

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК 541

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКСИЭТИЛИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА
И ПРОПАНОЛА-1 С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ АССОЦИИИ**

© 2021 г. Б. Я. Стуль^{а,*}^а ФГУП “НИИ Синтез”, 115088, Москва, Россия

*e-mail: b.st@mail.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 29.03.2021 г.

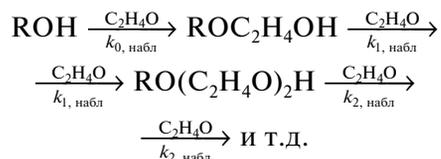
Принята к публикации 01.04.2021 г.

В условиях основного катализа на начальном участке исследована кинетика реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1 в отсутствие растворителя и в растворителях (додекан, *para*-ксилол и 1,4-диоксан) при концентрациях оксида этилена в исходной смеси ~1 моль/л, катализатора (соответствующего алкоксида натрия) порядка 10^{-1} – 10^{-3} моль/л, давлении 1.4 МПа и температурах 80–150°C. Показано, что экспериментальные результаты, так же как и ранее в случае спиртов C₄–C₇ адекватно описываются кинетическим уравнением первого порядка по концентрации спиртовых ассоциатов. Найдены параметры ассоциации, их температурные зависимости, а также исследовано поведение ассоциатов в различных растворителях. Сделано предположение, что отличие в свойствах параметров ассоциации спиртов C₂–C₃ от спиртов C₄–C₇ состоит в том, что первые из этих спиртов являются гидрофильными, а вторые – гидрофобными.

Ключевые слова: катализ, реакция оксиэтилирования спиртов, параметры ассоциации

DOI: 10.31857/S0044453721100253

Реакция оксиэтилирования спиртов может быть представлена следующей схемой



Это необратимая последовательная по спирту реакция, которая может иметь много стадий, но в данном случае речь, в основном, идет о первой стадии реакции, характеризующей константой скорости $k_{0, \text{набл}}$.

Кинетика этой реакции была исследована в ряде работ, результаты которых обобщены в [1]. В этой работе показано, что в условиях основного катализа, когда реакция проводится в избытке спирта, то на начальном участке скорость реакции имеет первые порядки по концентрациям оксида этилена (ОЭ) и катализатора. Ожидающийся также первый порядок по концентрации спирта не наблюдается, а наблюдается непонятная сложная зависимость от концентрации спирта. Предполагается [1], что отклонения от кинетики первого порядка по концентрации спирта, связаны с ассоциацией молекул спирта за счет образования водородных связей.

Ранее в работах [2, 3] и в ряде других наших работ была изучена кинетика реакции оксиэтилирования первичных спиртов нормального строения состава C₁, C₄–C₇ и C₁₀.

При этом было замечено, что первый продукт реакции оказывает тормозящее влияние на скорость реакции. Исходя из этого было подобрано уравнение, которое описывает кинетику данной реакции в проточном реакторе смешения. Это уравнение имеет вид

$$W = (C_0^\circ - C_0)/\tau = k_{0, \text{набл}} C_k C_0 (C_c^\circ - n C_1), \quad (1)$$

где W – скорость реакции, определяемая по убыли ОЭ; C_0° и C_0 – концентрации ОЭ в исходной смеси и в реакторе соответственно; τ – время пребывания реакционной смеси в реакторе; $k_{0, \text{набл}}$ – наблюдаемая константа скорости первой стадии реакции; C_k и C_1 – концентрации в реакторе катализатора и первого продукта реакции соответственно; C_c° – концентрация спирта в исходной смеси; n – константа, зависящая от температуры, которая в дальнейшем будет интерпретирована, как среднее число молекул спирта в линейном цепочечном спиртовом ассоциате. Следует отметить, что применение уравнения (1) ограничено областью концентраций и конверсий для которых выполняется условие $C_c^\circ > n C_1$. При $n = 1$

уравнение (1) обращается в уравнение 1-го порядка по концентрации спирта.

Для того что бы придать физический смысл параметру n и уравнению (1), необходимо, чтобы выполнялись следующие допущения [2, 3].

1. Молекулы спирта связаны за счет водородных связей в линейные цепочечные ассоциаты со средним числом молекул равным n .

2. Из всех молекул цепочечного ассоциата в реакцию вступает только одна из двух концевых молекул спирта (терминальная), атом водорода гидроксильной группы которой, не участвует в образовании водородной связи.

3. Образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы и обладая более низкой реакционной способностью как бы “запирает” этот ассоциат, то есть превращает его в отдельную молекулу.

Пункты 1, 2 не встречают особых возражений и являются общепринятыми. Возражения касаются п. 3. Этот пункт меняет стехиометрию данной реакции. В соответствии с этим пунктом в реакцию вступает не единичная молекула спирта, а линейный цепочечный спиртовой ассоциат, состоящий в среднем из n молекул спирта. Остающиеся в составе ассоциата после реакции $(n - 1)$ молекулы спирта в заявленных условиях не принимают участия в дальнейшей реакции. Таким образом в данной реакции в качестве кинетически независимой самостоятельной единицы выступает спиртовой ассоциат и в связи с этим встает вопрос о времени жизни этого ассоциата, поскольку время жизни единичной водородной связи не превышает 10^{-11} с. В работе [4] с использованием масспектрометрии экспериментально показано, что в газовой фазе ассоциаты метанола состава $(\text{CH}_3\text{OH})_n$, где $n = 5-20$ имеют время жизни порядка $10^{-4}-10^{-5}$ с. При переходе к жидкой фазе, вследствие клеточного эффекта, время жизни ассоциата должно увеличиться на 1–2 порядка и быть не менее 10^{-3} с, что является достаточным для протекания элементарного химического акта. Таким образом, это возражение снимается.

Далее в п. 3 отмечено, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля остается в составе ассоциата в качестве концевой молекулы. Как это может быть. Если время жизни водородной связи 10^{-11} с, а время жизни ассоциата 10^{-3} с, то за это время происходит огромное количество разрывов и образований водородных связей. Оторвавшаяся молекула спирта не обязательно встает на свое прежнее место. Она мигрирует и может оказаться в любом месте как этой, так и любой другой соседней цепочки. Но это касается спиртов, молекулы которых склонны в среднем к образованию двух меж-

молекулярных водородных связей. Как показывают ИК-спектроскопические исследования [5], молекулы моноэфиров этиленгликоля, в отличие от спиртов, склонны к образованию одной внутримолекулярной водородной связи, когда атом водорода гидроксильной группы замыкается на эфирный атом кислорода этой же молекулы, и одной межмолекулярной водородной связи. Таким образом молекула моноэфира этиленгликоля не может находиться внутри цепочки водородных связей, а может лишь замыкать ее. Следовательно и это возражение снимается.

В п. 3 также говорится, что образующаяся в результате реакции молекула моноэфира этиленгликоля, менее реакционноспособна по сравнению с молекулой исходного спирта. Но хорошо известно, что для этих реакций $k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}} \approx 2.2$ [6]. Такой же результат получается и у нас если пользоваться уравнением

$$k_{1, \text{набл}}/k_{0, \text{набл}} = C_c C_2 / (C_1 (C_1 + C_2)). \quad (2)$$

Но это уравнение не учитывает ассоциацию и принятые допущения. Если их учитывать, то в знаменатель этого уравнения нужно ввести множитель n , что делает отношение констант пренебрежимо меньшим по сравнению с единицей. Таким образом и это возражение снимается.

Необходимо отметить еще одну особенность уравнения (1). С правой частью уравнения (1) можно провести тождественные преобразования поделив и умножив ее на n . В результате получим уравнение

$$W = (C_0^\circ - C_0) / \tau = k_{0, \text{набл}} n C_k C_0 (C_c^\circ / n - C_1). \quad (3)$$

В полученном уравнении (3) выражение в скобках в правой части уравнения представляет из себя первый порядок по концентрации не прореагировавших спиртовых ассоциатов в реакторе, поскольку, согласно принятой модели, C_c° / n — концентрация спиртовых ассоциатов в исходной смеси; C_1 — концентрация прореагировавших спиртовых ассоциатов, равная концентрации первого продукта реакции; произведение $(k_{0, \text{набл}} n)$ — константа скорости реакции в новом масштабе концентраций. То есть можно написать

$$W = k_{0, \text{набл}} n C_k C_0 C_{\text{Асс}}, \quad (4)$$

где $C_{\text{Асс}}$ — концентрация линейных цепочечных спиртовых ассоциатов.

Таким образом первый порядок, одно из основных понятий физико-химической кинетики сохраняется, но применять его надо не к концентрации спирта, а к концентрации спиртовых ассоциатов. В этом состоит физический смысл уравнения (1), т. е. это уравнение не выходит за рамки классических физико-химических представлений.

Подобный подход был использован для исследования кинетики реакции оксиэтилирования еще двух спиртов – этанола и пропанола-1. Это дает возможность сопоставить полученные результаты с ранее полученными на других спиртах и с результатами других исследований на данных спиртах

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1 исследовали в проточном реакторе смешения в интервале температур 80–150°C при давлении 1.4 МПа. Реактор представлял из себя полый цилиндрический аппарат объемом 15 см³ выполненный из титана, снабженный магнитной мешалкой, электрообогревом, карманом для термомпары и трубками для ввода (внизу) и вывода (вверху) реакционной смеси. На выходе из реактора реакционная смесь охлаждалась с помощью водяного холодильника до комнатной температуры после чего попадала в сборник из которого могли отбираться пробы на анализ. Выход реактора на стационарный режим контролировался по анализу отбираемых проб, которые начинали отбирать при пропуске через него количества реакционной смеси равного не менее шести объемам реактора. Как предварительно выполненные расчеты, так и проведенные эксперименты показали, что используемого давления было достаточно, чтобы практически предотвратить переход ОЭ из жидкой фазы в паровую, объем которой в установке был сведен к минимуму. Материальный баланс по ОЭ сводился в экспериментах с погрешностью не более ±5%. Суммарная погрешность в определении параметров $k_{0, \text{набл}}$ и n в большинстве случаев не превышала ±10% отн. Заданная температура в реакторе поддерживалась с точностью ±0.5°C.

В экспериментах использовались абсолютированный этанол и пропанол. Содержание воды в обоих спиртах не превышало 0.1 мас. %, а содержание основного вещества было не менее 99 мас. %. В качестве катализатора соответственно использовались этил- и n -пропил-оксиды натрия.

Анализ исходных смесей и продуктов реакции проводился методом ГЖХ. Поскольку во всех экспериментах реакция проводилась в большом избытке спирта, то изменением объема за счет протекания реакции пренебрегали. Мольные концентрации компонентов реакционной смеси рассчитывались с использованием коэффициентов объемного расширения для каждого компонента.

Методика эксперимента аналогична описанной в [2, 3].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 и 2 в качестве примера показана часть первичных экспериментальных данных по оксиэтилированию этанола и пропанола-1 при различных температурах, а также для сравнения результаты их обработки по уравнению (1) при $n = 1$ (первый порядок по брутто-концентрации спирта) и при $n \neq 1$ (первый порядок по концентрации спиртовых ассоциатов). Следует отметить, что в этих экспериментах выход второго продукта реакции не превышал 1% от выхода первого продукта реакции, что дает основания общую скорость реакции, определенную по убыли ОЭ, полностью относить к первой стадии этой реакции, характеризующейся константой скорости $k_{0, \text{набл}}$. В представленных в табл. 1 и 2 реакционных сериях варьировались концентрация катализатора, концентрация ОЭ и время пребывания. В случае $n = 1$ по уравнению (1) непосредственно обчисляется каждый эксперимент, при $n \neq 1$ обчисляется сразу вся реакционная серия. Статистическая обработка экспериментальных данных при $n \neq 1$ заключалась в том, что с использованием линейного метода наименьших квадратов подбиралось такое значение параметра n при котором среднеквадратичный разброс значений константы скорости относительно среднего значения был минимальным, то есть находился минимум функции F

$$F = \sum_{i=1}^N (k_{0, \text{набл.}i} - k_{0, \text{набл.ср}})^2, \quad (5)$$

где $k_{0, \text{набл.}i}$ – наблюдаемая константа скорости, полученная в i -том эксперименте данной реакционной серии при заданном значении n ; $k_{0, \text{набл.ср}}$ – среднеарифметическое значение констант скорости в этой реакционной серии при том же значении n ; i – индекс, принимающий последовательные целочисленные значения от 1 до N ; N – количество экспериментов в реакционной серии. В табл. 1 и 2 представлены значения n при которых функция F имеет минимум и, следовательно, средне-квадратичный разброс констант минимален.

Как видно из представленных данных, так же как и в случае других ранее исследованных спиртов, наблюдается одна и та же закономерность – чем выше выход первого продукта реакции, тем ниже при прочих равных условиях константа скорости реакции, рассчитанная по уравнению (1) с $n = 1$. В то же время видно, что удовлетворительное постоянство константы скорости реакции достигается при представленных в табл. 1 и 2 значениях $n \neq 1$.

В табл. 3 представлены найденные таким образом значения n и $k_{0, \text{набл}}$, а на рис. 1 они представлены в аррениусовских координатах. Как видно

Таблица 1. Первичные экспериментальные данные по оксиэтилированию этанола в зависимости от температуры в отсутствие растворителя при $P = 1.4$ МПа

τ , мин	$C_k \times 10^3$	C_0°	C_0	C_c°	C_c	C_1	C_2	$k_{0, \text{набл}} \times 10^3$, л ² /(моль ² с)	
	моль/л							$n = 1$	$n = 23.6$
80°C									
11.4	6.82	0.830	0.700	15.610	15.485	0.123	0.0023	2.57	3.22
11.4	13.63	0.842	0.630	15.598	15.391	0.199	0.0066	2.34	3.31
11.4	27.27	0.871	0.579	15.569	15.289	0.266	0.0115	1.77	2.91
11.4	54.51	0.870	0.467	15.570	15.179	0.360	0.0213	1.57	3.27
100°C									
11.1	3.57	0.805	0.625	15.235	15.061	0.170	0.0043	8.03	11.1
11.1	7.15	0.807	0.536	15.233	14.970	0.250	0.0096	7.09	12.0
11.1	14.3	0.781	0.433	15.259	14.925	0.314	0.0156	5.65	11.7
11.1	28.6	0.796	0.369	15.244	14.840	0.374	0.0232	4.09	10.8
125°C									
10.7	0.3575	0.801	0.706	14.638	14.543	0.094	0.0011	40.3	46.3
10.7	0.715	0.767	0.624	14.673	14.535	0.134	0.0023	34.3	45.4
10.7	1.30	0.777	0.573	14.663	14.464	0.193	0.0046	29.5	45.5
10.7	3.20	0.772	0.468	14.668	14.378	0.281	0.010	22.0	45.4
140°C									
10.5	0.380	0.777	0.629	14.463	14.318	0.140	0.0033	68.6	93.8
10.5	0.682	0.805	0.605	14.435	14.242	0.187	0.0053	54.0	84.5
10.5	1.36	0.805	0.527	14.435	14.172	0.251	0.0106	43.4	84.6
10.5	2.72	0.783	0.440	14.411	14.088	0.308	0.0149	32.2	80.8
150°C									
10.4	0.275	0.772	0.621	14.268	14.121	0.144	0.0025	100.3	143.3
10.4	0.425	0.756	0.592	14.283	14.121	0.158	0.0030	74.0	110.2
10.4	0.850	0.761	0.528	14.279	14.056	0.215	0.0075	59.2	107.5
10.4	1.700	0.772	0.433	14.268	13.943	0.305	0.0150	52.9	147.7

из рисунка, для пропанола-1 параметр ассоциации n практически не зависит от температуры. Для этанола наблюдается небольшой рост параметра n с увеличением температуры. Следует отметить, что для метанола также наблюдался небольшой рост параметра n с ростом температуры [3]. Рост параметра n с ростом температуры является необычным явлением и требует подтверждения и объяснения в дальнейших исследованиях.

Энергии активации первой стадии реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1, полученные в координатах $\ln k_{0, \text{набл}} - 1/T$, составляют соответственно 66.5 ± 3.5 и 50 ± 3.0 кДж/моль. Это несколько меньше, чем в работе [1]: 76.3 ± 0.8 и 66.5 ± 0.4 кДж/моль.

На рис. 2 показаны зависимости параметра n от концентрации этанола в растворителях: 1,4-диоксане (1); n -силоле (2) и n -додекане (3). Как отмечалось ранее [2], аналогичные зависимости

для спиртов C_4-C_7 в этих же растворителях имеют плато на начальном участке разбавления. Величина плато растет с увеличением гидрофобности спирта. В данном случае плато отсутствует. Падение параметра n начинается сразу с добавлением растворителя. Особенно хорошо это видно на примере наиболее гидрофобного из данных растворителей – n -додекана. На рис. 3 представлены зависимости параметра n от концентрации спирта в n -додекане для спиртов C_4-C_7 [2]. Как видно для всех этих спиртов с добавлением растворителя зависимость начинается с плато и затем происходит падение параметра n . На этом же рисунке представлена зависимость параметра n от концентрации этанола, которая ожидалась исходя из зависимостей для спиртов C_4-C_7 (пунктирная линия 5*). Но реальная зависимость (5) не имеет плато на начальном участке. Параметр n сразу падает с добавлением растворителя. Из этого, в частности, следует, что спирты C_4-C_7 в виде

Таблица 2. Первичные экспериментальные данные по оксиэтилированию пропанола-1 в зависимости от температуры в отсутствие растворителя при $P = 1.4$ МПа

τ , мин	$C_k \times 10^3$	C_0°	C_0	C_0°	C_c	C_1	C_2	$k_{0, \text{набл}} \times 10^3$, л ² /(моль ² с)	
	моль/л								$n = 1$
60°C									
12	57	0.872	0.549	12.178	11.875	0.281	0.0195	1.207	3.485
12	28.5	0.872	0.622	12.178	11.941	0.224	0.0122	1.640	3.406
12	14.25	0.848	0.669	12.202	12.033	0.163	0.006	2.074	3.467
80°C									
10.7	2.7	0.662	0.583	12.098	12.019	0.078	0.001	6.50	5.913
10.7	5.4	0.634	0.515	12.126	12.012	0.111	0.002	5.55	5.521
10.7	10.8	0.642	0.472	12.118	11.953	0.159	0.004	4.34	5.024
10.7	21.6	0.638	0.393	12.122	11.882	0.232	0.008	3.78	5.819
100°C									
9	24	0.842	0.484	11.628	11.288	0.315	0.019	5.06	20.8
9	12	0.832	0.565	11.638	11.383	0.238	0.014	6.41	14.8
9	6	0.835	0.641	11.634	11.449	0.180	0.006	8.16	14.7
9	3	0.857	0.688	11.613	11.454	0.159	0.005	12.0	21.2
125°C									
9	1.5	0.814	0.654	11.282	11.131	0.145	0.006	27.1	41.8
9	3.0	0.799	0.573	11.296	11.085	0.198	0.012	22.0	42.3
9	25.0	0.807	0.405	11.289	10.911	0.346	0.024	6.74	45.5
150°C									
10.4	0.43	0.872	0.721	10.843	10.698	0.144	0.0025	115	121.6
10.4	0.71	0.835	0.641	10.855	10.670	0.180	0.0030	101	112.5
10.4	1.75	0.832	0.565	10.852	10.595	0.240	0.0075	64.9	118.0
10.4	5.25	0.883	0.540	10.844	10.520	0.308	0.0150	29.3	118.9

Таблица 3. Параметры ассоциации и константы скорости реакции оксиэтилирования этанола и пропанола-1 в зависимости от температуры

T , °C	60	80	100	125	140	150
Этанол						
n	22.7	23.6	25.7	27.4	28.5	30.4
$k_{0, \text{набл}} \times 10^3$, л ² /(моль ² с)	1.02 ± 0.06	3.14 ± 0.20	10.8 ± 0.8	46.1 ± 3.8	93.6 ± 10.6	127.2 ± 21
Пропанол-1						
n	28.6	28.3	28.2	28.0	27.5	29.9
$k_{0, \text{набл}} \times 10^3$, л ² /(моль ² с)	3.47 ± 0.13	5.57 ± 0.40	17.9 ± 3.6	43.2 ± 2.0	91.6 ± 3.5	117.7 ± 3.8

мономерно-димерной фракции существуют при разбавлении додеканом при концентрации спиртов порядка 10^{-1} – 10^{-2} моль/л, тогда как этанол существует в таком же состоянии при значительно более высоких концентрациях спирта порядка ~ 10 моль/л.

Для формального объяснения отличия с точки зрения ассоциации в поведении спиртов C_2 и C_3 от спиртов C_4 – C_7 можно привлечь гидрофильно-

липофильный баланс (ГЛБ) рассматриваемых спиртов. Как известно [7, 8], ГЛБ может быть вычислен согласно принципа аддитивности по формуле

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum_i g_i, \quad (6)$$

где g_i – групповые числа для входящих в молекулу групп. Для гидрофильных групп $g_i > 0$, для липофильных $g_i < 0$. Если ГЛБ > 7 , то вещество лучше

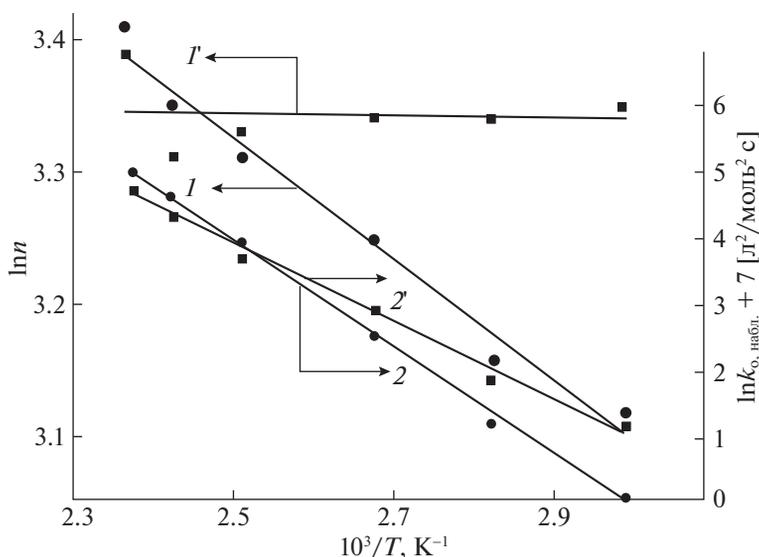


Рис. 1. Зависимости $\ln n$ и $\ln k_{0, \text{набл}}$ для этанола (1 и 2) и пропанола-1 (1* и 2*) соответственно от обратной температуры.

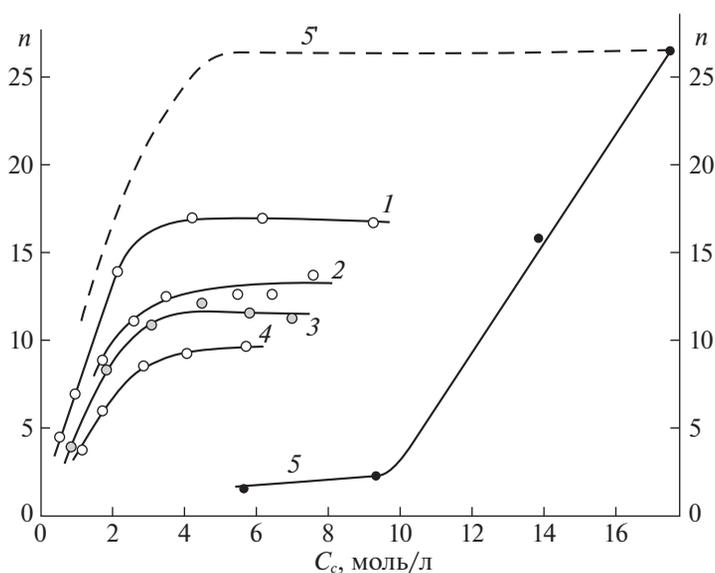


Рис. 2. Зависимости параметра n от средней концентрации спирта в додекане при 100°C : 1 – бутанол-1 [2], 2 – пентанол-1 [2], 3 – гексанол-1 [2], 4 – гептанол-1 [2], 5 – этанол.

растворимо в масле, чем в воде, если ГЛБ < 7, то наоборот. При ГЛБ = 7 вещество одинаково растворимо в воде и в масле. Для CH_3 - и $-\text{CH}_2$ -групп $g = -0.475$, для $-\text{OH}$ -группы $g = 1.9$. Таким образом для бутилового спирта ГЛБ = 7, он одинаково растворим в воде и масле и по нему должна проходить граница между гидрофильными и гидрофобными спиртами. В нашем случае с повышением температуры гидрофобность спиртов растет и поэтому граница должна быть сдвинута в гидрофильную сторону, то есть лежать между спиртами C_3 и C_4 и спирт C_4 относится к гидрофобным

спиртам. Таким образом поведение гидрофильных спиртов C_2 – C_3 с точки зрения ассоциации отличается от поведения гидрофобных спиртов C_4 – C_7 .

На рис. 2 показана так же зависимость параметра n от концентрации этанола в 1,4-диоксане (4), рассчитанная на основании квазихимической модели при комнатной температуре [9]. Она, в значительной степени, совпадает с нашей зависимостью. Интересно отметить, что значение $n \approx 20$ в чистом этаноле почти совпадает с нашим

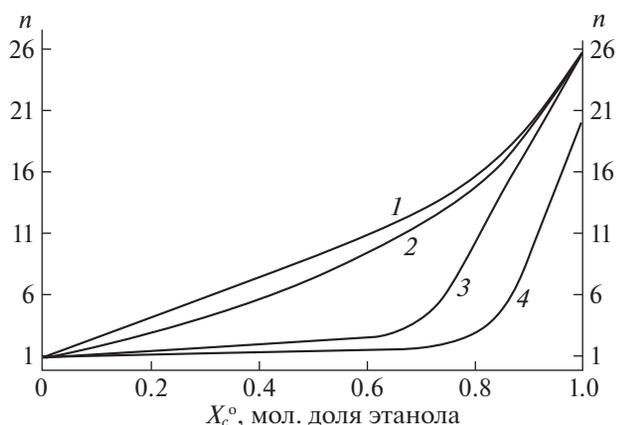


Рис. 3. Зависимости параметра n от мольной доли этанола в 1,4-диоксане (1), в n -ксилоле (2), додекане (3) при 100°C , 4 – зависимости параметра n от мольной доли этанола в 1,4-диоксане при комнатной температуре по данным работы [9].

значением экстраполированным в координатах $\ln n - 1/T$ на эту температуру $n \approx 18$. Ход зависимости более резкий, чем в нашем случае, и это должно приводить к более “острому” распределению по олигомерам в зависимости от n .

Таким образом, скорость реакции оксиэтилирования спиртов C_2 и C_3 так же как и спиртов C_4 – C_7 и C_{10} [2, 3] описывается уравнением (1) с $n \neq 1$. Это свидетельствует о том, что эти спирты, так же как и спирты C_4 – C_7 и C_{10} , существуют в этих условиях в виде линейных цепочечных ассоциатов. Однако, ассоциаты спиртов C_2 – C_3 по своим свойствам отличаются от ассоциатов спиртов C_4 – C_7 . Отличие состоит в том, что для ассоциатов спиртов C_4 – C_7 с ростом температуры параметр n уменьшается, тогда как для спирта C_2 с повыше-

нием температуры он растет, а для спирта C_3 остается постоянным.

Другое отличие состоит в том, что ассоциаты этанола в растворителях менее устойчивы по сравнению с ассоциатами спиртов C_4 – C_7 . Кривые разбавления спиртов C_4 – C_7 начинаются с плато и затем происходит падение параметра n . При этом в гидрофобных растворителях величина плато больше, чем в гидрофильных. Кривые разбавления этанола не имеют плато, падение параметра n происходит сразу с добавлением растворителя. При этом в гидрофобном растворителе падение происходит более резко, чем в гидрофильных растворителях.

Данные отличия, по-видимому, существуют потому, что спирты C_2 – C_3 являются гидрофильными, а спирты C_4 – C_7 – гидрофобными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швец В.Ф., Цивинский Д.Н. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1192.
2. Стуль Б.Я., Чесноков Б.Б. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 5. С. 794.
3. Стуль Б.Я. // Журн. физ. химии. 2020. Т. 94. № 3. С. 411.
4. Lu W., Yang S. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 825.
5. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987. 336 с.
6. Швец В.Ф., Цивинский Д.Н., Макаров М.Г. // Хим. пром-сть. 1978. № 10. С. 737.
7. Lange K.R. (Ed.). Surfactants. A Practical Handbook. Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati. 1999. P. 240.
8. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-Петербург: Химия, 1992. 280 с.
9. Durov V.A., Tereshin O.G., Shilov I.Yu. // J. Mol. Liq. V. 2010. V. 155. P. 57.