

В истории ХМИ это отразилось скорым увольнением по собственному желанию с переводом на более высокие должности Меклера Л.И. на БМЗ, Акимова Б.М. – на Джезказганский медьзавод, Березина Г.Г. – на Ново-Джамбулский фосфорнорный завод с последующим поступлением всех в заочную аспирантуру ХМИ под руководством Евнея Арстановича Букетова с моим участием по тематике шахтного обжига. Личная жизнь у всех троих была фактически переломана, и никто из них не дожид до пенсии.

Евней Арстанович тяжело переживал временный разлад с «быстрой тройцей», но и сам не избежал повторения их судеб, правда, на более высоком уровне, как и его «первый ученик». Такова нынешняя цена входного билета в чистый храм науки с натёртой до блеска шероховатой поверхностью коры больших земных полушарий. Вообще, весь советский период для всего нашего населения получается гололёдным с опасностью упасть с любой высоты своего положения. Или есть исключения? Не Вы ли?

УДК 554.12

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА И КОНЦЕПЦИЯ ХАОТИЗИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ КАК РЕЗЕРВУАРЫ ДЛЯ НАСЫЩЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ЭНЕРГИЕЙ АКТИВАЦИИ

**Мальшев В.П.**, Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Республика Казахстан

**Макашева А.М.**, Карагандинский технический университет имени Абылкаса Сагинова, Караганда, Республика Казахстан

При изучении широкого разнообразия процессов, зависящих от температуры, чаще всего исследование заканчивается, если получена энергия активации, например, по уравнению Аррениуса в форме

$$K = Ae^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (1)$$

где  $K$  – константа скорости процесса, Джоуль/моль;  $A$  – предэкспоненциальный множитель, слабо (линейно) зависящий от температуры, но создающий размерность экспоненты, Джоуль/моль;  $E_a$  – энергия активации, Джоуль/моль,  $R$  – универсальная газовая постоянная, Джоуль·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $T$  – абсолютная температура, К.

Логарифмирование (1) обеспечивает возможность линеаризации:

$$\ln K = \ln A + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2)$$

откуда обработкой на уравнение прямой  $y = a + bx$  при  $x = 1/T$ ,  $y = \ln K$ ,  $a = \ln A$ ,  $b = \frac{E_a}{R}$  находим величину энергии активации процесса  $E_a$  при нескольких (не менее двух) температурах.

Полученная величина является дополнительной к энтальпии процесса  $\Delta H$  и потому должна алгебраически складываться с  $\Delta H$ , чтобы убедиться, как и в какой степени должна меняться энергия активации, чтобы этот результат не противоречил тому, что получается по термодинамическому и по кинетическому анализам в сопоставлении с физико-математической моделью Аррениуса, (1), (2).

Можно согласиться с тем, что при таком изобилии чисто термодинамических, кинетических и математических подходов и их комбинаций трудно найти вполне убедительные доказательства особых возможностей каждого из них. Так, оптимизация процесса содержания по расчёту каждого из вариантов реакции по уравнению изобары Вант-Гоффа

$$G_{\Delta} = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{P_{C_{\text{конц}}}}{P_{i,i}}, \quad (3)$$

с доступными справочными данными при константе равновесия  $K_p$  и с необходимостью отношения их с учётом стехиометрии реакций по любому компоненту активности реакции. Полученная величина может быть оспорена более совершенным методом минимизации всего массива данных по единственному значению  $\bar{G}$ , хотя метод не ограничивается числом накоперемных экстремальностей.

Огромное множество эмпирических значений  $\Delta_p \bar{G}$  могло обернуться кинетической проверкой невозможности равновесного протекания рекристаллизации их, если хотя бы один из компонентов постоянно выводится из зоны реакций.

Этот явный способ ограничения возможностей термодинамики и подчинение кинетическим моделям расширяется получением симбиозных равновесно-кинетических моделей вероятностным учётом максимума конечного равновесия  $K_p$  при соответствии его максимуму нелинейной множественной корреляции при строгом решении для обратимой реакции растворения в простейшей двухфазной системе и кристаллической фазы  $Q$  и растворителя  $R$  с образованием растворённого продукта  $N$ :

$$Q_{(к)} + R_{(ж)} = N_{(ж)}. \quad (4)$$

Для лимитирования процесса стадией растворения суммарная скорость его в условиях обратимости при постоянной температуре запишется как

$$\frac{\partial C_N}{\partial \tau} = F\{k_1[R] - k_2[N]\} = Fk_2 \left\{ \frac{k_1}{k_2} [R] - [N] \right\}, \quad (5)$$

где  $F$  – площадь поверхности реагирования,  $k_1$  и  $k_2$  – константы скоростей прямой и обратной реакций,  $[R]$  и  $[N]$  – концентрации растворителя  $R$  и продукта реакции  $N$  в растворе,  $\frac{\partial C_N}{\partial \tau}$  – суммарная скорость процесса в единицах концентрации вещества  $N$ .

Константа равновесия реакции (4) с исходной концентрацией  $R$   $C_0$ , текущей концентрацией  $C_N$ ,  $[R] = C_0 - C_N$ , а  $C_N = C_0 - C_R$  и с  $C_N$  – текущей концентрацией растворения выражается как

$$K_C = \frac{[N_p]}{[R_p]} = \frac{C_{Np}}{C_0 - C_{Np}}, \quad (6)$$

где  $p$  относится к величинам равновесных концентраций.

По закону Гольдберга-Вааге

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} \quad (7)$$

и выражению (6) можно преобразовать и производную (5) – скорости процесса растворения. Чтобы строгость и тождественность преобразований были сохранены при интегрировании, физическая модель растворения была детерминирована для округлой частицы с радиусом  $r_0$  подчинена сферической форме

$$F = F_0 \left( 1 - \frac{M}{m_0} W C_N \right)^{2/3} = \frac{3m_0}{r_0 \rho} \left( 1 - \frac{M}{m_0} W C_N \right)^{2/3}, \quad (8)$$

где  $m_0$  и  $F_0$  – масса и площадь поверхности исходной навески,  $\rho$  и  $M$  – плотность и молекулярная масса твёрдой фазы. Вводя (8) в (5) и разделяя переменные, можно получить дифференциальные уравнения, включающие равновесную ( $C_{Np}$ ) и кинетическую составляющую данного гетерогенного изотермического процесса:

$$\frac{C_0 - C_{Np}}{C_0} \left( 1 - \frac{M}{m_0} W C_N \right)^{-2/3} (C_{Np} - C_N)^{-1} dC_N = \frac{3m_0}{r_0 \rho} k_2 d\tau. \quad (9)$$

Таким соединением раскрываются не только новые возможности строгого понимания и конкретного выражения термодинамической системы, но и комбинирование переменных в дифференциальных уравнениях для их интегрирования по табличным формулам.

Алгебраические преобразования в (9) по условиям  $C_N = (C_0 - C_R)$ ,  $\frac{M}{m_0} W = a$ ,  $C_{Np} = b_N$ ,  $C_{Rp} = b_R$  и  $\frac{3m_0}{r_0 \rho} k_2 = q$  получаем

$$\frac{b_R}{C_0} \cdot A_1^{-2/3} \left[ 0,5 \ln \frac{(A_1^{1/3} + X_1^{1/3})^2}{A_1^{2/3} - (A_1 X_1^{1/3}) + X_1^{2/3}} + \sqrt{3} \operatorname{Arctg} \frac{\sqrt{3} X_1^{1/3}}{2A_1^{1/3} - X_1^{1/3}} \right] = q\tau + const. \quad (10)$$

Обозначив левую часть (10) как  $Z$  и выражая в ней как  $A_1 = \ln[a(C_0 - C_R) - 1]$  и  $X_1 = [1 - a(C_0 - C_R)]$ , получим уравнение прямой

$$(Z - Z_0) = q\tau. \quad (11)$$

Величину  $Z_0$  можно определить из краевых условий. Так, при  $\tau = 0$   $C_R = C_0$ ,  $X_1 = 1$  и  $Z_0$  приводится к виду

$$Z_0 = A_1^{-2/3} \left[ 0,5 \ln \frac{(A_1^{1/3} + 1)^2}{A_1^{2/3} - A_1^{1/3} + 1} + \sqrt{3} \operatorname{Arctg} \frac{\sqrt{3}}{2A_1^{1/3} - 1} \right]. \quad (12)$$

Анализируя строго детерминированную модель (11), можно ожидать, что прямая линия в координатах  $(Z - Z_0) - \tau$  должна проходить через начало координат. Это, по-видимому, может соблюдаться только в том случае, если условия проведения эксперимента и характер процесса полностью соответствуют данной равновесно-кинетической модели.

Общий порядок расчёта по этому уравнению состоит в следующем. Каждая изотерма представляется набором экспериментальных массивов  $\tau$ , и  $C_R$ . Для обработки их по методу наименьших квадратов точечные значения продолжительности процесса используется напрямую, а текущая концентрация пересчитывается на  $(Z - Z_0)$  по (10) и (12). Однако при этом возникает необходимость знания точного значения равновесной концентрации

$C_{Rp}$ , определение которой представляет обычно самостоятельную экспериментальную задачу, зачастую очень сложную. В нашем же методе она решается, так сказать «на кончике пера» путём дополнения детерминированной модели вероятностной процедурой – случайным поиском или подбором такой величины  $C_{Rp}$ , которая соответствует максимуму коэффициента корреляции прямой (11) с результатами обычного кинетического эксперимента. Если найден такой коэффициент, то и соответствующая равновесная концентрация должна интерпретироваться как достоверная в рамках исследований равновесно-кинетической модели и заданного уровня значимости.

Подбор равновесной концентрации осуществляется следующим образом. В расчётах по каждой изотерме в уравнении (11) задается первое поисковое значение равновесной концентрации  $C_{Rp}$  (например, заведомо меньше истинной концентрации, на уровне последнего экспериментального значения при наибольшей продолжительности). Затем по (10) и (12) рассчитывается для каждой продолжительности  $(Z - Z_0)$  и  $q$ , которые считаются «экспериментальными» (в предположении истинности поискового значения  $C'_{Rp}$ ). Далее по методу наименьших квадратов (МНК) из этого «экспериментального» массива  $(Z - Z_0)$  и  $\tau$  находится значение  $q$ , с помощью которого по уравнению (11) определяется расчётное значение  $(Z - Z_0)'$  и сравнивается с «экспериментальными» по коэффициенту множественной нелинейной корреляции  $R$  и его значимости  $t_R$ . Расчёты повторяются при новом более высоком заданном значении равновесной концентрации и т.д. вплоть до начала уменьшения коэффициента корреляции  $R$  (рис. 1).

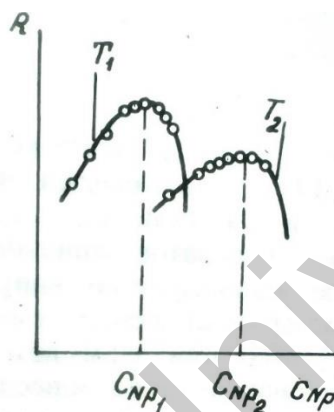


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента нелинейной множественной корреляции  $R$  уравнения (11) от варьируемой равновесной концентрации  $C_{Rp}$  для температур  $T_1$  и  $T_2$ .

Остановка расчётов запланирована при условии  $C_{Rp1} = C_{Rp2}$ . Это значение является равновесным и может использоваться в этой или иной форме  $C_{Np}$  для расчёта константы равновесия процесса растворения процесса с выделением константы скорости через параметр  $q$  обратной реакции  $k_2$  и энергии Гиббса и получения энергии активации прямой и обратной процессов растворения и кристаллизации. Последнее впервые служит для разрешения противоположного влияния прямого и обратного процессов на активацию возрастанием на термодинамическую систему. Строгий подход и решение проблемы активации указывает на то, что прямой процесс нуждается в дополнении явного запаса энергии, а обратный процесс – в изобавлении от этого избытка, что и подтверждается результатами исследований по щелочному растворению кварцевого песка (табл.).

Таблица – Изменение концентрации кремнезема ( $\gamma$ -ион/л) при растворении кварца

$\tau$ , мин	Температура, К			
	423	433	443	453
30	0,00463	0,01600	0,02308	0,03362
60	0,01070	0,02796	0,04286	0,06194
120	0,02010	0,05050	0,08188	0,10135
180	0,03081	0,06950	0,11100	0,13500
240	0,03782	0,08650	0,13420	0,15750
300	0,04450	0,09680	–	0,17200
320	–	–	0,15540	–
380	–	–	0,16720	–
440	–	–	0,17200	–

Готовность к активации процесса погашается готовностью для пассивации (через хаотизацию). Эта готовность заложена в распределении Больцмана для кинетической энергии хаотизированного движения частиц, она заложена в безостановочном движении частиц в общем состоянии покоя и готова для более крупной консистенции энергетических компоновок. На этом основана концепция хаотизированных частиц.

#### Заключение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что энергия активации строго детерминированной модели для обратных реакций отображается столь же строго, как и прямая, но с противоположным знаком «минус» и содержит смеси не расхода, а запаса энергии, причём частное выражение дефицита и избытка этим отличается в пределах точности эксперимента. Это подчёркивает возможность прохождения реакции через вероятности

содержания частиц с конечной энергией разного значения и с равной вероятностью взаимного постоянства за счёт встречных реакций. На это указывает установленные авторами равенства в энергетическом отношении величин энергии активации в рамках модели Аррениуса по вязкому течению расплавов и в рамках парциально-кластерной модели на основе воздействия энергии хаотизации тех же сплавов (рис. 2).

$E_v$ , Дж/моль

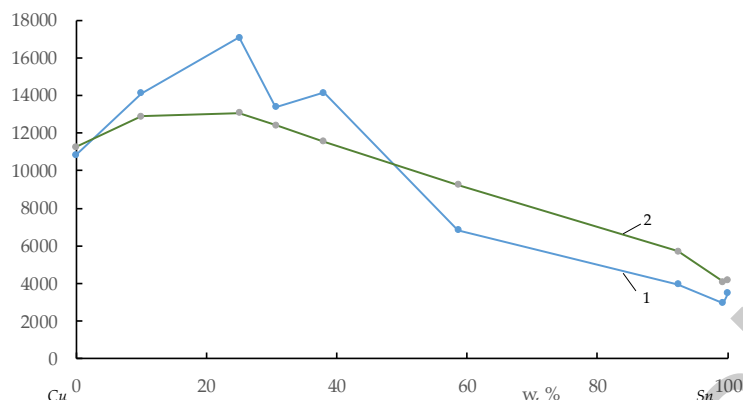


Рисунок 2 – Зависимость энергии активации вязкого течения  $E_a$  от энергии, затрачиваемой на хаотизацию системы. Близость скалярных значений энергии указывает на их действительную связь (причинно-следственную). Знак энергии противоположный, а величины отличаются всего на 5%

УДК 616-018:616:379-008.64.

## ГИСТОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ВЫЯВЛЕНИЯ ЦИНКА В ПАНКРЕАТИЧЕСКИХ ОСТРОВКАХ, ПРЕДСТАТЕЛЬНОЙ И СЛЮННЫХ ЖЕЛЕЗАХ

Мейрамов Г.Г., Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

Согласно современным представлениям цинк занимает в организме животных и человека особое место, обладая исключительно высокой биологической активностью. Биологическое значение цинка обусловлено, главным образом, его участием во многих ферментативных системах. Цинк необходим для всех процессов, связанных с усиленным клеточным делением, активно участвует в метаболизме нуклеиновых кислот и синтезе белков [1,2].

Цинк принимает участие в метаболизме и обеспечении действия гормонов гипофиза, надпочечников, поджелудочной и предстательной железы, семенников [3,5]. Участие цинка в физиологических и патофизиологических процессах во многом зависит от его содержания в организме. Цинк обнаружен во всех клетках и органах, но его содержание в них различное. Распределение его в органах и тканях связано со значением этого элемента для специфической деятельности данного органа. Наиболее богаты цинком гипофиз, сетчатка глаза, предстательная железа.

Относительно большое содержание цинка обнаружено в поджелудочной железе [4], причем установлено его преобладание в панкреатических островках [5]. Высокий уровень микроэлемента в них связан с тем, что там происходит биосинтез инсулина, образуются цинксодержащие ферменты. Известно, что инсулин синтезируется и хранится в панкреатических  $\beta$ -клетках в виде кристаллов Zn+инсулин (депо-форма) в соотношении 2:6 [2]. Полагают, что когда кристаллический инсулин высвобождается из  $\beta$ -клеток, его кристаллы растворяются и гексамер диссоциирует на активные мономеры инсулина и ионы  $Zn^{2+}$  [4].

По концентрации цинка предстательная железа превосходит более чем в 10 раз многие другие органы и ткани [5-7]. Значительные количества цинка в ней препятствуют воспалению и укрепляют местный иммунитет против инфекций.

Цинк необходим для нормального восприятия органов вкуса. Он стимулирует синтез густина – белка с большим содержанием гистидина, который находится в соке околоушных слюнных желез и отвечает за вкусовые ощущения в сосочках языка.

Существуют различные лабораторные методы определения концентрации цинка в биологических средах организма [9]. Наиболее широко используемыми на сегодняшний день являются следующие методы: пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, нейтронно-активационный анализ, X-Ray-спектрометрия, анодная инверсионная вольтамперометрия. Наряду с бесспорным преимуществом их по определению химических элементов в ничтожно малых количествах в различных объектах, они не могут быть пригодными для оценки динамики содержания жизненно важных металлов в клетках органов и тканей в условиях *in vivo* и *in vitro*, а также для выявления цитологических основ механизма развития ряда патологических состояний, обусловленных их дефицитом или избытком.

Наше внимание привлекли другие методы исследования, которые были лишены этих недостатков, обладали доступностью в исполнении при сохранении высокой чувствительности для выявления данного микроэлемента. Это дитизоновый гистохимический метод Дитизон (дифенилтиокарбазон, DZ) широко используется в аналитической химии для обнаружения ряда тяжелых металлов, в том числе и цинка, с которым он образует комплексные