

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПУСТОЙ ГИДРАТНОЙ РЕШЕТКИ НА ОСНОВЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ

Р.М. МУСАЕВ, М.А. АЛИЕВ, Р.С. БАБАЕВ, Х.Г. АГАМИРОВ

Азербайджанский Архитектурно-Строительный Университет

AZ 1073, Баку, ул.А.Султановой, 5

Изучен механизм формирования структуры пустой гидратной решетки. Проведено сравнение межмолекулярных сил и связи поверхностного мономолекулярного слоя обычной (объемной) воды. Показано, что свободный поверхностный монослой воды и гидраты имеют одинаково близкую структуру, на основе чего и было представлено описание механизма формирования образования газовых гидратов.

Механизм формирования структуры газовых гидратов изучен недостаточно, хотя о структуре самих кристаллогидратов практически все известно.

Согласно [1] формирование гидратной решетки происходит на свободной поверхности воды в ее мономолекулярном слое. В работе [2] сказанное обосновывается поверхностным явлением – автоадсорбцией воды. Рассмотрим какие результаты дает изучение формирования пустой гидратной структуры на основе изучения энергетических изменений, происходящих на свободной поверхности воды. Авторы работы [2] в результате проведенных экспериментальных работ по изучению поверхностных слоев воды пришли к заключению, что плотность поверхностного слоя воды значительно ниже плотности объемной воды. Согласно [2], плотность поверхностного монослоя воды при давлении 0,1 мПа и температуре 293К составляет 0,850 гр/см³.

Согласно авторам работы [2], понижение поверхностной плотности воды обусловлено двумя факторами: выпрямлением искривленных водородных связей и частичным поглощением поверхностных молекул воды объемной водой вследствие разрыва их водородных связей. Последнее является маловероятным, тем более, что оно просто было принято авторами работы [2] на основании того, что одно выпрямление искривленных водородных связей для принятой ими льдоподобной структуры воды не обеспечивает экспериментальной величины понижения плотности воды в ее поверхностном слое. Маловероятность разрыва водородной связи на поверхности воды следует также из того, что энергия водородной связи в поверхностном слое воды значительно превышает эту энергию в ее объеме. Вычислим эту разность энергии водородной связи при 293⁰К по формуле:

$$\Delta U = \sigma_{H_2O}^0 \cdot a + T\Delta S, \quad (1)$$

где ΔU - разность энергии водородной связи поверхностной и объемной воды, Дж/моль, a – площадь поверхности, приходящейся на 1 моль воды, м²/моль, ΔS - разность молярных энтропий для поверхности и объема воды, Дж/моль·К, T – температура, К.

В формуле (1) параметр « a » можно определить как

$$a = \frac{V_{H_2O}^\sigma}{\sigma_{H_2O}}, \quad (2)$$

где $V_{H_2O}^\sigma$ - мольный объем поверхностного слоя, м³/моль; σ_{H_2O} - толщина монослоя воды на ее поверхности, м.

В формуле (1) ΔS можно определить как:

$$\Delta S = S_{n.e.} - S_{H_2O}, \quad (3)$$

где $S_{n.в.}$ – энтропия поверхностного монослоя, Дж/ моль·К, S_{H_2O} – энтропия объемной воды, Дж/ моль·К.

Зная, что при заданном условии ($T=293^0K$): $\sigma_{H_2O}^0=72,82 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²; $S_{n.в.}=76,61$ Дж/моль·К, $S_{H_2O}=68,66$ Дж/моль·К, $V_{H_2O}^{\delta}=21,15 \cdot 10^{-6}$ м³/моль, $\sigma_{H_2O}=3,1 \cdot 10^{-6}$ Дж/м², с помощью формулы (1) можем вычислить, что $\Delta U=8158$ Дж/моль. Это означает, что энергия водородной связи поверхностного монослоя воды примерно на 30% больше энергии водородной связи объемной воды.

Таким образом, как видно из выше изложенного, разрыв водородной силы связи поверхностных молекул воды за счет адсорбции объемной воды является маловероятным.

Аналогичные результаты следуют также и из уравнения Гиббса-Гельмгольца [3]:

$$\Delta H\sigma = \sigma - \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_P \cdot T, \quad (4)$$

где $\Delta H\sigma$ – поверхностная энергия жидкости, σ – межфазное натяжение жидкости, T – температура, P – давление.

Если поверхностную энергию принять как разность энергий водородных связей поверхностной и объемной воды, то уравнение (4) можно представить как:

$$\Delta U = \frac{V_{H_2O}^{\sigma}}{\sigma_{H_2O}} \left[\sigma_{H_2O}^0 - \left(\frac{d\sigma_{H_2O}^0}{dT} \right)_P \cdot T \right], \quad (5)$$

Вычислим по этому уравнению разницу энергий водородной связи поверхностной и объемной воды при 293⁰К и 0,1мПа при следующих исходных данных:

$$V_{H_2O}^{\sigma} = 21,15 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}; \quad \sigma_{H_2O}^0 = 72,82 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2, \\ \left(d\sigma_{H_2O}^0 / dT \right) = 0,1579 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Подставив эти данные в уравнение (5) получим $\Delta U=8126,4$ Дж/моль. Выше мы для этого случая по уравнению (1) получили $\Delta U=8158$ Дж/моль.

Таким образом, как видно из результатов вычислений по уравнению (5) так и по уравнению (1), наблюдается превышение энергии поверхностной водородной связи над энергией водородной связи в объемной воде. А этот результат косвенным образом свидетельствует о том, что структуры поверхностного монослоя и объемной воды различаются. Тогда, ввиду того, что гидраты газов образуются только на поверхности контакта газа с водой, можно допустить, что структура поверхностного монослоя воды близка к структуре пустой гидратной решетки.

К такому мнению можно придти и в результате сравнения молярных энтропий поверхностного монослоя воды и воды в пустой решетке.

Сравним молярные энтропии поверхностного монослоя и гидратной воды.

В начале вычислим молярную энтропию гидратной воды. Для этого применим уравнение [4]:

$$S^{(\sigma)} = S^{(\alpha)} \cdot \left[1 - \frac{1}{\sigma \rho^{(\sigma)}} \left(\Gamma_{I(2)} - \frac{\bar{S}_{(2)}}{S^{(\alpha)}} \right) \right], \quad (6)$$

где $S^{(\sigma)}$ – молярная энтропия поверхностного слоя жидкости, $S^{(\alpha)}$ – для объемной жидкости, σ – толщина поверхностного слоя, $\rho^{(\sigma)}$ – плотность поверхностного слоя, $\Gamma_{I(2)}$ – относительная адсорбция жидкости на границе с газом, $\bar{S}_{(2)}$ – избыточная энтропия жидкости.

Теперь предположим, что поверхностный монослой объемной воды представляет собой гидратную воду. Тогда уравнение (6) можем представить в виде:

$$S_{H_2O,гид} = S_{H_2O} \cdot \left[1 - \frac{1}{\sigma_{H_2O,гид} \cdot \rho_{H_2O,гид}} \cdot \left(\Gamma_{H_2O,гид} - \frac{\bar{S}_{H_2O}}{S_{H_2O}} \right) \right], \quad (7)$$

где $S_{H_2O,гид}$ - молярная энтропия гидратной воды, Дж/моль·К, $\sigma_{H_2O,гид}$ - толщина гидратной воды (монослоя), м, $\rho_{H_2O,гид}$ - плотность гидратной воды, моль/м³, $\Gamma_{H_2O,гид}$ - автоадсорбция гидратной воды.

Для автоадсорбции гидратной воды по аналогии с автосорбцией обычной воды [4] можно написать:

$$\Gamma_{H_2O,гид} = \sigma_{H_2O,гид} (\rho_{H_2O,гид} - \rho_{H_2O}^0), \quad (8)$$

где $\rho_{H_2O}^0$ - плотность объемной воды.

Теперь вычислим по уравнению (7) молярную энтропию гидратной воды при $T=293^0\text{К}$. Зная, что $S_{H_2O} = 68,72 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $\bar{S}_{H_2O} = -0,1612 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/м}^2\cdot\text{К}$, $\rho_{H_2O,гид} = 0,0442 \cdot 10^6 \text{ моль/м}^3$; $\sigma_{H_2O,гид} = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\Gamma_{H_2O,гид} = -0,03449 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^2$, и подставив приведенные выше данные в уравнение (7), находим $S_{H_2O,гид} = 85,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$. Согласно [4], молярная энтропия поверхностной воды составляет $79,61 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

Таким образом, во-первых, устанавливаем то, что молярные энтропии поверхностной и гидратной воды близки друг другу, и во-вторых, то, что молярная энтропия гидратной воды действительно выше молярной энтропии поверхностной воды (~ на 6,4%).

Эта разница, по-видимому, является закономерной и свидетельствует о «предстоящей» достройке структуры поверхностной воды до структуры гидратной воды на указанную величину. Такой вывод следует из анализа уравнения (7). В случае достройки, т.е. выпрямления водородных связей, молярный объем воды увеличится, что должно соответственным образом привести к уменьшению числа молекул, приходящихся на единицу площади ее поверхности, т.е. $\Gamma_{1(2)}$. Кроме того, увеличение молярного объема приводит и к уменьшению плотности поверхностной воды (ρ^σ), так как число молекул остается постоянным, а в результате всего этого молярная энтропия поверхностной воды увеличится.

Надо отметить и то, что с повышением температуры происходит увеличение молярной энтропии как поверхностной, так и гидратной воды. Это означает, что с повышением температуры они отходят от своих наиболее устойчивых состояний, характерных для наименьших величин энтропий [4], и выше определенных значений температур эти структуры просто не могут существовать.

Действительно, анализы дают основание высказать мнение о том, что независимо от величины давления температурный интервал (323÷333)К является пределом существования в воде структуры, способной образовывать гидраты. По-видимому, при этих условиях водородные связи в поверхностном монослое искривлены уже до предела.

В подтверждение этого мнения можно привести экспериментальный факт, обнаруженный в работе [2]. Согласно этой работе, в температурном интервале (323÷353)К плотность поверхностного монослоя воды увеличивается до 916 кг/м^3 , т.е. по существу достигает плотности льда.

Это означает, что от структуры гидратной воды в поверхностном монослое воды оставалось не более ~5%. Разумеется, что при этих условиях образование гидратов исключается или почти исключается (имея ввиду, что роль давления при формировании гидратной структуры в данном случае не учитывается). Но судя по существующим экспериментальным данным гидратообразования газов и оно при этих условиях безсильно. Например, как следует из данных [5], даже при давлениях 391,82Мпа удалось получить гидраты метана при температуре 391,82К, причем чтобы повысить температуру гидратообразования всего лишь на 0,12К потребовалось увеличить давление газа на 28,83Мпа.

Как видно, этот факт также свидетельствует о том, что температурный интервал (323÷333)К действительно является пределом существования в воде структуры, способной образовывать газовые гидраты.

Таким образом, из всего вышеизложенного можно сделать вывод, что механизм образования пустой гидратной структуры из чистой жидкой воды заключается в выпрямлении искривленных водородных связей монослоя воды при наличии поверхности раздела фаз, и что понижение температуры и повышение давления являются стимулирующими факторами этого процесса. Можно заключить также и то, что для образования гидратной структуры присутствие газа – гидратообразователя не обязательно, важно только наличие раздела фаз. Важно отметить еще и то, что межфазное натяжение является хорошей мерой, позволяющей определить влияние различных факторов на формирование поверхностного монослоя воды в качестве гидратной структуры. Чем выше будет межфазное натяжение воды, тем выше будет степень формированности ее поверхностного моно слоя, как структуры пустой гидратной решетки.

1. Р.М.Мусаев, *Научно-техническое развитие техники и технологии подготовки и переработки газа. Сборник научных трудов ВНИПИГАЗа*, (1990) 29.
2. В.Н.Хабаров, А.И.Русанов, Н.Н.Качирова и др., *Коллоидный журнал*, **XXVII** №1 (1975) 92.
3. А.А.Жуховицкий, Л.А.Шварцман, *Физическая химия, М.*, (1968) 518.
4. В.Н.Хабаров, А.И.Русанов, Н.Н.Кочирова, *Коллоидный журнал*, **XXXVIII** №1 (1976) 120.
5. С.Ш.Бык, В.И.Фомина, *Итоги науки. Физическая химия. Газовые гидраты, М.*, (1970).

BOŞ HİDRAT QƏFƏSİNİN FORMALAŞMASI MEXANİZMİNİN MOLEKULALAR ARASI ENERJETİK DƏYİŞİLİKLƏR ƏSASINDA ÖYRƏNİLMƏSİNƏ DAİR

R.M.MUSAYEV, M.A.ALIYEV, R.S.BABAYEV, H.G.AGAMIROV

Məqalə qazların hidrat əmələ gətirməsi prosesində hidrat qəfəsi strukturunun formalaşması mexanizminin öyrənilməsinə həsr edilmişdir.

Aparılmış müvafiq hesablar nəticəsində o qənaətə gəlmək mümkündür ki, su səthi monolayının molekullar arası hidrogen əlaqələri qüvvəsi enerjisi qiymətəcə adi suyun müvafiq göstəriciləri qiymətindən böyükdür. Eyni nəticəni onların molyar entropiyalarının müqayisələrinə də aid etmək olar. Bütün bunlar isə ona dəlalət edir ki, su səthi monolayı və adi su biri birindən fərqli strukturlara malikdirlər.

Sərbəst su səthi monolayının boş hidrat qəfəsi strukturuna yaxın bir struktura malik olması haqqında ehtimal irəli sürülsün. Sərbəst su səthi monolayının molekullar arası hidrogen əlaqələri qüvvəsi enerjisi və entropiyasının suyu boş hidrat qəfəsinin müvafiq göstəricilərinin müqayisəsi isə bu ehtimalı təsdiqləmişdir.

Bütün bunların nəticəsində boş hidrat qəfəsi strukturunun sərbəst su səthi monolayında formalaşması ilə əlaqədar mexanizm irəli sürülmüşdür.

**SUMMARY ON STUDYING THE MECHANISM OF FORMATION OF EMPTY HYDRATE
CELL ON THE BASIS OF THE ENERGETIC CHANGES AMONG THE MOLECULES**

R.M.MUSAYEV, M.A.ALİYEV, R.S.BABAYEV, H.G.AGAMİROV

The article is dedicated on studying the formation of the hydrate cell structure in the process of creating the hydrate by the gas.

According to the appropriate reports showing in the article it was concluded that the value of the hydrogen relations power energy among the molecules of the water surface monolayer is greater than the value of the appropriate indicators of the conventional water. The same result can be applied to their comparisons of the molar entropy. All these above mentioned items shows that water surface and conventional water have the different structures.

The independent water surface structure has the same structure as the monolayer's empty hydrate cell structure. This assumption was confirmed according to the comparison of entropy water and the hydrogen relations power energy with the appropriate indicators of independent water surface.

As a result, the formation of the empty hydrate cell structure in the independent water surface monolayer was presented.

Редактор: М.Алиев