассчитали ступенчатые константы кислотной диссоциации поверхностных гидроксогрупп ( $\overline{K'_n}$ ), которые связаны с константами реакций (1), (4) и (5) ( $\overline{K'_n}$ ) уравнением  $\text{p}\overline{K'_n} = 14 - \lg \overline{K'_n}$ . Получены следующие значения  $\text{p}\overline{K'_n}$  для  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ :  $\text{p}\overline{K'_1} = 4,6$  и  $5,2$ ;  $\text{p}\overline{K'_2} = 6,2$  и  $7,1$ ;  $\text{p}\overline{K'_3} = 7,0$  и  $8,2$ . Сопоставление полученных данных позволяет сделать вывод о более сильных кислотных свойствах оксида ниобия по сравнению с оксидом тантала. Это согласуется с данными работы [2], в которой установлено, что резкое возрастание растворимости  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  наблюдается при  $\text{pH} \sim 7$ , а  $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{pH} \sim 9$ .

Сравнивая кислотные свойства изученных оксидов, следует отметить наличие линейной корреляционной зависимости между значениями  $\text{p}\overline{K'_n}$  для  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Это косвенно указывает на идентичность строения их поверхностных кислотных центров, а также на зависимость их силы только от химической природы элементов, образующих оксиды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Давтян М.Л., Волков В.Н. Состав и устойчивость оксогидрокси- и фторидных комплексов на поверхности оксида алюминия. Труды ППИ. – № 12.1. – Псков, 2008.
2. Горощенко Я.Г. Химия ниобия и тантала. – Киев : Наук. думка, 1965. – С. 145.

Н.А. ЗАРКЕВИЧ

## КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ПРЕДСКАЗАНИЙ

Приводится метод расчёта точности предсказаний численных моделей с помощью перекрёстной проверки. Сравниваются погрешности предсказания и воспроизведения. Обсуждается построение модели, обладающей наилучшей предсказательной силой. Уделяется внимание корреляциям.

При попытке предсказать свойства малоизученных систем с помощью численного моделирования возникает важный вопрос: можно ли верить таким предсказаниям? Этот вопрос важен для качественных (дающих ответ типа да/нет на вопрос о наличии определённого свойства), и ещё более – для количественных предсказаний. Для увеличения надёжности и точности количественных предсказаний важно уметь правильно ответить на вопрос, с какой погрешностью предсказана данная величина. Для этого существуют математические методы оценки погрешностей [1], которым и посвящена наша статья.

Для оценки точности принимают во внимание погрешность воспроизведения и погрешность предсказаний. Это разные погрешности, отвечающие на разные вопросы и имеющие разные значения. Погрешность предсказаний всегда больше погрешности воспроизведения. Погрешность воспроизведения отвечает на вопрос, насколько хорошо модель *воспроизводит* известные результаты. Погрешность предсказаний оценивает точность предсказания новых результатов, которые не использовались при построении модели.

### Погрешность воспроизведения

Для расчёта погрешности воспроизведения известных величин используют среднеквадратичное отклонение результатов модели от воспроизводимых результатов:

$$\varepsilon_0 = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (p_i - P_i^{(M)})^2} .$$