

## УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ БЫСТРЫХ ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ЭФФЕКТА ДИССОЦИАЦИИ ПОЛЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРЯМОУГОЛЬНОГО ИМПУЛЬСА

В. Л. ИВАСЕНКО, В. Т. НОВИКОВ, В. П. ЛОПАТИНСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического  
факультета ТПИ)

Для изучения кинетики быстрых реакций в растворах широко используют релаксационные методы [1, 2], основанные на сдвиге равновесия в реакционной системе путем резкого изменения температуры, давления или путем наложения прямоугольного импульса напряжения. Время возмущения сравнимо со временем химической релаксации в системе, что позволяет изучать кинетику очень быстрых реакций.

Эти методы были успешно применены для определения структуры гидратированного протона [2, 3], кинетики образования комплексов [4, 6], а также для установления механизмов реакций, особенно в химии ферментов [6, 9].

Описанные в литературе схемы установок имеют сложную систему запуска осциллографа и коммутации импульсов. Основываясь на работах НИИ ВН ТПИ [13], нами разработана и собрана схема установки для измерения констант протонизации карбоновых кислот. Особенности схемы установки являются: 1) упрощенная схема запуска осциллографа, описанная в работах [13, 14]; 2) применение комбинированных ячеек; 3) уменьшение фронта нарастания импульса за счет изменения формирующей линии [13].

Описание и блок-схема установки приведены ниже и на рис. 1.

### Описание установки

Источник питания (1), состоящий из трансформатора ИОМ-100/25, кенотрона и накального трансформатора, позволяет снимать напряжение до 100 кв. Формирование импульса происходит путем разряда конденсатора КБГ-П (2) через формирующую линию (3), состоящую из 12 отрезков кабеля РК-75-4-15 длиной по 30 метров, с помощью управляемого разрядника (4). Полученный прямоугольный импульс подается на вход мостика Уинстона, одним плечом моста служит ячейка (7) с исследуемым раствором, вторым — ячейка сравнения (8), а другими — угольные резисторы, сопротивление которых подбирается так, чтобы составляло 25—40% от сопротивления ячейки (7) с исследуемым раствором. Ячейка сравнения (8) необходима для компенсации тепловых и поляризационных явлений при разряде в исследуемом растворе. Ремптон с сотрудниками [2] показал, что бифилярно-концентрационная система ячеек со сложной экранировкой, считавшаяся прежде необходимой для устранения влияния индуктивности, не нужна, если только

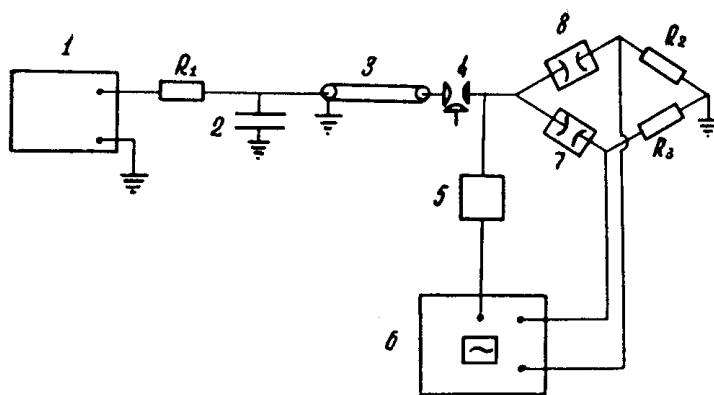


Рис. 11. 1. Источник питания. 2. Конденсатор КБГ-II  
3. Формирующая линия. 4. Управляемый трехэлектродный разрядник. 5. Система запуска. 6. Осциллограф.  
7. Ячейка с исследуемым раствором. 8. Ячейка сравнения

измеряемые времена релаксации не слишком малы ( $\tau \geq 0,3$  мксек). Ненужными оказались и подстроечные конденсаторы [10]. Напряжение разбаланса моста подается на осциллограф ОК-26 или С1-10. Запуск осциллографа происходит при подаче напряжения на тиратрон осциллографа при прохождении импульса через мост. Так как для запуска развертки необходимо  $0,15$  мксек, то импульс с выхода моста проходит систему задержки. Этот способ запуска осциллографа и регистрации времени релаксации проще, чем принятые раньше (2, 10—12), нам также удалось уменьшить фронт нарастания импульса до  $10$  н/сек, что уменьшает ошибку в измерении времен релаксации.

Данная схема позволяет определять константы скорости реакций порядка  $10^{11}$  моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>, а также измерять высоковольтную проводимость электролитов, что дает ценную информацию об их структуре [11, 12].

Измерения констант протонизации галогенсодержащих уксусных кислот на описанной выше установке показали хорошие совпадения полученных результатов с известными данными из литературы [15].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Eigen; Discuss Faraday Soc; **17**, 194, 1954.
2. M. Eigen; De Maeyer; Z. Elektrochem, **59**, 986, 1955.
3. M. Eigen; De Maeyer; Proc Roy Soc. A. **247**, 505, (1958).
4. Czerlinski, Z. Physik chem, **19**, 240, (1959).
5. Diebler; M. Eigen; Hammes GG; Z. Naturforsch. **15B**, 554 (1960).
6. R. Alberty, GG. Hammes. Z. Elektrochem. **64**, 124 (1960).
7. M. Eigen; Hammes GG. Advan Enzymol, **25**, 1, 1963.
8. GG. Hammes; Alberty R. Y. Am. Chem. Soc. **82**, 1564 (1960).
9. D. N. Haque; M. Eigen. Trans Faraday Soc. **62**, 521, 1236 (1966).
10. D. T. Rampton; L. P. Holmes; D. L. Cole; R. P. Jensen; E. M. Eyring. Rev Sci clustr, **38**, № 11, 1637 (1967).
11. G. Atkinson; M. Joki. I. Phys Chem **66**, № 8, 1520 (1962).
12. Bailey, A. Patterson, I. Am. Chem. Soc, **74**, 4756 (1952).
13. Г. А. Воробьев, Г. А. Месяц. Техника формирования высоковольтных наносекундных импульсов. Энергия, Москва, 1963.
14. А. А. Воробьев, В. Я. Ушаков, О. П. Семкина, В. В. Рюмин. Предпробивные явления в водных электролитах в сверхвысоких импульсных электрических полях. Электронная обработка материалов, № 2, 1971.
15. Е. Колдин. Быстрые реакции в растворах. Мир, Москва, 1966.