

ПОДСЕКЦИЯ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 1»

**Использование основных положений неравновесной термодинамики при исследовании металлургических процессов**

*Агуреев Л.Е., Балаева О.О., Залозная Л.А., Бабкин Д.Г., Бородин И.*  
*сотрудник, сотрудник, сотрудник к.т.н., студент*

*Московский государственный институт стали и сплавов Институт  
металлургии экологии и качества Москва Россия*

*E-mail: trynano@gmail.com*

В последние годы в связи с вводом в эксплуатацию сверхмощных доменных печей проблема «тотермана» (неактивный центр горна) становится весьма актуальной задачей, как для практиков, так и для теоретиков. Показатели плавки существенно ухудшаются по причине недостаточной мощности воздуходувных машин, невысокой прочности кокса и железорудного сырья и других факторов. Выплавка легированного чугуна (титанованадиевого, хромоникелевого) сопровождается серьёзными расстройками по причине образования в горне карбидов и нитридов титана и хрома. Из-за высоких температур плавления этих соединений ( $\gamma$  TiC 3120°C) существенно снижается вязкость продуктов плавки, и возникают затруднения с выпуском из печи чугуна и шлака. Определённые затруднения возникают и при выплавке высоколегированных сталей в дуговой сталеплавильной печи (ДСП), отличающейся повышенными температурами – до 4000°C. Всё это свидетельствует о большой степени неравновесности всех высокотемпературных процессов в чёрной металлургии, что требует привлечения новых методов термодинамического анализа и использования законов нечёткой логики для создания безаварийных экспертных систем.

По уравнениям термодинамики необратимых процессов рассчитаны производство энтропии  $\left(\frac{d_i S}{dt}\right)$  и диссипативная функция ( $\Psi$ ) для окислительного процесса при выплавке в ДСП высоколегированной стали марки 12X18H10T.

По Пригожину И.Р. производство энтропии можно представить по формуле:

$$\sigma = J_u \nabla \frac{1}{T} - \sum_j J_k \nabla \left( \frac{\mu_k}{T} \right) + \frac{I(-\nabla \Psi)}{T} + \sum_j \frac{A_j V_j}{T}$$

С позиций термодинамики необратимых процессов описание процесса окислительного рафинирования выражается следующим образом:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \left( \frac{A_k}{T} \right) \frac{d\xi_k}{dt} > 0, \text{ Дж/(К}\cdot\text{с)}$$

где  $A$  – химическое сродство, являющееся движущей силой химических реакций.

$$A \equiv (2\mu_c + \mu_{O_2} - 2\mu_{CO}) = RT \ln K_C - RT \ln D_C$$

Функция диссипации, связанная с производством энтропии, вычисляется из выражения:

$$\Psi = T \frac{d_i S}{dt}, \text{ МДж/с}$$

Показано, что расчётные значения производства энтропии изменяются в пределах 1600 – 1750 Дж/(К·с), а функция диссипации достигает 3,3 – 3,7 МДж/с.

Авторы выражают особую благодарность за научные консультации профессорам: Падерину С.Н. и Паренькову А.Е.

**Химическое управление горением и детонацией смесей  
оксида углерода и водорода с воздухом**  
**Азатян В.В., Баймуратова Г.Р., Бакланов Д.И., Гордополова И.С., Пилоян А.А.,  
Абрамов С.К.**  
*Аспирант*  
*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка, Россия*  
*Gulnaz-84@mail.ru*

В настоящее время известно, что основным фактором, определяющим процессы газофазного горения большинства водородсодержащих и многих других соединений, является разветвлено-цепной механизм, конкуренция разветвления и обрыва реакционных цепей. Цепное горение сопровождается значительным саморазогревом, который вместе с цепной лавиной ускоряет процесс горения. Закономерности горения зависят от относительного вклада каждого из указанных ускоряющих факторов. Цель настоящей работы выяснение относительной роли цепной лавины и саморазогрева в воспламенении, горении и детонации газов. С этой целью изучали кинетику горения смесей СО и Н<sub>2</sub> в воздухе с варьированием их мольных долей при постоянной суммарной концентрации горючего. Показано, частичная замена Н<sub>2</sub> на СО снижает интенсивность горения. Поскольку тепловой эффект сгорания СО больше, чем у Н<sub>2</sub>, то уменьшение интенсивности горения показывает, что основную роль в горении играет цепная лавина, которая определяет также интенсивность тепловыделения.

До последнего времени регулирование процессов горения и взрыва газов, в том числе, синтез газа, с помощью химически активных присадок практически не осуществлялось. Между тем, химические методы весьма эффективны.

В настоящей работе выяснялись также особенности влияния ингибиторов на кинетические закономерности горения и на характеристики детонации смесей водорода и оксида углерода, с целью усовершенствования способов эффективного управления указанными процессами, в том числе обеспечения взрывобезопасности.

Воспламенение и горение СО с Н<sub>2</sub>, а также влияние малых добавок на эти процессы изучали в герметичном цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали и на ударной трубе. В смесях СО с воздухом в отсутствие водородсодержащих соединений вызвать детонацию или самоподдерживающееся распространение пламени не удастся даже с помощью детонационной волны стехиометрической смеси Н<sub>2</sub> с О<sub>2</sub>. При наличии же 1% и больше Н<sub>2</sub> после инициирования по реакционной трубе распространяется стационарная детонационная волна. Промотирующее влияние Н<sub>2</sub> является непосредственным показателем не только цепного характера реакции в детонации, но также лимитирующей роли реакции атомов О с Н<sub>2</sub> в разветвлении.

Изучение зависимости характеристик детонации смесей СО и Н<sub>2</sub> от начального состава смеси и от величины добавок пропилена. Показало, что малые добавки предотвращают вхождение детонации из секции инициирования в реактор даже с такими смесями Н<sub>2</sub> и СО с воздухом, которые в отсутствие ингибитора соответствуют середине концентрационной области детонации.

*Литература:*

1. Азатян В.В., Бакланов Д.И., Гордополова И.С., Пилоян А.А., Абрамов С.К., Баймуратова Г.Р. Химическая физика. Химическое управление горением и детонацией смесей оксида углерода и водорода с воздухом. 2008

## Рентгенографическое исследование синтезированного силиката и феррита магния

*Алиханова З.С., Кадырова З.Р.*

*аспирант, доктор химических наук*

*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан*

*E-mail: [kad.zulayho@mail.ru](mailto:kad.zulayho@mail.ru)*

В данной работе приводятся результаты рентгенографического исследования высокотемпературного образования силикатов и ферритов магния с помощью методом осаждения и твердофазного спекания.

На основе имеющихся литературных данных определено, что практически отсутствуют работы по изучению бинарных разрезов тройной системы  $MgO-Fe_2O_3-SiO_2$ , образования и распада твердых растворов, что ограничивает расширение области их практического использования.

В результате проведенных исследований были синтезированы и изучены некоторые физико-химических свойств бинарных соединений силикатов и ферритов магния с определением их структуры кристаллических фаз, с целью исследования высокотемпературных фазовых взаимоотношений между этими соединениями.

Фазовый состав синтезированных соединений определяли рентгенографическим методом. Дифракционные снимки были получены по методу порошка на установке ДРОН – 4М на медном излучении и никелевым фильтром. Съемка рентгенограммы осуществлялась, в основном, со скоростью 4 град/мин.

В качестве исходных компонентов для синтеза соединений и твердых растворов на их основе были использованы оксиды и карбонаты магния и трехвалентного железа, кремневой кислоты, также некоторые растворимые их соли. Для удаления гигроскопической влаги и всевозможных летучих примесей используемые оксиды предварительно прокачивали в платиновой чашке, после чего тщательно измельчали и с учетом потерь при прокаливании вводили в состав исходной смеси.

Для установления фазового состава и индивидуальности вещества, прокаленный осадок подвергали физико-химическому исследованию, с помощью рентгенографического и микроскопического анализов. Рентгенограммы полученного осадка указывают на образование однофазного феррита магния со структурой шпинели, с соответствующими дифракционными максимумами:  $d = 0,2742; 0,2108; 0,1703$  нм и интенсивностями 100; 95; 90 %.

Результаты микроскопического ( $N=2,390$ ) анализа, определенные поляризационным микроскопом также подтверждают однофазность и индивидуальность полученных соединений феррита магния.

Кристаллы феррита магния кристаллизуется в кубической сингонии, что установлено путем индирования дифракционных максимумов порошкограмм рентгенофазовым анализом. При этом можно отметить, что полученные нами результаты хорошо согласуются со справочными данными.

Таким образом, методом твердофазного спекания были синтезированы ортосиликат магния и феррит магния. Также используя, методом соосаждения из различных солей были синтезированы феррит магния. При твердофазном синтезе изучены реакция образования этих соединений в интервале температур  $800-1500^{\circ}C$ . Установлено, что феррит магния образуются непосредственно из реагирующих исходных компонентов без образования промежуточного соединения, а образования силиката магния происходит за счет исходных оксидов и промежуточного соединения – метасиликата магния. С помощью методами физико-химического исследования изучены некоторые свойства и определены структура кристаллических фаз синтезированных соединений.

## **«Пероксид водорода + ацетон» как иницирующая система для получения высших карбоновых кислот**

*Аминева Г.Г., Саяпова Е.В., Лисицкий В.В., Зимин Ю.С.*

*Студент; к.ф.-м. н., ассистент; к.,х.,н., доцент; д.,х.,н., доцент*

*ГОУ ВПО «Башкирский Государственный Университет»,*

*Химический факультет, Уфа, Россия, E-mail: [sweet-apelsinka@yandex.ru](mailto:sweet-apelsinka@yandex.ru)*

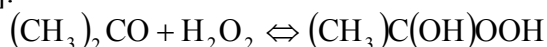
Одним из известных методов синтеза высших изомерных кислот является радикальная теломеризация низших карбоновых кислот непредельными углеводородами. Удобным инициатором этого процесса мог бы служить пероксид водорода. Однако, прочность –О-О- связи в  $H_2O_2$  является достаточно высокой (214 кДж/моль [1]), что приводит к заметной скорости инициирования лишь при высоких температурах (более 150 °С). Вторым фактором, ограничивающим широкое использование пероксида водорода в качестве радикального инициатора, является низкая растворимость водных растворов  $H_2O_2$  в органических средах.

В связи с вышеизложенным в настоящей работе изучена растворимость пероксида водорода в среде низших карбоновых кислот, проведены исследования по увеличению растворимости  $H_2O_2$  путем добавления ацетона, а также изучена иницирующая способность системы «пероксид водорода + ацетон» в карбоновых кислотах.

Исследования показали, что 30%-ный водный раствор пероксида водорода достаточно хорошо растворяется в уксусной кислоте. Однако, при переходе от уксусной к пропионовой, масляной и изомасляной кислотам (т.е. с увеличением длины углеводородного остатка) растворимость  $H_2O_2$  резко снижается. Так, растворимость 30%-ного раствора пероксида водорода в пропионовой кислоте составляет около 50% масс., в масляной кислоте – 2,5% масс., а в изомасляной кислоте – около 1% масс.

Установлено, что введение ацетона приводит к увеличению растворимости  $H_2O_2$  в среде карбоновых кислот. Реакционная смесь «органическая кислота + пероксида водорода (30%-ный водный раствор) + ацетон» остается гомогенной при соотношении объемов ацетона и пероксида водорода, равном 2 : 1 и более, для всех изученных в настоящей работе кислот. Варьирование содержания смеси « $(CH_3)_2CO + H_2O_2$ » (при сохранении соотношения их объемов не менее 2 : 1) в среде карбоновых кислот позволяет получать гомогенные растворы с любой требуемой концентрацией пероксида водорода.

Использование ацетона в качестве гомогенизирующей добавки имеет дополнительный положительный момент: карбонильные соединения реагируют с гидропероксидами (к которым можно отнести и  $H_2O_2$ ) с образованием оксигидропероксидов [2, 3]:



При этом важно отметить, что прочность –О-О- связи в оксигидропероксидах примерно на 50-60 кДж/моль ниже, чем у  $H_2O_2$  [1, 4], что способно обеспечить требуемую скорость инициирования в области сравнительно низких температур.

Пероксосоединения в реакционной системе «кислота + пероксид водорода + ацетон» расходятся по закону реакции первого порядка, откуда были найдены эффективные константы скорости ( $k_{эф}$ ) распада пероксидов. Изучение температурной (38–80 °С) зависимости  $k_{эф}$  в системе «изомасляная кислота + пероксид водорода + ацетон» позволило оценить энергию активации  $E = 67 \pm 8$  кДж/моль, которая оказалась существенно ниже прочности –О-О- связи в  $H_2O_2$ . Следовательно, аддукт пероксида водорода с ацетоном можно рассматривать как низкотемпературный инициатор радикальных процессов.

1. Денисов Е.Т. Механизмы гомолитического распада молекул в жидкой фазе // Итоги науки и техники. Серия «Кинетика и катализ». Т.9. – М.: ВИНТИ, 1981. – 158 с. 2. Антоновский В.Л. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 11. С. 49. 3. Strukul G. // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. № 9. P. 1198. 4. Антоновский В.Л. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 3. С. 370.

**Изотермическое сечение диаграммы фазовых равновесий  
системы Re-Ta-V при 1375 К**

*Аржников Д.Н.*

*Студент*

*Пензенский государственный педагогический университет имени В.Г. Белинского,  
естественно-географический факультет, Пенза, Россия*

*E-mail: dema260187@rambler.ru*

Установлено, что рений повышает прочность и пластичность переходных металлов V-VI групп, что позволило создать новый класс тугоплавких материалов. Несмотря на перспективность сплавов на основе рения, до сих пор не исследованы некоторые тройные системы рения с переходными металлами, что сдерживает разработку новых материалов с высокими показателями жаростойкости и жаропрочности.

Целью настоящей работы являлось построение изотермического сечения диаграммы фазовых равновесий системы Re-Ta-V при температуре 1375 К.

Систему Re-Ta-V исследовали методом равновесных сплавов. Сплавы получали в электродуговой печи в атмосфере аргона, гомогенизировали в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 1000 часов. Полученные образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Leo Evo 50 XVP, электронно-зондового микроанализа на энергодисперсионном анализаторе INCA Energy 450, а также рентгенофазового анализа на дифрактомере Stoe.

Фаза Лавеса TaV<sub>2</sub> растворяет до 6 % ат. Re и образует двухфазное равновесие с твердым раствором на основе Ta и V. Фаза  $\chi$  из двойной системы Ta-Re образует единственное тройное равновесие в системе с Re и твердым раствором на основе Ta и V. Добавки Re к ОЦК сплавам на основе Ta и V уменьшает размеры элементарной ячейки.

Работа выполнена в лаборатории химии неорганических композиционных материалов кафедры общей химии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве.

## Определение энтальпии и температуры плавления биурета

*Бабкина Т.С.<sup>1</sup>, Кузнецов А.В.<sup>2</sup>*

*Студентка*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: [Tatiana.novikova86@gmail.com](mailto:Tatiana.novikova86@gmail.com)*

Биурет,  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ , является побочным продуктом синтеза удобрения карбамида. При содержании биурета в целевом продукте более 1.5%, он оказывает негативное влияние на рост растений, поэтому актуальной является задача подбора таких условий осуществления технологического процесса, при которых достигалось бы минимально возможное содержание биурета при высоком выходе мочевины. Теоретическое решение этой задачи предполагает построение термодинамических моделей фаз – растворов и индивидуальных составляющих – тройной системы «мочевина – вода – биурет». В литературе имеются надежные данные по термодинамическим свойствам мочевины и воды, однако набор данных по биурету ограничен и не согласован, что затрудняет его включение в уже существующие расчетные модели. Наибольший практический интерес представляют высокотемпературные свойства  $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ .

Целью настоящей работы было определение энтальпии и температуры плавления биурета методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Коммерческий реактив биурета марки «Викинг» был очищен двойной перекристаллизацией из воды и спирта. Полученный препарат охарактеризован с помощью элементного, рентгенофазового и ЯМР анализов, согласно которым он является однофазным.

На основании термогравиметрических (ТГ) и дифференциально-термических измерений на скорости сканирования 10 К/мин был сделан вывод о совмещенности процессов плавления и разложения биурета. Для того, чтобы разделить их вклады, на нескольких сериях образцов было проанализировано влияние скорости нагрева на потерю веса, температуру и теплоту измеряемого эффекта. Были проведены ДСК и ТГ эксперименты при различных скоростях нагревания - от 0.5 до 20 К/мин. Показано, что при увеличении скорости сканирования температура эффекта монотонно возрастает, теплота – убывает и снижается вклад от разложения в измеряемую величину (уменьшается потеря массы биурета). Аппроксимация экспериментальных точек аналитической зависимостью позволила рассчитать температуру и энтальпию плавления биурета.

## К исследованию теплопроводности неводных растворов электролитов

**Багаева Т.В.**

*Аспирант кафедры неорганической и аналитической химии  
Восточно-Сибирский государственный технологический университет, Улан-Удэ,  
Россия*

*E-mail: багаева-тв@mail.ru*

Растворы электролитов являются удобными объектами для исследования таких транспортных свойств как электропроводность, вязкость, диффузия и теплопроводность. Среди перечисленных свойств растворов электролитов одним из самых интересных как с прикладной, так и фундаментальной точки зрения является теплопроводность.

Целью работы является определение возможности применения модельных представлений и понятий плазмopodobного состояния ионов для оценки коэффициента теплопроводности неводных растворов электролитов в диапазоне изменения температур и концентраций.

Применение одной модели для расчета теплопроводности предполагает использование диэлектрической постоянной, энергии межмолекулярных взаимодействий, дипольного момента, радиуса и молярной массы молекулы растворителя.

В основе исследования теплопроводности в неводных растворах электролитов лежит плазмopodobная модель оценки коэффициента теплопроводности, разработанная для водных растворов. При этом теоретические оценки теплопроводности водных растворов индивидуальных и смешанных электролитов на основе модельных представлений и понятий плазмopodobного состояния ионов проводились по уравнению:

$$\lambda = \frac{\left(\frac{5}{2}RT - 2\hbar\omega\right) \cdot N_A}{6\pi \cdot \mu \cdot r_s \cdot b \cdot \left(1 + \frac{r_s}{r_d}\right)}$$

Получение обобщающей модели для расчета теплопроводности растворов электролитов дает возможность использования ее для оценки теплопроводности электролитов в органических растворителях.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что, пользуясь одной теоретической моделью, апробированной на водных растворах, возможно получение данных по теплопроводности растворов электролитов в неводных растворителях.

Технической задачей предложенной теоретической модели является исследование теплофизических свойств смешанных растворов электролитов, получение данных по теплопроводности смешанных растворов электролитов в широком диапазоне изменения концентраций и температур, а также применение полученных данных в исследовательских целях.

Полученные уравнения для оценки теплопроводности позволяют проводить теоретические оценки температурной и концентрационной зависимости водных и неводных растворов симметричных и несимметричных электролитов, а в дальнейшем и их смесей.

Исследование физико-химических свойств растворов электролитов в широком диапазоне изменения температур и концентраций необходимо для более глубокого понимания температурно-концентрационных изменений в структуре растворов при решении технологических вопросов.

### Литература

1. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосов М.В. Плазмopodobное состояние растворов электролитов и диссипативные процессы // ДАН СССР.-1989.-Т.308.-№2.-С. 397-401.
2. Балданов М.М., Иванов С.В., Танганов Б.Б. Плазмopodobное состояние растворов электролитов и проблема вязкости // ЖОХ.-1994.-Т.64.-№5.-С. 719-721.

# Нецентросимметричные ламеллярные структуры в смесях ассоциирующих диблок- и триблок-сополимеров

Белоусов М.В.

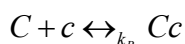
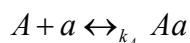
Аспирант

Московский государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: Belousov @ polly.phys.msu.ru

Материалы с макроскопической электрической поляризацией проявляют разнообразные полезные свойства, такие как пьезо- и пироэлектрические, а также нелинейную оптическую активность второго порядка. Поэтому процесс формирования жидкокристаллических нецентросимметричных материалов из нецентросимметричных молекул, которые, однако не обладают хиральностью, много обсуждался в последние два десятилетия.

В работе теоретически рассматривается новый способ получения нецентросимметричных материалов путём функционализации надлежащих блоков в смесях диблок-сополимеров  $ac$  и триблок-сополимеров  $ABC$  донорными и акцепторными группами, образующими термообратимые связи в реакциях:



Параметрами задачи являются:

1. Константы термообратимых реакций  $k_A, k_B$
2. Степень функционализации звеньев блоков донорными (акцепторными) группами.
3. Доля среднего блока  $B$  в триблок-сополимере  $ABC$
4. Длина диблоксополимера  $N$

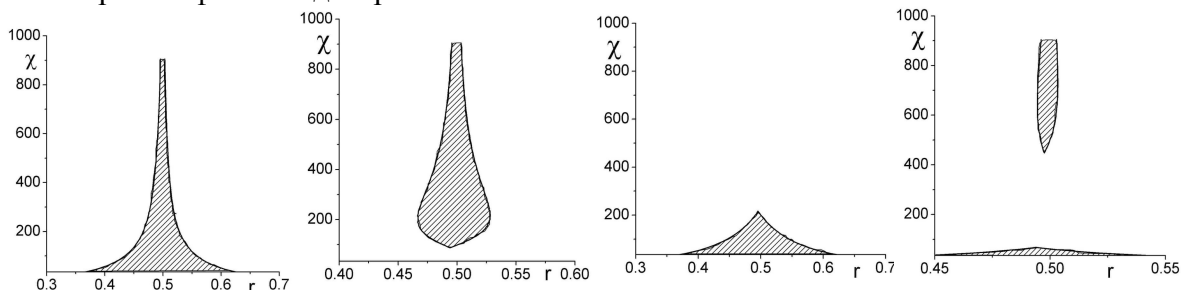
**Цель работы:** Исследование условий стабильности нецентросимметричной ламеллярной структуры при различных типах донор-акцепторной связи. Температурная зависимость константы равновесия термообратимой реакции образования таких связей предполагается Аррениусовской:

Для теоретического описания системы используется приближение Александра-де Жена.

Предполагается, что параметр Флори-Хаггинса  $\chi$  и  $g = kv$  зависят от температуры:

Найдена зависимость фазового поведения от типа термообратимой связи, т.е. параметров энтропии  $S$  и энергии связи  $E$ .

Построены фазовые диаграммы системы.



## Список литературы:

1. Goldacker, T.; Abetz, V.; Stadler, R.; Erukhimovich, I.; Leibler, L. Non-centrosymmetric superlattices in block copolymer blends. *Nature* 1999, 398, 137-139.
2. Prost, J.; de Gennes, P.-G. *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford) 1974.
3. Stupp, S.I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L.S.; Huggins, K.E.; Keser, M.; Amstutz, A. *Supramolecular Materials: Self-Organized Nanostructures*. *Science* 1997, 276, 384-389.



## Применение методов ДСК и адсорбции для исследования наноалмазов

Беляева Любовь Александровна

Студентка 2<sup>го</sup> курса ФНМ МГУ

Дисперсии и пасты наноалмаза детонационного синтеза являются перспективными наноматериалами для использования в медицине и электронике, а также в качестве абразивных и упрочняющих материалов. Наилучшие свойства имеют дисперсии и пасты первичных (4-5 нм) частиц (ПНА) [1]. Важной задачей является нахождение информативных и хорошо воспроизводимых характеристик нового материала. Такие параметры дают возможность идентифицировать материал и судить о его качестве.

Основная цель настоящей работы – охарактеризовать ПНА и другие образцы алмазов детонационного синтеза с помощью метода дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). При изучении водных паст (гелей) ПНА методом ДСК был обнаружен эффект образования нанофазы воды (НФВ) [2]. В настоящей работе образование нанофазы растворителя было подтверждено другими экспериментальными методами. Воспроизводимые, измеряемые параметры НФВ использовались для идентификации и характеристики ПНА.

В изопиестическом эксперименте сухой образец наноалмаза и паста с избытком воды выдерживались в эксикаторе с постоянным давлением насыщенного пара ( $p/p^0 = 0.9$ ) при температуре 25°C до постоянной массы. Полученные образцы паст исследовались методом ДСК. Параметры НФВ были одинаковы и совпадали с параметрами, полученными ранее [2].

Методом ДСК были исследованы пасты наноалмаза с бензолом, хлорбензолом, гептаном, циклогексаном, тетрахлоридом углерода. На кривых ДСК всех веществ был обнаружен второй пик, соответствующий плавлению нанофазы растворителя. Для всех образцов были рассчитаны радиусы нанофазы растворителя, которые в пределах ошибки можно считать одинаковыми и равными  $4.8 \pm 0.6$  нм. Кроме того, были рассчитаны энтальпии плавления нанофаз и отношение объема наноразмерной жидкости на единицу массы наноалмаза.

Были проведены эксперименты по адсорбции азота сухими порошками ПНА. Экспериментальная изотерма адсорбции относится к изотерме IV типа и подтверждает наличие мезопор (пустот) в образце. Уравнение Томпсона для адсорбции позволило оценить радиус пор, составляет около 5 нм, что также хорошо согласуется с результатами ДСК для паст ПНА и изопиестического эксперимента.

Методом ДСК были исследованы водные пасты образцов 6 различных наноалмазов. В результате обработки кривых ДСК были определены хорошо воспроизводимые величины, такие как размер нанофазы воды, толщина незамерзающего слоя, количество воды, не участвующая в процессах плавления-замерзания, приходящаяся на единицу массы наноалмаза. Эти параметры могут служить в качестве надёжных характеристик наноалмазных образцов (сухих порошков и паст). Полученные результаты обсуждаются в рамках простой модели, описывающей структуру паст и порошков ПНА.

[1] E.Osawa. *Pure Appl.Chem.* **80** (7), 1365 (2008)

[2] M.V.Korobov et al. *J.Phys.Chem.C* **111**, 7330 (2007)

# Фазовые диаграммы трехкомпонентных систем вода–тетрагидрофуран–хлорид натрия (калия)<sup>1</sup>

Буряк И.А.

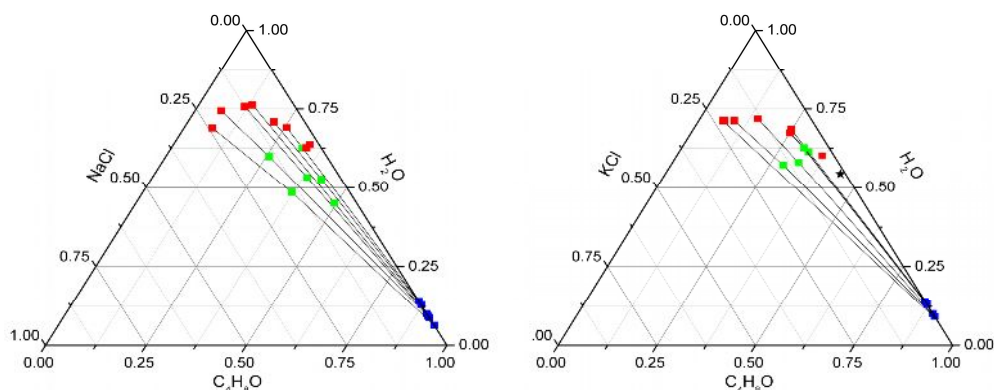
Студент третьего курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: [ibyriak@yandex.ru](mailto:ibyriak@yandex.ru)

Системы вода – органический растворитель – соль находят широкое применение в различных областях химии. Данные фазовых диаграмм трехкомпонентных систем важны при расчете технологических процессов экстракции солей из водных растворов. Физико-химическое моделирование подобных систем позволяет в дальнейшем определять коэффициенты экстракции в смесях различных составов.

Экспериментальная часть данной работы состояла в нахождении области расслаивания трехкомпонентных систем вода-тетрагидрофуран-хлорид натрия (калия). В ходе эксперимента известные навески компонентов смешивались и выдерживались длительное время в термостате. При появлении в системе расслаивания отбирались пробы фаз, анализировался их состав, количество соли определялось гравиметрическим методом, количество органического компонента рассчитывалось по данным рефрактометрии и гравиметрии. По результатам анализа строились фазовые границы области расслаивания и конноды.

Результатом экспериментальной части работы являлось построение коннод. Фазовые диаграммы приведены на рисунке, по осям отложены массовые доли компонентов системы.



Фазовая диаграмма системы NaCl-H<sub>2</sub>O-ТГФ T=298.15 К      Фазовая диаграмма системы KCl-H<sub>2</sub>O-ТГФ T=298.15 К

Расчётная часть работы состояла в определении параметров модели NRTL для электролитов (eNRTL[1]). По известным из литературы фазовым диаграммам вода-тетрагидрофуран и вода-соль были подобраны соответствующие бинарные параметры систем. Затем определялись недостающие бинарные параметры модели тетрагидрофуран-соль. При построении фазовых диаграмм использовался метод выпуклых оболочек энергии Гиббса[2] системы. В результате удалось оптимизировать параметры модели, удовлетворительно описывающие фазовые равновесия в исследуемых системах.

1. Воронин Г.Ф. (2005) Выпуклые функции в термодинамике гетерогенных веществ. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. N. 12. С. 2126-2139.
2. Chau-Chyun Chen, Yuhua Song (2004) Generalized electrolyte-NRTL model for mixed-solvent electrolyte systems: AIChE Journal, Volume 50, Issue 8, Date: August 2004, Pages: 1928-1941.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-01066-а и 08-03-00506-а).

## Термодинамические свойства соединений, используемых при синтезе мочевины

Восков А.Л.

аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alvoskov@gmail.com

Синтез мочевины по реакции Базарова (взаимодействие аммиака с диоксидом углерода) является основным промышленным способом её получения. Для оптимизации технологии карбамида необходимо построение термодинамической модели двухфазной четырехкомпонентной газо-жидкостной системы  $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}\text{-(NH}_2\text{)}_2\text{CO}$ , называемой плавом синтеза мочевины. Первым этапом решения этой задачи является получение температурных зависимостей термодинамических функций веществ, составляющих эту систему, в широком интервале температур и давлений, в том числе, и за пределами термодинамической устойчивости фаз. Это было целью настоящей работы.

Для оценки теплоёмкостей и энтальпий образования жидкой мочевины и карбамата аммония использованы данные [1, 2] по теплоёмкостям этих соединений в твёрдом состоянии, они аппроксимировались зависимостями  $c_p(T) = a + bT^{-0.5}$  (где  $b \leq 0$ ), которые экстраполировались на область жидкого состояния. При этом разность теплоёмкостей твёрдой и жидкой фаз считалась не зависящей от температуры. Стандартные энтальпии образования и энтропии, рассчитанные на основе базы данных «Термические константы веществ», приведены в таблице.

Таблица. Термодинамические функции мочевины и карбамата аммония

Соединение	$\Delta_f H_{298.15}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298.15}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$a$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$b$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-0.5</sup>
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO (тв)	-332753	104.600	248.6135	-2673.6165
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO (ж)	-321827	130.034	283.1424	-2673.6165
NH <sub>2</sub> COONH <sub>4</sub> (тв)	-645047	133.500	311.8455	-3137.5240
NH <sub>2</sub> COONH <sub>4</sub> (ж)	-624323	180.328	346.3744	-3137.5240

Экстраполяция термодинамических функций жидких аммиака и углекислого газа на температуры выше критических осуществлялась двумя способами: с помощью летучестей, и через константы Генри. Так как в «плаве синтеза» содержится большое количество аммиака и температура близка к критической, для описания свойств  $\text{NH}_3$  использовали оба подхода. Концентрация  $\text{CO}_2$  в растворе незначительная, поэтому его свойства экстраполировались с помощью константы Генри. Для интервала температур 373-473 К найдены следующие отсутствующие в литературе стандартные энергии Гиббса испарения этих веществ ( $p$  – давление в атм):

$$\Delta_v G_{\text{NH}_3}(T, p) = 19157.5 - 81.9185 \cdot T - 4.13(p - 1), \text{ Дж·моль}^{-1},$$

$$\Delta_v G_{\text{CO}_2}(T, p) = 612.44 - 74.0476 \cdot T - 4.56(p - 1), \text{ Дж·моль}^{-1},$$

Полученный набор термодинамических функций в пределах погрешности 10-20% позволяет воспроизвести температурную зависимость константы равновесия реакции  $2\text{NH}_3(\text{ж}) + \text{CO}_2(\text{ж}) = \text{NH}_2\text{COONH}_4(\text{ж})$ , рассчитанной в работе [3] при использовании модели идеальных растворов. Для более точного расчёта необходимо разработка более сложной модели «плава синтеза».

### Литература

1. Козыро А.А., Далидович С.В., Красулин А.П. // ЖПХ. 1986. Т. 59. № 7. С. 1456.
2. Clusius K., Harteck P. // Z. Phys. Chem. 1928. V. 134. P. 243.
3. Lemkowitz S.M. et al. // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1973. V. 23. № 1. P. 63.

**Закономерности нестационарной кинетики цепных реакций хинонов с гидрохинонами в новом методе определения констант скорости диспропорционирования семихинонных радикалов**  
**Гадомский С. Я.<sup>1</sup>, Ерматова А.Б.<sup>2</sup>, Варламов В.Т.<sup>1</sup>**

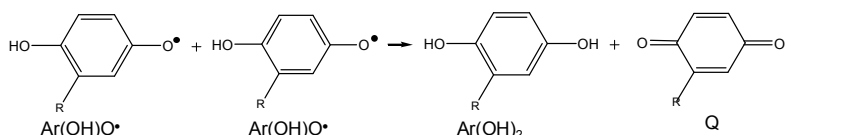
*Аспирант 3 года обучения*

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

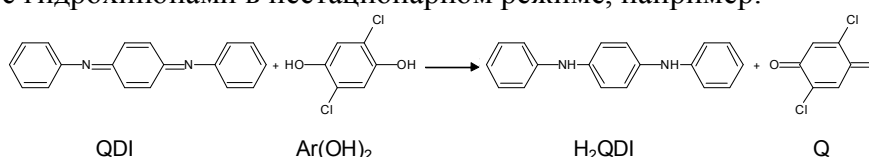
<sup>2</sup>*Башкирский государственный университет, Уфа, Россия*

*E-mail: gadomsky@rambler.ru, varlamov@icp.ac.ru*

Разработан новый метод определения констант скорости реакций диспропорционирования семихинонных радикалов  $k_d$ .



основанный на использовании кинетических закономерностей цепных реакций хинониминов с гидрохинонами в нестационарном режиме, например:



Перед началом цепной реакции (в периоде преддействия) производится накопление ведущих цепь радикалов  $\text{Ar(OH)O}^\bullet$  в количестве, превышающем их стационарную концентрацию в ходе реакции QDI с  $\text{Ar(OH)}_2$ . В зависимости от способа накопления семихинонных радикалов  $\text{Ar(OH)O}^\bullet$  в периоде преддействия предложены два варианта метода: 1. Накопление  $\text{Ar(OH)O}^\bullet$  в совместном растворе  $\text{Ar(OH)}_2$  с инициатором; 2. Накопление радикалов инициатора в его совместном растворе с QDI с последующей заменой этих радикалов на  $\text{Ar(OH)O}^\bullet$  – радикалы в эквивалентной концентрации после добавления  $\text{Ar(OH)}_2$ . В периоде последствия, т.е. с момента начала цепной реакции, происходит быстрая релаксация концентрации радикалов  $\text{Ar(OH)O}^\bullet$  до своего стационарного значения во время реакции. При этом вследствие очень длинных цепей ( $\sim 10^5$  звеньев) уменьшение концентрации радикалов на  $\sim 10^{-10}$  моль л<sup>-1</sup> вызывает значительное расходование исходных реагентов QDI и  $\text{Ar(OH)}_2$  (на  $\sim 10^{-5}$  моль л<sup>-1</sup>, что при их исходных концентрациях  $10^{-4}$  моль л<sup>-1</sup> составляет 10-15%). Это надежно регистрируется спектрофотометрически по снижению поглощения QDI и используется затем в расчетах  $k_d$ .

Цепные реакции хинониминов с гидрохинонами не имеют лимитирующую стадию продолжения цепи. В связи с этим количественная интерпретация экспериментальных данных в предлагаемом методе сложнее, чем в других известных методах. Нами предложены способы преодоления связанных с этим математических затруднений, что впервые позволило использовать метод нестационарной кинетики цепных реакций для селективного определения константы скорости только одной из 4 реакций обрыва цепей. С использованием разработанного метода впервые определена константа скорости диспропорционирования 2,5-дихлорсемихинонных радикалов в хлорбензоле при 298 К

$$k_d = (5.8 \pm 1.8) \times 10^6 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1},$$

что на 1.5–2 порядка меньше литературных данных для подобных семихинонных радикалов, полученных импульсными методами в полярных растворителях (вода, спирты, ацетонитрил).

1. Гадомский С.Я., Варламов В.Т. (2009) Нестационарный режим цепной реакции хинонимина с гидрохиноном как метод определения константы скорости диспропорционирования семихинонных радикалов // Журн. Физ. химии (в печати).

## Ультразвуковое воздействие на природные антиоксиданты.

*Грибова Наталья Юрьевна<sup>1</sup>*

*младший научный сотрудник*

*Донецкий национальный университет, Донецк, Украина*

*E-mail: [gribovanataliya2007@rambler.ru](mailto:gribovanataliya2007@rambler.ru)*

Действие акустических колебаний на химические вещества отличается большим многообразием. В зависимости от физико-химических свойств реагентов, ультразвуковое воздействие на них может приводить к увеличению скорости реакции, изменению направления процесса, возникновению химических реакций (звукохимических) не протекающих без воздействия УЗ. С каждым годом увеличивается число публикаций, посвященных изучению именно звукохимических реакций. Широкое применение УЗ в диагностике и терапии обуславливает интерес исследования его действия на биологически важные объекты на молекулярном уровне. Сегодня уже известно, что воздействие ультразвука на модельные системы сопровождается инактивацией белков и ферментов, окислением органических веществ, вследствие образования активных радикалов при кавитации. Следовательно, для защиты органических веществ от окисления и ферментов от инактивации, необходимо присутствие в растворах ловушек радикалов. В качестве ловушек радикалов можно использовать природные водорастворимые полифенолы.

Поскольку действие ультразвуковых волн на данные соединения не изучено, целью работы стало изучение стабильности природных полифенолов в водных растворах при действии на них ультразвуковых волн.

В качестве объектов исследования выступили природные полифенолы, содержащиеся в лекарственных растениях. Растворы подвергались озвучиванию УЗ волнами частотой ( $f$ ) 60 кГц, при температуре 293К в стеклянном реакторе.

Антирадикальная активность (АРА) полифенолов в поле ультразвука изучена в реакции со стабильным радикалом дифенилпикрилгидразила в этанольном растворе при комнатной температуре ( $T=293K$ ) фотоколориметрическим методом ( $\lambda=520$  нм) и охарактеризована скоростью восстановления ДФПГ.

Антиоксидантное действие полифенолов и экстрактов лекарственных растений, полученных при действии на экстракционную систему УЗ, изучено в условиях инициированного окисления подсолнечного масла ( $[AIBN]=2 \cdot 10^{-2}$  моль/л) в смеси с хлорбензолом (1:1) при 343К методом хемиллюминесценции.

\*\*\*

Согласно результатам проведенного исследования установлено, что воздействие ультразвуковых волн на растворы полифенолов приводит к снижению их антирадикальных свойств вследствие окисления. Окислителями полифенолов в водных растворах являются активные формы кислорода, образованные из молекул воды при кавитации.

В качестве протекторов ультразвукового окисления природных полифенолов выступают соединения, снижающие количества активных форм кислорода в воде.

Самым эффективным протектором природных полифенолов является соединение, образованное в растворах полифенолов содержащих мягкую кислоту Бренстеда.

Введение установленных протекторов окисления полифенолов в составы экстрагентов, обеспечивает защиту от ультразвукового окисления биологически-активных веществ и позволяет использовать ультразвуковое воздействие для интенсификации ряда диффузионно-контролируемых процессов (в частности экстракции).

---

<sup>1</sup> Автор выражает признательность профессору, к.х.н. Николаевскому А.Н. и доценту, к.х.н. Филиппенко Т.А. за помощь в подготовке тезисов.

**Селективное осаждение кобальта из никельсодержащих растворов  
в кислой и щелочной среде**

**Грошева А.А.**

*Магистрант 2-го года*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,*

*Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия*

[groshevaaa@gmail.com](mailto:groshevaaa@gmail.com)

Селективное отделение кобальта от никеля является одной из актуальных задач пирометаллургии. Осаждение такого дорогостоящего металла как кобальт из никельсодержащих растворов позволит понизить общую стоимость процесса переработки никелевой руды и уменьшить токсичность отходов.

Объектами исследования в настоящей работе стали кислые и щелочные синтетические растворы, содержащие ионы никеля и кобальта одновременно. Составы их соответствовали составам реальных растворов, используемых в промышленности. Для отделения кобальта было предложено использовать аналитический реагент 1-нитрозо-2-нафтол (далее RH), с которым металл образует нерастворимый в воде осадок. Целью работы стало выяснение возможности селективного отделения кобальта от никеля с использованием RH и оптимизация условий разделения этих металлов.

Так как имеющихся термодинамических данных недостаточно для теоретического прогноза, при решении задачи сочетали эмпирический и расчетно-теоретический подходы. Исходное состояние ионов металлов в кислых и щелочных растворах определяли с помощью диаграмм Пурбэ, а конечное (после добавления RH) – по результатам элементного, ИК- и ЯМР-анализов твердой фазы. Варьируемыми параметрами были соотношения  $[Co]/[RH]$ ,  $[Co]/[Ni]$  и pH раствора. Все опыты проводились при температуре 35<sup>0</sup>C.

В результате проведенных исследований было показано, что в кислой среде селективное осаждение кобальта в присутствии никеля достигается при pH = 1.8 и  $[Co]:[RH] = 1:3.5$ . Избыток RH расходуется на окисление двухвалентного кобальта – наиболее устойчивого составляющего в водном растворе при  $p_{O_2} = 0.21$  бар – до трехвалентного состояния, образующего осадок  $CoR_3$ . Для уменьшения расхода реагента было предложено добавлять подходящий окислитель: кислород,  $H_2O_2$  или  $PbO_2$ .

Согласно рассчитанным диаграммам Пурбэ доминирующими формами существования кобальта и никеля в щелочном аммиачном растворе являются гексааминные комплексы. Нами было обнаружено, что в растворе RH реагирует с  $NH_3(aq)$  с образованием 1-нитрозо-2-аминонафталина. Эксперименты по селективному осаждению кобальта, проведенные при различном мольном соотношении  $[Ni]:[Co]$  показали, что во всех случаях в осадок переходят оба металла.

По результатам работы были сформулированы общие рекомендации по разделению кобальта и никеля с помощью 1-нитрозо-2-нафтола. Было показано, что для оптимизации условий осуществления этого процесса необходимо дополнительное определение термодинамических свойств 1-нитрозо-2-аминонафталина и комплекса никеля  $NiR_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке компании ВНР Billiton.

**Область гомогенности и кристаллическая структура тройных соединений  $Al_9Mn_2Si$  и  $Al_9Mn_3Si$  системы Al-Mn-Si при 823 К**

**Егоркин А.В.**

*Студент*

*Пензенский государственный педагогический университет имен. В.Г.Белинского,  
естественно-географический факультет, Пенза, Россия*

*E-mail: EgorkinPenza@mail.ru*

Система Al-Mn-Si интересна с точки зрения существования в ней квазикристаллических соединений. Кроме того, по данным различных авторов в данной системе обнаружены 13 тройных соединений, структура большинства которых неизвестна. Наиболее известными тройными соединениями данной системы являются фазы  $Al_9Mn_2Si$  и  $Al_9Mn_3Si$ . Однако области гомогенности данных соединений и фазовые равновесия с их участием однозначно не установлены.

Целью данной работы явилось определение области гомогенности и параметров решетки соединений  $Al_9Mn_2Si$  и  $Al_9Mn_3Si$ , а также фазовых равновесий, в которых данные соединения принимают участие.

Систему Al-Mn-Si исследовали методом равновесных сплавов. Сплавы получали в электродуговой печи в атмосфере аргона, гомогенизировали в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 500 – 700 часов. Полученные образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Leo Evo 50 XVP, электронно-зондового микроанализа на энергодисперсионном анализаторе INCA Energy 450, а также рентгенофазового анализа на дифрактомере Stoe.

Установлено, что область гомогенности тройного соединения  $Al_9Mn_2Si$  расположена параллельно стороне Al-Si при концентрации Si от 7 до 14% ат. Данное соединение изоструктурно двойной фазе  $Al_{57}Mn_{12}$ , имеет кубическую структуру (Pm 3) и её параметр решетки  $a$  изменяется от 12,6938Å при 7 % ат. Si до 12,6380Å при 14 % ат. Si. Фаза  $Al_9Mn_2Si$  находится в равновесии с Al, Si,  $MnAl_6$ ,  $Al_9Mn_3Si$  и  $Al_3MnSi_2$ .

Соединение  $Al_9Mn_3Si$  изоструктурно двойной фазе  $Al_{10}Mn_3$ , имеет гексагональную структуру (P6-3/mmc) и её параметры решетки изменяются в зависимости от концентрации Si:  $a$  от 7,6117Å до 7,4365Å,  $c$  от 7,7260Å до 7,695Å. Область гомогенности этого соединения простирается от 4 до 18% ат. Si при изоконцентрате Mn 24 % ат. Фаза  $Al_9Mn_3Si$  находится в равновесии с  $Al_9Mn_2Si$ ,  $MnAl_6$ ,  $Mn_{53,3}Al_{230,8}$ ,  $Mn_{55}Al_{226,3}$ ,  $Mn_4Al_{11}$ ,  $Mn_{11}Al_{15}$ .

В системе обнаружено тройное соединение неизвестной структуры состава  $Al_{52}Mn_{17}Si_{31}$ , которое находится в равновесии с фазами  $Al_9Mn_2Si$  и  $Al_9Mn_3Si$ .

Работа выполнена в лаборатории химии неорганических композиционных материалов кафедры общей химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в рамках договора о научно-техническом сотрудничестве.



## Энтальпии специфического взаимодействия растворенных веществ с водой: учет гидрофобного эффекта

*Зайцева К.В., Седов И.А., Варфоломеев М.А.<sup>2</sup>*

*аспирант; аспирант; старший преподаватель*

*Казанский Государственный Университет, химический, г. Казань, Россия*

*zakvl@yandex.ru*

Вода является универсальным растворителем, в котором происходят основные биохимические процессы живых организмов. Необычные физико-химические свойства воды, такие как высокая теплоемкость, вязкость и поверхностное натяжение, обусловлены существованием в ней различных ассоциатов, образующих в объеме пространственную сетку водородных связей. Поскольку большинство молекул в водных растворах находятся в связанном состоянии, то их реакционная способность напрямую связана с величиной энергии взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Затраты, которые нужно преодолеть молекуле, чтобы разорвать связь с водой и вступить во взаимодействие с другим партнером, и будут определять возможность протекания процесса. В настоящее время отсутствуют методы определения энтальпий водородного связывания различных веществ в чистой воде. Использование данных по энтальпиям комплексообразования воды с молекулой основания, полученные в среде последних или в инертном растворителе, является не корректным, поскольку в чистой воде мы имеем дело с более сложными ассоциатами. Кроме того, хорошо известно, что вода по сравнению с другими растворителями обладает аномальными свойствами, обусловленными так называемым гидрофобным эффектом. Все это, безусловно, требует детального анализа энтальпий сольватации молекул растворенных веществ в воде с точки зрения проявления различных вкладов. Особый интерес представляет разработка методов по оценке энтальпий специфического взаимодействия в водных растворах.

В работе проведен анализ энтальпий сольватации различных молекул в воде и в метаноле. По предложенному ранее методу проведен расчет энтальпий неспецифической сольватации в данных системах. Обнаружено, что для воды экспериментальные и рассчитанные величины энтальпий сольватации не совпадают. Разница между ними соответствует вкладу гидрофобного эффекта. Для алифатических углеводородов и инертных газов энтальпия гидрофобного эффекта оказалась отрицательной и независимой от размера молекулы, для ароматических углеводородов энтальпия гидрофобного эффекта положительна и увеличивается пропорционально объему растворяемого вещества. В случае метанола наблюдалось прекрасное соответствие между рассчитанными и экспериментальными величинами энтальпий неспецифической сольватации. При анализе взаимодействия воды и метанола с алифатическими спиртами было показано, что энергия на одну водородную связь для них одинакова. Этот факт позволяет использовать метанол в качестве модели для оценки энтальпии водородного связывания в водных растворах. Для обоснования предложенного метода были определены энтальпии специфического взаимодействия различных молекул (кетоны, простые и сложные эфиры, амины, нитрилы и т.д.) в метаноле, а также разница между энтальпиями гидратации этих молекул и энтальпиями их неспецифической гидратации, которая представляет собой сумму гидрофобного эффекта и водородного связывания с чистой водой. В случае работоспособности метода разница между полученными значениями для воды и метанола должна соответствовать энтальпии гидрофобного эффекта.

1. Solomonov, B.N. (2005) A new method for the extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation // Journal of physical organic chemistry, № 18, p. 49–61.

---

<sup>2</sup> Работа выполнена при поддержке грантов МК-1462.2008.3 и BRHE № Y5-C-07-12



## **Кинетические аспекты реакции растворения АСПО нефтей Непско-Ботуобинской антеклизы в газовом конденсате**

**Иванова Изабелла Карловна, Шиц Елена Юрьевна, Башарина Татьяна Сергеевна**

*кандидат химических наук, доцент*

*Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия*

*E-mail: iva-izabella@yandex.ru*

Нефти Непско-Ботуобинской антеклизы являются малосернистыми и имеют преимущественно метановый состав (41-73%), повышенное содержание асфальтенов (до 11%) и смол (до 43%). Нефтяные залежи этих месторождений характеризуются аномально низкими пластовыми температурами и давлениями, по сравнению со среднестатистическими мировыми. Перечисленные факторы способствуют кристаллизации и коагуляции асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) непосредственно в пласте, в его призабойной зоне (ПЗ) и в насосно-компрессорных трубах (НКТ).

Основным способом борьбы с (АСПО) на Иреляхском месторождении в настоящий момент является периодическая обработка насосно-компрессорных труб газовым конденсатом, добываемого на этом же месторождении. Отмечено, что с каждым годом в осенне-зимний период эксплуатации скважин увеличивается объем закаченного конденсата для ликвидации АСПО. Но, несмотря на это, полностью очистить насосно-компрессорные трубы от органических отложений не удастся.

Таким образом, цель исследования – определение кинетических закономерностей процесса растворения АСПО Иреляхского месторождения в газовом конденсате.

В исследуемых АСПО было определено содержание основных групповых компонентов. Установлено, что АСПО Иреляхского месторождения характеризуется высоким содержанием парафиновых углеводородов. В составе газоконденсата Иреляхского месторождения доминируют высокомолекулярные n-алканы.

Для интерпретации результатов кинетического анализа, нами выбрано уравнение Ерофеева, которое используется для описания кинетики топахимических реакций. Выбор именно этого уравнения обусловлен тем, что оно было получено на основании вероятностного подхода изучения взаимодействия молекул и не связано ни с какими предположениями об истинном механизме реакций.

Константа скорости реакции растворения АСПО в газовом конденсате при 10<sup>0</sup>С составляет 0,023 мин<sup>-1</sup>, тангенс угла наклона линии тренда, соответствующий показателю постоянной  $n < 1$ .

Константа скорости реакции растворения АСПО в газовом конденсате при 25<sup>0</sup>С составляет 0,026 мин<sup>-1</sup>, постоянная  $n < 1$ .

Следовательно, в газовом конденсате, реакция растворения АСПО происходит преимущественно в диффузионной области.

По результатам кинетических исследований модельных реакций растворения сформулированы следующие выводы:

1. Установлено, что в составе АСПО Иреляхского месторождения преобладают парафиновые углеводороды, поэтому в качестве растворителя необходимо использовать низкокипящие алифатические углеводороды.

2. Реакция растворения АСПО Иреляхского месторождения в газовом конденсате протекает как диффузионный процесс ( $n < 1$ ), поэтому добиться полного удаления органических отложений в призабойной зоне пласта, а также в осенне-зимний период с поверхностей промышленного оборудования, применяя в качестве растворителя газовый конденсат, практически невозможно.

3. Анализ кинетических кривых растворения АСПО при 10 и 25<sup>0</sup>С показал, что эффективность при очистке скважин от органических отложений будет повышаться при использовании нагретого ( $t > 25^0\text{C}$ ) конденсата.

# Исследование поверхностей ликвидуса и солидуса Т-х-у диаграммы квазитройной системы SnS-SnSe-SnTe

*Иваньшина Ольга Юрьевна*

*студентка*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [olya220306@rambler.ru](mailto:olya220306@rambler.ru)*

Полупроводниковые вещества класса  $A^4B^6$  являются перспективными материалами в различных областях электроники: детекторы и источники ИК-излучения, термоэлектрические элементы, солнечных батареи, элементы памяти и т.д. В твёрдых растворах  $A^4B^6$  основные характеристики (ширина запрещенной зоны, спектральная чувствительность, параметр кристаллической решетки, коэффициент линейного расширения и т.д.) являются функцией их состава. Особенный интерес для полупроводникового материаловедения представляют трёхкомпонентные растворы, в которых можно независимо менять два свойства. Для практического применения важно знание границ области существования твёрдых растворов при различных температурах и температур ликвидуса и солидуса для различных составов. Эти данные отражают фазовые диаграммы. Настоящая работа посвящена изучению термодинамики системы SnS-SnSe-SnTe. Задачей данной работы является экспериментальное исследование недостаточно изученной в литературе поверхности ликвидуса диаграммы и уточнение параметров взаимодействия с использованием полученных экспериментальных данных.

Исследование производилось методом дифференциального термического анализа. Трёхкомпонентные образцы не синтезировались заранее. Их получали непосредственно из смеси бинарных соединений в сосудике Степанова. (Фактически, при этом прибор для ДТА используется как печь.) Такой необычный способ проведения исследования связан с наличием твердофазного перехода в данной системе, при котором изменяется структура и, следовательно, объём образцов. Температуры ликвидуса и солидуса снимались с кривых нагревания. Для большей надёжности проводили несколько циклов нагревания-охлаждения. Были получены экспериментальные значения температуры ликвидуса для некоторых составов по тройной диаграмме.

С использованием полученных экспериментальных данных производили термодинамическое моделирование. Использовалась модель с четырьмя параметрами для каждой квазибинарной системы и одним параметром квазитройного взаимодействия для каждой фазы в квазитройной системе. Использовались параметры квазибинарного взаимодействия, полученные ранее. Также ранее был найден параметр квазитройного взаимодействия в твёрдой фазе. При предшествующем моделировании диаграммы системы SnS-SnSe-SnTe параметр квазитройного взаимодействия в жидкой фазе принимался равным нулю.

В настоящей работе были уточнены параметры в системе SnS-SnTe, и подобран параметр квазитройного взаимодействия жидкой фазы, составивший  $-3$  кДж/моль. При таком значении расчёт наилучшим образом описал эксперимент. С использованием полученных результатов был проведён новый расчёт поверхностей ликвидуса и солидуса.

# Молекулярный и радикальный пути озонирования водных растворов химических соединений

Игнатъев А.Н.<sup>1</sup>

аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alexignat@gmail.com

При проведении озонирования в водной среде следует учитывать процесс разложения озона, который приводит к образованию активного гидроксильного радикала. В результате этого растворенные субстраты участвуют как в реакциях с молекулярным  $O_3$ , так и в радикальных процессах. Преимущественный путь озонирования (радикальный, молекулярный или смешанный) определяется рН раствора, природой субстрата, концентрациями реагентов и другими факторами. Большое значение имеет диссоциация субстрата, поскольку ионизированная и нейтральная формы одного и того же вещества часто обладают различной реакционной способностью по отношению к озону.

Для оценки роли радикальных и молекулярных процессов введем параметры  $z$  и  $z^*$  соответственно для закрытой системы и открытого реактора, работающего в кинетическом режиме.

$$z = \sum_{i=1}^N k_{S_i-O_3} \int_0^t [S_i] [O_3] dt \bigg/ \sum_{i=1}^N \left( k_{S_i-OH} \int_0^t [S_i] [OH] dt + k_{S_i-O^-} \int_0^t [S_i] [O^-] dt \right) \quad (1)$$

$$z^* = \sum_{i=1}^N k_{S_i-O_3} [S_i]_{ст} [O_3]_{ст} \bigg/ \sum_{i=1}^N \left( k_{S_i-OH} [S_i]_{ст} [OH]_{ст} + k_{S_i-O^-} [S_i]_{ст} [O^-]_{ст} \right) \quad (2)$$

Здесь  $S_i$  –  $i$ -я форма диссоциирующего субстрата  $S$ ,  $k_{S_i-O_3}$ ,  $k_{S_i-OH}$ ,  $k_{S_i-O^-}$  – константы скорости реакций  $S_i$  соответственно с молекулярным озонем,  $\cdot OH$ -радикалом и ион-радикалом  $O^-$ . Интегрирование в формуле (1) проводилось по всему времени озонирования. В формуле (2) индексом «ст» обозначены стационарные концентрации реагентов.

При  $z$  (или  $z^*$ )  $\gg 1$  основную роль в процессе озонирования играют молекулярные реакции между  $O_3$  и веществом  $S$ , при  $z$  (или  $z^*$ )  $\ll 1$  преобладает взаимодействие  $S$  с радикалами. Если  $z$  (или  $z^*$ )  $\sim 1$ , то вклад радикальных и молекулярных реакций соизмерим.

Концентрации озона, субстрата  $S$ , а также радикалов  $\cdot OH$  и  $O^-$  вычислены с использованием методов математического моделирования на основе кинетической схемы разложения озона в водном растворе (Игнатъев, 2008).

Получены теоретические зависимости величин  $z$  и  $z^*$  от рН раствора, концентраций озона и озонируемого вещества, констант скоростей  $k_{S_i-O_3}$ ,  $k_{S_i-OH}$ ,  $k_{S_i-O^-}$ , константы диссоциации субстрата. В качестве примеров рассмотрены глюкоза, фенол, малеиновая и салициловая кислоты и другие соединения. Проанализировано влияние перекиси водорода, которую используют для интенсификации озонирования. Показано, что при определенных условиях введение в озонируемую систему даже небольших количеств  $H_2O_2$  приводит к увеличению концентрации  $\cdot OH$ -радикала на несколько порядков и, следовательно, к возрастанию скорости распада субстрата под действием радикалов.

Проведено сопоставление имеющихся экспериментальных данных с результатами математического моделирования.

## Литература

1. Игнатъев А.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В. (2008) Математическое моделирование кинетики разложения озона в водном растворе // Изв. АН. Сер. Хим., №6, с. 1151–1156.

# Реакционная способность глицина при N-ацилировании сложными эфирами бензойной кислоты в водно-диоксановом растворителе

**Ишкурова Н.Р.**

*Студентка*

*Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет, Иваново, Россия*

*E-mail: Natali-IR1@yandex.ru*

В промышленном синтезе ациламино кислот в качестве ацилирующего агента часто используют активированные нитрогруппой сложные эфиры карбоновых кислот, которые являются легкодоступными и сравнительно легко получают, в отличие от соответствующих ангидридов или ацилгалогенидов. Ацилпроизводные  $\alpha$ -амино кислот являются действующим веществом многих лекарств, ценным сырьем для множества парфюмерно-косметических средств, применяются в технике в качестве ПАВ, входят в состав ингибиторов коррозии, флотагентов. При этом ациламино кислоты не являются экотоксикантами, легко ассимилируются природной средой. Проявляя физиологическую активность, они широко используются в биологических и биохимических исследованиях. Литературные данные по кинетике указанных реакций в воде и водно-органических растворителях весьма ограничены.

Нами изучена кинетика взаимодействия глицина с 4-нитрофениловым (4-НФЭБК), 2.4-, 2.5-, 2.6-динитрофениловыми (2.4-,2.5-,2.6-ДНФЭБК), 2.4.6-тринитрофениловым (2.4.6-ТНФЭБК) эфирами бензойной кислоты и 4-динитрофениловым эфиром 4-нитробензойной кислоты (4-НФЭ-4-НБК) в растворителе вода – диоксан с содержанием воды 40 мас.%. Все кинетические опыты выполнялись при 298 К и pH~9.

Исследования проводились индикаторным спектрофотометрическим методом, успешно применяемым при изучении кинетических закономерностей ацилирования. Индикаторами в данной реакционной серии служат продукты реакций – нитрозамещенные фенолы, которые в щелочной среде превращаются в ионы, окрашенные в желтый цвет, поэтому изменение оптической плотности раствора было использовано для контроля за скоростью реакции. В водно-органической среде может протекать гидролиз сложных эфиров, который существенно влияет на наблюдаемую скорость ацилирования. В связи с этим условия для проведения кинетических опытов выбирали таким образом, чтобы скорость гидролиза была пренебрежимо мала по сравнению со скоростью ацилирования.

В растворителе вода-диоксан с содержанием воды 40% по реакционной способности по отношению к глицину изученные эфиры располагаются в ряд: 2.4.6-ТНФЭБК>2.4-ДНФЭБК>4-НФЭ-4-НБК>2.5-ДНФЭБК>2.6-ДНФЭБК>4-НФЭБК. При переходе от 4-НФЭБК к 2.4.6-ТНФЭБК константа скорости ацилирования в указанных условиях увеличивается в диапазоне (0,11÷12,5) л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, что говорит о существенном влиянии заместителей в структуре эфиров на их реакционную способность в N-ацилировании  $\alpha$ -амино кислот. Установлено существование линейной зависимости между логарифмами констант скорости ацилирования и константами Гаммета  $\sigma^-$ .

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение одной или нескольких нитрогрупп в качестве заместителей в фенильный радикал влияет на скорость ацилирования  $\alpha$ -амино кислот, не изменяя механизма реакции. Подбирая соответствующим образом заместители в эфире, можно управлять скоростью изученной реакции, изменяя ее в десятки и сотни раз.

Исследования проведены под руководством к.х.н., доц. Калининой Н. В.

**Эффективность радикалообразования при взаимодействии  
гидрохинонов с кислородом в водно-щелочных средах  
Калиниченко Евгений Александрович<sup>3</sup>**

*аспирант*

*Донецкий национальный университет, химический факультет, г. Донецк, Украина  
E-mail: MrKEA@rambler.ru*

Полифенольные соединения в водных средах участвуют в процессах зарождения активных радикалов, в тоже время, в органических средах они выступают эффективными ингибиторами радикальных процессов. Особое место среди фенольных соединений занимают их хлорпроизводные, которые являются предшественниками более опасных экотоксикантов – диоксинов.

Целью данной работы является изучение реакции окисления молекулярным кислородом водно-щелочных растворов гидрохинона (ГХ) и его хлорпроизводных хемилюминесцентным и газовольметрическим методом для установления принципиального механизма, определения кинетических параметров данного процесса, а также влияния заместителей (хлора) на реакционную способность полифенолов.

Актуальность данной работы обусловлена высокой значимостью проблемы протекания нежелательных окислительных процессов в биообъектах.

В качестве стандартной реакционной серии был выбран процесс окисления гидрохинонов молекулярным кислородом в условиях близких к физиологическим – фосфатная буферная система pH 8.0, 308K. В настоящее время было изучено окисление ГХ, а также 2,5-дихлоргидрохинона (2,5-ДХГХ).

Для определения скорости зарождения радикалов в изучаемой системе был использован метод ингибирования аскорбиновой кислотой. Период индукции определяли по кинетическим кривым хемилюминесцентного свечения в процессе окисления гидрохинонов в диапазоне температур от 303 К до 313 К. На основании полученных данных была рассчитана энергия активации радикалообразования и она составляет  $59 \pm 5$  и  $74 \pm 6$  кДж/моль для ГХ и 2,5-ДХГХ, соответственно.

Начальную скорость окисления гидрохинонов определяли газовольметрическим способом по поглощению кислорода растворами ГХ и 2,5-ДХГХ при 308 К в диапазоне концентраций от 0,5 до 5 мМ. Исходя из полученных данных, был определен порядок реакции по субстрату и сделан вывод, что скорость инициирования выражается уравнениями:  $V_0 = k_{\text{набл}}[\text{ГХ}]^{1,03 \pm 0,04}$  и  $V_0 = k_{\text{набл}}[2,5\text{-ДХГХ}]^{0,35 \pm 0,05}$

Таким образом, скорость зарождения радикалов в процессе окисления 2,5-ДХГХ молекулярным кислородом выше, чем для ГХ. В тоже время, энергия активация процесса радикалообразования для обоих субстратов незначительно различаются, что подтверждает предположение о том, что в процессе зарождения цепей лимитирующей является стадия переноса электрона с фенолят-аниона на акцептор, которым может выступать молекулярный кислород или 1,4-бензохинон.

Результаты работы представляют интерес для биохимии и медицины, так как моделируют радикальные процессы с участием липидорастворимых биоантиоксидантов хинонного типа: убихинонов и витаминов группы Е и К.

---

<sup>3</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Шендрику А.Н. за помощь в подготовке тезисов

## Кинетика испарения и конденсации тетрахлорида метана из воздуха.

Каширская О.А.<sup>1</sup>, Якунина Е.В.<sup>2</sup>, Лотхов В.А.<sup>1</sup>, Дильман В.В.<sup>1</sup>

Аспирант; студент; в.н.с., к.х.н.; в.н.с., д.т.н. (проф.)

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С.Курнакова РАН, лаборатория теоретических основ химической технологии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, факультет инженерной химии, Москва, Россия

E-mail: kashirenok@gmail.com

Экспериментально и теоретически исследованы устойчивый молекулярный и неустойчивый конвективный режимы конденсации паров индивидуальных веществ в присутствии инертного газа. На основе результатов опытов прошлых лет было сделано предположение о влиянии соотношения молекулярных масс компонентов на скорость процесса конденсации. Опыты проводили на парогазовых системах вода - гелий, вода - аргон, тетрахлорид метана – воздух. Полученные при изучении этих систем результаты могут быть иллюстрированы примером испарения и конденсации на охлаждаемой поверхности из воздуха тетрахлорида метана.

Тетрахлорид метана (А) испаряли в воздух (В), находящийся в термостатируемой ячейке, при температуре 30 °С и постоянном атмосферном давлении. Количество испарившегося вещества определяли по изменению объема системы. После полного насыщения газового пространства парами жидкости дно массообменной ячейки приводили в контакт с хладагентом и наблюдали процесс конденсации паров.

Поскольку молекулярная масса тетрахлорида метана ( $M_A=153,84$  г/моль) больше молекулярной массы воздуха ( $M_B=29$  г/моль), испарение происходило в устойчивом молекулярном режиме с коэффициентом диффузии  $D_m=0,074$  см<sup>2</sup>/с. Конденсация паров происходит иначе: в первые несколько секунд механизм процесса диффузионный, а затем в результате плотностной неоднородности нарушается устойчивость слоя и режим движения паров сменяется на интенсивный конвективный. Скорость процесса значительно возрастает (эффективный коэффициент переноса  $D_E=1,26$  см<sup>2</sup>/с).

Проведен теоретический анализ кинетики процессов и получены выражения для расчета количеств испаренного и сконденсированного вещества за определенный промежуток времени. В основе расчетов лежит решение уравнения Фика для нестационарного процесса в том числе с эффективным коэффициентом диффузии. Результаты расчета находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Если обобщить все полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что при  $M_A > M_B$  процесс конденсации паров жидкости из газа идет в конвективном режиме, а механизм испарения является молекулярным; при  $M_B > M_A$ , пары жидкости конденсируются в молекулярном режиме, тогда как механизм испарения конвективный.

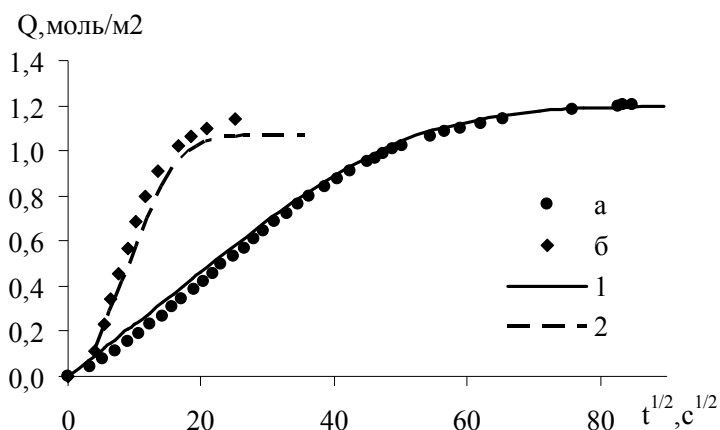


Рис. Кинетика испарения и конденсации тетрахлорида метана из воздуха.

Точки — экспериментальные данные, линии — теоретический расчет: а, 1 — испарение; б, 2 — конденсация.

## Определение коэффициентов внутренней диффузии некаля в анионитах

Ковалева О.В.<sup>1</sup>

Аспирантка кафедры химии

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,

Воронеж, Россия

E-mail: [kia8484@mail.ru](mailto:kia8484@mail.ru)

Сорбционный процесс, особенно в случае больших органических молекул, определяется в значительной мере скоростью распределения сорбтива в фазе твердого вещества, если преодоление слоя жидкости на границе раздела «раствор – анионит» не является лимитирующей стадией. Определение механизма кинетики (самой медленной стадии процесса) осуществляют несколькими способами, например, по форме кривой зависимости  $Bt$  от  $t$ : при затруднении внутридиффузионного массопереноса (гелевая кинетика) эта зависимость линейна.

Для расчета коэффициентов диффузии в твердой фазе, если частицы сферической или близкой к ней формы, используют уравнение (Бойд):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2),$$

где  $F$  - степень завершенности процесса;  $B = \bar{D} \pi^2 / r_0^2$  - кинетический коэффициент;  $\bar{D}$  - коэффициент внутренней диффузии,  $r_0$  - средний радиус частиц сорбента. Данное уравнение решено для значений  $F$  от 0,0035 до 0,98, то есть табулированы значения  $Bt$  в данном интервале значений  $F$ . Для экспериментально установленных величин  $F$  находили по таблице (Полянский) соответствующие ему числа  $Bt$ , затем, разделив на время  $t$ , получали параметр  $B$ . Тогда  $\bar{D} = \frac{Br^2}{\pi^2}$ .

При малых степенях заполнения зерна сорбента веществом (до  $F < 0,3$ ), то есть когда предполагается распределение поглощенных молекул в поверхностном слое гранулы, применимо уравнение (Шемякин):

$$F = \frac{a}{a_\infty} = \frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = \frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \cdot \sqrt{t},$$
 где  $a$  - сорбция за время  $t$ ,  $a_\infty$  - максимальная сорбция.

Эта зависимость линейна в координатах « $F - \sqrt{t}$ », если процесс сорбции лимитирует внутридиффузионный массоперенос. Данное уравнение – уравнение прямой в координатах  $F - \sqrt{t}$ . Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен  $\frac{6}{r_0} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$ , откуда

$$\bar{D} = \frac{(tg\varphi)^2 r^2 \pi}{36}.$$
 Для расчета коэффициента диффузии некаля при сорбции

анионитами разного типа в гидроксидной и хлоридной ионной формах, а также зернами анионитов разного размера в интервале температур 283 - 308 К использовали оба уравнения на том основании, что зависимости, подтверждающие внутридиффузионный механизм кинетики « $Bt - t$ » и « $F - \sqrt{t}$ », оказались линейными.

Рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии некаля при его сорбции анионитами *Wofatit AD-41*, *Purolite -A100*, АН-31, ЭДЭ-10П, АВ-17-2П. Значения  $\bar{D}$  увеличиваются с температурой, при уменьшении размера зерен ионитов и при переводе сорбентов в более набухающую ионную форму. Значения  $\bar{D}$ , рассчитанные первым способом, меньше на 15-25 %, хотя порядок величин ( $10^{-9}$ ) сохраняется.

1. Boyd G.E. (1947) Am. Chem. Soc., 1947. V. 69, N 11.

2. Полянский Н.Г. (1976) Методы исследования ионитов. М.: Химия.

3. Шемякин М.М. (1965) Ионообменный хроматографический анализ. М.: Химия.

<sup>1</sup>Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Славинской Г.В. за помощь в подготовке тезисов.

**Равновесия жидкость-жидкость в трехкомпонентных системах  
вода – бутанол – 18-краун-6 (бутанол – бутанол-1, бутанол-2, изобутанол)**

**Коваленко Н.А.**

студент 5-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [nik-kovalenko@yandex.ru](mailto:nik-kovalenko@yandex.ru)

В настоящее время жидкофазная экстракция в расслаивающихся водно-органических системах широко используется в различных технологических процессах. Одним из способов повышения эффективности процесса экстракции является связывание интересующих веществ в комплексы с последующим переводом их в другую фазу. С точки зрения количественного разделения ионов щелочных и щелочноземельных металлов наиболее перспективными комплексообразователями являются краун-эфиры. Для прогнозирования экстракционных характеристик смесей, далеких от идеальности, необходимо знать не только стандартные термодинамические характеристики реакций комплексообразования, но и избыточные свойства фаз интересующих систем. Возможный способ решения этой проблемы – построение термодинамических моделей реальных многокомпонентных растворов с помощью параметров, рассчитанных для систем меньшей размерности. При нахождении численных значений этих параметров могут быть использованы как данные о термодинамических свойствах фаз, так и условия фазовых равновесий.

Целью настоящей работы является построение купола расслаивания в системах вода – бутанол – 18-краун-6 (бутанол – бутанол-1, бутанол-2, изобутанол) при 25 °С с последующим описанием полученных экспериментальных данных моделью UNIQUAC .

Граница купола расслаивания определялась как переход из гомогенной области в гетерогенную и обратно при титровании смесей заданного состава водой или спиртом. Конечная точка титрования определялась визуально.

Структурные параметры (относительные объем и площадь молекулы) UNIQUAC были рассчитаны по таблицам Bondi [1], а параметры бинарного взаимодействия

находили при обработке экспериментальных данных по двухкомпонентным системам:  $H_2O - C_4H_9OH$ ,  $H_2O - C_{12}H_{24}O_6$ ,  $C_4H_9OH - C_{12}H_{24}O_6$ .

Для проведения расчетов было создано программное обеспечение, написанное на языке MATLAB. Фазовые диаграммы строились с использованием метода выпуклых оболочек. Диаграмма системы вода – бутанол-1 – 18-краун-6 приведена на рисунке в качестве примера.

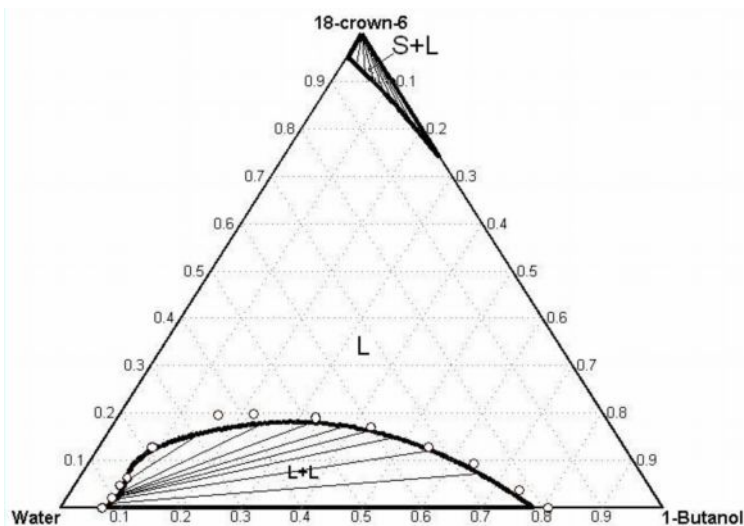


Рис. Диаграмма системы вода – бутанол-1 – 18-краун-6

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 09-03-01066-а и 08-03-00506-а).

[1] Bondi, A., Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses // Wiley, New York 1968.



## Диаграмма состояния системы MgO–B при давлении 2 ГПа

Козырев А.В.

Аспирант

Институт сверхтвердых материалов Национальной Академии Наук Украины,  
Киев, Украина

E-mail: kozyrev@list.ru

В ходе научных работ по изучения фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Mg–B–O, выполнен термодинамический расчет и построена диаграмма состояния системы MgO–B при давлении 2 ГПа. Выбор давления обусловлен условиями синтеза сверхпроводящих материалов на основе системы Mg–B. При термодинамических расчетах использовались литературные данные, а также результаты экспериментального изучения фазовых равновесий. Диаграмма состояния системы характеризуется наличием одного эвтектического равновесия  $L \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{B}$  при температуре 1900 К, и является локальным максимумом на диаграмме состояния трехкомпонентной системы Mg–B–O, разделяющем ее на две части.

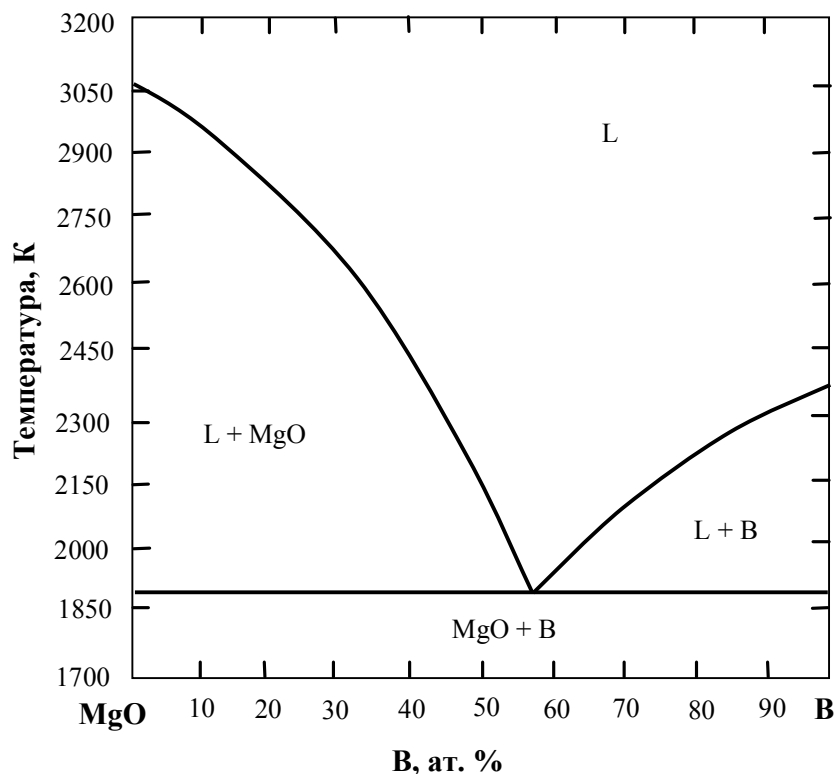


Рис.1. Диаграмма состояния системы MgO–B при давлении 2 ГПа.

## Синтез и исследование электрохимических свойств новых фторпроизводных фуллерена

*Корниенко Евгения Сергеевна*

*аспирант 1 года обучения*

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [karnienka@mail.ru](mailto:karnienka@mail.ru)*

После открытия фуллеренов предложено много способов их практического использования. На сегодняшний день наибольшее число патентов в области фуллеренов посвящено применению фуллеренов и нанотрубок в полупроводниковой технике и нанoeлектронике. Это фотодиоды, транзисторы, солнечные батареи. Фуллерен  $C_{60}$ , обладая высокой электроотрицательностью, легко образует комплексы с переносом заряда, где выступает акцептором электрона. В диадах, состоящих из фуллерена в качестве акцептора, ковалентно связанного с фотоактивным донором, под действием света происходит фотоиндуцированный электронный переход. Высокая эффективность светопоглощения и разделения зарядов является фундаментальным принципом работы солнечных батарей. Соответственно, важной задачей является изучение производных фуллерена с повышенными акцепторными свойствами.

Ввиду сильной электроотрицательности атома фтора, его присоединение к фуллеренам приводит к увеличению электроноакцепторных свойств последних. Поэтому изучение фторсодержащих производных фуллеренов представляет собой большой интерес. В данной работе были проведены синтез, выделение и исследование электрохимических свойств двух простейших представителей нового класса фторидов фуллерена:  $C_{60}(CF_2)$  и  $C_{60}(CF_2)_2$ .

Было показано, что присоединение  $CF_2$ -мостика к фуллерену приводит к значительному анодному смещению потенциала восстановления: [6,6]-открытый  $C_{60}(CF_2)$  и *цис*-2- $C_{60}(CF_2)_2$  претерпевают обратимое восстановления при потенциалах, на 150 и 145 мВ более положительных, чем потенциал восстановления  $C_{60}$ . Структура, строение электронной оболочки и времена жизни получаемых в результате восстановления анион-радикалов были определены методом ЭПР и расчетами по ТФП. Показано, что в моноанионах исследуемых соединений сохраняется метиленовый мостик.

Протонирование моноанион-радикала  $C_{60}(CF_2)$  в о-ДХБ с использованием сильной Н-кислоты приводит к образованию 1,9-дигидро-(1a,1a-дифторо-1aH-1(9)a-гомо( $C_{60}$ - $I_h$ ))фуллерена,  $C_{60}(CF_2H_2)$ . Это соединение является первым охарактеризованным производным [6,6]-открытого  $C_{60}(CF_2)$ . По данным методов УФ-видимой спектроскопии, масс-спектрометрии МАЛДИ и  $^1H$  и  $^{19}F$ -ЯМР установлено, что оно имеет 6,6-открытую структуру.

Функционализация фуллеренов  $CF_2$ -группами является еще одним подходом к усилению их электроноакцепторных свойств, наряду с фторированием, трифторметилированием и т.д. Однако, в отличие от других акцепторных аддендов,  $CF_2$ -группы сохраняют  $sp^2$ -гибридизацию атомов, к которым они присоединены, и, как показано в данной работе, повышают акцепторность фуллеренового ядра. Решение проблемы синтеза этих соединений расширяет известные классы фуллереновых производных и открывает новое синтетическое направление в химии фуллеренов.

## Комплексообразование урацила и его производных с янтарной кислотой<sup>4</sup>

Кропачёва В.И., Тимербаева Г.Р.<sup>5</sup>

Магистрант, аспирант

Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, Россия

E-mail: kviki1987@rambler.ru, guzel.timerbaeva@mail.ru

В последние годы существенно расширился интерес к изучению производных урацила (ПУ), что связано с разработкой и получением ряда лекарственных препаратов на их основе. Известно, что ПУ обладают широким спектром фармакологических действий: антиокислительной, антигипоксической активностью, иммуномодулирующим, гепатопротекторным действием, стимуляцией неспецифической резистентности и др. В ряде случаев дозу лекарственных препаратов можно снизить, если принимать их в комплексе с янтарной кислотой, которая активирует защитные силы организма и усиливает действие других лекарств. Таким образом, янтарная кислота (ЯК), являющаяся биологически активным соединением, может быть использована для получения новых комбинированных лекарственных средств с улучшенными фармакологическими свойствами.

В настоящей работе изучали комплексообразование ЯК с урацилом и рядом его производных (5-метилурацил, 6-метилурацил, 5-гидрокси-6-метилурацил, 5-амино-6-метилурацил, 5-нитро-6-метилурацил, 5-бром-6-метилурацил) методом спектрофотометрии на максимуме длины волны поглощения производных урацила  $\lambda = 255-275$  нм, которые в условиях эксперимента находились в дикетоформе [1]. Получение комплексов осуществляли в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов ( $10^{-5}$ – $10^{-4}$  моль/л) в водной среде. Методами изомольных серий и молярных отношений [2] был определён состав комплексных соединений для системы «ЯК + ПУ», который оказался равен 1:1 и оценены константы устойчивости данных комплексов (табл.).

Константы устойчивости комплексов янтарной кислоты с урацилом и его производными

Урацил и его производные	$K \cdot 10^{-4}$ , л·моль <sup>-1</sup>
урацил	$0.37 \pm 0.10$
5-метилурацил	$1.3 \pm 0.1$
6-метилурацил	$0.24 \pm 0.04$
5-амино-6-метилурацил	$0.43 \pm 0.05$
5-гидрокси-6-метилурацил	$0.60 \pm 0.02$
5-бром-6-метилурацил	$7.8 \pm 0.4$
5-нитро-6-метилурацил	$64.6 \pm 6.0$

Из таблицы видно, что устойчивость образующихся комплексов зависит от строения урацилов. Установлено, что константы устойчивости комплексов 6-метилурацила и его производных с ЯК удовлетворительно описываются уравнением Тафта. Положительное значение константы реакционной серии свидетельствует о том, что реакция ускоряется электроноакцепторными заместителями.

1. Goodgame M. (1987) Metal complexes of uracils // *Coord. Chem. Rev.* V.79.P.97.
2. Булатов М.Н., Калинин Н.П. (1986) Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.:Химия.

<sup>4</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ГНТП РБ «Химические технологии и новые материалы для инновационного развития экономики Республики Башкортостан».

<sup>5</sup> Авторы выражают признательность профессору, д.х.н. Зимину Ю.С. за помощь в подготовке тезисов.

## О возможности реакции Базарова в газовой фазе

**Кузнецов А.В.**

*Аспирант*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

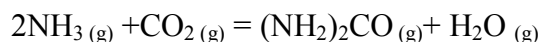
*E-mail: alexander.kuzn@gmail.com*

Система «аммиак – углекислый газ – вода» при температурах 100-200° С и давлениях 100–300 атм представляет практический интерес из-за возможности образования в ней мочевины,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , которая является основой важнейшего азотного минерального удобрения – карбамида. Актуальна задача физико-химического описания парожидкостных равновесий, реализующихся в системе при указанных условиях, однако для её решения необходимы термодинамические данные о веществах, участвующих в этом процессе, в том числе и в газовой фазе. Имеющиеся в литературе данные о термодинамических свойствах указанных веществ существенно различаются и требуется их уточнение.

В данной работе выполнены квантовохимические расчеты строения, энергий образования, колебательных частот свободных молекул мочевины и вероятных структур димеров мочевины в газовой фазе. Проведены статистические расчеты их термодинамических функций.

Оценены равновесные концентрации различных молекулярных форм в паре мочевины. Составлены таблицы термодинамических свойств идеального газа мочевины.

Были рассчитаны величины констант равновесия реакции Базарова в газовой фазе:



при условиях, отвечающих синтезу мочевины в промышленности.

Рассчитано содержание мочевины в паре над плавом синтеза в приближении идеальных газов для интервала температур и давлений. Учет неидеальности проводили с использованием уравнения состояния, описанного в [1].

Проведено сравнение полученных результатов с данными, имеющимися в литературе.

[1] Nakamura, R.; Breedveld, G. J. F.; Prausnitz, J. M. // *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1976. Vol. 15, № 4. P. 557-565.

## Окислительная способность пероксида водорода в микроэмульсии

*Лахтаренко Наталья Васильевна<sup>6</sup>*

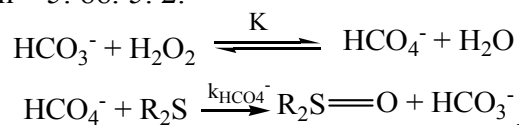
*аспирант*

*Донецкий национальный университет, химический факультет, Донецк, Украина  
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАНУ,  
Донецк, Украина*

*E-mail: [natalahtarenko@mail.ru](mailto:natalahtarenko@mail.ru)*

Пероксид водорода является универсальным дегазирующим агентом, который может использоваться для разложения субстратов-экотоксикантов различной химической природы. В виде  $\text{HO}_2^-$  - аниона этот реагент является сильным  $\alpha$ -нуклеофилом и может применяться для уничтожения нервно-паралитических отравляющих веществ. Как мягкий окислитель  $\text{H}_2\text{O}_2$  может быть рекомендован для разрушения иприта и его аналогов, а в присутствии активаторов скорость окислительных процессов заметно повышается.

Исследованы кинетические закономерности процесса окисления метилфенилсульфида (МФС) пероксидом водорода в присутствии гидрокарбоната аммония в качестве активатора в микроэмульсии (МЭ) типа «масло в воде» состава ЦТАБ: вода: бутанол: гептан – 5: 88: 5: 2.



В условиях варьирования концентраций участников окислительного процесса были определены основные кинетические параметры окисления. Константа скорости второго порядка ( $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ) окисления МФС пероксидом водорода в МЭ составляет:  $(4,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Введение в окислительную систему  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ускоряет процесс окисления МФС в МЭ в 30 раз, а константа скорости второго порядка ( $k_{\text{HCO}_4^-}$ ) достигает:  $(1,27 \pm 0,14) \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . При этом определенное впервые в МЭ значение равновесной константы образования пероксомонокарбонат-аниона составляет:  $K = 10,10 \pm 0,05$ .

\* \* \*

Проведенное исследование показало, что в микроэмульсионной среде пероксомонокарбонат-анион в 30 раз более сильный окислитель, чем пероксид водорода по отношению к МФС.

### Литература

1. Вахитова Л.Н. (2005) Окисление метилфенилсульфида пероксидом водорода в присутствии гидрокарбонат-аниона. / Л.Н. Вахитова, А.В. Скрыпка, В.А. Савёлова, А.Ф. Попов, Б.В. Панченко // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2005. - №2. – С. 60-70.
2. Richardson D.E.(2000) Equilibria, Kinetics and Mechanizm in the Bicarbonate Activation of Hydrogen Peroxide. Oxidation of Sulfides by Peroxymonocarbonate / D.E. Richardson, Y. Huirong, K.M. Frank, D.A. Bennet // J. Am. Chem. Soc. – 2000. - Vol. 122, №8. - P. 1729-1739.

<sup>6</sup> 1Автор выражает признательность к.х.н., с.н.с. Вахитовой Л.Н. и д.х.н., проф., академику НАН Украины Попову А.Ф. за помощь в подготовке тезисов.

## Термодинамика представителей ряда органических соединений сурьмы (V)

*Летянина И.А.*<sup>7</sup>

*магистрант*

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: irina-letyanina@mail.ru*

Синтез и исследование физико-химических свойств, в частности термодинамических, органических соединений высококоординированной сурьмы представляет актуальную задачу, т.к. они нашли применение в качестве катализаторов и реагентов в тонком органическом синтезе и могут быть использованы в препаративной химии. В настоящее время значительно возрос интерес к органическим соединениям пентавалентной сурьмы.

В настоящей работе представлены температурные зависимости теплоемкостей  $C_p^\circ = f(T)$ , полученные методами прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии, двух оксиматов тетрафенилсурьмы: ацетофеноксимата  $\text{Ph}_4\text{SbONCPhMe}$ , бензофеноксимата  $\text{Ph}_4\text{SbONCPh}_2$  и пентафенилсурьмы  $\text{Ph}_5\text{Sb}$  в области 6-350 К. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии изучено поведение указанных соединений в интервале 330-450 К. Как результат, оценены их температуры плавления. Установлено, что исследованные соединения плавятся с разрушением, что не позволило получить значения их теплоемкостей в жидком состоянии. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны стандартные термодинамические функции:  $C_p^\circ(T)$ ,  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ ,  $S^\circ(T)$  и  $G^\circ(T) - H^\circ(0)$  в области от  $T \rightarrow 0$  К до (350-440) К для указанных соединений в кристаллическом состоянии. Низкотемпературная теплоемкость была проанализирована на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактальной модели. Так, в области 20-50 К по экспериментальным данным о  $C_p^\circ$  была определена фрактальная размерность  $D$  и сделано заключение о слоисто-цепочечной топологии структуры изученных веществ.

В калориметре сгорания с изотермической оболочкой и статической бомбой были определены энергии сгорания оксиматов тетрафенилсурьмы и пентафенилсурьмы в кристаллическом состоянии. По энергии сгорания  $\Delta_c U^\circ$  рассчитаны стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ$  изученных веществ. Также определены стандартные энтропии образования  $\Delta_f S^\circ$  и функции Гиббса образования  $\Delta_f G^\circ$  при  $T = 298.15$  К.

По данным об энтальпиях образования пентафенилсурьмы, оксима бензофенона, являющимся одним из исходных веществ в реакции получения бензофеноксимата тетрафенилсурьмы, и оксима ацетофенона, необходимого для получения ацетофеноксимата тетрафенилсурьмы, были рассчитаны и проанализированы значения энтальпий реакций синтеза указанных оксиматов.

---

<sup>7</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Смирновой Н.Н. и доценту, к.х.н. Маркину А.В. за помощь в подготовке тезисов.

**Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах  
вода - бутанол-1(2) - хлорид магния<sup>8</sup>  
Ломако М.О., Пушкарь Е.Р.**

*студент*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: maxint@mail.ru*

Реальные интересующие технологов системы являются, как правило, многокомпонентными, поэтому прямое экспериментальное изучение их связано с серьезными временными и финансовыми затратами. В этой связи в настоящее время при разработке новых технологий стараются увеличивать расчетную часть и сокращать эксперимент, планируя его только при недостатке информации или для проверки результатов расчета. Первым этапом расчетов является определение параметров моделей фаз на основе экспериментальных данных о термодинамических свойствах и (или) фазовых равновесиях. При этом могут быть использованы сведения как о бинарных, так и о тройных системах.

Системы вода-спирт-соль широко используются в промышленном масштабе и в лабораторной практике. Растворы и гетерогенные смеси растворов солей в водно-органических растворителях представляют интерес для создания новых технологий выделения органических веществ из смесей с использованием эффекта высаливания и для разделения солей с помощью жидкофазной экстракции. Водные и водно-органические растворы солей щелочноземельных металлов изучены существенно хуже, чем щелочных. Одной из причин этого является более сложное «химическое поведение» этих солей, их ионы склонны к гидратации и сольватации, растворы солей имеют большую ионную силу. Такое сложное поведение солей щелочноземельных металлов и отсутствие каких-либо литературных данных по системам вода-бутанол-1(2)-хлорид магния явилось причиной выбора темы исследовательской работы.

В данной работе были определены равновесные составы водных и органических фаз и построены конноды в системах вода-бутанол-1(2)-хлорид магния при 298 К. Количество соли рассчитывали по результатам титрования хлорид-ионов с помощью ЭДТА. Содержание воды в органической фазе находили по методу Фишера. На основе полученных данных были подобраны параметры модели electrolyte-NRTL и рассчитаны изотермические сечения фазовых диаграмм. Результаты расчета для системы с бутанолом-2 представлены на рисунке.

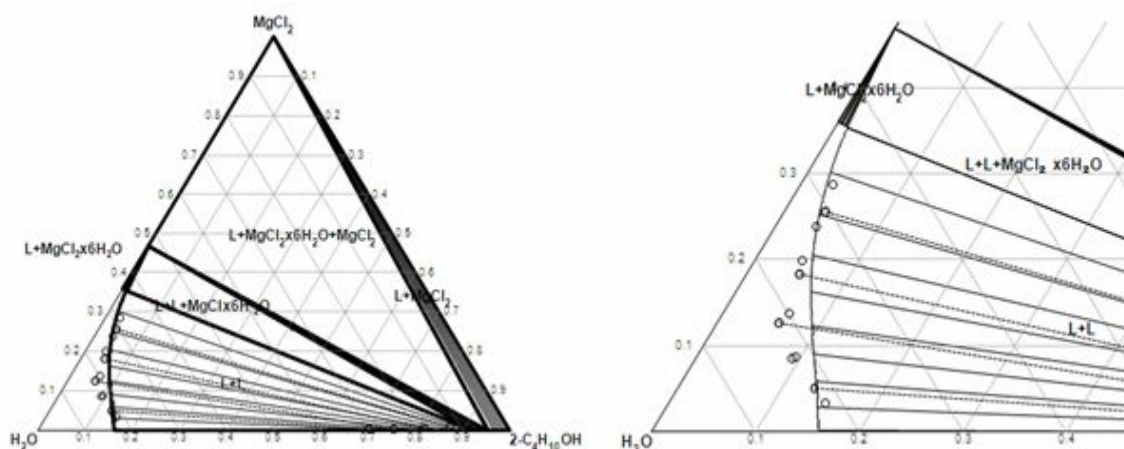


Рис. Изотермическое сечение фазовой диаграммы вода-бутанол-2-хлорид магния при 298 К.

<sup>8</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 08-03-00506 и 09-03-01066).

## Ультразвуковой синтез полиимида на основе 4,4-оксидианилина и пирромелитового диангида

Луковская Н.Б.<sup>1</sup>, Костина Ю.В.<sup>2</sup>, Яблокова М.Ю.<sup>1</sup>  
студентка

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия  
[lukovnya@gmail.com](mailto:lukovnya@gmail.com)

Полиимиды (ПИ) обладают высокими термическими, химическими и механическими свойствами и широко используются в различных областях промышленности. Синтез ПИ, как правило, проводится методом поликонденсации в две стадии. На первой стадии диамин и диангидрид вступают в реакцию поликонденсации с образованием полиамидокислоты (ПАК). На второй стадии проводят дегидроциклизацию ПАК до ПИ. Наиболее широко используется термодегидратация или дегидратация с помощью химических реагентов.

Из литературных данных известно, при воздействии ультразвука (УЗ) оптимизируются многие химические и физические процессы, увеличивается скорость и конверсия химических реакций. В настоящей работе предложено использовать воздействие УЗ для синтеза ПИ из раствора диамина и диангида. Исследование условий синтеза проводили для ПИ на основе 4,4-оксидианилина и пирромеллитового диангида (PDA-ODA). Синтез и свойства этого ПИ тщательно исследованы, на сегодняшний день пленка этого ПИ производится промышленно, что и обусловило выбор данного полимера в качестве модели для изучения возможности УЗ синтеза ПИ.

Реакция поликонденсации проводилась при варьировании концентраций исходных реагентов в растворе диметилформаида, времени проведения синтеза и мощности УЗ-излучения<sup>1</sup>. Оценку степени конверсии производили по ИК-спектрам полученного продукта. В качестве аналитических полос для количественного изучения превращения исходных мономеров в ПИ были выбраны полосы поглощения валентных колебаний C=O (1780, 1720 см<sup>-1</sup>) и деформационных колебаний (726 см<sup>-1</sup>) в имидном цикле, т.к. именно эти полосы указаны в литературе для количественных определений конверсии PDA-ODA. По результатам исследований были построены тройные диаграммы зависимости степени конверсии от изменяемых параметров и определены оптимальные условия УЗ синтеза ПИ.

Полученные данные будут использованы при УЗ синтезе новых ПИ.

<sup>1</sup>Ультразвуковой синтез был проведен в Институте Горючих ископаемых под руководством Сербина В.В.



**Кинетика аренсульфонирования *N*-этиланилина  
3-нитробензолсульфонилхлоридом в системе вода – 1,4-диоксан  
Малушкова С.Г.**

*студент*

*Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет,  
г. Иваново, Россия*

*E-mail: smalushkova@mail.ru*

Интерес к реакционной способности жирноароматических аминов в ацилировании связан с широким использованием продуктов этой реакции в основном и тонком органическом синтезе.

Нами изучена кинетика аренсульфонирования *N*-этиланилина 3-нитробензолсульфонилхлоридом (3-НБСХ) в системе вода–1,4-диоксан при 298 К.

Данная реакция протекает количественно и необратимо, выделяющийся HCl быстро взаимодействует со второй молекулой амина. Кроме того, в водном диоксане протекает побочный процесс – гидролиз ацилирующего агента, который мы учитывали при расчете константы скорости аренсульфонирования *N*-этиланилина.

Скорость изменения концентрации 3-НБСХ определяется уравнением:  $-dc_{cx}/d\tau = k_{ac} \cdot c_{am} \cdot c_{cx} + k_2 \cdot c_{cx}$ , где  $c_{am}$  и  $c_{cx}$  – текущие концентрации амина и хлорангидрида соответственно,  $\tau$  – время,  $k_{ac}$  – константа скорости реакции второго порядка ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ). Изучение кинетики реакции выполнялось с использованием кондуктометрического метода на измерителе иммитанса Е7-14, снабженном кольцевым платиновым электродом.

Установлено, что при увеличении содержания воды в растворителе константа скорости аренсульфонирования *N*-этиланилина возрастает.

Влияние водного диоксана на кинетику рассматриваемой реакции обсуждается с позиций специфической сольватации реагентов и переходного состояния реакции. Предполагается образование молекулярных комплексов амин-вода и амин-диоксан состава 1:1 и 1:2 за счет водородных связей (молекула амина выступает в качестве Н-донора).

Работа выполнена в рамках проекта РНП.2.2.1.1.7181 Министерства образования и науки Российской Федерации.

*Научный руководитель д.х.н., доц. Кустова Т.П.*

## Адсорбция 1,2-дихлорбензола на МУНТ.

Мартынова Н.Н., Кирикова М.Н.

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Москва, Россия, martynonataly@yandex.ru

Проблема очистки воды сегодня является одной из самых важных для современной науки. Источники загрязнения разнообразны: сельские и рыбоводческие хозяйства, промышленность, техногенные аварии и жизнедеятельность самого человека.

Одним из таких загрязнителей является 1,2-дихлорбензол. На данный момент, главным способом очистки воды от него является сорбция на активированном угле [1]. Известно, что углеродные нанотрубки (УНТ) обладают меньшей площадью поверхности, чем этот широко используемый в хозяйстве сорбент. Но, в связи с тем, что УНТ представляют собой хорошо структурированный материал с довольно лабильной целостной электронной структурой, содержащей сопряженные  $\pi$ -связи, адсорбция ароматических веществ на многостенных нанотрубках, по-видимому, должна происходить значительно эффективнее [2]. Это открывает широкие перспективы для использования УНТ с целью очистки воды от примесей ароматических, в том числе замещенных, углеводородов.

Целью данной работы являлось изучение адсорбции 1,2-дихлорбензола на многостенных, в том числе химически модифицированных, углеродных нанотрубках.

Для проведения эксперимента использовались МУНТ, полученные пиролизом инжестрированных раствора ацетилацетоната никеля в бензольно-этанольной смеси, и в дальнейшем очищенные от аморфизированных форм углерода отжигом на воздухе и от примесей металла обработкой соляной кислотой. Химическую модификацию поверхности трубок – карбоксилирование - проводили кипячение в концентрированной  $\text{HNO}_3$  в течение 6 часов. Для изучения сорбции использовали как очищенные немодифицированные МУНТ, так и карбоксилированные образцы трубок. Для проведения адсорбции при ультразвуковой активации (22 кГц, 150 Вт) готовили растворы 1,2-дихлорбензола с концентрациями 5 мг/л, 10 мг/л, 20 мг/л, 30 мг/л, 40 мг/л в воде. Эксперимент проводили в течение 5 часов из объема 25 мл при 20, 50 и 70°C при перемешивании с использованием шейкера. Концентрацию 1,2-дихлорбензола в растворе определяли спектрофотометрически (Jenway 6705) по методике [3].

В результате построены изотермы адсорбции для двух типов трубок при трех различных температурах (рис.1,2), показано образование устойчивых суспензий окисленных УНТ в растворе при температурах 50°C и 70°C.

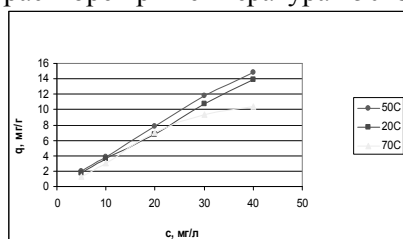


Рисунок 1. Изотермы адсорбции по Фрейндлиху для окисленных УНТ при 20°C, 50°C и 70°C.

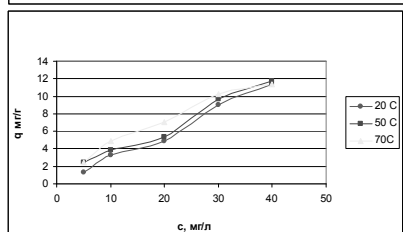


Рисунок 2. Изотермы адсорбции по Фрейндлиху для неокисленных УНТ при 20°C, 50°C и 70°C.

Таким образом, построены кривые зависимости удельной адсорбции от времени для пяти концентраций и двух видов трубок, на основании этих кривых сделаны предположения о наличии двух типов адсорбционных центров, которые согласуются с данными, полученными их других исследований образцов, а также построены изотермы адсорбции для трех температур и двух типов трубок, на основании которых сделаны некоторые выводы о процессах, вносящих основной вклад в адсорбцию.

1. Shiraiishi M., Takenobu T., Kataura H., Ata M. // Appl. Phys. A. 2004. V. 78 P. 947–954
2. Moreno-Castilla C. // Carbon. 2004. V.42. P. 83-94
3. Фихтенгольц В.С., Золоторева Л.В., Львов Ю.А.//Атлас ультрафиолетовых спектров поглощения веществ, применяющихся в производстве синтетических каучуков. Л: Химия. 1969. 187 с.

## Исследование комплексов рения с 2,2 дипиридилем спектрофотометрическим методом.

Махамбетова Надира Еркеновна

Инженер

РГП «Национальный Центр по Комплексной переработке Минерального Сырья Республики Казахстан» г. Алматы, Казахстан.

e-mail: [nmakhambetova@gmail.com](mailto:nmakhambetova@gmail.com)

Цветные комплексные соединения рения с разными лигандами нашли широкое применение в спектрофотометрических методах анализа растворов. Важно иметь больше информации о химических и физических свойствах металла и его соединений в целях усовершенствования методов определения рения в бедных рудах.

Цель данной работы спектрофотометрическое исследование системы  $\text{Re(VII)-SnCl}_2\text{-HCl-2,2dipy}$ , определение констант устойчивости комплексных соединений рения с 2,2-дипиридилем.

Адсорбционные свойства системы меняются в зависимости от концентрации кислоты, восстановителя, от температурных условий и времени выдержки (таблица 1). При комнатной температуре образуется транс-изомер дипиридильного комплекса, в течение двух суток соединение преобразуется в цис-изомер. Для получения раствора с устойчивой окраской раствор следует нагревать в водяной бане в течение 15 минут.

Таблица 1. Условия образования комплексов рения с 2,2 дипиридилем.

$C_{\text{KReO}_4}=0,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $C_{2,2\text{dipy}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $T=363\text{K}$ .

$C_{\text{HCl}}$ , моль/л	pH	Re(VII):Sn(II)	Цвет	$\lambda_{\text{max}}$ , нм
0,5	4,21	1:2	Зеленовато-желтый	615
1,0	3,33	1:10	Розовый	520
2,5	2,84	1:100	Бурый	440

Методами молярных соотношений и изомолярных серий были определены константы устойчивости комплексных соединений (таблица 2)

Таблица 2. Комплексные соединения рения

Состояние Re	[Me]:[L]	Формула	$\lg\beta$ (метод определения)
+5	1:1	ReO <i>транс</i> -DipyCl <sub>3</sub>	5,21 (сф, молярные соотношения)
+5	1:1	ReO <i>цис</i> -DipyCl <sub>3</sub>	5,31 (сф, молярные соотношения)
+4	1:2	$[\text{Re}_2\text{O}_2\text{Dipy}_4\text{Cl}_2]^{2+}$	4,91 (сф, непрерывные изменения) 9,01 (сф молярные соотношения)

В результате исследования системы  $\text{ReO}_4^- \text{-SnCl}_2 \text{-HCl-2,2dipy}$  спектрофотометрическим методом определили образование комплексов рения (V)  $\text{ReODipyCl}_3$  и рения (IV)  $[\text{Re}_2\text{O}_2\text{Dipy}_4\text{Cl}_2]^{2+}$ . Были определены оптимальные соотношения концентрации  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  и 2,2dipy для получения различных рений-дипирилатных комплексов. Константы устойчивости комплексов для  $\text{ReODipyCl}_3$   $\lg\beta=5,31$ , для  $[\text{Re}_2\text{O}_2\text{Dipy}_4\text{Cl}_2]^{2+}$   $\lg\beta=9,01$ . Результаты данной работы могут быть использованы для спектрофотометрического определения рения в растворах.

### Литература.

1. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения, Москва, Наука, 1985.
2. Jung J.H., Park J.S., Синтез, исследование и реакционная способность комплексов  $\text{ReOMe}_2(\text{bipy})\text{X}$ . РЖХим, 2002, 19В121.
3. M.C.Chakravorti, Complex Compounds of Rhenium with 2,2 dipyridil/ Jour.Indian Chem.Soc., 1965, V.42, 7, P503

\*Автор выражает благодарность научному руководителю Абиловой М.У

## Изучение кинетики сорбционного концентрирования платины (II, IV) из хлоридно-сульфатных растворов

Мельников А.М.<sup>1</sup>

Студент химико-металлургического факультета  
Сибирский Федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: [firststrike@inbox.ru](mailto:firststrike@inbox.ru)

В настоящее время становится актуальным извлечение платиновых металлов из вторичного и техногенного сырья, в частности, отработанных катализаторов. Наиболее перспективным направлением в области разработки способов для извлечения и концентрирования малых количеств платины является применение для этих целей ионообменников, отличающихся высокой эффективностью и хорошими кинетическими характеристиками [1]. Для того чтобы иониты могли быть успешно использованы в производственных целях, необходимо знание не только их сорбционных, но и кинетических свойств. Наиболее изученными системами при извлечении платины являются хлоридные и солянокислые растворы [2], однако в настоящее время огромный интерес представляет извлечение платины из хлоридно-сульфатных растворов, поскольку они считаются более эффективными при её извлечении. Следует отметить, что сорбционному извлечению платины (II, IV) из этих систем посвящено немного работ, а кинетика сорбционного концентрирования Pt остаётся вообще неизученной проблемой. Поэтому данная работа посвящена изучению кинетики сорбционного концентрирования платины (II, IV) из хлоридно-сульфатных растворов. Предварительно нами было исследовано сорбционное концентрирование платины на ионитах различной физической и химической структуры. По полученным результатам были выбраны аниониты АВ-17-8 и АМ-2Б (стирольного типа), АН-251 (винилпиридинового типа), Purolite AP 100, Lewatit MP 600 WS и амфотерный ионит АНКФ-5. Концентрацию платины (II, IV) в контактирующих растворах определяли спектрофотометрическим методом с хлоридом олова (II) [3]. Кинетику ионного обмена изучали методом “ограниченного объёма” с соответствующими критериями. Для интерпретации результатов использовали как классическую модель Бойда, так и модели, предложенные Гельферихом, Шмуклером, Фростом-Пирсоном [4]. На основании полученных сорбционных и кинетических данных был составлен следующий ряд сорбируемости: Lewatit MP 600 WS > АВ-17-8 > AP 100 > АМ-2Б > АНКФ-5 > АН-251. Из данного ряда видно, что анионит Lewatit MP 600 WS обладает наилучшими сорбционными и кинетическими свойствами. Для него были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии и время полуобмена, которые составляют соответственно  $1,69 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с и 818 с. Механизм реакции обмена определяется взаимодиффузией ионов в плёнке раствора вблизи зерна ионита (плёночная кинетика).

На основании хороших сорбционных и кинетических свойств анионита Lewatit MP 600 WS его можно рекомендовать к внедрению в производство.

### Литература

1. Лисичкин Г.В. (1980) Поймать и связать // Химия и жизнь. № 8.
2. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. (2003) Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Едиториал УРСС.
3. Beamish, F.E. (1966) The Analytical Chemistry of Noble Metals. Oxford: Pergamon.
4. Bilz, J., Froelich, P. (1985) Kinetik und Mechanismus des Ionenaustauschse an chelat bildenden Polymeren // Z. phys. Chemie, № 3, S. 495–504.

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность своему научному руководителю, доценту, к.х.н. Кононовой О.Н. за помощь в подготовке тезисов.

Влияние водно-органического растворителя на реакционную способность  
L-пролина при взаимодействии с 4-нитрофениловым эфиром  
бензойной кислоты

*Опарина Л.Е.*

*Студентка*

*Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет, Иваново,  
Россия*

*E-mail: kalinina\_nv52@mail.ru*

Среди реакций аминокислот важнейшее значение имеют процессы ацильного переноса. Продуктами этих реакций являются ацилпроизводные аминокислот, обладающие исключительно широким спектром действия. Ациламинокислоты обладают низкой токсичностью, способны усваиваться организмом, т.к. являются исходными материалами для синтеза собственных липидов и гормонов, в связи с чем используются в производстве большого количества лекарственных и парфюмерно-косметических препаратов. Реакции ацилирования могут рассматриваться в качестве модельных при оптимизации технологии синтеза химических продуктов, в частности, биологически активных веществ, а также в исследованиях процессов, протекающих в биологических объектах.

Промышленный синтез ациламинокислот обычно ведут в водно - органических растворителях, органический компонент которых хорошо растворим в воде. В качестве ацилирующих агентов часто используют сложные эфиры карбоновых кислот. Влияние среды на скорость указанных реакций изучено недостаточно. В частности, к настоящему времени не была исследована кинетика реакций N-ацилирования аминокислот в таком широко применяемом растворителе, как водный диоксан.

В данной работе изучена кинетика взаимодействия L-пролина с 4-нитрофениловым эфиром бензойной кислоты (4-НФЭБК) в растворителе вода – диоксан с содержанием воды 30-80 мас.% 298 К и рН~9. За скоростью взаимодействия следили по изменению концентрации 4-нитрофенолят-иона, являющегося продуктом реакции, спектрофотометрическим методом. Изменение оптической плотности раствора использовали для расчета наблюдаемых констант скорости. Условия эксперимента выбирали таким образом, чтобы скорость щелочного гидролиза эфира была пренебрежимо мала по сравнению со скоростью N-ацилирования L-пролина, поэтому при расчете констант скорости ацилирования константы скорости гидролиза не учитывались.

Установлено, что при увеличении массовой доли воды в водном диоксане от 30 до 80 мас. % константа скорости ацилирования L-пролина увеличивается от 0.67 до 2.5 моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>. Аналогичный характер зависимости констант скорости от состава наблюдается и при проведении указанной реакции в растворителе вода – пропан-2-ол.

Следует отметить, что в ряде реакций ацилирования аминокислот, например, при их взаимодействии с бензоилхлоридом и 3-нитросульфонилхлоридом в водном диоксане наблюдается уменьшение констант скорости ацилирования с ростом доли воды в смешанном растворителе, тогда как при проведении этих же реакций в водном изопропанолу константы скорости растут с увеличением содержания воды в системе.

Различный характер влияния состава водного диоксана на скорости реакций аминокислот с хлорангидридами и со сложными эфирами указывает на различную роль органического компонента растворителя при образовании переходных состояний реакций с хлорангидридами и со сложными эфирами

Исследования проведены под руководством к.х.н., доц. Калининой Н. В.

## Расчет фазовых диаграмм тройных систем М-Ga-Sb (М = In, Al)<sup>9</sup>

Простакова В.А.<sup>10</sup>

студентка 5-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [victoria.prostakova@gmail.com](mailto:victoria.prostakova@gmail.com)

Расчет фазовых равновесий и построение фазовых диаграмм является основой современного материаловедения. Ранее в лаборатории химической термодинамики для расчета фазовых равновесий был разработан и апробирован метод выпуклых оболочек [1]. Впоследствии на его основе была создана программа расчета фазовых диаграмм трехкомпонентных систем на примере водно-органических смесей [2]. Целью данной работы было развитие и применение программы для расчета фазовых равновесий в полупроводниковых системах элементов III и V групп.

Системы М-Ga-Sb (М = In, Al) характеризуются тем, что в них отсутствуют тройные соединения и имеется непрерывный ряд твердых растворов  $\alpha$  состава  $M_xGa_{1-x}Sb$  (М = In, Al). В литературе приведено термодинамическое описание всех фаз, имеющихся в этих системах. На основании литературных данных для систем Ga-In-Sb и Al-Ga-Sb был построен ряд изотермических сечений в области температур 300-550°C и 600-850°C, соответственно. В качестве примера на рисунке приведено изотермическое сечение системы Ga-In-Sb при  $t=550^\circ\text{C}$ . Для лучшего соответствия экспериментальным данным в области равновесия жидкой фазы и твердых растворов системы Ga-In-Sb была проведена оптимизация параметров жидкой фазы и твердых растворов.

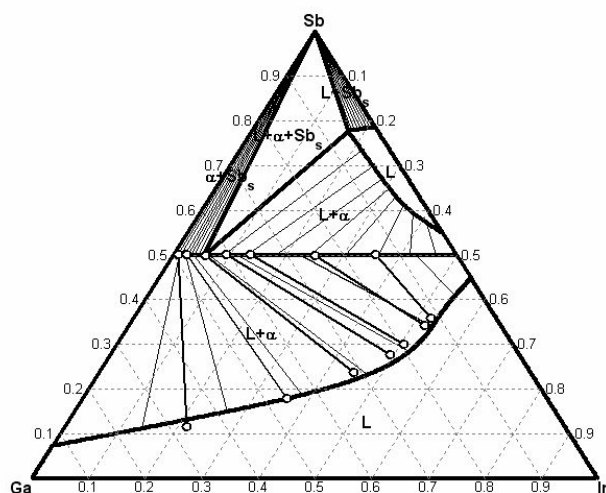


Рис. Изотермическое сечение системы Ga-In-Sb при  $t=550^\circ\text{C}$  после оптимизации параметров жидкой фазы и твердых растворов (кружки – экспериментальные данные, сплошные линии – конноды в областях двухфазных равновесий)

### Литература

[1] Г.Ф.Воронин. Новые возможности термодинамического расчета и построения диаграмм фазовых состояний гетерогенных систем. // Ж. физ. химии, 2003, т.77, №10, с.1874-1883.

[2] А.Л. Восков, Д.И. Шшин, И.А. Успенская, Г.Ф. Воронин. Расчет фазовых диаграмм тройных систем 1,1-электролит-спирт-вода с использованием метода выпуклых оболочек. // РКТС-12, 2008 г. Тезисы докладов. С.264-265.

<sup>9</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00506).

<sup>10</sup> Автор выражает признательность к.х.н. Куценку И.Б. за помощь в подготовке тезисов.

# Термодинамические характеристики плавления кристаллогидратов 18-краун-6<sup>1</sup>

Пустовгар Е.А.<sup>2</sup>, Изумнов С.Н.<sup>3</sup>

Студентка 3-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, <sup>2</sup>Факультет наук о  
Материалах (ФНМ), <sup>3</sup>Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [pustovgar\\_liza@mail.ru](mailto:pustovgar_liza@mail.ru)

Благодаря своим уникальным свойствам, краун-эфиры получили широкое распространение в аналитической, синтетической органической и неорганической химии. С их помощью можно выводить из организма ионы токсичных тяжелых металлов, радиоактивных изотопов цезия и стронция, решать проблемы переработки отходов ядерных производств. Применение краун-эфиров определяется, прежде всего, избирательной способностью захватывать катионы определенного размера в зависимости от величины цикла и размера внутренней полости. При этом сольватация (в частности, гидратация) играет важнейшую роль в стабилизации комплексов 18-краун-6. Для прогнозирования поведения многокомпонентных систем на основе водных растворов 18-краун-6 необходимо располагать термодинамическими характеристиками кристаллогидратов краун-эфира, сведения о которых в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы было определение температур и энтальпий плавления кристаллогидратов 18-краун-6 (18C6). Экспериментальная часть исследований выполнялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В рамках данной работы были синтезированы и исследованы методом ДСК кристаллогидраты состава 18-краун-6\*nH<sub>2</sub>O (n≈4,6,8,12). Гидраты краун-эфира получали взаимодействием стехиометрических количеств исходных реагентов при комнатной температуре. Для выделения целевого продукта реакционную смесь охлаждали, и выпавшие кристаллы отфильтровывали. Анализ данных, полученных методом ДСК, показал, что описанное в литературе соединение состава 18-краун-6\*4H<sub>2</sub>O не существует. Для остальных кристаллогидратов были определены температуры конгруэнтного и инконгруэнтного плавления, а также энтальпия плавления 18C6\*6H<sub>2</sub>O. Измеренная величина удовлетворительно согласуется с проведенными нами оценками энтальпии плавления.

Расчет энтальпий плавления конгруэнтно плавящихся соединений 18-краун-6\*4H<sub>2</sub>O и 18-краун-6\*6H<sub>2</sub>O проводили с учетом данных о координатах кривой ликвидус и в приближении идеального жидкого раствора:

$$\Delta_m H(x'_0) = \frac{(x'_0 - 4x')(x'_0 - x')^2 T'_m}{6(x')^2 (T'_m - T')} \beta_A(x', T'),$$

$$\beta_A(x', T') = \left( \frac{\partial \Delta \mu_{A,l}(x', T)}{\partial x} \right)_T = - \frac{x'}{1-x'} \left( \frac{\partial \Delta \mu_{B,l}(x', T)}{\partial x} \right)_T$$

где  $\Delta_m H$  – энтальпия плавления соединения,  $x'_0$  – мольная доля воды в кристаллогидрате,  $x'$  – состав кривой ликвидус при температуре  $T'$ ,  $T'_m$  – температура плавления соединения,  $\beta_a$  – частная производная химического потенциала  $\mu$  по мольной доле  $x'$ . Были получены следующие энтальпии плавления соединений состава 1:4 и 1:6: 449 Дж/моль и 158 Дж/моль, соответственно.

1. Воронин Г.Ф. (1971) Термодинамические свойства соединений натрия с сурьмой, висмутом, теллуром и калия с висмутом, рассчитанным по данным для жидких сплавов
2. Matsuura, H., Fukuhara, K., Ikeda, K., Tachikake, M., Crystalline complex of 18-crown-6 with water and a phase diagram of the binary system as studied by Raman spectroscopy. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989(23). 1814.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-03-00506-а).



## **Термодинамика образования водородных связей пиррола с различными молекулами. Учёт реорганизации, кооперативный эффект.**

***Ракипов И.Т., Варфоломеев М.А.<sup>11</sup>***

*студент; старший преподаватель*

*Казанский Государственный университет, химический, г Казань, Россия*

[ilnaz0805@rambler.ru](mailto:ilnaz0805@rambler.ru)

Азотсодержащие гетероциклические соединения представляют собой модельные фрагменты многих биологически активных веществ, свойства которых в организме в основном реализуются по средствам межмолекулярных взаимодействий. Изучение модельных молекул позволяет разработать методы по определению количественных параметров водородных связей и прогнозировать их величину в более сложных супрамолекулярных системах. В настоящей работе мы изучали специфические взаимодействия пиррола в качестве объекта исследования. Выбор обусловлен тем, что пиррол является соединением, моделирующими структурные фрагменты биологических молекул, таких как порфирины, цитогемин (гем А), хлорофилл А и многих других. Молекулярное связывание этих веществ осуществляется именно за счет донорно-акцепторных взаимодействий. Пиррол, являясь бифильной молекулой, самоассоциируется за счет водородных связей, что существенно сказывается на термодинамике образования водородных связей и на реакционной способности растворимых веществ в его среде. Пиррол, как и многие водородосвязанные жидкости, обладает рядом особенностей. В связи с этим целью настоящей работы стала оценка и анализ термодинамических параметров образования водородных связей пиррола с различными молекулами.

В работе измерены энтальпии растворения пиррола в протонодонорах, протоноакцепторах и бифильных молекулах. По этим данным с использованием предложенного ранее метода рассчитаны энтальпии специфического взаимодействия. Аналогичные расчеты были проведены и для N-метилпиррола. Показано, что энтальпии специфического взаимодействия пиррола и N-метилпиррола с протонодонорами практически одинаковы. Сделан вывод о равенстве их протоноакцепторных способностей. В отличие N-метилпиррола, который не обладает протонодонорными способностями, пиррол образует прочные водородные связи с основаниями. В работе проведено сопоставление прочности водородных связей O-H...B и N-H...B (B – протоноакцептор) на примере комплексов метанола и пиррола с акцепторами протона. Энтальпии специфического взаимодействия N-метилпиррола и пиррола с бифильными молекулами, в качестве которых взяты алифатические спирты, существенно различаются между собой по величине и по знаку. На основе экспериментальных данных предложены объяснения данному расхождению. Выявлено влияние кооперативного эффекта на прочность водородных связей аминов с кластерами спиртов. Проведено измерение энтальпий растворения в пирроле. На основе них рассчитаны энтальпии специфического взаимодействия растворимых веществ с пирролом. Показано, что для протоноакцепторов энтальпии оказались существенно заниженными по сравнению со значениями для комплексов состава 1:1. Проведена интерпретация полученных значений с точки зрения структуры и свойств взаимодействующих молекул. Выявлено, что важную роль в осуществлении процесса играет реорганизация растворителя.

Методом ЯМР-спектроскопии измерены химические сдвиги протона O-H и N-H групп в бинарной смеси пиррол-этанол при различных соотношениях компонентов. На основе анализа полученных данных сделаны выводы о механизме взаимодействия и роли кооперативного эффекта. Проведена оценка энтальпии самоассоциации пиррола в различных средах тремя независимыми методами.

---

<sup>11</sup> Работа выполнена при поддержке грантов МК-1462.2008.3 и BRHE № Y5-C-07-12



## Растворимость иода в присутствии иодида калия в смесях вода-этанол

*Рубцова Е.М.<sup>12</sup>*

*Аспирант химического факультета*

*Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского,  
Саратов, Россия*

*E-mail: rubtsovaem@mail.ru*

Иод и его соединения широко используются в химической и фармацевтической промышленности, получения сверхчистых материалов. Системы иод–иодид–растворитель представляют интерес как перспективные электролитные композиции для хемодатчиков, молекулярных сенсоров, а так же химических источников тока.

В этом плане большое значение приобретают исследования растворимости иода и иодидов в индивидуальных и смешанных растворителях. Двойная система  $H_2O - C_2H_5OH$  относится к системам Тиммерманса. Это означает, что она гомогенна в широком интервале температур и концентраций, однако при введении третьего компонента следует ожидать уменьшение взаимной растворимости компонентов вода-спирт.

Для изучения влияния третьего компонента на взаимную растворимость вода-этанол ранее исследована растворимость компонентов тройных систем  $KI - H_2O - C_2H_5OH$  [1] и  $I_2 - H_2O - C_2H_5OH$  [2] методом сечений при 25°C. Установлено, что растворимость иодида калия уменьшается с увеличением массового содержания этанола в водно-спиртовых растворах. Растворимость кристаллического иода сложно зависит от состава смешанного растворителя, достигая максимального значения в смесях, содержащих 90 мас. % спирта.

Целью настоящего исследования явилось измерение растворимости иода в присутствии иодида калия в смешанном растворителе вода-этанол методом сечений при 25°C и атмосферном давлении. Выбор составов смешанного растворителя  $H_2O - C_2H_5OH$  (50:50 мас. % и 70:30 мас. % соответственно) обусловлен значениями растворимости иода и иодида калия в ранее изученных тройных системах. Фазовые диаграммы разрезов четверной системы  $I_2 - KI - H_2O - C_2H_5OH$  построены на основе изучения необходимого количества смесей компонентов выбранных сечений на концентрационных треугольниках. В качестве измеряемого физического свойства выбрана оптическая плотность, т.к. растворы имели интенсивное поглощение в видимой области спектра. Обнаружено, что растворимость иода при увеличении содержания иодида калия в смесях возрастает и достигает максимального значения в эвтонических точках 74,2 и 73,0 мас. % иода соответственно, что связано с образованием полииодидных комплексов различного состава.

На основании экспериментальных данных установлено, что выбранные составы смешанного растворителя обладают лучшей иодрастворяющей способностью по сравнению с индивидуальными компонентами смеси. Анализ полученных фазовых диаграмм изученных разрезов четверной системы  $I_2 - KI - H_2O - C_2H_5OH$  свидетельствует о наличии широкого интервала гомогенно-жидкого состояния, что является благоприятным фактором для создания эффективных аналитических систем и разработки на их основе чувствительных методов выделения и определения иода.

1. Растворимость иодида калия в водно-спиртовых смесях / Варламова Т.М., Голубничева Е.М. и др. //Химические науки 2006. Сб. науч. тр. Саратов: Изд-во «Научн. книга», 2006.
2. Рубцова Е.М., Варламова Т.М., Муштакова С.П. Растворимость иода в водно-этанольных смесях // Совр. проблемы теор. и эксперим. химии: Тез. докл. 69 науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых СГМУ. Саратов, 2008.

---

<sup>12</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Муштаковой С.П. и доценту, к.х.н. Варламовой Т.М. за помощь в подготовке тезисов.

## **Исследование гидратного процесса разделения некоторых газовых смесей.**

**Семенов Антон Павлович**

*Аспирант*

*Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,  
факультет химической технологии и экологии, Москва, Россия*

*E-mail: [semyonovanton@mail.ru](mailto:semyonovanton@mail.ru)*

Газовые гидраты – кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из воды и какого либо газа или смеси газов. Данные соединения относятся к нестехиометрическим, поэтому их состав зависит от условий образования. Как надмолекулярные образования эти соединения являются типичными объектами нового направления науки – супрамолекулярной химии, дальнейшее развитие которой может привести к революционным технологическим приложениям во многих отраслях промышленности. Открытие природных, а также техногенных газовых гидратов, их высокая энергоемкость, глобальная экологическая значимость, множество уникальных свойств вызвали огромный интерес к этим соединениям исследователей всего мира.

Одними из наиболее перспективных направлений промышленного использования газовых гидратов являются: опреснение морской воды (в настоящее время уже имеются промышленные установки), хранение газов в гидратном виде, разделение двойных и многокомпонентных газовых и жидких смесей.

В гидратном процессе разделения газовых смесей используется различие в термодинамических условиях образования гидратов отдельными газами. Для исследования данного процесса была сконструирована экспериментальная установка, и проведен ряд экспериментов по разделению метан-гелиевых и метан-пропановых смесей. Проблема низкой скорости гидратообразования решалась путем использования разбавленных водных растворов активаторов данного процесса.

\*\*\*

В результате проведенных исследований была экспериментально показана возможность гидратного разделения метан-гелиевых и метан-пропановых смесей. Получены данные, характеризующие влияние активаторов на скорость протекания процесса гидратообразования. Получены данные, количественно характеризующие процесс разделения метан-гелиевых и метан-пропановых смесей.

### **Литература**

1. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. (2003) Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Российский химический журнал, т. XLVII, №3, стр. 5-18.
2. Истомин В.А., Якушев В.С. (1992) Газовые гидраты в природных условиях. М.:Недра, 1992.
3. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. (1980) Газовые гидраты / Под ред. докт. хим. наук С.Ш. Быка. М.:Химия, 1980.
4. E. Dendy Sloan, Jr. Clathrate hydrates of natural gases. Second edition revised and expanded.

## Испытание высокоэффективной роторной колонны

Сизов А.П.<sup>13</sup>.

студент

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии, Москва, Россия*

*E-mail: andrsizov@gmail.com*

Разделение изотопов легких элементов наиболее эффективно осуществляется физико-химическими методами, к числу которых относят метод ректификации и метод химического изотопного обмена. Для разделения большинства изотопов физико-химическими методами, как правило, используют вертикальные насадочные колонны, высота которых может превышать 60 м.

Для создания подобных производств требуются большие капитальные затраты на сооружение высотных зданий или оборудование шахт, тщательный монтаж для обеспечения строгой вертикальности колонн.

Возможно, указанные расходы можно снизить при использовании наклонных роторных колонн, обладающих близкой эффективностью массообмена по сравнению с классическим вертикальным оборудованием.

Конструктивная особенность подобной колонны заключается в исполнении массообменной части, которая представляет собой высокоэффективную нерегулярную спирально-призматическую насадку (СПН) с размером элемента  $2,5 \times 2,5 \times 0,2$ , заключенную в перфорированный цилиндрический корпус.

Выбор оптимальных условий функционирования такого аппарата является многопараметрической задачей, в частности, на его гидродинамические и массообменные характеристики должен оказывать влияние такой фактор как скорость вращения массообменной части. Изучение характера данного влияния и было целью настоящей работы.

Аппарат тестировался в режиме ректификации эталонной смеси бензол – 1,2-дихлорэтан. При проведении испытаний угол наклона колонны оставался постоянным. Длина массообменной части аппарата составляла 800 мм, а внутренний диаметр 30 мм.

Результаты тестирования показали, что зависимость высоты эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС) от скорости вращения массообменной части имеет минимум. Наименьшее значение ВЭТС составляет  $(3,3 \pm 0,3)$  см при удельной нагрузке  $(1,04 \pm 0,16)$  мл/(мин·см<sup>2</sup>).

Параллельно были выполнены эксперименты на традиционной вертикальной колонне высотой 600 мм и диаметром 30 мм, заполненной насадкой СПН  $3 \times 3 \times 0,2$  мм. При близкой плотности орошения  $(1,20 \pm 0,15)$  мл/(мин·см<sup>2</sup>) ВЭТС составила  $(2,9 \pm 0,2)$  см.

Таким образом, эффективность наклонной колонны близка к эффективности классического вертикального оборудования и, следовательно, при разделении веществ с близкими свойствами, применение подобного оборудования может привести к значительному снижению затрат на строительство и эксплуатацию высотных зданий.

### Литература

1. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Розенкевич М. Б. и др. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. / Под ред. Андреева Б. М. – М.: ИздАТ. 2003. – 376 с
2. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке – Пер. с нем. / Под ред. В. М. Олевского – М.: Химия, 1980. – 520 с.

---

<sup>13</sup> Автор выражает благодарность научному руководителю А.В. Хорошилову за помощь в подготовке тезисов

## **Глубокая очистка оксида диазота от постоянных газов дистилляционным методом<sup>14</sup>**

**Смирнов Константин Юрьевич**

*аспирант*

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,*

*Нижний Новгород, Россия*

*E-Mail: [kostik\\_smir@mail.ru](mailto:kostik_smir@mail.ru)*

Оксид диазота (закись азота) широко применяется в микроэлектронике, как реагент для получения диэлектрических пленок кремния, а также для азотирования тонких пленок кремния, получаемых химическим или плазмохимическим осаждением из парогазовых смесей. В настоящее время к оксиду диазота предъявляются высокие требования по чистоте, содержание основного компонента должно быть не менее 99,999 % об. Современные способы получения оксида диазота не могут обеспечить требуемую степень чистоты, в связи, с чем для получения высокочистого оксида диазота используют различные физико-химические методы очистки.

Лимитируемыми в микроэлектронике примесями в оксиде диазота являются постоянные газы – азот и кислород. Для очистки от этих примесей применяют дистилляционные методы из-за различия в составах жидкой и газовой фазах. Это различие определяется коэффициентом разделения систем оксид диазота – примесь. Для определения этого коэффициента разделения использовали динамический метод – метод релеевской дистилляции и статический метод – метод статистического уравнивания фаз. Экспериментально изучено влияние температуры, давления, и скорости испарения на коэффициент разделения. Представлены различия между полученными экспериментально и рассчитанными теоретически коэффициентами разделения для систем оксид диазота – примесь.

В результате были экспериментально определены эффективные коэффициенты разделения систем оксид диазота - примесь при различных параметрах процесса. На основании полученных данных были определены оптимальные параметры проведения процесса перегонки оксида диазота. Кроме того, в представленной работе проведено сравнение эффективности глубокой очистки оксида диазота дистилляционным и мембранными методами. Содержание примесей азота и кислорода в паровой фазе после проведения процесса удовлетворяло требованиям, предъявляемым к оксиду диазота особой чистоты.

---

<sup>14</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках Государственного контракта по программе У.М.Н.И.К. № 6186р/8688 Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере

## Фазовые равновесия и критические явления

### в тройной системе перхлорат калия–вода–н.бутоксигэтанол

Смотров М.П., Черкасов Д.Г.

*Студент V курса химического факультета*

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия*

*E-mail: max-chaos@yandex.ru*

Изучение влияния природы солей и температуры на равновесие жидкость-жидкость в тройных системах соль–бинарный растворитель имеет большое значение для развития теории всаливания–высаливания. Введение различных солей в двойные гетерогенные жидкостные системы позволяет управлять температурно-концентрационным интервалом существования области жидких фаз. Настоящая работа посвящена политермическому изучению фазового поведения тройной системы перхлорат калия–вода–н.бутоксигэтанол, в которой двойная жидкостная характеризуется замкнутой областью расслоения.

Фазовые равновесия и критические явления в смесях компонентов тройной системы перхлорат калия–вода–н.бутоксигэтанол изучены визуально-политермическим методом и методом отношения объемов жидких фаз при давлении паров в интервале температур от 40 до 150°C. В смесях компонентов тройной системы, изученных по пятнадцати сечениям концентрационного треугольника, осуществляются следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, твердая фаза–насыщенный раствор, двухфазное жидкое и монотектическое. Твердая фаза насыщенных растворов при всех температурах отвечала индивидуальной соли. Определены зависимости состава смесей, отвечающих критическим точкам растворимости области расслоения, от температуры в интервалах 47.7–130.3°C и 141.0–150.0°C.

Изотермы фазовых состояний, построенные при 40.0, 47.7, 70.0, 102.0, 120.0, 130.3, 140.0, 141.0, 145.0, 150.0°C, позволили выявить топологическую трансформацию диаграммы тройной системы с изменением температуры. В интервале температур 40.0–47.7°C в тройной системе наблюдается явление растворения соли в бинарном растворителе. При температуре 47.7°C (НКТР двойной жидкостной системы) на стороне треугольника состава вода–н.бутоксигэтанол, появляется критическая точка, соответствующая составу нижней критической точки этой двойной системы. С повышением температуры растворимость компонентов жидкостной системы уменьшается. На диаграмме появляется поле двух жидких фаз с критической точкой растворимости, примыкающее к стороне треугольника состава, отвечающей жидкостной системе. При 102.0°C площадь поля расслоения достигает максимальной величины. С дальнейшим повышением температуры наблюдается увеличение взаимной растворимости компонентов двойной системы вода–н.бутоксигэтанол и площадь поля расслоения уменьшается. При температуре 130.3°C (ВКТР двойной жидкостной системы) поле расслоения трансформируется в критическую точку на стороне треугольника вода–н.бутоксигэтанол, которой соответствует смесь критического состава двойной жидкостной системы.

В интервале температур 130.3–141.0°C в тройной системе наблюдается явление растворения соли в бинарном растворителе. При температуре 141.0°C на линии насыщенных растворов возникает критическая нода монотектического состояния. С повышением температуры критическая нода трансформируется в монотектический треугольник с примыкающими к нему полем расслоения с критической точкой и полями насыщенных растворов (изотермы при 145 и 150°C).

Таким образом, при небольших концентрациях перхлората калия (до 5.8 мас.%) в смесях компонентов он оказывает всаливающее действие, т.е. добавки соли способствуют гомогенизации гетерогенных растворов воды и н.бутоксигэтанола. С повышением температуры растворимость соли увеличивается и выше 141.0°C перхлорат калия оказывает высаливающее действие.

## Термодинамический анализ процесса травления печатных плат в поле акустических колебаний

Соколова Е.Ф.

Аспирантка

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, факультет «Фундаментальные науки», Москва, Россия, E-mail: [e.beloborodova@gmail.com](mailto:e.beloborodova@gmail.com)

В работе рассматривается поэтапное протекание процесса травления печатных плат методами термодинамического анализа. Общая суммарная реакция процесса травления раствором хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$  имеет вид:  $2\text{FeCl}_3 + \text{Cu} = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$  (1) и может быть разбита на несколько этапов:  $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^+$  (2);  $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$  (3);  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} = 2\text{Cu}^+$  (4);  $\text{FeCl}_3 + \text{HOH} = \text{FeOHCl}_2 + \text{HCl}$  (5);  $2\text{HCl} + \text{CuCl} = \text{H}[\text{NCuCl}_3]$  (6), каждый из которых играет определенную роль.

Лимитирующей стадией всего процесса является процесс превращения плохорастворимого  $\text{CuCl}$  в хорошо растворимый  $\text{CuCl}_2$ .

Расчет величины энергии Гиббса  $\Delta G$  для общей реакции (1) дает значение  $\Delta G(1) = -54,34$  кДж/моль. Расчет по этапам показал, что реакция (2) имеет отрицательное значение  $\Delta G(2) = -77,464$  кДж/моль, а второй этап процесса – превращения одновалентного иона меди в двухвалентный – положительную величину  $\Delta G(3) = +23,124$  кДж/моль. Однако небольшая положительная величина энергии Гиббса  $\Delta G(3)$  (менее 40 кДж/моль) компенсируется большой отрицательной величиной  $\Delta G(2)$  первого этапа. В то же время такое небольшое положительное значение позволяет рассчитывать, что затруднения могут быть сняты при помощи кинетических воздействий.

Воздействие акустических колебаний и сопутствующие ему гидродинамические факторы, многократно ускоряющие процесс травления (примерно в 5 раз), направлены на освобождение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{+2}$  от сольватных оболочек. Как показывают наши расчеты, практически в два раза снижается энергия активации общей реакции (1). Логически предположить, что акустические колебания могут оказать влияние и на ускорение топохимического процесса на поверхности печатных плат и будут способствовать удалению плохорастворимого  $\text{CuCl}$  с поверхности.

В [1] установлен факт ускорения процесса травления по мере накопления в растворе  $\text{CuCl}_2$ . Это подтверждает мысль, что катионы  $\text{Cu}^{+2}$  воздействуют на процесс травления не только находясь на поверхности, но и из раствора в виде аквакомплексов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Вероятно, катион  $\text{Cu}^{+2}$  реагирует с соседними атомами  $\text{Cu}$  по реакции (4). Величина  $\Delta G(4) = +35,3$  кДж/моль, то есть невелика, но все-таки положительная. Наши расчеты показали, что действия акустических колебаний снижают энергию активации реакции (3) практически в 2 раза. Это свидетельствует о частичном освобождении ионов  $\text{Cu}^{+1}$  с поверхности печатных плат. Температурный коэффициент Вант-Гоффа немного больше 1, следовательно, процесс имеет не столько энергетический, как структурный фактор воздействия. В этом смысле важное значение имеет кислотная среда раствора, которая находится в пределах  $\text{pH} = 3-4$  из-за появления  $\text{HCl}$  в результате гидролиза  $\text{FeCl}_3$  по реакции (5).

Взаимодействие образовавшейся соляной кислоты с соединением  $\text{CuCl}$ , находящемся на поверхности, способствует превращению труднорастворимого  $\text{CuCl}$  в хорошо растворимое комплексное соединение по реакции (6). Эта реакция перевода твердого вещества в раствор сопровождается значительным увеличением энтропии. Возрастание  $\Delta S$  делает  $\Delta G$  реакции (6) отрицательной, т.к. меняется отношение величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в уравнении:  $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$  (7).

1. Белобородова Е.Ф. Особенности травления медных печатных плат в поле акустических колебаний // Актуальные проблемы фундаментальных наук. Сборник трудов. - М.: Изд-во НИИ РЛ МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – С. 146-149.

## Фазовые превращения ZnO при высоких давлениях и температурах

Соколов Петр Сергеевич

аспирант

Факультет Наук о Материалах

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: sokolov@inorg.chem.msu.ru

Оксид цинка относится к семейству широкозонных полупроводников с высокой степенью ионности связи и представляет интерес, как материал для оптоэлектроники. При нормальных условиях ZnO кристаллизуется в гексагональной кристаллической структуре (P6<sub>3</sub>mc). При давлении порядка 9 ГПа и комнатной температуре ZnO переходит в кубическую кристаллическую модификацию (Fm3m). При снижении давления до 2 ГПа происходит обратный фазовый переход Fm3m → P6<sub>3</sub>mc.

Метастабильный при нормальных условиях оксид цинка с кубической структурой был синтезирован при давлении 7.7 ГПа и температуре 800 К в форме наночастиц, изолированных в матрице хлорида натрия. Методами ДСК и РФА *in-situ* нами было экспериментально изучено фазовое превращение Fm3m → P6<sub>3</sub>mc для ZnO протекающее в солевых нанокompозитах при атмосферном давлении в диапазоне температур 370 К - 430 К. Было показано, что метастабильный кубический оксид цинка переходит в термодинамически стабильную гексагональную модификацию с экзотермическим эффектом  $-10.2 \pm 0.5$  кДж/моль.

Фазовые превращения ZnO при высоких давлениях и температурах были изучены методом энерго-дисперсионной рентгеновской дифрактометрии с помощью синхротронного излучения *in-situ*. Эксперименты проводили в многопуансонном аппарате MAX80 на станции F2.1 синхротрона DORIS III (HASYLAB-DESY, Гамбург, Германия) при давлениях до 5 ГПа и температуре до 1500 К. В изученном диапазоне давлений оксид цинка сохраняет вюрцитную структуру вплоть до плавления, которое наблюдается при  $1470 \text{ К} \pm 30 \text{ К}$  (4.8 ГПа).

На основе экспериментов *in-situ* и литературных данных были рассчитаны барические и температурные зависимости свободной энергии Гиббса для кристаллических фаз ZnO со структурами P6<sub>3</sub>mc и Fm3m и жидкости, что позволило рассчитать фазовые равновесия ZnO (P6<sub>3</sub>mc → Fm3m, P6<sub>3</sub>mc → Жидкость, Fm3m → Жидкость) при высоких давлениях и температурах.

На основании расчетных и экспериментальных данных был построен участок равновесной фазовой P-T диаграммы оксида цинка при давлениях до 10 ГПа и температурах до 2500К.

# Термодинамико-топологический анализ двухфазных четырехкомпонентных смесей на примере смеси ацетон–толуол–н-бутанол–диметилформамид (по паровой фазе)

**Степанов В.Н.**

*студент 6 курс магистратуры*

**Серафимов Л.А.**

*д.т.н., профессор*

*Московская государственная академия тонкой химической технологии*

*им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: ste-vn@yandex.ru*

В технологии основного органического и нефтехимического синтеза для разделения азеотропных смесей широко применяются ректификационные методы. В основе разработки технологической схемы разделения многокомпонентных азеотропных смесей лежит термодинамико-топологический анализ структур диаграмм гетерогенного равновесия, помогающий выявить все возможные ограничения на выделение продуктов требуемого качества и определить предельные возможности процесса разделения.

Основной характеристикой диаграммы фазового равновесия разделяемой смеси является наличие особых точек, к которым относятся точки азеотропов и чистых компонентов. Наличие этих точек порождает сепаратрические многообразия, обусловленные векторным полем и складки на скалярных полях равновесных температур. Особенности поведения скалярных стационарных полей температуры имеют практическое значение. Они в определенной степени объясняют ход траектории процесса экстрактивной ректификации смесей в присутствии разделяющего агента, проходящей через минимум или максимум температуры.

В данной работе был изучен ход поверхности складки на скалярном поле равновесных температур и единичной  $\alpha$ –поверхности при анализе по паровой фазе на примере четырехкомпонентной системы ацетон–толуол–н-бутанол–диметилформамид. Данная система является смесью растворителей в производстве термостабилизатора стабилина-9.

Вычислительный эксперимент проводили с использованием проблемно-ориентированного комплекса «Chem.Cad. 5.2.0». Парожидкостное равновесие в системе при давлении 760 мм. рт. ст. моделировали на основании справочных данных с использованием уравнения Вильсона. Паровую фазу принимали за идеальную.

Для исследуемой системы в концентрационном тетраэдре были построены изотермо–изобарические поверхности по составу паровой фазы, поверхность складки на скалярном поле равновесных температур и единичное  $\alpha$ –многообразие. Обнаружено совпадение поверхностей складки на скалярном поле равновесных температур и единичного  $\alpha$ –многообразия, что подтверждает установленную ранее взаимосвязь скалярного поля равновесных температур конденсации и векторного поля ренод пар–жидкость для многокомпонентных смесей [1]. Аналогичные результаты были получены ранее при анализе трехкомпонентной двухфазной системы метилацетат–хлороформ–бензол [2].

## Литература

1. Серафимов Л.А. Термодинамико-топологический анализ и проблемы разделения многокомпонентных полиазеотропных смесей // Теор. основы хим. технологии. 1987. Т. 21. №1, сс. 74-85.
2. Бушина Д.И., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Складки на поверхности равновесных температур конденсации двухфазных многокомпонентных смесей, относящихся к паровой фазе // Вестник МИТХТ. Москва, 2008, т.3, №3, с. 48.



## Анализ сольватационных эффектов в смеси ацетонитрила и тетрахлорметана.<sup>15</sup>

Столов М.А., Варфоломеев М.А.

*студент; старший преподаватель, к.х.н.*

*Химический Институт им. А.М.Бутлерова, Казанский государственный университет*

*E-mail: mstolov@yandex.ru*

Многие биологически важные жидкие системы представляют собой многокомпонентные смеси. Их свойства и свойства растворенных в них молекул определяются проявлением различных типов межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Причем количественно оценить их вклады на основе параметров каждого из компонентов смеси по аддитивной схеме в большинстве случаев не удастся. Причина этого заключается в явлении преимущественной сольватации. В настоящее время проводится достаточно большое количество исследований по его изучению. Однако в них в основном величина преимущественной сольватации рассматривается с точки зрения свойств растворителя, а не растворяемого вещества. В настоящей работе нами изучена сольватация кетонов, диметилсульфооксида и этанола в бинарной смеси ацетонитрил-тетрахлорметан методами калориметрии растворения и ИК-спектроскопии. Выбор растворителя обусловлен существенным различием в полярности и поляризуемости компонентов, что позволит наблюдать более существенное проявление эффекта преимущественной сольватации. Растворяемые вещества подобраны таким образом, чтобы рассмотреть влияние пространственной структуры молекул: варьировались как и полярные функциональные группы, так и длины неполярной части молекулы – углеводородного радикала.

В настоящей работе нами проведен анализ проявления сольватационных эффектов в смеси ацетонитрила и тетрахлорметана в данных, полученных методами ИК-спектроскопии и калориметрии растворения, при помощи предложенных ранее модели анализа влияния среды [1] и уравнения по определению энтальпий ММВ в растворе [2].

Определены частоты поглощения валентных колебаний О-Н, С=О и S=O групп исследуемых соединений в бинарной смеси. Показано, что величина сольватационного эффекта уменьшается в ряду О-Н > S=O > C=O. Для оценки влияния среды был использован параметр растворителя  $S_{vw}$ , который успешно применялся для чистых растворителей. Во всех случаях отсутствовали линейные корреляции между величинами частот и значениями  $S_{vw}$ , что подтверждает наличие в бинарном растворителе явления преимущественной сольватации. Показано, что величина отклонения от аддитивности уменьшается для исследуемых кетонов с ростом алкильного радикала, а для других молекул с уменьшением поляризуемости. Предпринята попытка описать влияние бинарных растворителей на характеристики спектров поглощения.

В работе определены энтальпии сольватации трёх кетонов в исследуемой смеси. По уравнению [2] проведен расчет энтальпий неспецифической сольватации. Была найдена любопытная зависимость: для всех растворяемых кетонов отклонение от аддитивности ван-дер-ваальсовых взаимодействий принимало своё максимальное значение при одинаковом концентрационном соотношении ацетонитрила и тетрахлорметана. Проанализировано влияние преимущественной сольватации на системы, где возможно образование водородных связей с компонентами исследуемой смеси.

1. Solomonov B.N. et al (2006) New thermochemical parameter for describing solvent effect on IR stretching vibration frequencies Communication 1 // Spectrochimica Acta Part A, №64, p. 397-404.
2. Solomonov B.N. et al (2005) A new method for extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation // Journal of Physical Organic Chemistry, №18, p. 49-61.

---

<sup>15</sup> Тезисы доклада основаны на исследованиях, проводимых при поддержке грантов МК-1462.2008.3 и BRHE № Y5-C-07-12

## Обзор структурных и термодинамических свойств систем РЗЭ-Рb и РЗЭ-Sb и некоторые коррелятивные зависимости.

Тельнов М.В., Трубицын Е.А.<sup>1</sup>

Студенты 4 курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [N0sophoros@yandex.ru](mailto:N0sophoros@yandex.ru), [ognievi4@mail.ru](mailto:ognievi4@mail.ru)

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и сплавы на их основе находят широкое применение в различных отраслях современной техники, таких как металлургия, радиотехническая и электронная промышленность, лазерная и ядерная техника, цветное телевидение. Редкоземельные элементы используются для создания сложных полупроводниковых материалов. Необходимые для технологии сведения о фазовых диаграммах и термодинамических свойствах весьма ограничены по причине высокой химической активности РЗМ (взаимодействие с влагой, кислородом воздуха, материалом контейнера) и возникающих в связи с этим экспериментальных трудностей их исследования, особенно при высоких температурах. Важной практической задачей, позволяющей сократить время и затрату усилий на изучение систем РЗЭ, является оценка неизвестных параметров, исходя из имеющихся экспериментальных данных.

В данной работе была проведена такая оценка для некоторых систем РЗЭ-Рb (РЗЭРb<sub>3</sub>, РЗЭ<sub>5</sub>Рb<sub>4</sub>, РЗЭ<sub>5</sub>Рb<sub>3</sub>). Для них были построены корреляционные зависимости кратчайших межатомных расстояний от атомного номера лантанида. Для соединений РЗЭРb<sub>3</sub> была построена зависимость температуры плавления от кратчайшего межатомного расстояния. Также для соединений РЗЭРb<sub>3</sub> была выведена зависимость энтальпии образования от температуры плавления. На основании этих зависимостей были оценены температуры плавления ErРb<sub>3</sub> и TmРb<sub>3</sub>, точное значение которых в литературе не приводится.

Подобное исследование было проведено и для некоторых систем РЗЭ-Sb (РЗЭ<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> и РЗЭ<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>). Для соединений типа РЗЭ<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> были построены зависимости кратчайшего межатомного расстояния от атомного номера, зависимости температур перитектики от атомного номера и кратчайшего межатомного расстояния, и зависимости энтальпий образования от кратчайшего межатомного расстояния и от температур перитектики. На основании полученных коррелятивных зависимостей нами были вычислены температура перитектики для La<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> и энтальпии образования для Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> и Tb<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>. По тому же алгоритму был проведен анализ систем РЗЭ<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, в результате которого были получены из разных зависимостей хорошо сходящиеся между собой данные по энтальпиям образования для Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> и Tb<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>.

- 1) Wang Y., Calvert L.D., Taylor J.B. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystall Chemistry (1980) 36, 221-222.
- 2) Perechinskii S.I., Bodak O.I., Panchevich Y.V. Russian Metallurgy, translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Metally (1983), Issue 1, 173-176.
- 3) Abulkhaev V.D. Inorganic Materials, translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy (1992), 64-68.
- 4) Rieger W., Parthe E. Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystall Chemistry (1968) 24, 456-458.
- 5) Borzone G., Borsese A., Delfino S., Ferro R. Zeitschrift für Metalkunde (1985) 76, 208-213.

---

<sup>1</sup> Авторы выражают признательность своему научному руководителю д.х.н. Васильеву В.П. и проф. Л.А. Асланову за возможность использования электронной версии справочника по структурам и фазовым диаграммам «Pauling File Binaries Edition» 2002.

## **Численное моделирование поверхностного барьерного разряда в кислороде при различной полярности напряжения**

**Ткаченко И.С.**

**Научный сотрудник**

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [timis@timis.ru](mailto:timis@timis.ru)*

В работе методом численного моделирования исследовался поверхностный барьерный разряд. Развитие разряда рассчитывалось над диэлектрической поверхностью в среде кислорода, на одной стороне поверхности которого располагался металлический высоковольтный электрод в виде прямоугольной проволоки, а на другой - металлическая заземленная пластина. Цели исследования заключались в определении динамики синтеза озона из кислорода в поверхностном барьерном разряде, определении структуры энергозатрат на синтез озона

Для решения поставленных задач с помощью численных методов была создана и реализована двухмерная модель, описывающая поверхностный барьерный разряд в приближении локального равновесия, пригодная для численного расчета параметров барьерного разряда, аналитической интерпретации получаемых результатов и сравнения с экспериментальными данными. Динамика заряженных и нейтральных частиц в разрядной зоне описывалась уравнениями неразрывности. Для определения конфигурации электрического поля рассматривались две области интегрирования: диэлектрик и газ, отличающиеся величиной диэлектрической постоянной. Для каждой из областей решалось уравнение Пуассона. Математическая модель включала следующие частицы: электроны, положительные и отрицательные ионы. Поверхности диэлектрика и электрода рассматривались как источники вторичных электронов.

Получены следующие результаты:

- При единичном пробое газа над диэлектриком в барьерном разряде поверхностной геометрии фотопроцессы инициируют постоянно нарастающий ток электронов.

- При положительной полярности напряжения питания начальная фаза пробоя газового промежутка завершается формированием катодо-направленного стримера, скорость движения которого вдоль диэлектрической поверхности составляет  $\sim 10^7$  см/с. Образуется интенсивный поток электронов на анод, причиной появления которого является фотоэмиссия электронов с диэлектрика в головку стримера.

- При отрицательной полярности напряжения питания начальная фаза пробоя газового промежутка завершается формированием стримера, который движется к аноду со скоростью  $\sim 3 \cdot 10^6$  см/с. Интенсивность стримера значительно ниже, чем при положительной полярности приложенного напряжения. Источником электронов для анодо-направленного стримера при отрицательной полярности является катодный слой.

- Результатом движения стримера в газовом промежутке разрядной зоны при обеих полярностях приложенного напряжения является появление высокопроводящего канала микроразряда. Напряженность поля в канале микроразряда при отрицательной полярности составляет 80-100 Тд, при положительной – близка к нулю.

- При отрицательной полярности напряжения питания синтез озона протекает, главным образом, в канале микроразряда (70-80 %) и в катодном слое (20-30 %); при положительной полярности – до 5 % вблизи анода, а остальное в головке стримера.

- Расчетный удельный выход озона составляет 150-170 г на 1 кВт·час в стримерной стадии разряда, на завершающей стадии разрядных процессов эффективность синтеза снижается на 30-40% и удельный выход озона достигает величины 100-125 г на 1 кВт·час.

## Особенности процессов взаимодействия ионов $Ni^{2+}$ с бутиловым ксантогенатом

Уали А.С., Билялова Н.Е.<sup>16</sup>

Аспирант и студент химического факультета

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда,  
Казахстан

E-mail: [ualieva.84@mail.ru](mailto:ualieva.84@mail.ru)

В последнее время проблема повышения показателей обогащения и комплексности использования труднообогатимых руд может быть частично решена путем применения высокоэффективных реагентов при их оптимальном сочетании [1]. Важную роль в данных работах играет изучение химии комплексных соединений с серосодержащими лигандами. А высокая реакционная способность бутилового ксантогената по отношению к d-металлам используется как в аналитической химии, так и в промышленности при обогащении руд.

Целью данной работы является исследование процессов взаимодействия бутилового ксантогената натрия с ионами  $Ni^{2+}$  и определение их физико-химических параметров.

По данным рН-метрического титрования были вычислены константы стабильности данных комплексов. При увеличении температуры и ионной силы (в интервале 0,75 - 0,5) происходит дестабилизация системы, но при  $I=0,75$  наблюдался противоположенный эффект, т.е. образуются более стабильные комплексы за счет нитрат ионов. Также были рассчитаны термодинамические параметры указанных процессов (таблица).

Таблица - Изменение энтальпии и энтропии процессов взаимодействия ионов никеля (II) с бутилксантогенатом натрия

I	$-\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$-\Delta H^0_{308}$ , кДж/моль	$-\Delta H^0_{318}$ , кДж/моль	$-\Delta H^0_{328}$ , кДж/моль	$-\Delta H^0_{338}$ , кДж/моль
0	18,07	18,01	17,94	17,88	17,82
0,075	16,09	16,04	15,99	15,93	15,87
0,1	15,44	15,38	15,33	15,28	15,22
0,25	11,49	11,45	11,41	11,37	11,33
0,5	4,91	4,89	4,88	4,86	4,84
0,75	-1,66	-1,65	-1,65	-1,64	-1,64

Показано, что изменение энтальпии при повышении температуры связано с изменением прочности связей между металлом и органическим лигандом, а также молекулами растворителя. С повышением ионной силы и температуры экзотермичность падает, т.е. происходит разрушение комплекса вследствие усиления гидратации, и конкурирующих процессов между лигандом и ионами фонового электролита [2]. Таким образом, нитрат ионы проявляют стабилизирующую функцию по отношению к комплексам ионов  $Ni^{2+}$  с бутиловым ксантогенатом.

### Литература

1. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана (2003) Монография в 10 томах, 2 том, Астана, 2003.
2. Бакеев М.И. Теория гидратации и свойства растворов электролитов (2007) Караганда: Изд-во КарГУ, 2007.

<sup>16</sup> Авторы выражает признательность профессору, д.х.н. Амерхановой Ш.К. за помощь в подготовке тезисов.

# Влияние растворителя вода – 1,4-диоксан на кинетику аренсульфонирования D,L-валина 3-нитробензолсульфонилхлоридом

Фоменко А.Ю.

студент

Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет,  
г. Иваново, Россия

E-mail: fomenkoai@mail.ru

Исследование реакционной способности аминокислот имеет большое прикладное значение, что связано с их важностью как биологических объектов.

Нами изучена реакционная способность валина в ацилировании хлорангидридом 3-нитробензолсульфокислоты (3-НБСХ) в системе вода– 1,4-диоксан (с содержанием воды 30, 40 и 55 масс. %) при 298 К.

В воде и водно-органических системах, в зависимости от кислотности среды, существуют четыре различные формы аминокислот. В реакцию ацилирования способны вступать только две из них, непротонированные по аминогруппе: анионная и нейтральная. Ранее было определено, что доля молекулярной формы аминокислоты в реакционной среде при  $pH = 6$  невелика, в основном реакция идет с участием анионной формы (кроме того эта форма аминокислоты является более реакционноспособной). В водном диоксане может протекать побочный процесс: гидролиз ацилирующего агента, который следует учитывать при определении константы скорости аренсульфонирования валина.

Скорость изменения концентрации 3-НБСХ при условии  $C_{вал}^0 \gg C_{сх}^0$  определяется уравнением:  $-dC_{сх}/d\tau = [k_2 + k_{-1} \alpha_{-} C_{вал}] C_{сх} = k_n C_{сх}$ , где  $k_n = k_2 + k_{-1} \alpha_{-} C_{вал}$  – наблюдаемая константа скорости реакции первого порядка, определяемая в кинетическом эксперименте;  $C_{сх}$ ,  $C_{вал}$  – текущие концентрации реагентов.

Полученные нами экспериментальные данные позволяют проследить, что при увеличении содержания воды в водном диоксане от 30 до 55 масс.% константа скорости аренсульфонирования анионной формы валина  $k_{-}$  уменьшается почти вдвое (табл.). Подобный характер зависимости  $k_{-}$  от состава водно-диоксанового растворителя был обнаружен ранее для реакции глицина с бензоилхлоридом. Влияние растворителя на кинетику рассматриваемой реакции обсуждается с позиций специфической сольватации реагентов.

Таблица

## Кинетические характеристики реакции валина с 3-НБСХ в растворителе вода – 1,4-диоксан; 298 К

$\omega(H_2O)$ , мас. %	$X_2^*$ , м.д.	pH	$C_{H^+} \cdot 10^7$ , моль/л	pKa <sub>п</sub>	$k_{-} \cdot 10^3$ , л/(моль·с)
30.0	0.332	6.420	1.29	11.28	2.45
40.1	0.24	6.11	3.420	10.83	1.99
55.0	0.15	6.11	9.57	10.25	1.464

\* Мольная доля второго компонента растворителя – 1,4-диоксана.

Работа выполнена в рамках проекта РНП.2.2.1.1.7181 Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель д.х.н., доц. Кустова Т.П.

## Антиокислительные свойства производных селенохромена

<sup>1</sup>Хайруллина Вероника Радиевна, <sup>2</sup>Пивоварова Алина Евгеньевна,

<sup>3\*</sup>Древко Ярослав Борисович, <sup>4</sup>Герчиков Анатолий Яковлевич,

<sup>1</sup>Гарифуллина Гарифа Губайдулловна, <sup>4\*</sup>Федотова Ольга Васильевна

<sup>1</sup>Сотрудник, кандидат химических наук, <sup>2</sup>студент,

<sup>3</sup>аспирант, <sup>4</sup>доктор химических наук, профессор .

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: Veronika1979@yandex.ru

\* Саратовский государственный университет, Саратов, Россия,

E-mail: dekanat@chem.sgu.ru

### Введение

Известно, что синтетические селенсодержащие биологически активные соединения обладают выраженным антиокислительным действием. Однако информация об их антиокислительной активности (АОА) носит преимущественно полуколичественный характер, что существенно затрудняет прогнозирование их реакционной способности в качестве антиоксидантов (АО) в изменяющихся условиях. В связи с этим целью настоящей работы было определение количественных параметров АОА четырех потенциальных лекарственных средств с широким спектром терапевтического действия: 2,4-дифенил-5,6-дигидро-4Н-бензо [h] селенохромена (I), 2-(4-хлорфенил)-4-фенил-5,6-дигидро-4Н-бензо [h] селенохромена (II), 4-(4-хлорфенил)-2-фенил-5,6-дигидро-4Н-бензо [h] селенохромена (III) и 4-(4-бромфенил)-2-фенил-5,6-дигидро-4Н-бензо [h] селенохромена (IV).

### Методы

Исследование антиокислительной активности (АОА) производных селенохромена проводили манометрическим методом по поглощению кислорода воздуха на примере модельной реакции инициированного окисления 1,4-диоксана (инициатор – азодиизобутиронитрил, скорость инициирования  $V_i = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л•с,  $T = 348$  К). Эффективность их антиокислительного действия оценивали по степени снижения начальной скорости поглощения кислорода, численное значение которой рассчитывали по начальному участку кинетической кривой поглощения кислорода.

### Результаты

Результаты настоящих исследований позволяют заключить, что все изученные соединения обладают выраженной АОА и по эффективности торможения окисления 1,4-диоксана значительно превосходят классический ингибитор ионол (табл. 1). На основании обработки экспериментальных данных по изучению зависимости начальной скорости окисления модельного субстрата от концентрации добавок производных селенохромена в рамках канонических уравнений определены эффективные константы скорости ингибирования  $fk_{in}$ .

Таблица 1. Количественные характеристики АОА производных селенохромена

Шифр АО	$fk_{in} \cdot 10^{-4}$ , л/моль•с	ИЭ
I	16,4±1,3	16,4
II	5,2±0,5	5,2
III	5,2±0,5	5,2
IV	17,0±2,0	17,0
Ионол	1,0±0,1	1,0

## **Глубокая очистка аммиака методом релеевской дистилляции**

**Шаблыкин Д. Н.**

*аспирант*

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,  
Нижний Новгород, Россия*

*E-mail: dimanshab@mail.ru*

Высокоочищенный аммиак используется в производстве светодиодов белого и синего свечения, лазеров, также фотодиодов, и как теплоноситель в космических аппаратах.

Традиционные способы очистки аммиака (фильтрация, дистилляция, мембранные, сорбционные и кристаллизационные методы), не позволяют получить аммиак очищенный от широкого круга лимитирующих примесей, поэтому применяются их различные комбинации.

Однако дистилляция, как единичный метод, является одним из самых эффективных способов очистки от большинства примесей, поэтому может являться начальной стадией процесса очистки аммиака, но при этом является наиболее энергозатратной.

В работе был проведен теоретический расчет процесса дистилляции и его экспериментальная проверка. Важным критерием оценки возможности дистилляционной очистки является коэффициент разделения. Был проведен расчет коэффициентов разделения для широкого круга примесей, получены большие значения идеального коэффициента разделения и фактора разделения. Наибольшая эффективность очистки достигается при максимальном значении коэффициента разделения.

Для определения коэффициента разделения был выбран метод релеевской дистилляции. Данный метод является динамическим и позволяет получить эффективный коэффициент разделения, достаточно близкий к равновесному коэффициенту разделения.

Была спроектирована и изготовлена экспериментальная установка, состоящая из перегонного куба, криостата, системы контроля температуры, запорной арматуры, системы контроля давления.

В процессе перегонки происходил отбор газа из перегонного куба при постоянной скорости испарения и температуре, с последующим его анализом на примеси азота и кислорода. Были получены экспериментальные значения эффективного коэффициента разделения в зависимости от параметров процесса: давления (температуры), скорости перегонки (испарения), а также доли отобранного вещества.

Полученные зависимости эффективного коэффициента разделения от параметров процесса, позволили определить оптимальные параметры проведения перегонки.

В результате серии экспериментов были получены экспериментальные данные, хорошо согласующиеся с теоретическим расчетом. Содержание примесей азота и кислорода после перегонки удовлетворяет параметрам высокоочищенного аммиака, поэтому процесс перегонки может быть применен в технологии очистки аммиака.

### **Литература**

- 1 Воротынцев В.М., Перевозчиков В.А., Скупов В.Д. Базовые процессы микро- и наноэлектроники: учеб. пособие. Нижегород. гос. тех. ун-т., Н. Новгород, 2006, 358 .
- 2 Рид Р., Шервуд Т., Праусниц Г. Свойства газов и жидкостей Перевод с англ. под ред. проф. В.Б. Когана. Л.: Химия. 1982. 614 с.
- 3 Девярых, Г.Г. Введение в теорию глубокой очистки веществ/ Г. Г. Девярых, Ю. Е. Еллиев.- М.: Наука, 1981. – 321 с.

## Расчёт фазовых диаграмм бинарных систем $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ( $n = 1-5$ )<sup>17</sup>

Шишин Д.И.<sup>18</sup>

студент 5-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [denis-shishin@yandex.ru](mailto:denis-shishin@yandex.ru)

Надежная информация о фазовых равновесиях в системах соль – вода – органический растворитель необходима для разработки и оптимизации различных технологических процессов, таких как жидкофазная экстракция, нефтеперегонка, газификация угля, очистка сточных вод. С точки зрения практики интересны, прежде всего, многокомпонентные смеси, достоверность прогноза условий равновесия в которых зависит от корректности описания систем меньшей размерности. При расчете фазовых диаграмм систем  $\text{H}_2\text{O} - \text{Alc} - \text{MCl}$  ( $\text{Alc} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ,  $n = 1 - 5$ ) с помощью известных параметров NRTL и eNRTL было обнаружено, что для систем вода - спирт, как правило, хорошо описывается только один тип равновесий, жидкость – пар (VLE) или расслаивание в жидкости (LLE).

Целью настоящей работы была реоптимизация термодинамических свойств и условий фазовых равновесий для получения параметров модели NRTL, адекватно описывающих широкий круг экспериментальных данных для систем вода-спирт. При расчете жидкофазных равновесий использовался метод выпуклых оболочек, а для расчёта VLE применяли вириальное уравнение состояния. Для нахождения параметров модели было разработано специальное программное обеспечение. Полученные параметры в целом лучше описывали совокупность данных о LLE и VLE-равновесиях, чем предложенные в литературе. Рисунок иллюстрирует результаты расчёта для системы вода-2-бутанол.

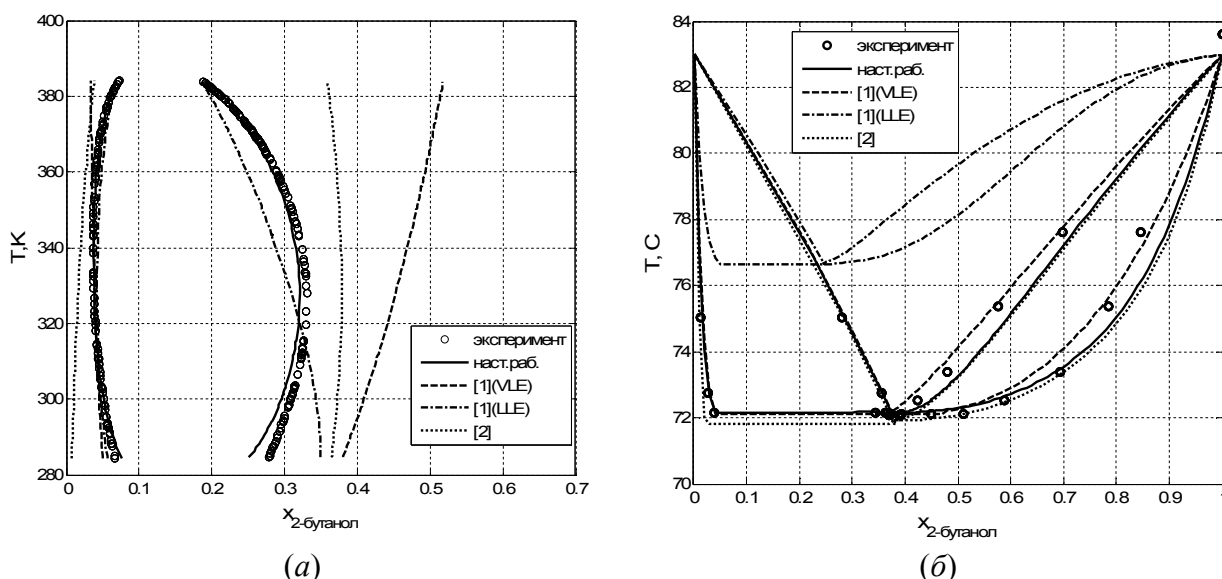


Рис. Система  $\text{H}_2\text{O} - 2\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ : (а) LLE-диаграмма, (б) VLE- диаграмма

[1] ASPEN Physical Property System. Physical Property Methods and Model. User Guide. 2006, 475

[2] Iwakabe K., Kosugr H. A correlation method for isobaric vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria data of binary systems // Fluid Phase Equilibria. 2008, 266, 202

<sup>17</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-01066-а).

<sup>18</sup> Автор выражает признательность доц., к.х.н. Успенской И.А. за помощь в подготовке тезисов.