

Егорова К. В., Нестерова Н. В., Буланова А. В.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ПЕНТАФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ В СРЕДЕ АЗОТА И ГЕЛИЯ**

Адрес статьи: www.gramota.net/materials/1/2008/5/20.html

Статья опубликована в авторской редакции и отражает точку зрения автора(ов) по рассматриваемому вопросу.

Источник

Альманах современной науки и образования

Тамбов: Грамота, 2008. № 5 (12). С. 49-52. ISSN 1993-5552.

Адрес журнала: www.gramota.net/editions/1.html

Содержание данного номера журнала: www.gramota.net/materials/1/2008/5/

© Издательство "Грамота"

Информация о возможности публикации статей в журнале размещена на Интернет сайте издательства: www.gramota.net

Вопросы, связанные с публикациями научных материалов, редакция просит направлять на адрес: almanac@gramota.net

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПЕНТАФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ В СРЕДЕ АЗОТА И ГЕЛИЯ

Егорова К. В., Нестерова Н. В.*, Буланова А. В.

*Самарский медицинский институт «Реавиз»
Самарский государственный университет

Введение

Свойства систем газ–жидкость с наиболее общих позиций описываются термодинамическими функциями сорбции. В первую очередь представляют интерес стандартные функции: энергия Гиббса $\Delta_{\text{sp}}G_i^o$, энтальпия $\Delta_{\text{sp}}H_i^o$, энтропия $\Delta_{\text{sp}}S_i^o$. Однако основной вклад в эти величины вносит фазовый переход первого рода газ–жидкость, не отражающий межмолекулярных взаимодействий в системах, обуславливающих их неидеальность.

Известны два метода представления термодинамических функций неидеальных гетерогенных систем газ–жидкость: первый состоит в использовании активностей a_i (или коэффициентов активности γ_i) компонентов, значение которых зависит от выбора стандартного состояния; другой – в использовании «избыточных» термодинамических функций G^E , H^E , S^E представляющих собой разность между значениями ΔG^o , ΔH^o , ΔS^o для неидеального и соответствующего ему гипотетического идеального раствора при тех же значениях температуры, давления (объема) и концентрации.

В последние годы, главным образом в результате работ российских исследователей, было показано, что природа газа-носителя и его давление заметно влияют на величины удерживания, термодинамику сорбции при использовании традиционных газов-носителей (гелий, водород, азот) даже в условиях, обычных для рутинной хроматографии (до 5 атм), и еще более в условиях барохроматографии [Березкин 2000: 521; Нестерова 2001: 84]. При точных измерениях давления газа (в особенности при высоких давлениях) необходимо учитывать различия свойств идеального и реального газа, в соответствии с зависимостью химического потенциала от давления.

В предшествующих исследованиях [Нестерова 2007: 70] показано, что относительная разность величин коэффициентов активности в зависимости от природы газа-носителя и сорбатов может достигать 30 %. Определяя коэффициент активности, необходимо вводить поправку на неидеальность газовой фазы. Учет неидеальности газовой фазы может быть осуществлен или с помощью введения парциальных летучестей, или – эмпирических уравнений состояния неидеальных газовых смесей. Наиболее часто используются «вириальные» уравнения состояния газовых смесей.

Настоящая работа посвящена исследованию изменения термодинамических функций сорбции хроматографической системы в зависимости от природы газа-носителя и температуры для гомологических рядов органических веществ различных классов.

Экспериментальная часть

Эксперимент проводили в два этапа:

- 1) газ-носитель – азот, температура колонки T_c 363 К, 373 К, 383 К, 393 К;
- 2) газ-носитель – гелий, температура колонки T_c 353 К, 373 К, 383 К, 393 К;

с использованием газового хроматографа «ЛХМ», оснащенного детектором по теплопроводности, стальной колонкой длиной 1800 мм, внутренним диаметром 3 мм, заполненной м-бис[м-феноксифенокси]бензолом $C_6H_4(OC_6H_4OC_6H_5)_2$ на хроматоне N-AW-HMDS зернением 0,125–0,160 мм для систем пентафениловый эфир (ПФЭ) – предельные (n-C₈–C₁₁), ароматические (C₆–C₈) углеводороды и спирты (n-C₄–C₇). Объемная скорость элюэнта на выходе из колонки не превышала 30 мл/мин, что обуславливало состояние системы, близкое к равновесию, среднее давление в колонке ≤ 3 атм.

Результаты и обсуждение

Задаваемые условия эксперимента позволили рассчитать равновесную константу Генри K_H и коэффициент активности сорбата $\gamma_i^\infty(T_c, \bar{P})$ в неподвижной фазе в интервале температур 353–393 К в среде азота и гелия, фрагмент расчетов представлен в табл. 1.

Таблица 1.

Значения констант Генри и коэффициентов активности исследуемых сорбатов при различных температурах колонки

Сорбат	Газ-носитель – азот				Газ-носитель – гелий			
	T, K							
	373	393	373	393	373	393	373	393
	K_H		$\gamma_i^\infty(T_c, \bar{P})$		K_H		$\gamma_i^\infty(T_c, \bar{P})$	
Октан	0,78	1,30	1,69	1,53	1,26	1,97	2,75	2,32
Нонан	0,45	0,76	2,20	1,86	0,60	1,10	2,92	2,69
Декан	0,28	0,43	3,24	2,19	0,31	0,58	3,25	2,92
Ундекан	0,23	0,31	5,30	3,16	0,17	0,33	3,93	3,35
Бензол	1,00	1,77	0,57	0,60	4,77	7,62	2,69	2,59
Толуол	0,45	0,73	0,62	0,56	0,67	1,16	0,92	0,90
Этилбензол	0,27	0,43	0,81	0,68	0,30	0,63	0,88	0,99
Бутанол-1	0,72	2,29	1,42	2,12	1,02	1,46	2,01	1,35
Пентанол-1	0,37	1,11	1,51	2,05	0,60	0,91	2,46	1,68
Гексанол-1	0,23	0,45	2,08	1,73	0,28	0,53	2,55	2,05
Гептанол-1	0,17	0,27	3,18	1,87	0,14	0,29	2,57	2,10

Величина константы Генри уменьшается в гомологическом ряду, увеличивается с ростом температуры. Величина коэффициента активности в гомологическом ряду n-парафинов возрастает и имеет тенденцию роста в других гомологических рядах и снижается при повышении температуры. Сравнение рассмотренных характеристик показало наличие эффекта влияния природы газа-носителя, связанного, главным образом, с большей растворимостью азота, по сравнению с гелием, в неподвижной фазе [Березкин 2000: 521].

Из температурной зависимости констант Генри определили стандартные термодинамические характеристики: $\Delta_{sp}G_i^o$, $\Delta_{sp}H_i^o$, $\Delta_{sp}S_i^o$; из температурной зависимости коэффициентов активности – избыточные парциальные молярные термодинамические функции $\overline{G}_i^{E,\infty}$, $\overline{H}_i^{E,\infty}$ и $\overline{S}_i^{E,\infty}$, связанные со свойством неидеальности сорбционных систем. Именно они представляют значительный интерес для изучения природы межмолекулярных взаимодействий в процессе сорбции.

Сорбируемость изученных веществ в ПФЭ в среде N_2 больше по сравнению с He : $K_n(N_2) < K_n(He)$, для неидеальных систем имеет место аналогичное соотношение: $\gamma_i^\infty(N_2) < \gamma_i^\infty(He)$. Величины $\Delta_{sp}G_i^o$ уменьшаются в гомологических рядах с ростом n_c (рис. 1). Величины $\Delta_{sp}H_i^o$ и $\Delta_{sp}S_i^o$ отрицательные и увеличиваются с ростом n_c . Однако углы наклона для линейных корреляций весьма различны в среде азота и гелия. Обнаруженные эффекты выходят за пределы ошибки эксперимента.

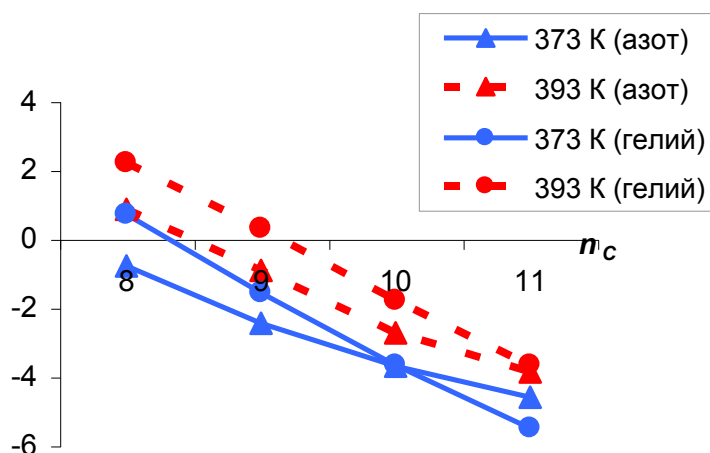


Рис. 1. Зависимость изменения стандартной энергии Гиббса от числа атомов углерода n-парафинов в среде азота и гелия при 373 и 393 К

Рассчитаны значения избыточных термодинамических функций без учета неидеальности газовой фазы по уравнениям:

$$\overline{G}_i^{E,\infty} = RT_c \ln(\gamma_i^\infty(T_c, \overline{P})),$$

$$\overline{G}_i^{E,\infty} = \overline{H}_i^{E,\infty} - T \overline{S}_i^{E,\infty},$$

$$\ln(\gamma_i^\infty(T_c, \overline{P})) = \frac{\overline{H}_i^{E,\infty}}{RT} - \frac{\overline{S}_i^{E,\infty}}{R}$$

и с учетом неидеальности газовой фазы:

$$\overline{G}_i^{E,\infty} = RT_c \ln(\gamma_i^\infty(T_c, 0)).$$

Полученные значения сведены в сравнительную таблицу 2.

Таблица 2.

Значения избыточной энергии Гиббса и энтальпии исследуемых сорбатов в интервале температур 353-393 К в среде азота и гелия

Сорбат	373	373	393	393	373	373	393	393	(N ₂)	(He)
	(N ₂)	(He)	(N ₂)	(He)	(N ₂)	(He)	(N ₂)	(He)	(N ₂)	(He)
	$\overline{G}_i^{E,\infty}(T_c, \overline{P})$, кДж/моль				$\overline{G}_i^{E,\infty}(T_c, 0)$, кДж/моль				$-\overline{H}_i^{E,\infty}(T_c, \overline{P})$, кДж/моль	
Октан	1,63	3,13	1,60	2,64	1,69	3,22	1,60	2,76	2,61	21,38
Нонан	2,44	2,32	2,13	3,15	2,45	3,37	2,17	3,23	14,13	9,50
Декан	3,64	3,66	3,63	2,99	3,62	3,69	2,98	3,68	28,15	14,75
Ундекан	5,17	4,25	4,34	3,58	4,26	5,13	4,29	3,56	36,11	3,08
Бутанол-1	1,10	2,17	1,82	1,56	1,14	2,24	1,87	2,26	-25,77	32,59
Пентанол-1	1,28	2,79	1,79	2,01	1,30	2,83	1,83	2,07	-17,82	32,07
Бензол	-1,77	3,07	0,02	2,99	-1,63	3,25	-0,02	3,20	2,29	13,86
Толуол	-1,50	-0,25	0,01	-0,52	-1,42	-0,17	-0,40	-0,01	-6,27	6,41

Избыточная энергия Гиббса $\overline{G}_i^{E,\infty}$ проявляет одинаковую для обоих газов тенденцию: с ростом n_c увеличивается (рис. 2).

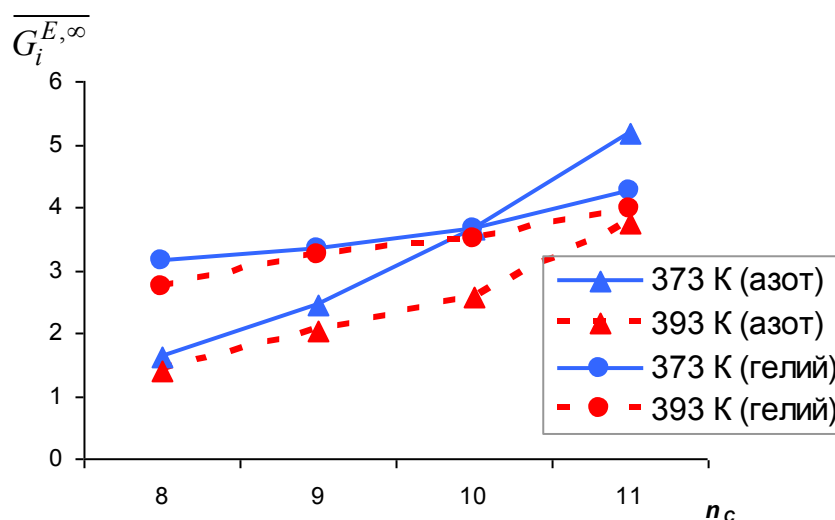


Рис. 2. Зависимость избыточной энергии Гиббса от числа атомов углерода n-парафинов в среде азота и гелия при 373 и 393 К

Избыточные энтальпия и энтропия имеют более сложную зависимость в гомологических рядах сорбатов для различных газов-носителей. Так, для n-парафинов ($\overline{H}_i^{E,\infty} - n_c$) в среде гелия имеет место эффект альтернирования (рис.3), что характерно для неспецифических взаимодействий сорбат-сорбент, в среде азота эффект сглажен.

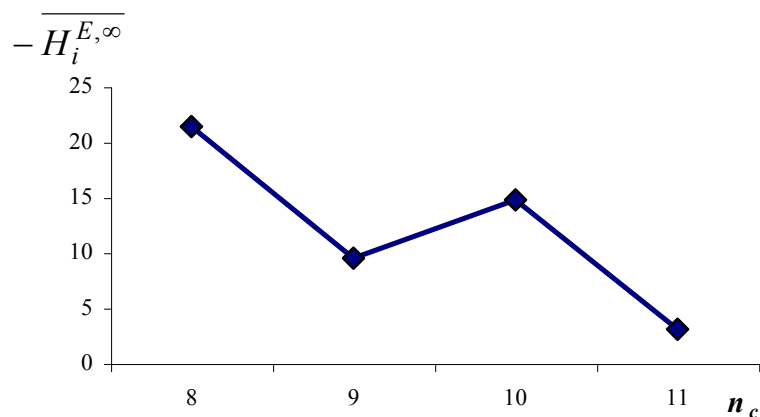


Рис. 3. Зависимость $\overline{H_i^{E,\infty}}$ [кДж/моль] от числа углеродных атомов для n-парафинов (газ-носитель гелий)

Использование термодинамических характеристик удерживания, на наш взгляд, в большей мере выявляет особенности влияния природы газа-носителя на сорбционные процессы по сравнению с относительными и интерполяционными характеристиками [Березкин 1997: 2177], поскольку последние в некоторой степени нивелируют полученные эффекты.

Таким образом, свойства гетерогенных трехкомпонентных систем сорбат–сорбент–газ-носитель целесообразно описывать с позиций наиболее общих свойств, а именно термодинамических функций сорбции, как стандартных, так и избыточных. На последние существенное влияние оказывает газ-носитель, значительно изменяя неидеальность систем.

Список литературы

- Березкин В. Г. О роли газа-носителя в капиллярной газожидкостной хроматографии // Журн. физ. химии. - 2000. - Т. 74. - № 3. - С. 521-535.
- Березкин В. Г., Королев А. А., Малюкова И. В., Марданов Р. Г. Зависимость относительного удерживания органических соединений от природы и давления газа-носителя и толщины пленки PEG-20M в капиллярной колонке // Известия Акад. наук. Серия химич. - 1997. - № 12. - С. 2177-2182.
- Нестерова Н. В., Буланова А. В., Ларнионов О. Г. Удерживание веществ в газовой хроматографии высокого давления. // Изв. вузов. Химия и химич. технология. – Иваново, 2001. - Т. 44. - Вып. 1. - С. 84-88.
- Нестерова Н. В., Егорова К. В., Буланова А. В. Термодинамика сорбции углеводородов и спиртов пентафениловым эфиром в среде азота и гелия // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. - Самара, 2007. - № 9/2 (59). - С. 70-77.

НЕКОТОРЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ РАЙОНИРОВАННЫХ СОРТОВ РИСА ПРИМОРСКОГО КРАЯ

Жукова Н. И.¹, Ковалевская В. А.², Куприн А. В.¹, Любицкая А. В.¹
¹ ГОУ ВПО «Уссурийский государственный педагогический институт»
² Приморский научно-исследовательский институт сельского хозяйства

С каждым годом производство риса в мире неуклонно растет и на сегодняшний день составляет примерно 560 млн. тонн, а объем производства в России составляет более 500 тыс. тонн в год. Рис в нашей стране выращивают, в основном, в Краснодарском крае (75%), Астраханской (17%), Ростовской (7%) областях, Калмыкии, Адыгее и Приморском крае [Жукова 2007: 451].

Рис является одной из основных зерновых культур для большей части населения земного шара. Питательную ценность зерна злаков, определяют белки и углеводы. Основным легкогидролизуемым углеводом семян злаков является крахмал. В семенах риса много крахмала от 70 до 80% и относительно небольшое количество белка от 5 до 11%. Следовательно, пищевые качества риса определяются количественным соотношением в нем содержания крахмала и белка, которое зависит от сортовых особенностей растений, климатических факторов, условий выращивания и некоторых других причин. Количественное содержание амилозы в зерновке является сортовым признаком для риса.

Крахмал, выделенный из семян различных злаков, отличается по своему строению и свойствам и, в частности, содержит разное количество амилозы и амилопектина по температуре клейстеризации и скорости осахаривания под действием амилаз [КФ. 3.2.1.1.]. Процесс синтеза АТФ связан с окислением глюкозы, которая образуется при гидролизе крахмала. Поэтому, поставляя необходимый метаболит для нормального