

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Алтайский государственный университет»

Химический факультет

Кафедра физической и неорганической химии

**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПОЛЕВОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ НА  
РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ ОМЫЛЕНИЯ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ**

(выпускная квалификационная работа магистра)

Выполнил магистрант  
2 курса, 641 М группы

\_\_\_\_\_

(подпись)  
Анастасия Андреевна Литвиненко

Научный руководитель  
к.х.н, доцент

\_\_\_\_\_ Б.П. Шипунов

(подпись)

Допустить к защите  
Зав. кафедрой,  
доктор физ.-мат. наук, профессор  
\_\_\_\_\_ С.А. Безносюк

(подпись)

«15» июня 2016 г.

Председатель ГЭК  
доктор хим. наук, доцент

\_\_\_\_\_ В.В. Коньшин

(подпись)

Магистерская диссертация защищена  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

Оценка \_\_\_\_\_

Барнаул 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Алтайский государственный университет»

Химический факультет

Кафедра физической и неорганической химии

УТВЕРЖДАЮ

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета  
профессор, доктор хим. наук

Заведующий кафедрой, профессор,  
доктор физ.-мат. наук

\_\_\_\_\_ Н.Г. Базарнова

\_\_\_\_\_ С.А. Безносюк

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу магистра А.А. Литвиненко

Тема: Влияние высокочастотной полевой предобработки на равновесие реакции омыления сложных эфиров.

(утверждена на заседании Ученого Совета ХФ от 15.03.2016, протокол № 3).

Срок сдачи магистрантом работы «15» июня 2016 г.

Содержание работы:

1. Провести литературный обзор по теме выпускной квалификационной работы.
2. Исследовать влияние высокочастотной полевой предобработки (время воздействия, частота) на кинетику гомогенных реакций;
3. Изучить способность высокочастотного электромагнитного поля инициировать маловероятные химические реакции;
4. Проанализировать полученные результаты;
5. Предложить объяснение происходящим процессам;
6. Провести обсуждение и обобщение результатов на основе полученных данных.

Дата выдачи задания 20.02.2016 г.

Научный руководитель \_\_\_\_\_

Магистрант \_\_\_\_\_

## Реферат

Выпускная квалификационная работа 73 с., 24 рис., 12 табл., 82 литературная ссылка.

**ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ПОЛЕ, СМЕЩЕНИЕ ГОМОГЕННОГО РАВНОВЕСИЯ, СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ, ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ОТ ВРЕМЕНИ И ЧАСТОТЫ.**

Данная работа посвящена изучению влияния высокочастотного электромагнитного поля в диапазоне 30-200 МГц на глубину протекания реакции и смещение химического равновесия. В качестве объекта была выбрана реакция омыления сложных эфиров. Установлено, что глубина протекания рассматриваемой реакции существенным образом зависит от частоты налагаемого поля. Выявлена зависимость глубины протекания реакции от времени при облучении определенного компонента на разных частотах. Что подтверждает влияние природы компонента на равновесие реакции. Равновесное состояние наступает в период с 12 по 25 сутки.

## **The Abstract**

Final qualifying work 73 pages, 24 fig., 12 tab., 82 literary references.

HIGH-FREQUENCY FIELD, MONOPHASE EQUILIBRIUM SHIFT, NOT THERMAL AND THERMAL INFLUENCE, DEPENDENCE OF DEPTH OF COURSE OF REACTION ON TIME AND FREQUENCY.

The yielded work is devoted studying of influence of a high-frequency electromagnetic field in a range of 30-200 MHz on depth of course of reaction and shift of chemical balance. As object reaction of saponification of the atsetouksusny air which was chosen. It is established that depth of course of considered reaction essentially depends on the frequency of an imposed field. Dependence of depth of course of reaction on time is revealed at radiation of a certain component at different frequencies. That confirms influence of the nature of a component on balance of reaction. The equilibrium state comes during the period from 12 to 25days.

## Содержание

Введение.....	7
1 Химическое равновесие в гомогенных системах.....	10
1.1 Факторы, влияющие на смещение равновесия химического процесса в реальных системах.....	11
1.1.1 Влияние температуры.....	11
1.1.2 Химические взаимодействия.....	12
1.1.3 Влияние растворителя на химическое равновесие.....	12
2 Влияния высокочастотных электромагнитного поля .....	15
2.1 Исследование влияния ЭМП на структуру и свойства воды.....	15
2.2 Теоретическое исследование влияния ВЧ ЭМП на процессы сорбции.....	17
3 Полевые воздействия на водные гомогенные системы.....	21
3.1 Современные представления о структуре воды и водных растворов.....	21
3.2 Влияние электромагнитных полей на физико-химические процессы.....	24
3.3 Особенности гидратационных процессов в результате ВЧ облучения.....	26
4 Аппаратура и методика эксперимента.....	30
4.1 Приборы и оборудование.....	30
4.2 Посуда и реактивы.....	30
4.3 Методика приготовления растворов.....	31
4.4 Методика эксперимента .....	32
4.5 Статистическая обработка полученных результатов.....	35
4.6 Анализ глубины протекания реакции.....	36
4.7 Техника безопасности.....	41
4.7.1 Общие положения.....	41
4.7.2 Правила электробезопасности.....	42
4.7.3 Пожарная безопасность.....	42
4.7.4 Правила работы с химическими реактивами.....	43
5 Влияние ВЧ поля на реакцию омыления ацетоуксусного эфира.....	45

5.1 Зависимость времени установления равновесия от предполевого воздействия.....	45
5.2 Изучение влияния частоты налагаемого поля .....	51
Заключение.....	64
Библиографический список.....	65

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Воздействие физических полей различной природы, может приводить к существенному увеличению скорости протекания электродных процессов, влиять на физико-химические свойства растворов. Предполагается, в частности, что при действии высокочастотного (ВЧ) электромагнитного поля происходят процессы изменения структуры воды и водных растворов.

Ранее уже известны примеры использования радиочастотных излучений для объемного нагрева некоторых химических систем. Однако, спорным предстает вопрос о возможном специфическом «нетепловом» воздействии электромагнитных полей на скорость химических реакций [1, 2].

Теоретическая сторона указанной проблемы остается неизученной в связи со сложностью процессов, протекающих в физико-химической системе [2, 3]. Одно из распространенных представлений о механизме процессов, протекающих на микро- и макроуровне физико-химической системы под влиянием электромагнитного поля выдвинуто рядом авторов [3, 4–7], которые предполагают, что данное воздействие вызывает изменение в структуре воды и в водных растворах электролитов.

Ранее был показан эффект поля на равновесие, где омыляющими реагентами являлись щелочь и карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [8]. Наличие двух реагентов осложняло интерпретацию определения. В связи с этим возник вопрос об однозначности интерпретации возможного механизма. В качестве омыляющего реагента достаточно чистого раствора щелочи.

**Цель работы:** на примере реакции омыления сложных эфиров доказать факт действия электромагнитного поля на свойства гидратных систем через изменение равновесных концентраций данной реакции.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие

**основные задачи:**

1. Изучить активирующее и деактивирующее влияние ВЧ поля в зависимости от объекта полевого воздействия;
2. Исследовать влияние частоты полевой предобработки на время установления равновесного состояния;
3. Исследовать воспроизводимость эффекта полевого воздействия на выбранные системы;
4. Проанализировать полученные результаты;
5. Предложить объяснения.

**Научная новизна**

1. Впервые показано, что эффект полевого воздействия на водные растворы определяется природой реагирующих частиц: с изменением омыляющего реагента и объекта омыления изменяется частотная зависимость.
2. Показано, что наблюдается активация или деактивация только в случае применения в качестве омыляющего реагента карбоната натрия, который и подвергался полевой предобработке.
3. Показано, что уменьшение аналитической равновесной концентрации омыляющего реагента связано с уменьшением его активной концентрации вследствие более совершенной, а значит и более прочной гидратной оболочки. Это объясняется структурным совершенством гидратной оболочки, как результат действия когерентного электромагнитного поля.

**Практическая значимость работы** заключается в возможности использования низкоэнергетических электромагнитных полей для направленного изменения скорости химической реакции и глубины ее протекания, что подтверждается полученными ранее патентами.



**В работе защищаются следующие положения:**

1. Влияние природы омыляющего реагента и частоты облучения на активность реагентов и время установления равновесия;
2. Изменение носит однонаправленный характер;
3. Доказательство последовательного гидролиза ацетоуксусного эфира раствором щелочи;
4. Предложенный механизм действия ВЧ поля на химическую активность частиц в водных растворах;

**Публикации.** По материалам диссертации автором опубликована одна статья.

**Объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, библиографического списка из 82 наименований. Она изложена на 73 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунка, 12 таблиц.

## **1 Химическое равновесие в гомогенных системах**

Общие закономерности, вытекающие из второго закона термодинамики, применимы к химическим превращениям и дают возможность установления условий химического равновесия. Наиболее простым случаем является равновесие при химических реакциях в однородных средах, например, в смесях газов или в растворах, которые не сопровождаются фазовыми переходами. Такие реакции, где и исходные вещества, и продукты находятся в одной фазе, называются гомогенными [9].

Существование химического равновесия означает, что реакции не идут до конца, т.е. до исчезновения исходных веществ и полного превращения их в продукты реакции. В некоторых случаях, однако, равновесия могут быть значительно смещены в одну сторону, например, в сторону конечных продуктов, и поэтому концентрации исходных веществ настолько малы, что не поддаются экспериментальному определению. Это, в частности, имеет место при высокотемпературном разложении органических веществ (крекинг нефти). Вообще химические реакции могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Можно изменить направление реакции, изменяя условия ее протекания, например, температуру [10].

С практической точки зрения для каждой конкретной химической реакции важно знать, в какую сторону и в какой степени сдвинуто равновесие. Это дает информацию о возможности осуществления реакций, их максимально достижимом выходе в том или ином технологическом процессе. Для решения подобных задач необходимо научиться количественно характеризовать состояние равновесия и найти параметры, от которых оно зависит [11].

## 1.1 Факторы, влияющие на смещение равновесия химического процесса в реальных системах

Понятие об управлении химическим процессом включает в себя следующее:

- 1) протекание реакции в нужном направлении;
- 2) проведение реакцию таким образом, чтобы был обеспечен максимальный выход продуктов реакции;
- 3) обеспечение протекания реакции с необходимой скоростью.

Как видно, требований к управлению химическим процессом выдвигается немного. Тем не менее, эти немногие условия имеют большое значение [12].

### 1.1.1 Влияние температуры

За время многолетнего существования науки химии стереотипно сложилось мнение, что большое количество известных в настоящее время химических соединений получены с помощью необозримого числа методов воздействия на химическую систему. Однако, если составить список таких методов, то окажется, что число их мало.

Прежде всего, это, конечно, нагревание. С повышением температуры вещества возрастает энергия составляющих его молекул, что облегчает преодоление энергетического барьера, который почти всегда разделяет вещества, вступающие во взаимодействие друг с другом. Именно поэтому нагревание – самый распространенный способ возбудить либо ускорить химическую реакцию [13].

Оценить влияние температуры на скорость химической реакции позволяет эмпирическое правило Вант – Гоффа:

$$V_2 = V_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (1)$$

где  $V_2$  – скорость реакции при температуре  $T_2$ ,  $V_1$  – скорость реакции при температуре  $T_1$ ,  $\gamma$  - температурный коэффициент реакции [14].

### ***1.1.2 Химические взаимодействия***

В сложных химических системах одни и те же частицы участвуют в нескольких равновесных реакциях одновременно. Поэтому, при описании сложных химических систем обычно выделяется какое-то одно равновесие, а остальные считают побочными и рассматривается уже суммарное влияние побочных равновесий на главное. Это позволяет достаточно просто и единообразно описывать системы, в том числе и такие, в которых детальный учет каждого отдельного равновесия затруднителен или вообще невозможен.

Другое достоинство такого подхода – возможность описания с единых позиции как химических, так и электростатических эффектов [15]. Однако, не смотря на преимущества, есть один важный недостаток. Иногда определяющую роль в равновесии играют именно продукты, образовавшиеся в результате побочных реакций. Так, например, при реакции мутаротации сахарозы образуется отнюдь не только глюкоза и фруктоза в чистом виде. В растворе также будет присутствовать множество различных изомеров: глюкопираноза, глюкофураноза, фруктофураноза, фруктопираноза в различных конформациях, гидратные формы фруктозы и глюкозы и т.д. Все эти вещества, которые чаще всего не рассматривают, тем не менее, не могут не оказывать влияния на равновесие химической системы [16].

### ***1.1.3 Влияние растворителя на химическое равновесие.***

#### ***Сольватационные эффекты***

Сольватационными называют эффекты, возникающие в результате взаимодействия молекул растворителя (вода) с частицами растворенного вещества. По своей природе они являются частично электростатическими, частично химическими и, таким образом, по существу сводятся к двум основным типам взаимодействий в растворах, указанных выше. Однако, ввиду важности учета сольватационных взаимодействий при описании любых равновесии в растворах – кратко рассмотрим их отдельно.

Природа сольватационных эффектов определяется свойствами как растворителя, так и растворенных частиц. Среди растворителей обычно выделяют следующие группы:

1. Неполлярные и малополярные растворители (углеводороды и их галогенопроизводные), не содержащие ни подвижных протонов, ни донорных атомов, способных к образованию координационных связей. В таких растворителях возможна только физическая сольватация, обусловленная слабыми и короткодействующими ван-дер-ваальсовыми силами.

2. Полярные растворители, содержащие донорные атомы, но не содержащие подвижных протонов (кетоны, простые эфиры, третичные амины).

3. Полярные растворители, содержащие донорные атомы и подвижные протоны (вода, спирты, карбоновые кислоты) [12].

В двух последних группах возможна как физическая, так и химическая сольватация. Физическая сольватация наблюдается главным образом для недиссоциированных молекул, а также ионов, недостаточно склонных к образованию координационных связей (многие анионы, катионы большинства щелочноземельных металлов – Na, K, Ca, Ba, органические ионы). В первом случае гидратация обусловлена ван-дер-ваальсовыми и диполь-дипольными взаимодействиями, во втором – ион-дипольными.

Химическая сольватация обусловлена образованием координационных связей между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества. Она характерна для большинства переходных и некоторых непереходных металлов [17].

Если растворитель или растворенное вещество содержит подвижные протоны, то химические взаимодействия при сольватации могут идти весьма глубоко – вплоть до переноса протона между взаимодействующими частицами. Такие процессы называются кислотно-основными (протолитическими) [18].

Сольватация всегда сопровождается изменением степени упорядоченности молекул растворителя, поэтому при рассмотрении сольватации необходимо учитывать не только энтальпийный, но и энтропийный фактор. В неполярных и

малополярных растворителях молекулы мало упорядочены – как в чистых растворителях, так и в растворах. Сольватационные энтропийные эффекты для таких растворителей обычно невелики. Напротив, для полярных растворителей, молекулы которых способны к ассоциации за счет образования водородных связей (вода, спирты, карбоновые кислоты), степень упорядоченности бывает весьма значительна. Введение растворенного вещества может привести как к дополнительному структурированию растворителя (в этих случаях энтропия растворителя уменьшается), так и к частичному разрушению его структуры (энтропия растворителя увеличивается). Так, маленькие по размеру ионы (Li, Na, Be, Mg, Fe) оказывают структурирующее действие на воду, а большие по размеру ионы малого заряда – K, Cs, Cl, Br, I – деструктурирующее. Роль энтропийных факторов очень важна [15, 17, 18].

## **2 Влияния высокочастотных электромагнитного поля**

### **2.1 Исследование влияния электромагнитных полей на структуру и свойства воды**

Известно, что под действием магнитных полей происходят изменения свойств воды и водных растворов, эти эффекты объясняют изменение энергии взаимодействия молекул воды в жидком состоянии, т.е. изменение энергии водородной связи.

Известны косвенные спектроскопические способы определения этих изменений, когда исследуется не сама водородная связь как таковая, а ее влияние на свойства других связей. Информация о водородной связи в таких методах извлекается из характеристик полос валентных и деформационных колебаний О-Н, которые испытывают заметные изменения при димеризации. По относительной интенсивности полос мономерной и ассоциативной молекул, зависящей от температуры, меняя соотношение между числом мономеров и ассоциатов, оценивают из спектроскопических данных энергию водородных связей. Известны косвенные спектроскопические способы определения этих изменений, когда исследуется не сама водородная связь как таковая, а ее влияние на свойства других связей. Информация о водородной связи в таких методах извлекается из характеристик полос валентных и деформационных колебаний О-Н, которые испытывают заметные изменения при димеризации. По относительной интенсивности полос мономерной и ассоциативной молекул, зависящей от температуры, меняя соотношение между числом мономеров и ассоциатов, оценивают из спектроскопических данных энергию водородных связей [19].

Однако известные методы обладают следующими недостатками, заключающимися в сложности оборудования, длительности эксперимента [20]. Предложено изобретение, позволяющее устранить эти недостатки [21].

В физической химии хорошо известны способы, с помощью которых можно в некоторых пределах изменять химическую активность молекул и ионов. В применении к гомогенным системам, таким как водные растворы, это изменение межионного и межмолекулярного взаимодействия разбавлением растворов или

введением индифферентных в реакционном отношении добавок [14]. Не менее известным является и способ температурного эффекта, который позволяет, в зависимости от теплового эффекта реакции, увеличивать или уменьшать скорость реакции [22].

Недостатками обоих способов следует считать неоднозначность результата при введении добавок, которое приводит не только к снижению общей скорости химической реакции при разбавлении, либо к увеличению при концентрировании, но и, как следствие, выходу из оптимальных кинетических параметров процесса и изменению выхода продуктов. Дополнительное термическое воздействие не только затратное, но и создает технические проблемы достижения однородности теплового поля во всем объеме реактора при использовании теплообменников, приводит достаточно часто к изменению в составе продуктов.

Из известных технических решений наиболее близким (прототипом) является способ электрохимического активирования воды, включающий воздействие на воду или водные растворы электрического поля электродами, погруженными в раствор и разделенными полупроницаемой мембраной. При этом вода в катодном и анодном пространстве приобретает различные значения pH и окислительно-восстановительный потенциал, что приводит и к различной химической активности этих растворов [23].

Недостатком данного способа воздействия является непосредственный контакт раствора с электродами и, как следствие, протекание электрохимических процессов на поверхности электродов не только с молекулами воды и продуктами ее диссоциации, но и с иными веществами, которые могут или должны находиться в растворе. Это приводит к появлению сложной смеси продуктов или разрушению, как продуктов, так и молекул исходных веществ под действием электрохимических реакций.

Предложено изобретение, позволяющее устранить эти недостатки [24].

Воздействие ВЧ ЭМ поля приводит к изменению спектра: сдвигу полосы деформационных колебаний на  $10 \text{ см}^{-1}$  и исчезновению полосы в области  $2130\text{-}2150 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность, полуширина и форма полос поглощения зависят от



частоты ВЧ поля. Максимальное изменение спектральных характеристик регистрируется в воде, прошедшей обработку ЭМ полем частотой 170 МГц. При этом наблюдается максимальное изменение электрического сопротивления и рН воды. Предполагается, что на ширину полосы поглощения оказывает влияние структура и степень ассоциированности молекул воды, которая, в свою очередь, определяет плотность упаковки (энергию связи) воды в ассоциате и его размеры [25].

Сильное магнитное поле способно деформировать линейные размеры молекул, растягивая молекулы воды и превращая их в ионы с разрывом или деформацией водородных связей. Экспериментально изучалось воздействие ЭМ поля на диэлектрическую проницаемость и диэлектрические потери. Воду прокачивали со скоростью 100 л/ч через область ЭМ поля с частотой 300 Гц. Для определения диэлектрической проницаемости измеряли резонансную частоту контура  $f_1$  без образца и  $f_1$  с измерительной ячейкой. Исследуемый образец помещался в измерительную ячейку, включенную параллельно конденсатору переменной емкости. Определяли резонансную частоту  $f_3$ .

Экспериментальные результаты, регистрируемые с относительной погрешностью менее 5%, показывают снижение диэлектрической проницаемости с ростом с частоты ВЧ поля [26].

## **2.2 Теоретическое исследование влияния высокочастотных электромагнитных полей на процессы сорбции**

Известно, что при фильтрации нефти в пористой среде на поверхности поровых каналов образуются адсорбционные слои полярных компонентов нефти, изменяющих молекулярную природу твердой поверхности и являющихся базой для формирования граничных слоев нефти, вязкость которых на порядок выше вязкости нефти в объеме, а толщина в ряде случаев соизмерима с радиусом поровых каналов. В результате отложения адсорбционных слоев нефти уменьшается сечение фильтрационных каналов пористой среды, снижается ее проницаемость и, в конечном счете, нефтеотдача пласта. Одной из перспективных технологий, применяемой для извлечения адсорбируемой в пласте пленочной

нефти, является технология на основе применения высокочастотных электромагнитных полей. Однако, механизмы воздействия ВЧ ЭМ поля на процессы сорбции остаются малоизученными, поэтому теоретические исследования в данном направлении являются очень актуальными. Целью данной работы явились теоретические исследования влияния высокочастотных электромагнитных полей на сорбционные процессы [27].

Рассмотрим фильтрацию однофазной однокомпонентной системы в пористой среде при воздействии ВЧ ЭМ поля с учетом сорбционных процессов в рамках теории «примеси», изложенной в работах [27-29]. Будем считать, что система содержит растворенное вещество - примесь. Поглощение скелетом пористой среды примеси будем называть сорбцией, понимая под этим адсорбцию примеси на поверхности скелета. Будем рассматривать систему как раствор с плотностью равной сумме плотностей растворителя и примеси:

$$P = P_p + P_{пр} = P(C_p + C_{пр}), \quad (2)$$

где  $P_p$ ,  $C_p$ ,  $P_{пр}$ ,  $C_{пр}$  - плотность и массовая концентрация растворителя и примеси, растворенной в растворе, соответственно;  $P$  - общая плотность среды. На рассматриваемую систему действует ВЧ ЭМ поле вида:

$$\vec{E} = \vec{E}_0(r) \exp(i\omega t), \quad \vec{H} = \vec{H}_0(r) \exp(i\omega t), \quad (3)$$

где  $\vec{E}_0(r)$ ,  $\vec{H}_0(r)$  - амплитуды напряженностей электрического и магнитного полей, соответственно;  $\omega$  - круговая частота ВЧ ЭМ поля;  $i$  - мнимая единица;  $t$  - время.

Примем, что исследуемая система является немагнитным диэлектриком со слабой проводимостью, так как задача рассматривается применительно к материалам нефтяной технологии, то есть подчиняется уравнениям состояния:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_{ef} \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu_0 \vec{H},$$

$$\varepsilon_{ef} = (1 - m) \varepsilon_{ск} + m \varepsilon, \quad \varepsilon = \varepsilon'(\omega, c_p, c_{пр}, a, \rho, T) - i \varepsilon''(\omega, c_p, c_{пр}, a, \rho, T), \quad (4)$$

$\vec{D}$ ,  $\vec{B}$  - вектора электрической и магнитной индукции;  $\varepsilon_0$ ,  $\mu_0$  - электрическая и магнитная постоянные;  $\varepsilon_{ef}$  - диэлектрическая проницаемость среды,  $m$  и  $\varepsilon_{ск}$  - пористость и диэлектрическая проницаемость скелета,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость растворителя с примесью,  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  - действительная и мнимая части этой диэлектрической проницаемости.

Получим уравнение кинетики сорбции, при этом будем рассматривать адсорбцию Генри, для чего нужно определить условия равновесия примеси в растворе и части примеси, адсорбирующейся на поверхности пор. В работах [30, 31] на основе термодинамики необратимых процессов было исследовано влияние ВЧ ЭМ поля на химические реакции в многокомпонентных средах и получено обобщенное на случай ВЧ ЭМ воздействия уравнение Гульдберга-Вааге. Если рассматривать адсорбцию, как разновидность химической реакции, то согласно работам [30, 31] уравнение действующих масс Гульдберга-Вааге можно записать в виде:

$$\frac{N_{ад}}{N_0} = K^*, \quad (4)$$

$$K^* = K_0 \exp\left(-\frac{E'_A - E''_A}{RT}\right), \quad (5)$$

$$E'_A = E'_{Am} + \frac{\varepsilon_0 E_0^2 M}{4\rho} \left( \frac{\partial}{\partial a} \left( \varepsilon' - \omega \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega} \right) \Big|_{\varepsilon'=\varepsilon'_0} \right), \quad E''_A = E''_{Am} + \frac{\varepsilon_0 E_0^2 M}{4\rho} \left( \frac{\partial}{\partial c_{\text{сп}}} \left( \varepsilon' - \omega \frac{\partial \varepsilon'}{\partial \omega} \right) \Big|_{\varepsilon'=\varepsilon'_0} \right), \quad (6)$$

где  $N_{ад} = n_{ад} / (n_0 + n_{ад})$  - мольная доля адсорбата;  $n_{ад} = m_{ад} / M = 1/M \int \rho_{ад} dV$  - число молей адсорбата в выделенном объеме среды;  $n_0 = m_0 / M = 1/M \int \rho_{м} dV$  - равновесное число молей примеси в растворе в выделенном объеме среды;  $N_0 = n_0 / (n_0 + n_{ад})$  - равновесная мольная доля примеси, растворенной в растворе;  $M$  - молярная масса примеси;  $E'_A$  - энергия активации прямой химической реакции при ВЧ ЭМ воздействии (адсорбции);  $E''_A$  - энергия активации обратной химической реакции при ВЧ ЭМ воздействии (десорбции);  $K$  - константа адсорбционного равновесия [30].

С другой стороны, скорость изменения массы адсорбата в выделенном объеме пористой среды прямо пропорциональна разности:

$$d/dt \int \rho_{ад} dV = \beta \int (\rho_{сп} - \rho_{пор}) dV,$$

где  $\beta = \beta_{незав} + \beta_{зав}$  - скорость адсорбции;  $\beta_{незав}$  - скорость адсорбции, не зависящая от ВЧ ЭМ поля;  $\beta_{зав}$  - скорость адсорбции, зависящая от ВЧ ЭМ поля. В результате преобразований получаем уравнение кинетики сорбции в виде:

$$\frac{\partial \rho a}{\partial t} = m \rho (\beta_{\text{н}} + \beta^{\text{м}}) \cdot \left( c_{\text{н}} - a \gamma_0^{-1} \exp \left( - \frac{Q_{\text{н}} + Q^{\text{м}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \right) \quad (8)$$

Анализируя уравнение для кинетики сорбции (8), можно выделить следующие механизмы влияния ВЧ ЭМП на кинетику сорбции:

1) Тепловой механизм воздействия ВЧ ЭМ поля: при воздействии ВЧ ЭМ поля из-за диэлектрических потерь происходит тепловой прогрев среды, а так как коэффициент Генри (9) зависит от температуры, то это приводит к смещению кривой адсорбционного равновесия - коэффициент Генри с ростом температуры уменьшается, значит, преобладают десорбционные процессы. Причем интенсивностью прогрева среды можно управлять, подбирая частоту ВЧ ЭМП;

2) Влияние ВЧ ЭМ поля на кинетику сорбции через теплоту адсорбции: появление в случае ВЧ ЭМ воздействия дополнительной электромагнитной составляющей  $Q$  в выражении для теплоты адсорбции. Здесь можно выделить два частных случая, которые могут реализоваться в зависимости от частоты ВЧ ЭМ поля:

-  $Q > 0$ , тогда теплота адсорбции увеличивается, что приводит к увеличению коэффициента Генри, а, следовательно, преобладанию процессов адсорбции,

-  $Q < 0$ , тогда теплота адсорбции уменьшается, что приводит к уменьшению коэффициента Генри, а, следовательно, преобладанию процессов десорбции.

3) Влияние ВЧ ЭМ поля на скорость сорбционных процессов: появление в случае ВЧ ЭМ воздействия электромагнитной части  $\beta$  в выражении для скорости адсорбции. Здесь также можно выделить два частных случая, которые могут реализоваться в зависимости от частоты ВЧ ЭМ поля:

-  $\beta > 0$ , тогда это приводит к увеличению скорости адсорбции, система быстрее приходит к состоянию адсорбционного равновесия;

-  $\beta < 0$ , тогда скорость адсорбции уменьшается, система медленнее приходит к состоянию адсорбционного равновесия [30-31].

Таким образом, селективно подбирая мощность и частоту ВЧ ЭМП возможно управление адсорбционно-десорбционными процессами. Раскрытые в работе механизмы воздействия ВЧ ЭМП на процессы сорбции могут лечь в основу более

эффективных ВЧ ЭМ технологий, повышающих нефтеотдачу пластов путем уменьшения адсорбции компонентов нефти на скелете породы [31].

### 3 Полевые воздействия на водные гомогенные системы

#### 3.1 Современные представления о структуре воды и водных растворов

Как известно, свойства воды обладают рядом особенностей, отличающих воду от остальных жидкостей. Так, например, плотность, возрастая при плавлении льда, проходит через максимум при  $4^{\circ}\text{C}$  и только выше  $4^{\circ}\text{C}$  убывает с ростом температуры. Теплоемкость при плавлении льда увеличивается больше чем вдвое, между тем обычно теплоемкость при плавлении твердых тел изменяется весьма мало. Аномально велика теплота испарения воды. Термический коэффициент расширения воды в температурном интервале от 0 примерно до  $45^{\circ}\text{C}$  возрастает с ростом давления, тогда как обычно рост давления приводит к уменьшению термического коэффициента расширения. Соответственно в этом температурном интервале сжимаемость воды уменьшается с ростом температуры. Аномальна теплопроводность воды. Вязкость воды при температурах от 0 до  $20-30^{\circ}\text{C}$  убывает с ростом давления. Аномальны зависимости от давления диэлектрической проницаемости, коэффициента самодиффузии и многие другие свойства воды [32].

Аномалии свойств воды послужили поводом для предположения о том, что вода представляет собой смесь различных видов ассоциированных молекул «гидроля»  $\text{H}_2\text{O}$ , «дигидроля»  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , «тригидроля»  $(\text{H}_2\text{O})_3$  и т.д. Иногда эти предполагаемые ассоциаты называют полимерами. Однако, представления об ассоциации молекул в случае воды не могут быть приняты, поскольку строение молекул воды ведет к такому пространственному расположению водородных связей между молекулами, которое соответствует образованию пространственной сетки [32, 33]. Согласно теории информационного поля воды в биосистемах, специфические проявления «памяти воды» являются парадоксальными с точки зрения классических структурно-геометрических представлений о механизмах этого явления. Принцип передачи информации можно сформулировать следующим образом:

1. Существуют квантовые метастабильные состояния жидкой воды, природа которых связана со спиновым порядком подсистемы протонов.

2. В воде реализуются условия, способствующие сверхизлучательному переходу всего образца из одного квантового состояния в другое.

3. Природа излучения, взаимодействующего с квантовыми состояниями воды, не ограничена электромагнитными полями.

Количество и сочетание таких состояний воды определяется воздействием различных физико-химических факторов. Одни из них могут действовать кратковременно, но интенсивно, например быстрое и значительное электромагнитного поля, интенсивности некоторых излучений, воздействие значительных доз химических веществ [34–38].

Рассмотренные особенности воды имеют большое значение при исследовании структур разбавленных водных растворов электролитов. Было показано, что структура разбавленных водных растворов ряда электролитов соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании раствора. Это условие может выполняться при образовании растворов как по типу замещения (одноатомные ионы), так и по типу внедрения (катион  $UO_2^{++}$ ). Во втором случае ионы размещаются в пустотах структуры воды.

Что касается концентрированных растворов, то по результатам Бека для  $LiCl$  и  $LiBr$  строение весьма концентрированных растворов (например, 13 моль на литр раствора) подобно строению соответствующей водной соли-гидрата, т.е. молекулы воды располагаются среди ионов, образующих структуру соли. Вывод Бека имеет, вероятно, общее значение [39].

Поскольку рассматриваемые растворы представляют собой жидкости, конечно, возможен непрерывный переход, при котором при всех концентрациях структура раствора однородна, и растворенное вещество равномерно распределено в объеме раствора.

Работами В.И. Данилова и сотрудниками установлено, что в ряде растворов одновременно существуют области со структурой одного и другого компонента. Структуры таких растворов В.И. Данилов называл «квазиэвтектическими». Неоднородной структурой в указанном смысле, вероятно, обладают в некоторых областях температур и концентраций и водные растворы электролитов [39].

Для понимания природы водных растворов электролитов, в особенности явления гидратации, необходимо знание структуры растворов и, в частности, координационных чисел ионов, как средних чисел ближайших к ионам молекул воды. Поскольку гидратация ионов, несомненно, связана с коэффициентами активности как растворенного электролита, так и воды, то особого внимания заслуживает вопрос об активности воды как растворителя и о связи термодинамической активности растворителя с гидратацией ионов, а, следовательно, и с зарядами и радиусами растворенных ионов.

Структура гидратной оболочки ионов меняется с концентрацией растворов. Только для насыщенного концентрированного раствора, т.е. находящегося в равновесии с твердой солью, сохраняется строение, свойственное кристаллогидрату, и ионы сохраняют то «жесткое» координационное число, которое им свойственно и в кристаллической решетке. Молекулы воды располагаются среди «кристаллогидратоподобных» ионов соли. По мере разбавления раствора, изменения концентрации соли, доминирующая роль влияния катионов и анионов на структуру раствора электролита падает, и все сильнее проявляется определяющее влияние квазикристаллической структуры воды, достигающее наибольшего значения для разбавленных систем. Структуры концентрированных и разбавленных растворов отличаются между собою. Первая существенно зависит от строения твердой солевой фазы, в ней имеется максимальное нарушение квазикристаллической структуры воды. В этом смысле можно сказать, что жидкая фаза здесь в наибольшей степени сохраняет сходство с равновесной с ней твердой фазой. Вторая, во всех основных чертах, определяется структурой, находящейся в подавляющем избытке чистой воды. Область умеренных концентраций – возможно, небольшая, – соответствует переходному состоянию, в котором структура раствора может носить эвтектический характер [39].

В разбавленных растворах координационное число (к.ч.) ионов близки к координационному числу молекул воды. Окружение ионов молекулами растворителя определяется, следовательно, тетраэдрической структурой воды.



Ионы как бы замещают молекулы воды в квазикристаллической структуре последней. Этот результат термодимического исследования полностью поддерживается рентгенографическими исследованиями водных растворов LiCl, LiBr и RbBr, выполненных Бекем. При этом речь идет не о простой замене молекулы воды в структуре на катион или анион. Динамический характер равновесного процесса замещения сказывается на том, что к. ч. ионов не просто равны к. ч. молекул воды, а лишь приближаются к ним. Трансляционное движение ионов в структуре воды приводит к гидратации как к усредненному окружению ионов частицами растворителя, поэтому и к. ч. ионов не целочисленные.

Взаимодействие ионов с водной структурой сказывается и на том, что ионы переориентируют ближайшие молекулы воды. Гидратацию следует рассматривать не только как связывание ионами какого-то числа молекул воды в результате несомненно имеющего место взаимодействия ион-диполь, но и как воздействие ионов на тепловое движение молекул воды. Действительно, некоторые ионы, как, например,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , увеличивают отрицательный потенциал ближайших к ним молекул воды и соответственно ослабляют их трансляционное движение. Напротив, такие ионы, как  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , уменьшают отрицательный потенциал ближайших к ним молекул воды, и последние около них становятся подвижнее, чем в чистой воде (отрицательная гидратация) [39].

### **3.2 Влияние электромагнитных полей на физико-химические процессы**

В первых работах по изучению влияния электромагнитного высокочастотного поля на растворы электролитов указывалось на изменение эффекта поглощения энергии в области радиочастотного спектра растворами при изменении концентрации. ВЧ поле нашло применение в кондуктометрии и ВЧ-титровании. Однако, до сих пор представление о механизме, а, следовательно, и количественное описание процессов взаимодействия ВЧ поля с гомо- и гетерогенными системами отсутствуют [42,43].

Существуют работы, посвященные изучению влияния скрещенных электромагнитных полей на физико-химические системы [40, 41]. Однако однозначного объяснения влияния поля на исследуемую систему не приводится. Указанное в [40] снижение межфазного электрического потенциала на границе раздела фаз раствор электролита – воздух после обработки СЭМП объясняется, с одной стороны, изменением структуры воды, с другой - перераспределением ионов в двойном электрическом слое [42–45].

В лаборатории электрохимии АлтГУ на протяжении ряда лет проводились исследования по влиянию высокочастотного электромагнитного поля на объемные эффекты в растворах электролитов. В результате проведенных работ [46, 47–57] было показано, что наложение на электроаналитическую систему ВЧ поля приводит к значительному увеличению полезного сигнала в методе ИВА. Была установлена зависимость тока электрорастворения ряда металлов (Cd, Zn, Pb, Cu и др.) от частоты налагаемого поля, которая носит полиэкстремальный характер. Изучен диапазон частот 30–200 МГц, определены частоты, при которых увеличение тока максимально для каждого элемента [48, 51, 52]. Установлены зависимости величины аналитического сигнала от температуры, концентрации и эффективности перемешивания раствора [49, 52]. Независимо от природы элемента и фонового электролита, при уменьшении концентрации и понижении температуры наблюдалось увеличение влияния ВЧ поля на ток анодного пика.

Воздействие ВЧ поля на систему электрод-раствор приводит к существенному изменению скорости электрохимических реакций [55]. Высказано предположение, что, скорость электродного процесса возрастает в результате изменения состояния ионов в растворе, ослабления связей между ионами и молекулами растворителя, что приводит к увеличению подвижности ионов, о чем свидетельствуют данные по измерению коэффициентов диффузии ионов в растворе [54, 41, 56].

Однако воздействие ВЧ поля на электрохимическую систему нельзя свести только к процессам, происходящим в объеме раствора, так как эффект увеличения

тока обнаружен не только для диффузионно-контролируемых процессов, но и для процессов, лимитируемых собственно электрохимической стадией.

Помимо увеличения тока реакции во внешнем поле, наблюдается смещение потенциала максимума вольтамперной кривой в положительную сторону, зависящее также от частоты и напряженности поля и прямо пропорциональное последней в интервале 0.1–0.8 В/см [55].

Все эти факты свидетельствуют о влиянии ВЧ – поля на кинетику электродной реакции, об изменении специфического взаимодействия реагирующих веществ с поверхностью электрода. Так в работе [57], рассмотрено влияние ВЧ поля на адсорбционные характеристики  $\beta$ -нафтола. Других работ в данной области найдено не было.

Таким образом, можно сказать, что наложение на электрохимическую систему ВЧ поля приводит к значительному увеличению полезного сигнала, уменьшению помехи в методе ИВА, позволяет повысить чувствительность и разрешающую способность метода.

### **3.3 Особенности гидратационных процессов в результате ВЧ облучения**

В последнее время часто обсуждается общая для растворов электролитов в широкой области концентраций льдоподобная модель строения раствора, где гидратные ионы и ионные комплексы размещаются в льдоподобной сетке воды с образованием структур замещения и внедрения. В случае слабой гидратации ионы могут замещать молекулы воды в узлах структуры воды и ее полостях, т. е. определяющее влияние на водное окружение иона оказывает структура воды. При сильной гидратации можно говорить о первостепенной роли самого иона в формировании его непосредственного структурного окружения. Именно искаженная структура воды является той матрицей, на которой разворачиваются взаимодействия в водных растворах электролитов в широкой области концентраций.

Под гидратацией понимают всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода газообразных молекул и

ионов в жидкую среду с образованием раствора определенного состава. Наблюдая совокупность изменений при гидратации ионов, можно видеть, что они связаны как с переходом из газообразного состояния в раствор, так и с различными видами взаимодействий: ион — растворитель, растворитель — растворитель, ион — ион. К нашему времени определились два основных направления в изучении закономерностей ионной гидратации: термодинамическое и кинетическое. Первое основано на преимущественном учете взаимодействия ион — растворитель. При этом гидратация рассматривается как прочное связывание ионами определенного числа молекул воды с образованием устойчивых гидратных комплексов. Во втором направлении исследуется преимущественно взаимодействие растворитель — растворитель. В этом случае гидратация воспринимается не как связывание ионами молекул растворителя, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших к нему молекул растворителя [58].

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал, отражающий важность явления гидратации для понимания природы самого жидкого состояния вещества.

Способность молекул воды к образованию водородных связей друг с другом имеет еще одно следствие, играющее особую роль. Речь идет о тенденции больших слабо гидратированных ионов (или молекулы и иона) соединяться вместе, что сводит к минимуму вызываемые ими нарушения структуры воды. Этой тенденцией объясняется, например, явление «всаливания» органических молекул водными растворами, содержащими ионы больших размеров.

Органические ионы способны разрушать не только первоначальную структуру воды, но и гидратные оболочки неорганических ионов, создавая новую структуру раствора. Органические молекулы вталкиваются в пространство, окружающее большие ионы, где они могут использовать уже имеющиеся дефекты структуры воды, в то время как при растворении в чистой воде такие дефекты должны образоваться под действием электрических полей органических молекул. Так, если в растворе находятся катионы и анионы, причем те и другие велики по размерам, то под влиянием структуры воды катионы будут соединяться с анионами, образуя ионные пары. Последние по закономерностям своего образования резко отличаются от обычных ионных пар, возникающих под

действием электростатических сил. Образование ионных пар под влиянием структуры воды характерно лишь для больших слабо заряженных (обычно однозарядных) ионов в то время как маленькие многозарядные образуют гидратные оболочки, т. е. сильнее взаимодействуют с окружающими их молекулами воды. Кроме того, образование ионных пар этого типа тем значительнее в количественном отношении, чем больше размеры ионов и, следовательно, чем сильнее вызываемые ими нарушения структуры воды [58].

Заслуживает внимания возможность «дальнего» взаимодействия между ионами посредством поляризованных молекул воды. Если катион поляризует соседнюю с ним молекулу воды, то входящие в нее атомы водорода становятся более положительными, т. е. приобретают более ярко выраженные кислотные свойства. Такие атомы по сравнению с водородными в обычных молекулах воды более склонны к образованию водородных связей с анионом, хотя бы посредством других частиц. Электростатическое влияние иона благодаря водородным связям распространяется на более далекие расстояния. Водородные связи между противоположными ионами можно назвать более согласованными, и, наоборот, всякая последовательность молекул воды между одноименными ионами менее согласована на всем протяжении, поскольку ориентации, создаваемые ионами на обоих концах цепи, различны. Это приводит к такой динамической ориентации молекул воды в умеренно концентрированных растворах, при которой каждый ион окружен более «упорядоченной» водой по направлениям, связывающим его с противоположными ионами, и «разупорядоченной» — с одноименными ионами. Дополнительная упорядоченность должна также соблюдаться в расположении молекул воды между ионами и молекулами, содержащими неполярные группы. Все описанные эффекты, определяемые водородными связями, должны влиять на многие свойства растворов. Таким образом, силы отталкивания, действующие, например, на катион, должны в какой-то степени зависеть от структуры электронных оболочек анионов и катионов, присутствующих в растворе, причем влияние будет тем более «дальнодействующим», чем упорядоченнее структура воды [58].

Внутреннее количество работ проведено, для того чтобы понять, как именно структурируется вода и под действием чего. Одно из основных

направлений – это воздействие на воду электромагнитными полями различного диапазона частот.

Ученые отмечают, что под действием ЭМП изменяются многие свойства воды, такие как: электропроводность, диэлектрическая проницаемость, pH, изменяется даже температурная зависимость. Все эти свойства, а точнее величины характеризуют межмолекулярное взаимодействие и структурные образования.

Ученые тайваньского университета выяснили, что при действии ЭМП на водные растворы электролитов происходит переориентация молекул воды и увеличивается коэффициент диффузии. Также они отмечают, что на силу эффекта влияет интенсивность облучения электромагнитного поля. Т.е. чем больше они повышали интенсивность электромагнитного поля, тем более явной становится переориентация молекул воды и тем больше становится коэффициент диффузии [59]. Американские исследователи также отмечают, что под действием ЭМП происходит значительное изменение дипольной юстировки, теплопроводности, а также молекулярной текучести. Особенно активно на воздействие ионные жидкости [60]. Опираясь на известные знания о диполь-дипольном взаимодействии частиц воды, китайские ученые предложили метод сборки коллоидных частиц в упорядоченные структуры, под действием электромагнитного поля. Они отметили, что как правило, частицы в разбавленных растворах собираются, что образовать цепи, вереницу колец, ведь это самые выгодные энергетические состояния. Однако, если поместить раствор во внешнее поле на адекватное для воздействия время, то частицы могут формировать трехмерные скопления, и «упаковываться» под действием поля. С точной установкой размера, силы поля и поверхности частицы можно сформировать 1D, 2D или трехмерные упорядоченные структуры, которые будут чувствительны к полю [61–75].

## 4 АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 4.1 Приборы и оборудование

Для исследования кинетики реакции омыления ацетоуксусного эфира использовали метод объемного титрования.

Изучение влияния ВЧ поля на кинетику процесса проводили с помощью генератора Г4-119А с диапазоном частот 30-200 МГц. Схема ячейки, в которой происходило воздействие ВЧ поля на исследуемый раствор, представлена на рисунке 2.

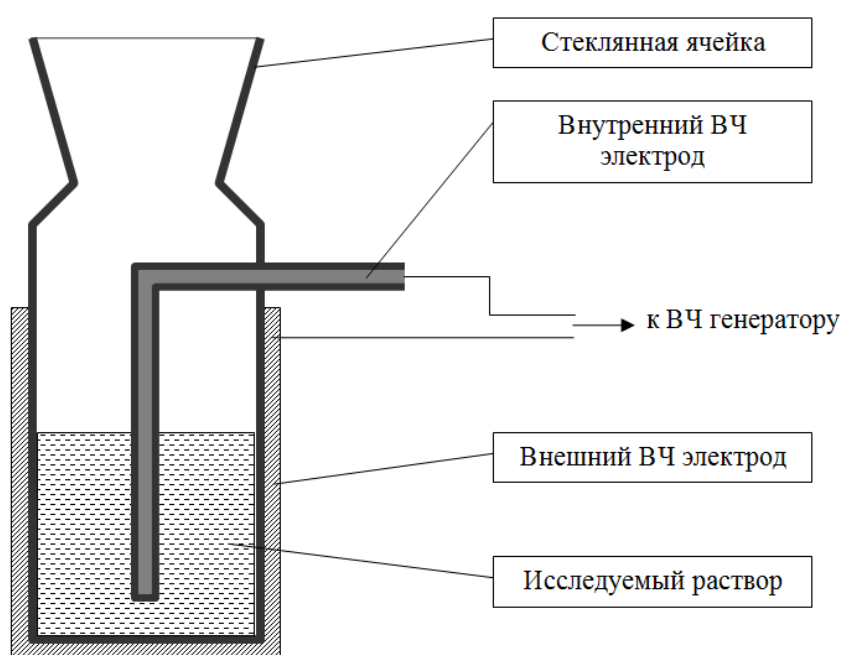


Рисунок 1 – Конструкция ВЧ ячейки

### 4.2 Посуда и реактивы

В данной работе использовалась следующая посуда и вспомогательные приборы: колбы мерные объемом 50, 100, 250 и 1000 мл ГОСТ 1778-74; стаканчики 50 мл, 150 мл, термостойкие ГОСТ 1770-74; пипетки мерные, второго класса точности по ГОСТ 20292-74 вместимостью 2, 5, 10 мл; весы аналитические ВЛР-200.

В ходе работы были использованы следующие реактивы:

Стандарт-титр соляной кислоты      Ч.д.а. ГОСТ 3118-77

0,1 моль/л

Ацетоуксусный эфир Х.ч.

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Ч.д.а.

Этилацетат Ч.д.а.

pH - метр

#### 4.3 Методика приготовления растворов

1. Раствор 0,0100 моль/л соляной кислоты необходимой концентрации готовили путем разведения стандарт титра с последующим разведением исходного раствора. Для этого в стеклянной воронке, помещенной в мерную колбу объемом 1 литр, при помощи бойка разбивалась ампула со стандарт-титром. Содержимое ампулы вымывалось дистиллированной водой до тех пор, пока на стенках не исчезнут крупинки и следы сухого вещества. Раствор доводился до метки и перемешивался. Из полученного раствора с концентрацией 0,100 моль/л отбиралась аликвота 10,0 мл, помещалась в мерную колбу объемом 100 мл, доводилась до метки. Полученный раствор перемешивался и использовался в работе.

2. Раствор ацетоуксусного эфира с концентрацией 1/60 моль/л готовили путем последовательного разбавления чистого вещества. Для этого пипеткой брали 2,0 мл чистого ацетоуксусного эфира, аликвоту помещали в мерную колбу объемом 1 литр и доводили до метки дистиллированной водой.

3. Раствор гидроксида натрия необходимой концентрации готовили путем разведения стандарт титра с последующим разведением исходного раствора. Для этого в стеклянной воронке, помещенной в мерную колбу объемом 1 литр, при помощи бойка разбивалась ампула со стандарт-титром. Содержимое ампулы вымывалось дистиллированной водой. Раствор доводился до метки и перемешивался. Из полученного раствора с концентрацией 0,1 моль/л отбиралась аликвота 20 мл, помещалась в мерную колбу объемом 100 мл, доводилась до метки. Полученный раствор с концентрацией 0,0196 моль/л перемешивался.



4. Раствор этилацетата с концентрацией 1/60 моль/л готовили путем последовательного разбавления чистого вещества. Для этого пипеткой брали 1,6 мл чистого этилацетата, аликвоту помещали в мерную колбу объемом 1 литр и доводили до метки дистиллированной водой.

5. Раствор 0,0125 моль/л карбоната натрия необходимой концентрации готовили методом растворения сухого вещества. Для этого бралась навеска массой 1,32 грамм, растворялась в дистиллированной воде в колбе объемом 1 литр. В дальнейшем концентрация раствора карбоната уточнялась титрованием раствором эталонной соляной кислоты.

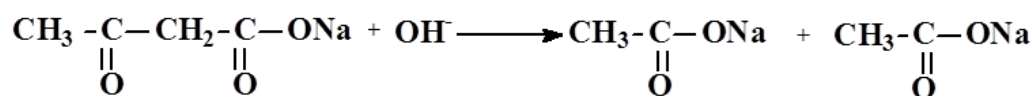
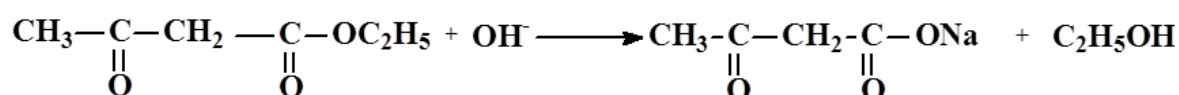
#### 4.4 Методика эксперимента

Для изучения влияния высокочастотного электромагнитного поля на кинетику омыления ацетоуксусного эфира использовали метод объемного титрования.

Было проведено три группы эксперимента.

##### 1 группа:

В щелочной среде реакция омыления идет по следующей схеме [78]:



**Рисунок 2** – Схема реакции взаимодействия щелочи с ацетоуксусным эфиром

В эксперименте компоненты смеси подвергались ВЧ полю отдельно друг от друга. В качестве переменных параметров были выбраны несколько частот – 30, 50, 60, 90, 100, 110, 130, 170 и 190 МГц. Время облучения на разных частотах и в зависимости от облучаемого компонента было выбрано одно и тоже – один час. Объем аликвоты, помещенный в ячейку, в которой происходило воздействие ВЧ поля на исследуемый раствор был одинаковый – 80 мл.

В первой серии эксперимента ВЧ полю подвергался раствор ацетоуксусного эфира в течении одного часа. Облученный эфир оставляли на трое суток. Далее готовили смесь облученного эфира и NaOH в соотношении 1:2. Затем готовый раствор оттитровывали HCl (0.01н) при помощи рН метра через каждые три дня до наступления равновесного состояния - состояния, в котором все параметры и компоненты системы постоянны во времени.

Во второй серии эксперимента в качестве облучаемого вещества была взята щелочь. Так же готовили смесь ацетоуксусного эфира и облученной щелочи в соотношении 1:2. Затем раствор так же оттитровывали.

В третьей серии эксперимента компоненты смеси (щелочь и ацетоуксусный эфир) облучались отдельно друг от друга на одинаковых частотах. Компоненты выдерживали три дня, затем готовили смесь. Далее раствор оттитровывали HCl (0,01н) при помощи рН метра.

## **2 группа:**

В эксперименте компоненты смеси подвергались полемому воздействию отдельно друг от друга. В качестве переменных параметров были выбраны несколько частот – 30, 50, 60, 90, 100, 110, 130, 170 и 190 МГц. Время облучения на разных частотах и в зависимости от облучаемого компонента было выбрано одно и тоже – один час. Объем аликвоты, помещенный в ячейку, в которой происходило воздействие ВЧ поля на исследуемый раствор был одинаковый – 100 мл.

В качестве омыляющего агента был выбран раствор карбоната натрия, гидролиз которого при малых концентрациях протекает почти полностью с образованием OH--ионов по реакции:



Ионы гидроксила являются омыляющими агентами по следующей реакции:



С учетом стехиометрических коэффициентов реакций 1 и 2 мольное отношение реагирующих карбоната натрия и эфира должно равняться 0.5/1. Именно это отношение определялось в ходе эксперимента и анализировалось.

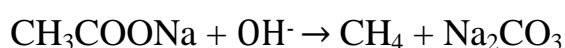
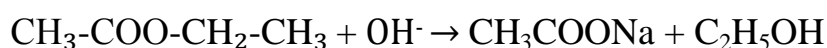
В первой серии эксперимента воздействию ВЧ полем подвергался раствор ацетоуксусного эфира в течении одного часа. Облученный раствор эфира оставляли на трое суток. Далее готовили смесь из растворов облученного эфира и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в соотношении 1:1 (по объему). Затем каждые три дня отбирали аликвоту, объемом 10 мл и оттитровывали  $\text{HCl}$  (0.01н). Наступление равновесного состояния определяли по неизменности остаточного количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Во второй серии эксперимента полемому воздействию подвергался раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

В третьей серии эксперимента компоненты смеси (растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и ацетоуксусный эфир) облучались отдельно друг от друга на одинаковых частотах.

## **2 группа:**

Реакция омыления идет по следующей схеме:



В эксперименте компоненты смеси подвергались ВЧ полю отдельно друг от друга. В качестве переменных параметров были выбраны несколько частот – 30, 50, 60, 90, 100, 110, 130, 170 и 190 МГц. Время облучения на разных частотах и в зависимости от облучаемого компонента было выбрано одно и тоже – один час. Объем аликвоты, помещенный в ячейку, в которой происходило воздействие ВЧ поля на исследуемый раствор был одинаковый – 80 мл.

В первой серии эксперимента ВЧ полю подвергался раствор этилацетата в течении одного часа. Облученный эфир оставляли на трое суток. Далее готовили смесь облученного эфира и  $\text{NaOH}$  в соотношении 1:1. Затем готовый раствор оттитровывали  $\text{HCl}$  (0.01н) при помощи рН метра через каждые три дня до наступления равновесного состояния - состояния, в котором все параметры и компоненты системы постоянны во времени.

Во второй серии эксперимента в качестве облучаемого вещества была взята щелочь. Так же готовили смесь этилацетата и облученной щелочи в соотношении 1:1. Затем раствор так же оттитровывали.

В третьей серии эксперимента компоненты смеси (щелочь и эфир) облучались отдельно друг от друга на одинаковых частотах. Компоненты выдерживали три дня, затем готовили смесь в соотношении 1:1. Далее раствор оттитровывали HCl (0,01н) при помощи рН метра.

#### 4.5 Статистическая обработка полученных результатов

Для небольшого числа измерений используют методы современной математической статистики для малого числа определений (от 2 до 20), так называемое t-распределение. При этом полученные результаты рассматривают как случайную выборку из некоторой генеральной совокупности. При этом каждый опыт должен проводиться не менее трех раз при одинаковых и неизменных условиях их статистической обработки.

Результат анализа вычисляют как среднее арифметическое  $\bar{x}$  значений  $x_i$  параллельных измерений:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (26)$$

Определяют стандартное отклонение измеряемой величины от среднего арифметического значения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (27)$$

Дисперсия и стандартное отклонение характеризуют точность метода, то есть разброс отдельных значений относительно  $\bar{x}$ .

Истинное значение определяемой величины в ходе анализа остается неизвестным. Методами статистики можно установить пределы области вокруг экспериментально найденного среднего значения, внутри которого следует ожидать с данной степенью надежности нахождения истинного значения. Таким образом, вычисляют доверительный интервал, внутри которого, с заданной степенью точности ( $\alpha = 0,95$ ) и лежит истинное значение определяемой величины:

$$M = \bar{x} \pm t_\alpha \cdot S \quad (28)$$

где  $t_{\alpha}$  -коэффициент Стьюдента, определяемый по таблице, для заданного и выбранного  $\alpha$ .

Оценку доверительных границ погрешности, выраженную в единицах измерения, то есть наибольшее из вероятных значений погрешности результата анализа при принятой степени надежности, выражают так:

$$x = \bar{x} \pm \varepsilon \quad (29)$$

$\varepsilon$  – доверительный интервал [76].

#### 4.6 Анализ глубины протекания реакции

Для оценки глубины протекания реакции под действием ЭМП рассчитывали израсходованное количество щелочи NaOH. И коэффициент, показывающий глубину протекания реакции, т.е. в каком соотношении прореагировали компоненты смеси.

##### 1 группа эксперимента:

Таблица 1- Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение смеси

Частота, МГц	Остаточная концентрация NaOH, моль/л	Кол.-во NaOH оставшееся, ммоль	Израсходовано NaOH, ммоль	Отношение NaOH к эфиру
-	0,0068	0,41	0,38	1,12
30	0,0027	0,16	0,62	1,82
50	0,0030	0,18	0,60	1,76
60	0,0035	0,21	0,57	1,68
90	0,0028	0,17	0,61	1,79
100	0,0010	0,06	0,72	2,13
110	0,0015	0,09	0,69	2,03
130	0,0031	0,19	0,59	1,74
170	0,0033	0,20	0,58	1,71
190	0,0037	0,22	0,56	1,65

Таблица 2- Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение эфира

Частота, МГц	Остаточная концентрация NaOH, моль/л	Кол.-во NaOH оставшееся, ммоль	Израсходовано NaOH, ммоль	Отношение NaOH к эфиру
-	0,0068	0,41	0,38	1,12
30	0,0025	0,15	0,63	1,85
50	0,0027	0,16	0,62	1,82
60	0,0033	0,20	0,58	1,71
90	0,0037	0,22	0,56	1,65
100	0,0035	0,21	0,57	1,68
110	0,0038	0,23	0,55	1,62
130	0,0036	0,22	0,57	1,67
170	0,0039	0,23	0,55	1,62
190	0,0041	0,25	0,53	1,56

Таблица 3- Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение NaOH

Частота, МГц	Остаточная концентрация NaOH, моль/л	Кол.-во NaOH оставшееся, ммоль	Израсходовано NaOH, ммоль	Отношение NaOH к эфиру
-	0,0068	0,41	0,38	1,12
30	0,0029	0,17	0,61	1,80
50	0,0033	0,20	0,58	1,71
60	0,0035	0,21	0,57	1,68
90	0,0037	0,22	0,56	1,65
100	0,0036	0,22	0,56	1,65
110	0,0039	0,23	0,55	1,63
130	0,0042	0,25	0,53	1,55
170	0,0040	0,24	0,54	1,58
190	0,0040	0,24	0,54	1,60

## 2 группа эксперимента:

Таблица 4 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение смеси

Частота, МГц	Остаточная концентрация $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , моль/л	Кол.-во $\text{Na}_2\text{CO}_3$ оставшееся, ммоль	Израсходовано $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ммоль	Отношение $\text{Na}_2\text{CO}_3$ к эфиру
-	0,0085	0,85	0,42	0,49
30	0,0072	0,72	0,55	0,65
50	0,0074	0,74	0,53	0,62
60	0,0075	0,75	0,52	0,61
90	0,0067	0,67	0,60	0,71
100	0,0070	0,70	0,57	0,67
110	0,0075	0,75	0,52	0,61
130	0,0064	0,64	0,63	0,74
170	0,0076	0,76	0,51	0,60
190	0,0071	0,71	0,56	0,66

Таблица 5 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение эфира

Частота, МГц	Остаточная концентрация $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , моль/л	Кол.-во $\text{Na}_2\text{CO}_3$ оставшееся, ммоль	Израсходовано $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ммоль	Отношение $\text{Na}_2\text{CO}_3$ к эфиру
-	0,0085	0,85	0,42	0,49
30	0,0068	0,68	0,59	0,69
50	0,0078	0,78	0,49	0,58
60	0,0076	0,76	0,51	0,60
90	0,0086	0,86	0,41	0,48
100	0,0068	0,68	0,59	0,69
110	0,0070	0,70	0,57	0,67
130	0,0065	0,65	0,62	0,73
170	0,0063	0,63	0,64	0,75
190	0,0071	0,71	0,56	0,66

Таблица 6 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Частота, МГц	Остаточная концентрация $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , моль/л	Кол.-во $\text{Na}_2\text{CO}_3$ оставшееся, ммоль	Израсходовано $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ммоль	Отношение $\text{Na}_2\text{CO}_3$ к эфиру
-	0,0085	0,85	0,42	0,49
30	0,0070	0,70	0,57	0,67
50	0,0069	0,69	0,58	0,68
60	0,0065	0,65	0,62	0,73
90	0,0073	0,73	0,54	0,64
100	0,0064	0,64	0,63	0,74
110	0,0067	0,67	0,60	0,71
130	0,0061	0,61	0,66	0,78
170	0,0067	0,67	0,60	0,71
190	0,0063	0,63	0,64	0,75

### 3 группа эксперимента:

Таблица 7 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение смеси

Частота, МГц	Остаточная концентрация $\text{NaOH}$ , моль/л	Кол.-во $\text{NaOH}$ оставшееся, ммоль	Израсходовано $\text{NaOH}$ , ммоль	Отношение $\text{NaOH}$ к эфиру
-	0,0017	0,14	0,65	0,95
30	0,0010	0,08	0,70	1,04
50	0,0011	0,09	0,70	1,02
60	0,0010	0,08	0,70	1,04
90	0,0008	0,06	0,72	1,06
100	0,0012	0,10	0,69	1,01
110	0,0009	0,07	0,71	1,05
130	0,0007	0,06	0,73	1,07
170	0,0007	0,06	0,73	1,07
190	0,0005	0,04	0,74	1,09



Таблица 8 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение этилацетата

Частота, МГц	Остаточная концентрация NaOH, моль/л	Кол.-во NaOH оставшееся, ммоль	Израсходовано NaOH, ммоль	Отношение NaOH к эфиру
-	0,0017	0,14	0,65	0,95
30	0,0008	0,06	0,72	1,06
50	0,0008	0,06	0,72	1,06
60	0,0009	0,07	0,71	1,05
90	0,0005	0,04	0,74	1,09
100	0,0007	0,06	0,73	1,07
110	0,0006	0,05	0,74	1,08
130	0,0005	0,04	0,74	1,09
170	0,0004	0,03	0,75	1,11
190	0,0003	0,02	0,76	1,12

Таблица 9 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение NaOH

Частота, МГц	Остаточная концентрация NaOH, моль/л	Кол.-во NaOH оставшееся, ммоль	Израсходовано NaOH, ммоль	Отношение NaOH к эфиру
-	0,0017	0,14	0,65	0,95
30	0,0015	0,12	0,66	0,98
50	0,0014	0,11	0,67	0,99
60	0,0011	0,09	0,70	1,02
90	0,0013	0,10	0,68	1,00
100	0,0012	0,10	0,69	1,01
110	0,0009	0,07	0,71	1,05
130	0,0007	0,06	0,73	1,07
170	0,0005	0,04	0,74	1,09
190	0,0004	0,03	0,75	1,11

## **4.7 Техника безопасности**

### **4.7.1 Общие положения**

1. В химической лаборатории нельзя работать при плохом самочувствии, сильной усталости. К работе с химическими веществами нельзя приступать при наличии незащищенных царапин или ссадин на руках. Любые работы в химической лаборатории выполняют тщательно, аккуратно, без спешки. Беспорядок на рабочем месте не допустим. Одному работать в лаборатории строго воспрещается.

2. Емкости с реактивами должны быть снабжены надежно наклеенными этикетками с разборчивыми надписями.

3. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них. Необходимо строго следить за чистотой реактивов.

4. Запрещается выбрасывать в раковину отходы химических реактивов.

5. Запрещается выбрасывать с мусором в контейнер химические вещества. Запрещается оставлять без присмотра работающие установки, включенные электронагревательные приборы. Газовые горелки.

6. Перед уходом из лаборатории следует убедиться, что на каждом рабочем месте и в вытяжных шкафах отключена вода и электроприборы.

7. Для оказания первой помощи в лаборатории всегда должны быть:

- а) бинты и гигроскопическая вата;
- б) трехпроцентный раствор йода;
- в) двухпроцентные растворы уксусной кислоты, карбоната натрия, перманганата калия;
- г) коллодий или клей БФ-6.

При ранении стеклом необходимо удалить осколки из раны, обработать рану йодом и наложить повязку.

При термических ожогах 1 и 2 степени обожженное место присыпать содой. Хорошо помогают примочки из свежеприготовленных растворов питьевой соды или марганцовокислого калия. При небольших ожогах можно применять

абсолютный или 96%-ный этиловый спирт. Он оказывает одновременно обеззараживающее и обезболивающее действие.

#### **4.7.2 Правила электробезопасности**

1. Поражение людей током происходит при совпадении следующих обстоятельств:

а) отсутствие или нарушение заземления приборов.

б) появление на корпусе напряжения вследствие замыкания или пробоя.

в) прикосновение к корпусу поврежденного прибора и одновременно заземлению или водопроводным трубам. Наибольшую опасность представляет ток переменной частоты, в том числе промышленной частоты 50 Гц.

2. Ощутимый пороговый ток при частоте 50 Гц составляет 0,5-1,5 мА, а для постоянного тока 5-7 мА. При пропускании через тело тока силой 25-50 мА затрудняется дыхание и работа сердца.

Защите от случайного прикосновения подлежат все токоведущие части, не зависимо от напряжения.

#### **4.7.3 Пожарная безопасность**

1. При тушении загоревшейся одежды наиболее эффективна вода, допустимо использование воздушно-пенного огнетушителя, при умелом применении весьма эффективны и порошковые огнетушители.

2. Запрещается производить какие-либо работы с легко воспламеняющимися жидкостями вне вытяжного шкафа, при включенных горелках, электроприборах. Запрещается выливать легко воспламеняющиеся жидкости в канализацию.

3. В зоне вероятных пожаровзрывчатых концентраций паров, нельзя выключать приборы при помощи тумблеров или выдергивая вилки из розетки (обесточивание проводят общим рубильником) [77].

#### 4.7.4 Правила работы с химическими реактивами

Работу с концентрированными кислотами и щелочами, а также с остро пахнущими веществами следует проводить в вытяжном шкафу, защищая глаза очками или маской, а руки резиновыми перчатками.

Первая помощь при ожоге – немедленное удаление обжигающего вещества с кожи. Щелочь необходимо сразу же смыть водой, а затем обработать разбавленным раствором уксусной кислоты. Если ожог был вызван кислотой, пораженное место промыть водой, затем раствором соды.

Соляная кислота (HCl),  $M=36.46$  г/моль.

Физические и химические свойства. Хлороводород – бесцветный газ с резким запахом.  $T_{пл} = -114,2$  °C,  $T_{кип} = -81,1$  °C, плотность раствора  $\rho = 1,639$  г/л. В воздухе образует туман хлороводородной кислоты. Соляная кислота – это раствор хлороводорода в воде; при концентрации 38% (масс.) плотность 1,19 [78].

Токсическое действие. Обычно причина отравлений не газообразный хлороводород, а туман хлороводородной кислоты, образующейся при взаимодействии газа с водяными парами воздуха. Следует учитывать также загрязненность HCl и возможность образования при работе с ней других ядовитых веществ, в особенности AsH<sub>3</sub>.

Действие на кожу. Туман HCl, образующийся при нагревании растворов для травления, вызывает резкую болезненность кожи лица. Ожоги в большинстве случаев не так тяжелы, как при действии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>. Обычно возникает чисто серозное воспаление с пузырями. Изъязвления развиваются лишь при более длительном воздействии (если, например, после попадания на кожу кислота сразу не отмыта).

Неотложная терапия. Немедленно вынести пострадавшего на свежий воздух, освободить от стесняющей дыхание одежды. Ингаляция кислорода. Промывание глаз после промывания впустить в глаза по 1 капле 2 % раствора новокаина или 0,5 % раствора дикаина с адреналином (1:1000) с последующей инсталляцией стерильного вазелинового или персикового масла в конъюнктивальный мешок в дальнейшем – 30 % раствор альбуцида,

гидрокортизоновая мазь. При попадании кислоты в глаза промывать их водой, а не нейтрализующими растворами [78].

## 5. Влияние ВЧ поля на реакцию омыления ацетоуксусного эфира

### 5.1 Зависимость времени установления равновесия от частоты полевого воздействия

В ходе работы был определен порядок проведения эксперимента: выбранные времена и частоты облучения рандомизированы. Эксперимент построен следующим образом: на каждой частоте облучения (30-190 МГц) изучено влияние времени облучения на реакцию омыления ацетоуксусного эфира. Сравнивая результаты, в соответствии с частотой воздействия, полученные данные группировались. Полученные графики иллюстрируют следующие результаты:

#### 1 группа эксперимента:

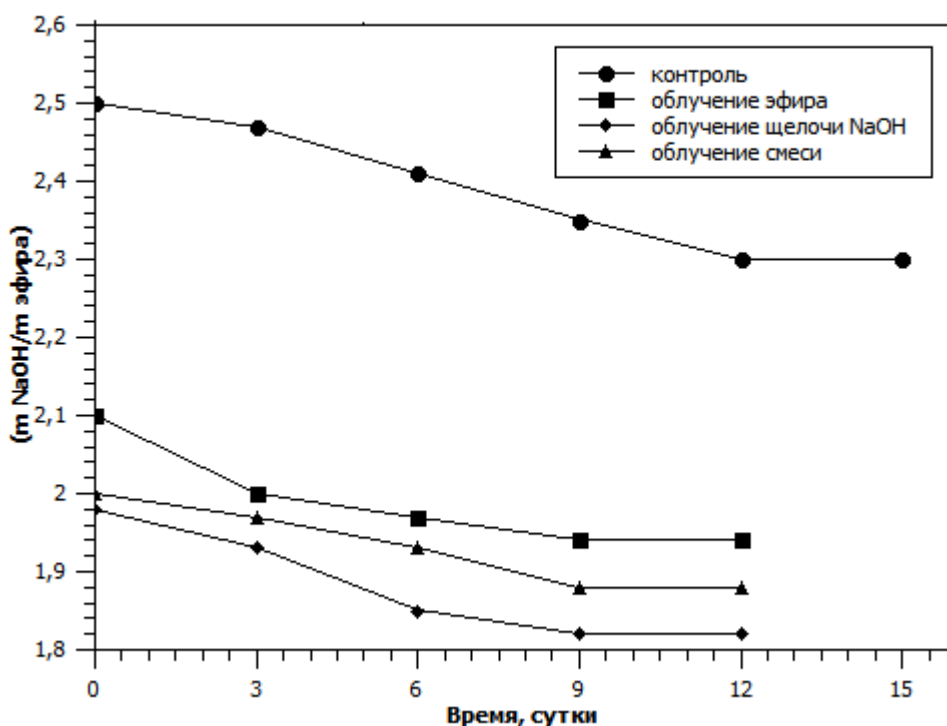


Рисунок 3 – Зависимость времени установления равновесия от частоты полевого воздействия - 30 МГц

Анализируя наклон кривых, который показывает зависимость глубины протекания реакции от времени, можно заметить, что все кривые имеют примерно одинаковую тенденцию. Наблюдается отличие кривых облученных компонентов

от контрольного раствора. Все кривые смещены в одну сторону. В период с 12 по 18 сутки наступает равновесное состояние. На частоте 30 МГц более смещена кривая в случае облучения щелочи. Однако, как видно из данных на графиках, приведенных на рисунках 4-6, на более высоких частотах наибольшее смещение имеет кривая при облучении смеси.

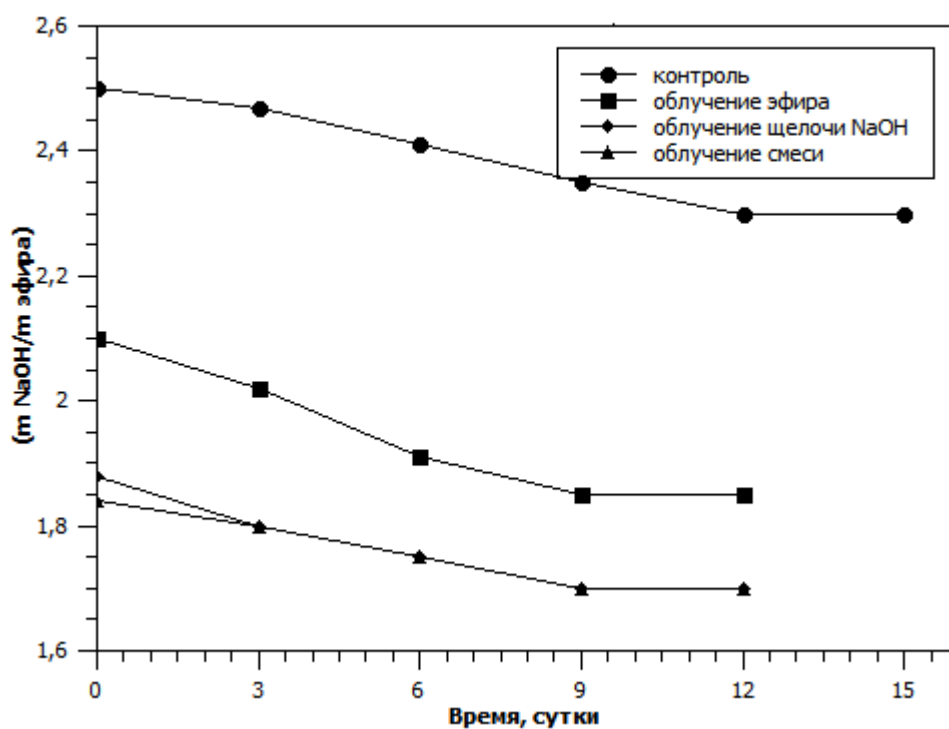


Рисунок 4 – Зависимость времени установления равновесия от частоты полевого воздействия - 60 МГц

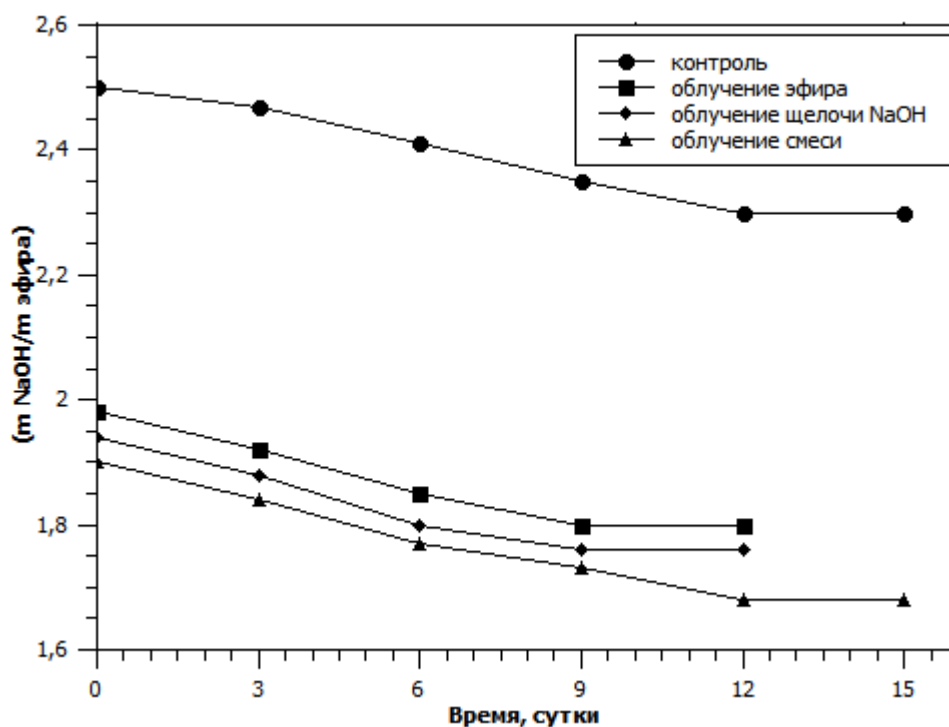


Рисунок 5 – Зависимость времени установления равновесия от частоты полевого воздействия - 100 МГц

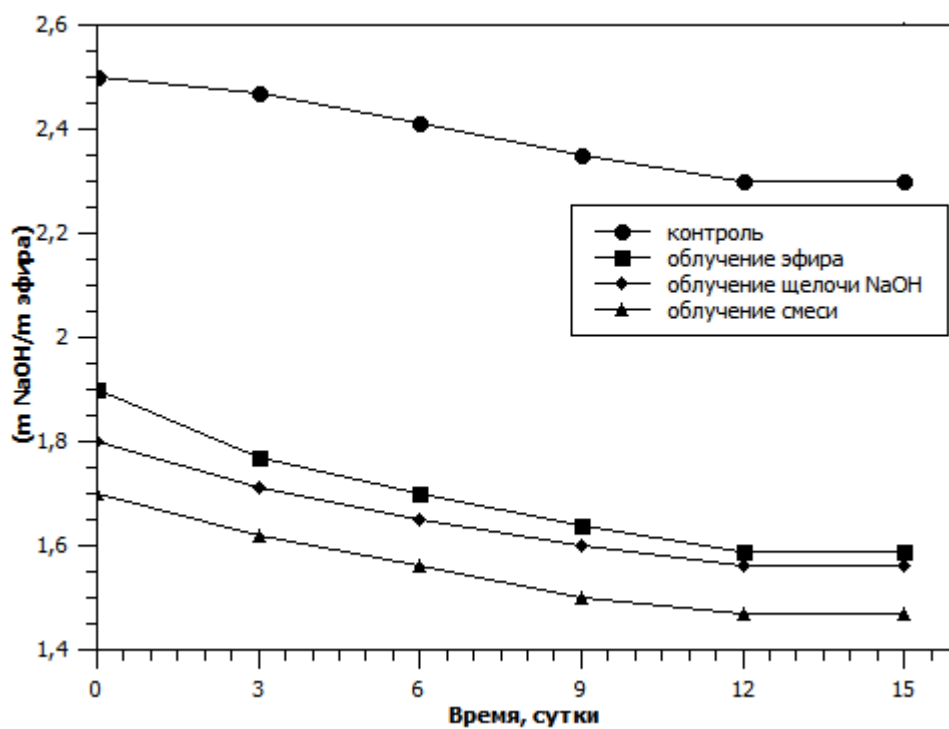


Рисунок 6 – Зависимость времени установления равновесия от частоты полевого воздействия - 170 МГц



Можно отметить, что чем больше частота облучения, тем для наступления равновесия, требуется больше времени. В диапазоне 100-190 МГц равновесие наступает в период с 12 по 18 сутки.

Таблица 10 – Время установления равновесия после полевого воздействия

Частота облучения, МГц	Время установления равновесия, сутки		
	Объект облучения		
	Эфир	Щелочь	Смесь
Контроль	15	15	15
30	12	12	12
50	12	12	12
60	12	12	12
90	12	12	15
100	12	12	15
110	15	12	15
130	15	12	15
170	15	15	15
190	15	15	18

## 2 группа эксперимента:

Наступление равновесия в контрольном растворе происходит намного быстрее. Максимальное влияние полевого воздействие на время установление равновесия наблюдается в случае эфира для частоты 100 МГц. Для частоты 30 МГц в случае  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  проявление влияния частоты на время минимально.

Закономерность изменения установления времени равновесия не наблюдается. На одинаковых частотах в зависимости от реагента время установления равновесия одинаковое, что говорит о том, что природа реагента не влияет на время, происходит влияние на продукты реакции.

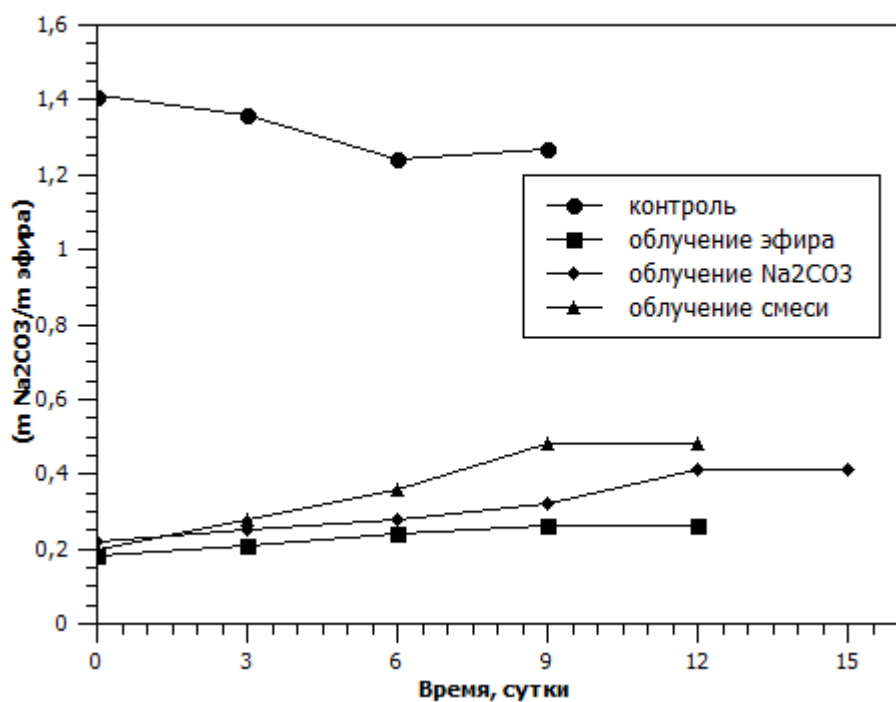


Рисунок 7 – Зависимость времени установления равновесия от частоты полевого воздействия. Частота 90 МГц

Таблица 11 – Время установления равновесия после полевого воздействия

Частота облучения, МГц	Время установления равновесия, сутки		
	Объект облучения		
	Раствор эфира	Раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Оба компонента
Контроль	9	9	9
30	17	12	17
50	14	14	14
60	14	14	14
90	15	17	15
100	25	21	21
110	15	18	15
130	15	15	15
170	18	18	18
190	18	15	15

### 3 группа эксперимента:

Максимальное влияние полевого воздействия на время установления равновесия наблюдается в случае щелочи для частоты 110 МГц. Для частоты 90 МГц в случае этилацетата и смеси проявление влияния частоты на время минимально.

Закономерность изменения установления времени равновесия не наблюдается. На одинаковых частотах в зависимости от реагента время установления равновесия одинаковое, что говорит о том, что природа реагента не влияет на время, происходит влияние на продукты реакции.

Таблица 12 – Время установления равновесия после полевого воздействия

Частота облучения, МГц	Время установления равновесия, сутки		
	Объект облучения		
	Раствор этилацетата	Раствор щелочи	Оба компонента
Контроль	12	12	12
30	13	12	13
50	14	14	14
60	14	14	14
90	9	10	9
100	10	10	10
110	15	18	15
130	15	15	15
170	15	15	15
190	14	13	13

## 5.2 Изучение влияния частоты налагаемого поля

Эксперимент построен следующим образом: на каждой частоте облучения (30-190 МГц) изучено влияние облучения на глубину протекания реакции омыления ацетоуксусного эфира. Сравнивая результаты, в соответствии с частотой воздействия, полученные данные группировались. Изменение глубины протекания в растворах, подвергшихся ВЧ облучению приведено на рисунках 8-19. Видно, что в зависимости от частоты облучения глубина протекания в растворе изменяется неодинаково.

### 1 группа эксперимента:

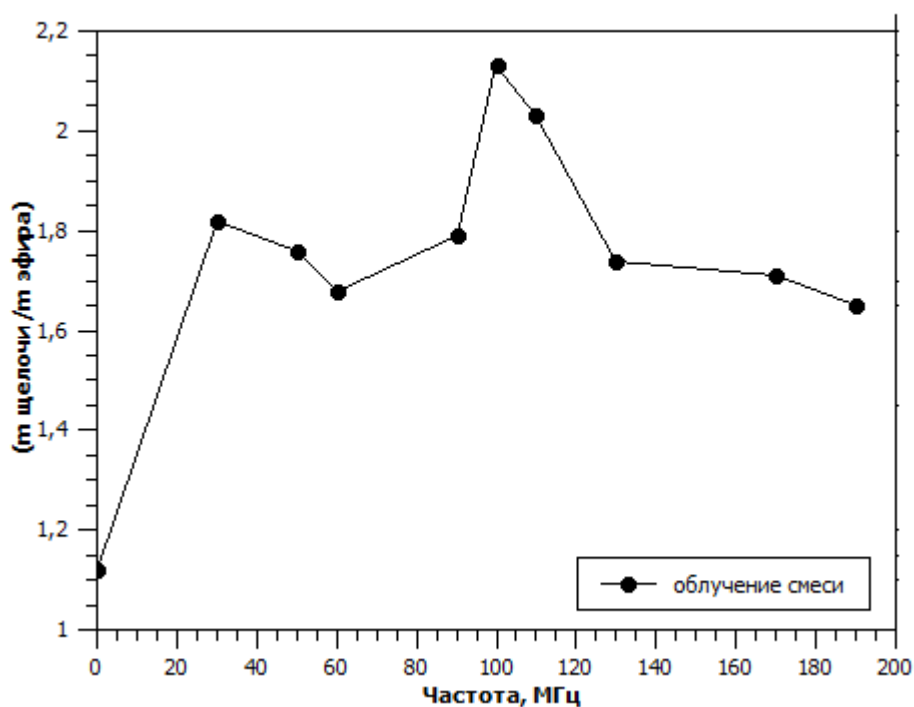


Рисунок 8 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевого предобработки. Облучение смеси

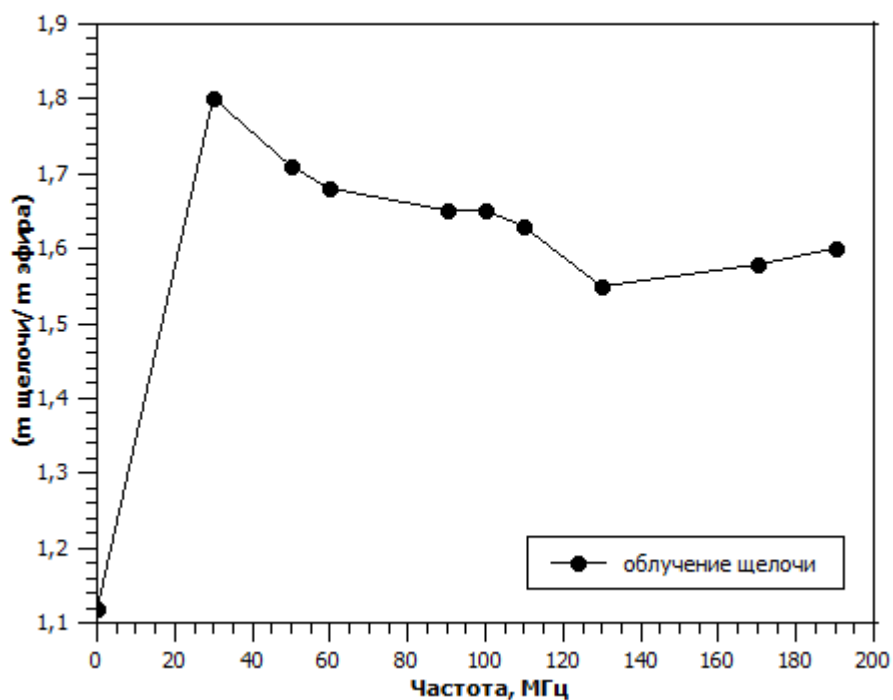


Рисунок 9 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение щелочи

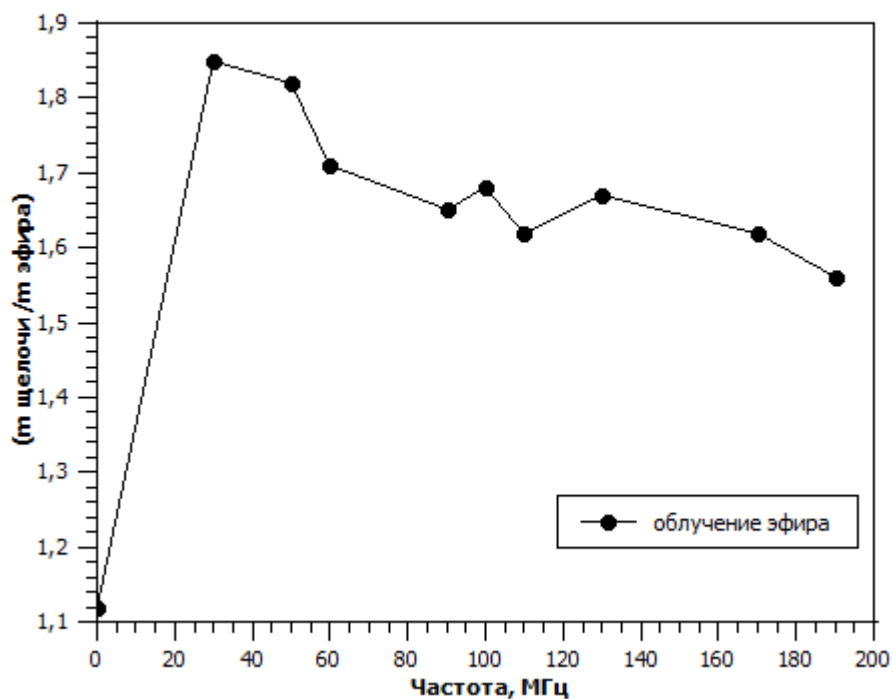


Рисунок 10 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение эфира

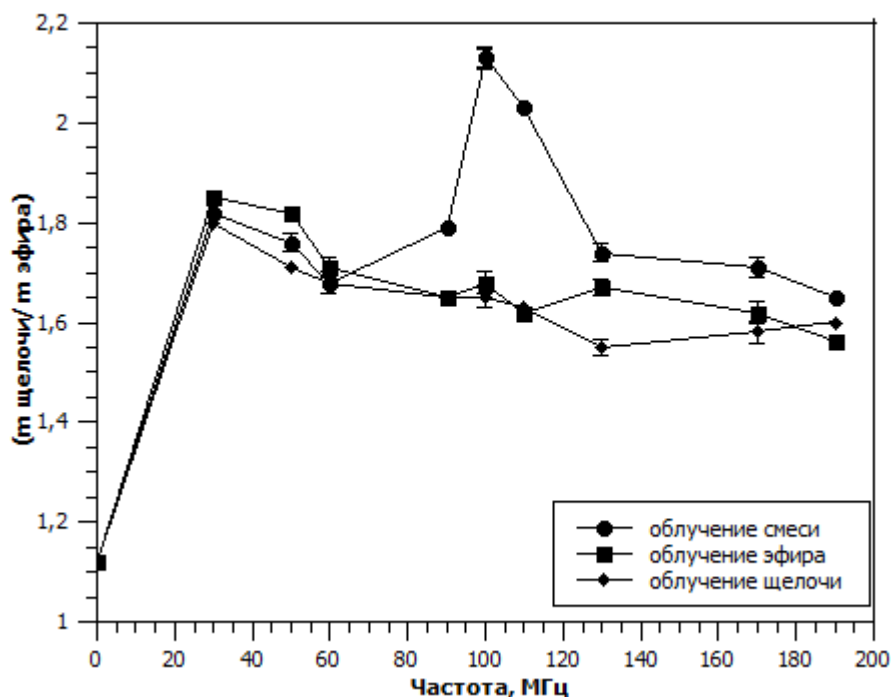


Рисунок 11 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки.

Анализируя полученные результаты для каждой группы эксперимента видно, что в случае облучения эфира максимальное значение глубины протекания реакции наблюдается для частоты 30 МГц, минимальное – 190 МГц.

Для гидроксида натрия для частоты 30 МГц значение глубины протекания максимально, минимально значение при 130 МГц.

Для смеси отношение NaOH к эфиру максимально для 100 МГц. Минимально для частоты 190 МГц.

Сравнивая результаты между группами эксперимента. Минимальными значениями глубины протекания являются значения для NaOH при частоте 130 МГц. Максимальными в случае смеси при частоте 100 МГц.

## 2 группа эксперимента

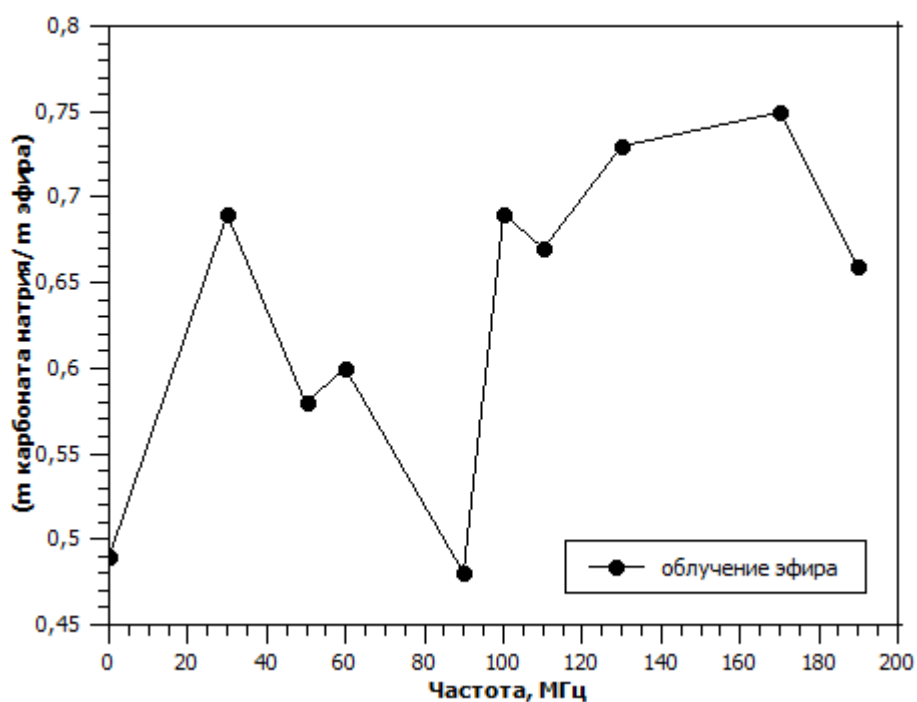


Рисунок 12 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение эфира

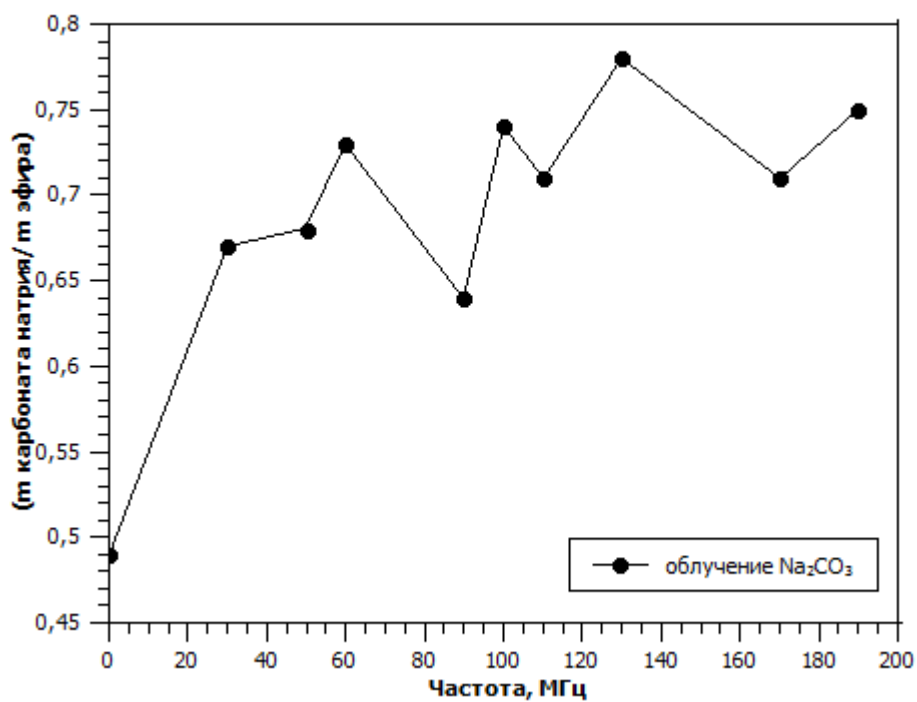


Рисунок 13 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

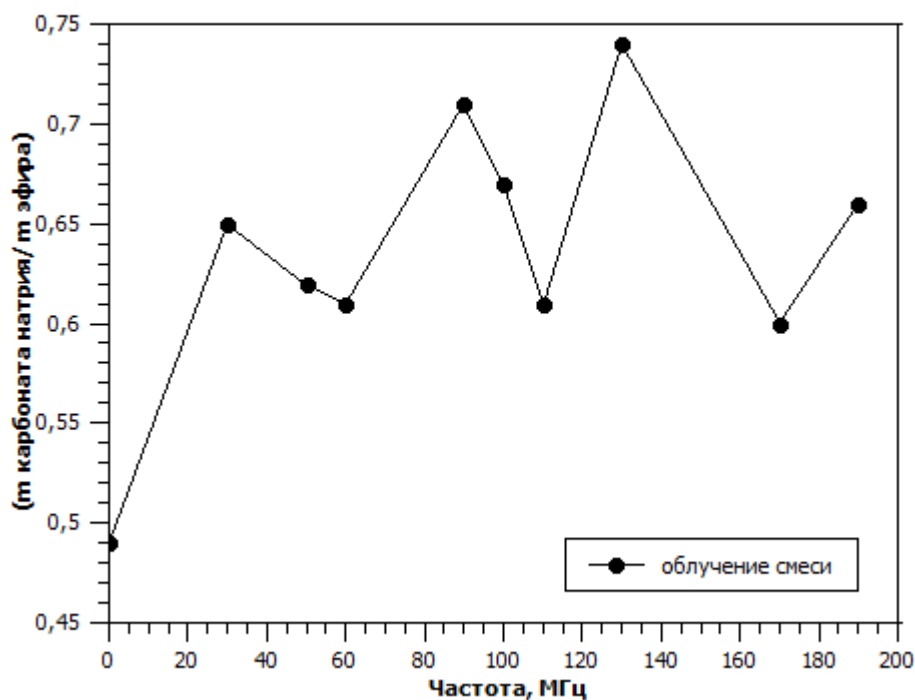


Рисунок 14 - 3 Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение смеси

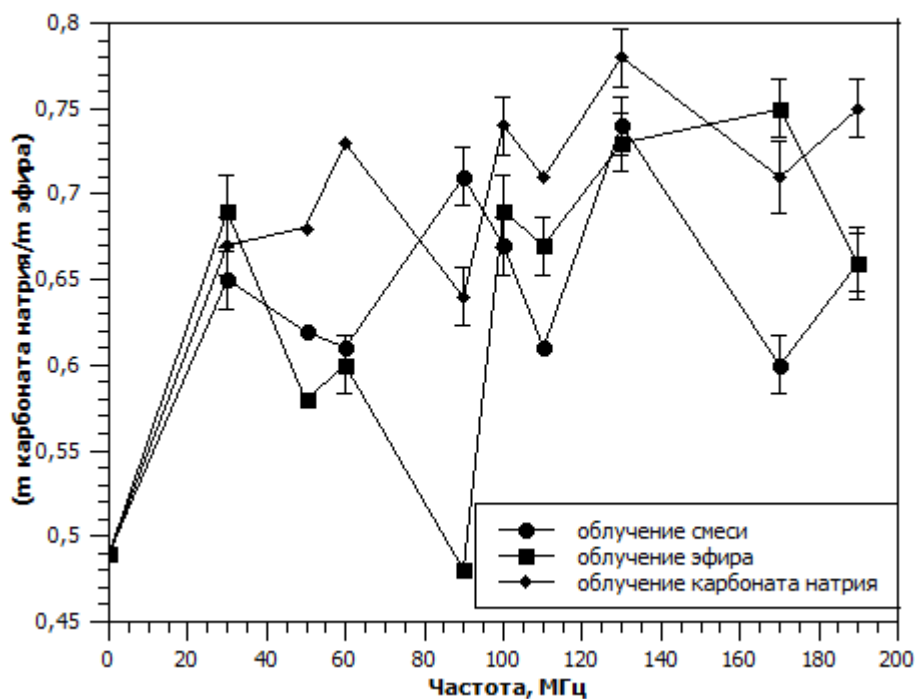


Рисунок 15 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки.



Анализируя полученные результаты для каждой группы эксперимента видно, что в случае облучения эфира максимальное значение глубины протекания реакции наблюдается для частоты 170 МГц, минимальное – 90 МГц.

Для карбоната натрия для частоты 130 МГц значение глубины протекания максимально, минимально значение при 90 МГц.

Для смеси отношение  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  к эфиру максимально для 130 МГц. Минимально для частоты 170 МГц.

Сравнивая результаты между группами эксперимента. Минимальными значениями глубины протекания являются значения для эфира и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при частоте 90 МГц. Максимальными в случае смеси и карбоната натрия при частоте 130 МГц.

Для частот 30, 60, 130 и 190 МГц наблюдается совпадение или приближение точек, что видно на рисунке 2. Это объясняется тем, что эффект полевого воздействия смазан. Ярко выражено влияние ВЧ поля для частоты 90 МГц. Значение глубины протекания в случае карбоната натрия оказалось меньше контрольного раствора.

### 3 группа эксперимента:

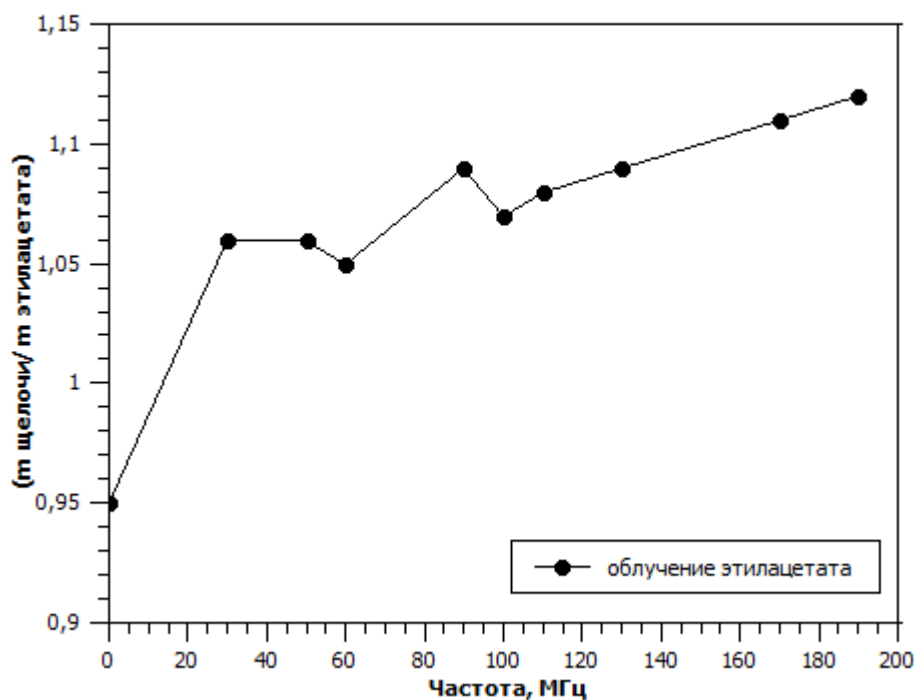


Рисунок 16 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение этилацетата

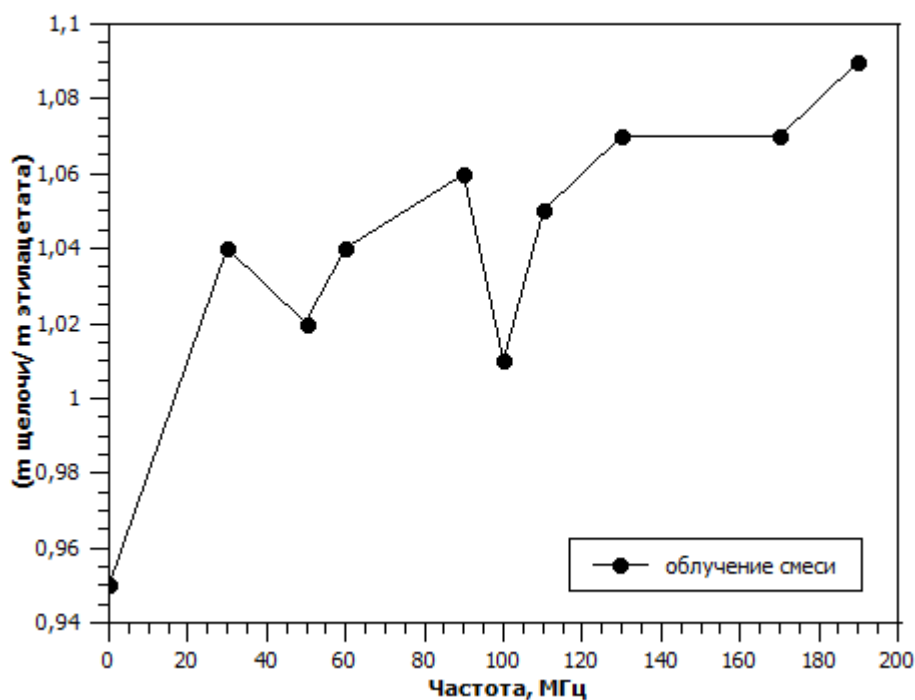


Рисунок 17 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение смеси

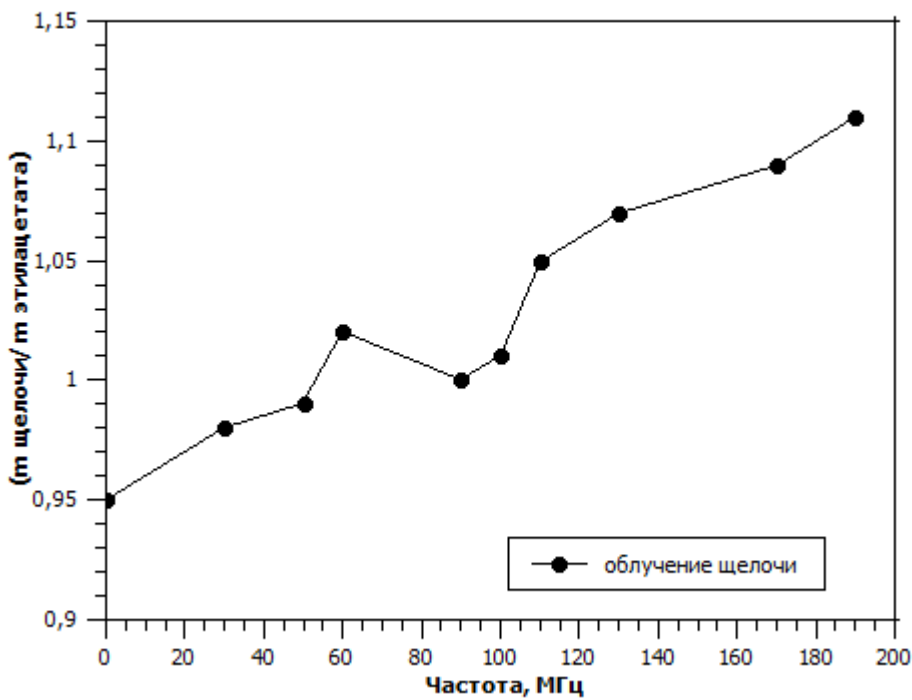


Рисунок 18 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки. Облучение щелочи

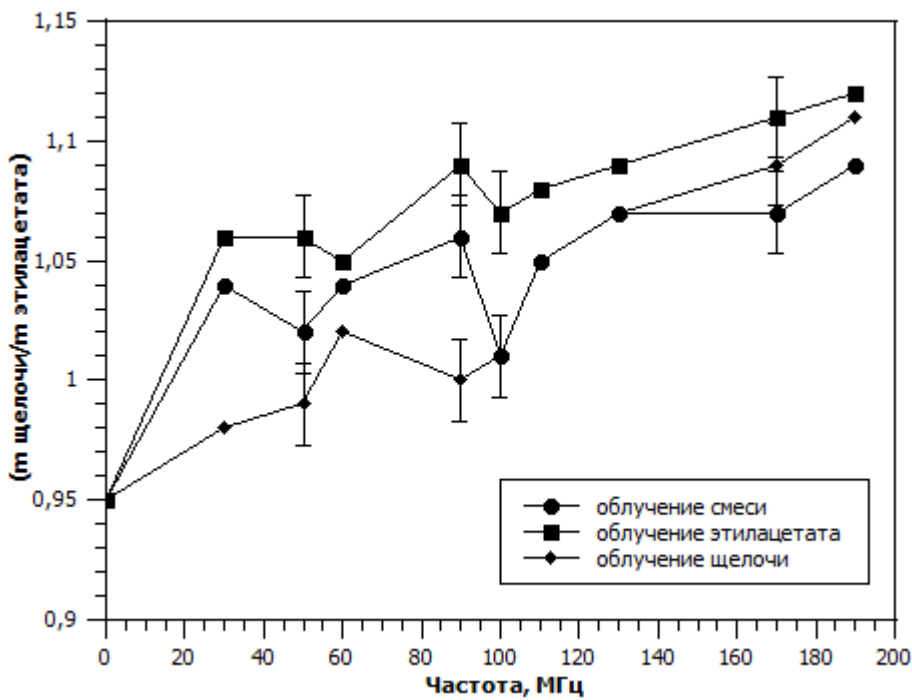


Рисунок 19 - Зависимость эффективности омыляющего агента от частоты полевой предобработки.

Анализируя полученные результаты для каждой группы эксперимента видно, что в случае облучения этилацетата максимальное значение глубины протекания реакции наблюдается для частоты 190 МГц, минимальное – 60 МГц.

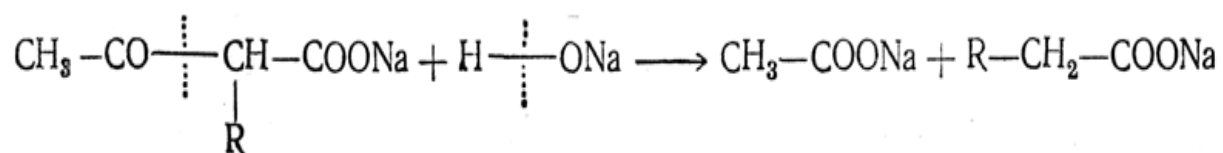
Для гидроксида натрия для частоты 190 МГц значение глубины протекания максимально, минимально значение при 30 МГц.

Для смеси отношение NaOH к этилацетату максимально для 190 МГц. Минимально для частоты 100 МГц.

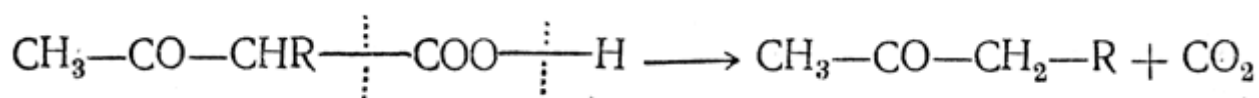
Сравнивая результаты между группами эксперимента. Минимальными значениями глубины протекания являются значения для NaOH при частоте 30 МГц. Максимальными в случае этилацетата при частоте 190 МГц.

Анализ экспериментальных данных показывает, что в системе, которая не подвергалась облучению электромагнитным полем, коэффициент, показывающий глубину протекания реакции меньше. В это же время, в системах, подвергшихся действию ВЧ полей, наблюдается заметное увеличение коэффициента, который показывает в каком соотношении прореагировали компоненты смеси. Для первой группы эксперимента одним из предположений полученного результата может являться механизм распада ацетоуксусного эфира до диоксида углерода CO<sub>2</sub>. Нахождение его в растворе будет смещать равновесие влево.

Концентрированные щелочи при нагревании производят кислотное расщепление β-кетонкислот, образующихся в результате омыления ацетоуксусного эфира. При этом молекула β-кетонкислоты распадается на две молекулы одноосновных кислот,



Разбавленные щелочи на холоду омыляют эфиры β-кетонкислот, причем получается спирт и соль β-кетонкислоты. При нагревании соль и особенно легко — свободная кислота, получающаяся при подкислении раствора соли, распадаются на CO<sub>2</sub> и кетон (кетонное расщепление β-кетонкислот):



В ранних экспериментах коэффициент был чуть больше двух, в большинстве случаев – меньше. Полученная нами линейная частотная зависимость объясняется уравнением Галимбекова:

$$\beta^{em} = -\frac{1}{4} \sum_{k=1}^n \nu_k \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial c_k} (\epsilon'(\xi) - \omega \frac{\partial \epsilon'(\xi)}{\partial \omega}) (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \right) \quad (30)$$

Все эфиры  $\beta$ -кетокислот, имеющие в  $\alpha$ -положении группировку C – H или CH<sub>2</sub>, – ярко выраженные таутомерные соединения. Ацетоуксусный эфир не представляет собой индивидуального соединения, а является смесью двух обратимо взаимопревращающихся изомеров:

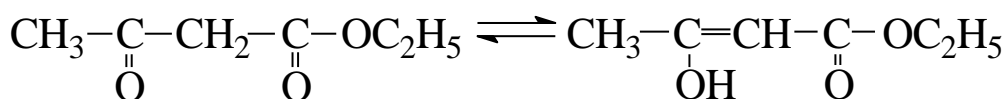


Рисунок 20 – Таутомеры ацетоуксусного эфира

В результате устанавливается равновесие двух таутомеров 1 и 2 (1 – кетонная форма, 2 – енольная форма) [79]. Положение равновесия зависит от температуры и, в сильной степени, от облучаемого компонента. Скорость взаимопревращения таутомеров в разных условиях различна. Она сильно возрастает при катализе, как ионами водорода, так и ионами гидроксила и вообще основаниями. Щелочной катализ этой реакции таутомеризации – один из многочисленных примеров ускорения реакций воздействием ионов гидроксила. Причины этого явления можно понять из следующей схемы:

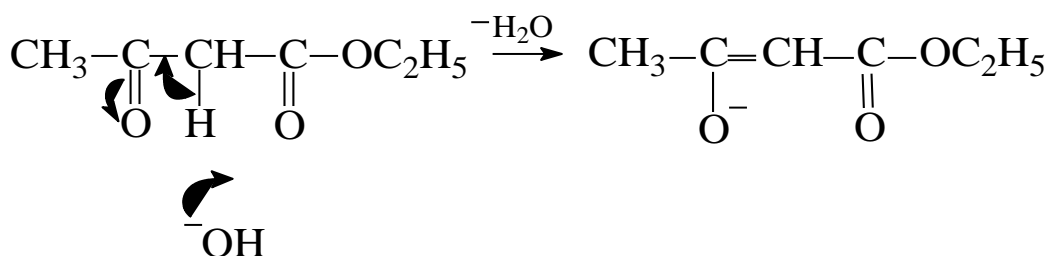


Рисунок 21– Щелочной катализ реакции таутомеризации ацетоуксусного эфира

В соответствии с литературными данными [79, 80], примером одной из таких реакций является распад ацетоуксусного эфира. Известно, что реакция протекает лишь при высоких концентрациях щелочи. Наши исследования показали, что такой

эффект может наблюдаться и при низких концентрациях гидроксид-ионов. При действии щелочи распад ацетоуксусного эфира (в дополнение к гидролизу сложноэфирной группы) идет по связи между карбонильной и центральной метиленовой группой, и образуются две молекулы уксусной кислоты (в виде соли):

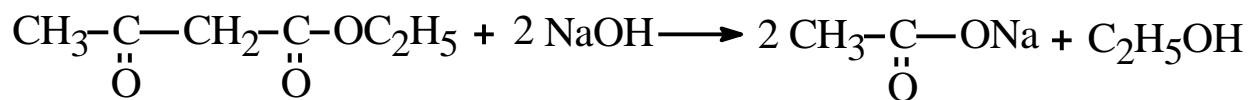


Рисунок 22 – Реакция распада ацетоуксусного эфира в щелочной среде

Очевидно, именно на реакцию с молекулами уксусной кислоты и расходуется избыточное количество щелочи, находящееся в исходном стационарном растворе. Одно из возможных объяснений связано с тем, что высокая концентрация щелочи, которая требуется для протекания реакции в стандартных условиях (ацетоуксусная кислота + щелочь) связана с низкой вероятностью нахождения –CH<sub>2</sub> в выгодной позиции для атаки [80].



Рисунок 23 – Цис- и транс- формы ацетоуксусной кислоты

В цис-форме два протона метиленовой группировки существенно меньше экранируются С – О группировками и совместное действие кислородов и пространственного фактора создает благоприятные условия для подхода атакующего реагента. Подобная ситуация в растворе реализуется редко и, по всей видимости, вероятность протекания такой реакции увеличивается лишь при высокой концентрации атакующего ОН<sup>-</sup>-иона. Вероятность такого процесса может возрасти, если соответствующие группировки С – О будут ориентированы внешним воздействием в цис-положение. В соответствии с эффектом Баркгаузена подобная ситуация возникает с сильно полярными группировками под действием электрической осциллирующей составляющей электромагнитного поля [80]. Поскольку частота внешнего поля не высока, то подвижности карбонильных кислородов достаточно для того чтобы следовать за осцилляциями поля.

Следовательно, большую часть времени карбонильные группировки будут находиться в синфазном движении, которое когерентно движениям дипольных моментов воды и ее агрегатов. Постоянное согласованное движение группировок приводит к тому, что они длительное время находятся в водном растворе в выгодном положении для образования многочленной устойчивой конструкции [81].

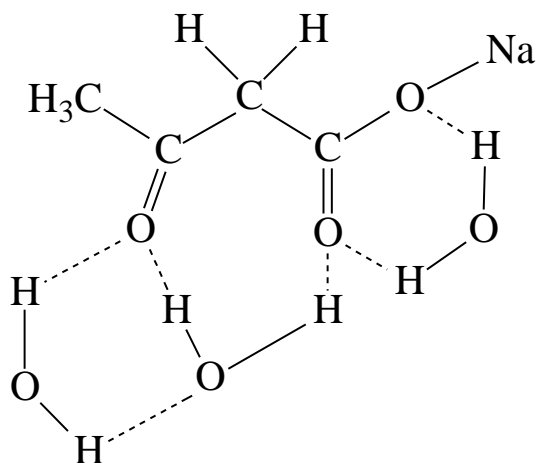


Рисунок 24 – Схема конструкции

Устойчивость этой конструкции обеспечивается, с одной стороны, дополнительным действием протонов и кислородов молекулы воды. С другой стороны, формой этой группировки, которая является более устойчивой, чем разомкнутая система. При этих условиях метиленовые протоны оказываются длительное время в удобной для атаки позиции, что приводит к увеличению вероятности протекания подобного процесса, по сравнению с концентрированными растворами ОН группы. Фактически, атакующим агентом является молекула воды, содержащая в себе гидроксильную группировку в качестве аква-компонента. Длительное время протекания реакции (несколько дней) говорит о том, что низкая концентрация атакующего агента делает реакцию достаточно медленной. Следовательно, это уже не энтальпийная компонента, а энтропийная. В функциях потенциальной поверхности, которые характеризуют процесс протекания реакции, появляется локальный, ранее не существовавший, «долинный» проход, через который реакция протекает с меньшим значением энергии активации, как отмечалось во многих случаях для процессов, подвергшихся активации электромагнитным полем различного диапазона [82].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

3. Установлено, что в зависимости от частоты полевой предобработки изменяется активность омыляющего агента. В случае омыления раствором щелочи ацетоуксусного эфира активность омыляющего агента уменьшается на 90%.
4. Время установления равновесного состояния в экспериментах со щелочью и этилацетатом как увеличивается, так и уменьшается по сравнению с контролем. В случае карбоната натрия только увеличивается.
5. При изменении омыляющего агента наблюдается двунаправленное изменение его активности: в случае облучения раствора карбоната натрия полем, частотой 90 МГц активность увеличивается, в остальных случаях уменьшается, как и для растворов щелочи.
6. В случае полевой предобработки обоих реагентов на частотах 100 и 110 МГц: щелочи и ацетоуксусного эфира наблюдается суммарный эффект, что отражается на активности омыляющего агента и ранее объяснялось как инициирование второй стадии гидролиза ацетоуксусной кислоты.
7. На основе сравнения реакции омыления этилацетата и ацетоуксусного эфира представлены дополнительные доказательства последовательного гидролиза ацетоуксусного эфира в результате полевого воздействия.
8. Данные явления объясняются на основе предположения об укреплении гидратной оболочки реагентов и продуктов в результате действия когерентного электромагнитного поля.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бокун В.Ч., Тарасенко В.А., Басс Ю.П. Химические процессы и химическая технология в радиочастотных полях // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 5. С. 83–90.
2. Мокроусов Г.М. Горленко Н.П. Физико-химические процессы в магнитном поле // Издательство томского ун-та. 1988. С. 128.
3. Шадрин Г.Н., Шадрин А.А. Влияние адсорбции валиномицина и скрещенных электромагнитных полей на электрические свойства границы раздела фаз // Украинский Химический Журнал. 1998. Т. 64. № 11. С. 12–14.
4. Fahidy T.Z. An MGD-based treatment of electrolysis in magnetic fields generated inside a solenoid // Appl. Electrochem. 2002. V. 51. P. 551–559.
5. Marken F. Microwave activation of electrochemical processes: convection, thermal gradients and hot spot formation at the electrode solution interface // New J. Chem. 2000. V. 24. P. 653–658.
6. Gu Z. H. On the effect of a horizontal magnetic field on the electrolytic deposition of thin Fe-Ni films // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 33. P. 113–114.
7. Marken F. Microwave activation of electrochemical processes: enhanced PbO<sub>2</sub>electrodeposition, stripping and electrocatalysis // J. Solid State Electrochem. 2001. V. 5. P. 313–318.
8. Шипунов Б.П., Литвиненко А.А. Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности // Издательство Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова. 2015. С. 45-50.
9. Герасимов Я.И., Гейдрих В.А. Термодинамика растворов // Изд.-во МГУ. 1980. С. 184.
10. Полине Л., Полинг П. Общая химия // Мир. 1978. С. 683.
11. Полине Л., Полинг П. Общая химия // Мир. 1978. С. 683.
12. Фиалков Ю.Я. Не только в воде // Химия. 1989. Т.2. С. 88.
13. Фиалков Ю.Я., Жадаев Б.Г. Двойные жидкие системы // Термодинамика и строение растворов. 1979. С. 90–104.
14. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия // Высшая школа. 1988. С. 496.

15. Sixma F., Hendrix H. Supercritical fluid technology in textile processing: an overview // *Rec.trav.chim.* 1955. V. 75. P. 127–130.
16. Кондратова Е.В. Исследование влияния высокочастотного электромагнитного поля на смещение гомогенного равновесия в реакции мутаротации сахарозы // Всероссийский конкурс научно – исследовательских работ бакалавров в области химии: тезисы докладов. 2010. С. 55.
17. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах // *Мир.* 1984. С. 256.
18. Крестов Г.А. Ионная сольватация. Проблемы химии растворов // *Наука.* 1987. С. 320.
19. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию // Ленинград: Изд-во ЛГУ. 1987. С.129.
20. Драго Р. Физические методы в химии // М.: МИР. 1981. С.213.
21. Шипунов Б.П., Селиков К.В. Способ калориметрического определения изменения энергии водородных связей после воздействия на водные системы магнитного поля Печ. Патент №2300757. 2007.
22. Евстратова К.И., Купина М.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. М., Высшая школа, 1990. С.269.
- 23.Ефремов И.Ф., Борисова Л.Н., Корнеева Г.Ф., Сахаров А.Н. Влияние электрохимической активации воды затворения на структурообразование в неорганических дисперсиях // *Журн. прикл. химии.* 1988. Т.11, № 2. С.303-306.
24. Шипунов Б.П., Стась И.Е. Способ нетермического активирования-дезактивирования химических реагентов и изменение скорости химических реакций Патент РФ№2334553. 2008.
25. Карякин А.В., Кривецова Г.А., Соболева Н.В. Структурные исследования воды по инфракрасным спектрам поглощения // *Доклад АН СССР.* 1975. Т. 221. № 5. С.1096 – 1099.
26. Бессонова А.П., Стась И.Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики // *Ползуновский вестник.* 2008. №3. С.305-309.

27. Зеленков В.Е., Мусина А.А., Кульсартов В.К. Очистка сточных и оборотных вод предприятий цветной металлургии // Труды института «Казмеханобр». 1974. №13. С. 214-219.
28. Баренблатт Г.И., Ентов В.М., Рыжик В.М. Движение жидкостей и газов в природных пластах // Недра. 1984. С. 211.
29. Николаевский В. Н. Механика пористых и трещиноватых средах // Недра. 1984. С. 232.
30. Бондарев Э. А., Николаевский В. Н. Конвективная диффузия в пористых средах с учетом явления адсорбции // ПМТФ. 1962. №5. С. 128-134.
31. Галимбеков А.Д. Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на химические реакции в многокомпонентных средах // Журнал физической химии. 2004. Том 78. №9. С. 1693-1697.
32. Галимбеков А.Д., Ковалева Л.А. Некоторые аспекты взаимодействия электромагнитных полей с поляризуемыми средами // Монография. Уфа: БашГУ. 2004. С.104.
33. Кондратова Е.В., Тимирязев А.В. Влияние маломощного высокочастотного электромагнитного поля на скорость химических реакций и константу равновесия реакции мутаротации сахарозы и гидролиза ацетоуксусного эфира // Бутлеровские сообщения. 2011. Т. 24. № 1. С. 105–109.
34. Ковалева Л.А., Галимбеков А.Д. Влияние высокочастотного поля на физико-химические процессы в многокомпонентных средах // Вестник ОГУ. 2004. № 1. С. 141–146.
35. Сяхов Ф.Л., Ковалева Л.А., Галимбеков А.Д. Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на многокомпонентные системы // Магнитная гидродинамика. 1997. Т. 33. № 3. С. 356–364.
36. Mikhailova O.P., Stas I.E., Shipunov B.P. The influence of a high-frequency electromagnetic field on the adsorption ability of ionogenic surface-active substances // Russian Journal of Physical Chemistry. 2010. V. 84. № 12. P. 2325–2329.

37. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Konovalov A.I. Action of the external electromagnetic field is the condition of nanoassociate formation in highly diluted aqueous solutions // Doklady Physical Chemistry. 2011. V. 440. № 2. P. 201–204.
38. Putintsev N.M., Putintsev D.N. High Frequency Dielectric Permittivity of Water and Its Components // Russian Journal of Physical Chemistry. 2011. V. 85. № 7. P. 1113–1118.
39. Michael Quinten, Optical associated with aggregates of clusters // Journal of cluster science. 1999. V. 10. № 2. P. 319–358.
40. A. Szcześa, E. Chibowska, L. Hołysza, P. Rafalski, Effects of static magnetic field on water at kinetic condition // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2011. V. 50. № 1. P. 124–127.
41. Шадрин Г.Н., Шадрин А.А. Влияние адсорбции валиномицина и скрещенных электромагнитных полей на электрические свойства границы раздела фаз // Укр. Хим. Журн. 1998. Т. 64. № 11. С. 12–14.
42. Брамин В.А., Стась И.Е. Интенсификация электрохимических процессов под влиянием электромагнитного поля высокой частоты // Физические проблемы экологии природопользования и ресурсосбережения: тезисы докладов первого международного симпозиума. Ижевск, 1992. С. 137–138.
43. Ганиев Р.Ф., Украинский Л.Е. Нелинейная волновая механика и технологии. М.: Научно-исследовательский центр «Регулярная и хаотичная динамика», 2008. 712 с.
44. Галимов Р. А., Харлампида Х. Э., Ходкевич В. А. Сохранность влияния электромагнитной активации нефти во времени // Вестник КазТУ. 2009. № 4. С. 251–256.
45. Галимов Р. А.1, Марданшин Р. Н.1, Харлампида Х. Э. Многостадийная активация нефтей в электромагнитном поле // Вестник КазТУ. 2008. № 4. С. 121–126.
46. Radmila Šećerov Sokolović, Slobodan Sokolović, Đorđe Mihajlović, Tanja Gelei, Neda Pekarić, Snežana Šević. Effect of Pulsed Electromagnetic Field on Crude Oil Rheology // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. V. 37. P. 4828–4834.

47. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Методы исследования в химии и химической технологии // Материалы научно-практической конференции: сб. деп. ОНИИТЭ Хим., Черкассы. Томск: 1986. 165 с.
48. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. О влиянии внешних полей на параметры электрохимических процессов // Материалы научно-практической конференции. Сб. деп. ОНИИТЭ Хим., Черкассы. Томск: 1987. С. 87.
49. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. О влиянии внешних полей на параметры аналитического сигнала в полярографии // АГУ. Барнаул: Деп. в ОНИИТЭ Хим., Черкассы. 1987. № 458-ХП.
50. Стась И.Е., Брамин В.А., Каплин А.А. Применение ВЧ поля в инверсионно-вольтамперометрическом анализе // Получение и анализ чистых веществ: межвузов. сборник Горьк. гос. ун-т, 1988. С. 46–50.
51. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Инверсионная вольтамперометрия в высокочастотном электромагнитном поле // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 4. С. 632–635.
52. Стась И.Е. Инверсионная вольтамперометрия в высокочастотном электромагнитном поле: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. Томск, 1989. 192 с.
53. Стась И.Е., Брамин В.А. Влияние ВЧ поля на скорость электродных процессов в присутствии ПАОВ // Изв. АлтГУ. 1997. № 1. С. 89–91.
54. Брамин В.А., Стась И.Е., Кебо Т.Ф. Влияние высокочастотного поля на вольтамперометрическое определение свинца и кадмия при совместном присутствии // XI Всесоюзное совещание по полярографии: тезисы докладов, Ч.2. Усть-Каменогорск, 1987. С. 246–247.
55. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. О возможности интенсификации диффузионно-контролируемых процессов, протекающих под воздействием электромагнитных волн метрового диапазона // Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов: тезисы докладов к зональной конференции. Пенза, 1986. С. 69–70.
56. Стась И.Е., Брамин В.А. Двойной слой и кинетика электрохимических процессов в высокочастотном электромагнитном поле // Двойной слой и адсорбция на

- твердых электродах: VIII тезисы докладов всесоюзного симпозиума. Тарту, 1988. С. 356–359.
57. Брамин В.А., Стась И.Е. Влияние ВЧ поля на коэффициенты диффузии металлов в ртути // Нестационарные электрохимические процессы: тезисы докладов научно-теоретической региональной конференции. АлтГУ. Барнаул, 1989. С. 66.
58. Мурашевич Е.В., Афанасьева Л.Ф., Бахтияров Н.Т. Раздельная и совместная адсорбция  $\alpha$ -нафтола и тетраэтиламмония на ртутном электроде // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 10. С. 1308–1312.
59. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды: пер. с англ.; под ред. В.В. Богородского. Л.: Гидрометеиздат, 1975 г. 261 с.
60. Chang, Kai-Tai and Weng, Cheng-I. Properties of aqueous NaCl solutions in external electromagnetic fields // *Molecular Physics*. 2008. V. 106. № 21. P. 2515–2524.
61. Niall J. English, Damian A. Mooney. Very Different Responses to Electromagnetic Fields in Binary Ionic Liquid-Water Solutions // *J. Phys. Chem. B*. 2009. № 113. P. 10128–10134.
62. Bishop K. J. M., Wilmer C. E., Soh S., Grzybowski B. A. Nanoscale forces and their uses in self-assembly // *Small*. 2009. V. 14. № 5. P. 1600–1630.
63. Chabay R. W., Sherwood B. A. *Electric and Magnetic Interactions*. NY.: Wiley, 1995. 204 p.
64. Kraftmakher Y. Magnetic field of a dipole and the dipole–dipole interaction // *Eur. J. Phys.* 2007. № 28. P. 409.
65. Jeong U., Teng X. W., Wang Y., Yang H., Xia Y. N., Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications // *Adv. Mater.* 2007. № 19. P. 33–60.
66. Sun S. H. Recent Advances in Chemical Synthesis, Self-Assembly, and Applications of FePt Nanoparticles // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 4. P. 393–403.
67. Rebolledo A. F., Fuertes A. B., Gonzalez-Carreno T., Sevilla M., Valdes-Solis T., Tartaj P. Signatures of Clustering in Superparamagnetic Colloidal Nanocomposites of Inorganic and Hybrid Nature // *Small*. 2008. № 4. P. 254.

68. Butter K., Bomans P. H. H., Frederik P. M., Vroege G. J., Philipse A. P. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy // *Nat. Mater.* 2003. № 2. P. 88–91.
69. Gao J. H., Zhang B., Zhang X. X., Xu B. Magnetic Dipolar Interaction Induced Self-Assembly Affords Wires of Cobalt Selenide Hollow Nanocrystals // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. № 45. P. 1220–1223.
70. Nakata K., Hu Y., Uzun O., Bakr O., Stellacci F. Chains of Superparamagnetic Nanoparticles // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. № 22. P. 4294–4299.
71. Zhou Z. H., Liu G. J., Han D. H. Coating and Structural Locking of Dipolar Chains of Co Nanoparticles // *ACS Nano.* 2009. № 3. P. 165–172.
72. Zhang Y., Sun L., Fu Y., Huang Z. C., Bai X. J., Zhai Y., Du J., Zhai H. R. The shape anisotropy in the magnetic field-assisted self-assembly chain-like structure of magnetite // *J. Phys. Chem. C.* 2009. № 113. P. 8152–8157.
73. Wang H., Chen Q. W., Sun L. X., Qi H. P., Yang X., Zhou S., Xiong J. Magnetic-field-induced formation of one-dimensional magnetite nanochains // *Langmuir.* 2009. № 25. P. 7135–7139.
74. Sun J. F., Zhang Y., Chen Z. P., Zhou H., Gu N. Fibrous aggregation of magnetite nanoparticles induced by a time-varied magnetic field // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. № 46. P. 4767–4770.
75. Tripp S. L., Pusztay S. V., Ribbe A. E., Wei A. Self-Assembly of Cobalt Nanoparticle Rings // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. № 124. P. 7914–7915.
76. Tripp S. L., Dunin-Borkowski R. E., Wei A. Flux Closure in Self-Assembled Cobalt Nanoparticle Rings // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. № 42. P. 5591–5593.
77. А.Б. Бахрушин Статистическая обработка результатов измерений: УП. -Спб. - 2006. - 71 с. 7
78. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1970. С. 350
79. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд., перераб. и доп. В 3 т. Том 3: Неорганические и элементарноорганические соединения; под ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия, 1977. 608 с.

80. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. В 2 ч. Ч. 1: учеб. по орг. химии для вузов. М.: Химия, 1969. 660 с.
81. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. В 2 ч. Ч. 2: учеб. по орг. химии для вузов. М.: Химия, 1969. 788 с.
82. Гак Е.З., Рохинсон Э.Х. Применение магнитных полей для управления скоростью электродных процессов // Электронная обработка материалов. 1973. №4. С. 75-77



Выпускная квалификационная работа выполнена мной совершенно самостоятельно. Все использованные в работе материалы и концепции из опубликованной научной литературы и других источников имеют ссылки на них.

«27» июня 2016 г.

---

(подпись)

---

(Ф.И.О)