

Том 67, Номер 11

Ноябрь 1993

ISSN 0044-4537

*РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК*

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор  
В.М. Грязнов



МАИК НАУКА

*Российская академия наук*

# **ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

том 67 № 11 1993 Ноябрь

Основан в 1930 г.  
Выходит 12 раз в год  
ISSN: 0044-4537

*Главный редактор*  
В.М. Грязнов

*Заместители главного редактора*  
И.А. Мясников, Ю.А. Пентин

*Ответственный секретарь*  
В.В. Громов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США), Ж.-Л. Калэ (Швеция),  
Е. Ковач (Швейцария), У.А. Стилл (США),  
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Болдырев, В.В. Громов, В.М. Грязнов, Л.В. Гурвич,  
В.А. Даванков, В.М. Жулин, Я.С. Лебедев, А.А. Лопаткин,  
В.В. Лунин, И.А. Мясников, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,  
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,  
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, Н.А. Чумаевский, В.И. Шимулис

*Зав. редакцией* Н.М. Беленкина

*Адрес редакции:* 103064, Москва, ул. Обуха, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова,  
тел. 227-00-14, доб. 29-28

**Москва**  
**Международная академическая**  
**издательская компания "Наука"**

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 67, номер 11, 1993

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Влияние дисперсности частиц на критическую температуру расслоения в системах из несмешивающихся компонентов

*В. П. Красин, Ю. Н. Блащук* 2149

Теплоемкость эрбия в интервале 5 - 300 К

*Г. А. Березовский, Л. А. Боярский, Г. С. Бурханов, А. М. Казаков, Н. Б. Кольчугина, И. Е. Пауков, О. Д. Чистяков* 2153

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

О кинетике реакции газообразного гексафторида урана с хлористым водородом

*А. Н. Езубченко, А. И. Илюхин, А. В. Мерзляков* 2157

Каталитическое окисление лейкооснований молекулярным кислородом в нейтральных водных средах

I. Кинетические закономерности

*В. Г. Исак, А. Я. Сычев, Л. И. Бударин, М. Л. Казакевич, Л. Б. Возиян, С. Г. Левицкий, Ф. Зухер* 2160

Каталитическое окисление лейкооснований молекулярным кислородом в нейтральных водных средах

II. Механизм реакции

*В. Г. Исак, А. Я. Сычев, Л. И. Бударин, М. Л. Казакевич, Л. Б. Возиян, А. П. Филипов, С. Г. Левицкий* 2164

Особенности переноса электрона в оксидных катализаторах

II. Адсорбированные ион-радикалы на поверхности катализаторов  $PdY_2O_3$  и  $PdLa_2O_3$

*И. Н. Филлимонов, И. А. Иконников, А. Ю. Логинов* 2168

Состояние поверхности катализаторов  $M/Y_2O_3$  и  $M/La_2O_3$  ( $M = Ni, Pd$ ) по данным инфракрасной спектроскопии

*И. Н. Филлимонов, А. Ю. Логинов* 2175

О кинетике гетерогенных химических реакций в атмосфере

*С. Ф. Тимашев* 2181

Дегидрирование циклогексанола с удалением водорода через мембранный катализатор

*Н. Л. Басов, В. М. Грязнов, М. М. Ермилова* 2185

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Спектроскопическое исследование сольватации карбазола в бинарных растворителях

*В. В. Некрасов, Л. В. Волкова* 2190

Диэлектрические свойства бесконечно разбавленных растворов

*А. А. Потапов* 2193

Затвердевание переохлажденных эвтектических расплавов

*В. И. Псарев* 2199

Влияние состава растворителя вода-диметилсульфоксид на константу диссоциации глицина

*В. А. Исаева, С. Ф. Леденков, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов* 2202

---

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Три эквивалентные градиентные линии пути инверсии молекулы  $PF_3$   
*Р. М. Миняев* 2205
- Квантово-химическое исследование взаимодействия многоатомных анионов с молекулой ацетонитрила и ее комплексами с  $Li^+$  и  $Na^+$   
*И. С. Перельгин, С. А. Шатохин, М. М. Карнасас* 2210
- Оценивание потенциала межмолекулярного взаимодействия методом регуляризации
- III. Взаимодействие атомов аргона, криптона и ксенона  
*В. И. Шимулис, Дж. Л. Ратнасекера, Л. В. Сальникова* 2214
- Термическая поляризация спинов и знаки констант спин-спинового взаимодействия в радикальных парах  
*С. Д. Чемерисов, Д. С. Типикин, О. Я. Гринберг, Я. С. Лебедев* 2220
- 

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Численный анализ энергетической неоднородности комплексообразующих кремнеземов  
*Ю. В. Холин, С. А. Мерный* 2224
- Связь между двумя моделями сорбции химически модифицированными кремнеземами  
*Ю. В. Холин, С. А. Мерный* 2229
- Планарные сорбирующие материалы из базальтового волокна
- IV. Волновые режимы динамики сорбции в неоднородном слое сорбента  
*М. С. Сафонов, В. К. Бельнов, Н. М. Воскресенский* 2232
- Ассоциация  $Pd$ -(*n*-сульфофенил)этиопорфирина и тетра(4-*N*-метилпиридил)порфина в жидких растворах  
*В. В. Сапунов, Г. Д. Егорова* 2238
- 

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

- Об особенностях проницаемости аммиака через перфторированную сульфокатионитовую мембрану в  $Cu^{2+}$ -форме  
*С. А. Чижанов, В. В. Валуев, А. В. Воробьев, В. И. Волков* 2242
- 

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

- Влияние перемешивания на фотоиндуцированный кинетический фазовый переход в реакции Бриггса–Раушера в условиях непроточного реактора  
*В. К. Ванаг, А. О. Айт* 2246
- Анизотропия спектров ЭПР при фотоселекции и фотоориентации  
*А. Х. Воробьев* 2253
- 

## ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- О прогнозировании величин температур кипения органических соединений на базе принципа линейности свободных энергий  
*Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов, Т. В. Беликова* 2258
- Обобщенный закон фильтрования  
*О. Л. Брук* 2264
- Изучение миграции катионов в полимерно-солевых композициях на основе поливинилового спирта  
*А. А. Остроушко, М. В. Слинкина, Л. И. Волосенцева, И. П. Остроушко, Н. В. Миронова, Д. А. Пименов* 2267

Радиационные и энергетические характеристики двухатомных молекул (банк данных) <i>Л. А. Кузнецова, Е. А. Пазюк, А. В. Столяров</i>	2271
Зависимость давления Лапласа от кривизны выпуклого мениска в узких несмачиваемых капиллярах <i>Е. Н. Бродская, Е. М. Пиотровская</i>	2275
О температуре Дебая кубического бинарного ионного кристалла <i>М. Н. Магомедов</i>	2280

---

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ядерная магнитная релаксация алканов <i>Г. А. Козлов, А. Г. Козлов</i>	2287
Термодинамические свойства некоторых кетонов в интервале температур 273 - 473 К и давлений 0.1 - 156.8 МПа <i>В. А. Атоян</i>	2288
Закономерности сорбции ионов кадмия из растворов азотной и серной кислот на ионитах <i>М. Х. Умаррахунов, У. А. Мухамедгалиева, Н. У. Ризаев</i>	2292
Термодинамика взаимодействия катионов двухвалентных металлов с азотфосфорсодержащими поликомплексонами <i>А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова, В. М. Перельгин, В. М. Балакин</i>	2294
Кристаллизация переохлажденных соединений $A^3B^5$ <i>В. А. Елюхин, Л. П. Сорокина, Ю. П. Хапачев</i>	2297
Определение изопиестических концентраций электролитов экстраполяцией в область пересыщенных растворов <i>Д. А. Денисов, Ю. Г. Фролов</i>	2299
К термодинамике критического состояния <i>Е. Д. Солдатова</i>	2302
Изменение энтальпии при переходе ионов $Tb^{4+}$ , $Am^{4+}$ и $Pu^{4+}$ из кубической в октаэдрическую координацию в кислородном окружении <i>Л. А. Резницкий</i>	2306
Расчет стандартных энтропий сольватации катионов на основе термодинамического цикла <i>А. И. Мишустин, В. Ф. Столыпин</i>	2307
Разделение изотопов лития и кальция при химическом изотопном обмене в экстракционных системах с фосфорилсодержащими подандами <i>А. В. Левкин, С. В. Бондарева, В. Е. Баулин, В. И. Жилов, А. Ю. Цивадзе</i>	2309
Селективный перенос одно- и двухвалентных катионов в мембранах из сульфатсодержащих ароматических полиамидов <i>Ю. Э. Кириш, И. М. Малкина, Ю. А. Федотов, С. Ф. Тимашев</i>	2312

---

## ДИСКУССИИ

О применимости метода слоя конечной толщины для описания адсорбции на твердых поверхностях <i>А. А. Лопаткин</i>	2315
Комментарий к статье Н.Д. Гудкова "К вопросу о предельной эффективности преобразования лучистой энергии в работу" <i>В. Н. Пармон</i>	2321

К описанию изотермы полислоистой адсорбции <i>Г. Л. Аранович</i>	2323
Полислоистая адсорбция и аппроксимационные изотермы <i>Ю. К. Товбин</i>	2325

---

**МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ,  
АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ**

Селективность восстановительной сорбции благородных металлов активными углями <i>Ю. А. Тарасенко, А. А. Багреев, В. В. Яценко</i>	2328
Восстановительная сорбция как метод раздельного выделения металлов из растворов <i>Ю. А. Тарасенко, Г. В. Резник, А. А. Багреев, А. А. Лысенко</i>	2333

---

**ХРОНИКА**

Михаил Михайлович Дубинин (1901 - 1993)	2336
---	------

---

---

Сдано в набор 30.04.93 г.	Подписано к печати 01.10.93 г.	Формат бумаги 60 × 88 <sup>1</sup> / <sub>8</sub>		
Офсетная печать	Усл. печ. л. 240	Усл. кр.-отт. 229 тыс.	Уч.-изд. л. 27.5	Бум. л. 12.0
	Тираж 942 экз.	Зак. 354	Цена 27 р. 00 к.	

---

УДК 541.012

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ  
НА КРИТИЧЕСКУЮ ТЕМПЕРАТУРУ РАССЛОЕНИЯ  
В СИСТЕМАХ ИЗ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ КОМПОНЕНТОВ

© 1993 г. В. П. Красин, Ю. Н. Блащук

Московский автомобилестроительный институт (ВТУЗ – ЗИЛ)

Поступила в редакцию 10.12.92 г.

На основании термодинамических оценок показано, что в двухкомпонентных системах с расслоением в жидком состоянии (в случае, когда размер частиц расплава не превышает нескольких микрометров) следует ожидать смещения границы раздела между областью однородного расплава и двухфазной областью в сторону более низких температур по сравнению с обычными диаграммами состояния. Установлено, что снижение верхней критической температуры расслоения происходит тем значительнее, чем выше степень дисперсности частиц расплава. Расчеты проведены для трех двухкомпонентных систем Al–In, Cu–Pb и Cu–Cr.

Известно, что на основе металлических систем, компоненты которых образуют диаграммы состояния с расслоением в жидком состоянии, могут быть получены материалы с высокими антифрикционными свойствами [1]. Так как получение литых материалов этого типа сопряжено со значительными технологическими трудностями, обусловленными различием плотностей образующихся фаз, то одним из важных параметров, определяющих возможность изготовления материала с необходимыми свойствами, является величина критической температуры, при которой происходит расслоение однородного расплава на две несмешивающиеся жидкости.

В работе [2] отмечаются существенные различия между обычными диаграммами состояния, отражающими условия равновесия достаточно больших объемов существующих фаз и диаграммами состояния для систем, состоящих из высокодисперсных частиц. Авторами [2] рассмотрены два типа метастабильных диаграмм состояния: эвтектического типа и диаграммы с промежуточными фазами. Причиной смещения межфазных границ является влияние на фазовые равновесия поверхностной энергии, которая вносит существенный вклад только в том случае, если размер частиц по порядку величины не превосходит некоторого порогового значения.

В данной работе делается попытка оценить влияние степени дисперсности частиц расплава на положение температурных границ несмешиваемости в двухкомпонентных системах с расслоением в жидком состоянии.

Все рассуждения, которые приводятся ниже, могут быть применены к любой системе, имеющей диаграмму состояния монотектического типа, однако для удобства изложения остановимся на конкретной системе Al–In (рис. 1), поскольку на ее диаграмме состояния существует широкий интервал температур несмешиваемости.

Свободная энергия смешения  $\Delta G_{см}(x_2)$  одного моля расплава, содержащего  $x_2$  мол. доли второго компонента, в приближении регулярных растворов [4] может быть рассчитана по уравнению:

$$\Delta G_{см}(x_2) = \Omega x_2(1 - x_2) + RT[(1 - x_2)\ln(1 - x_2) + x_2\ln x_2], \quad (1)$$

где  $\Omega$  – энергия взаимного обмена, зависящая от соотношения между энергиями парных связей атомов в расплаве;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Поверхностное натяжение двухкомпонентного расплава  $\sigma(x_2)$  в первом приближении можно рассчитать, используя модель совершенного раствора [5], из уравнения:

$$\exp[-\sigma(x_2)\alpha/RT] = (1 - x_2) \exp(-\sigma_1\alpha/RT) + x_2 \exp(-\sigma_2\alpha/RT), \quad (2)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – поверхностные натяжения чистых компонентов,  $\alpha$  – площадь 1 моля расплава в монослое<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Здесь принято часто используемое допущение, что  $\alpha = (\alpha_1 + \alpha_2)/2$ , где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  – площади монослоя чистых компонентов.

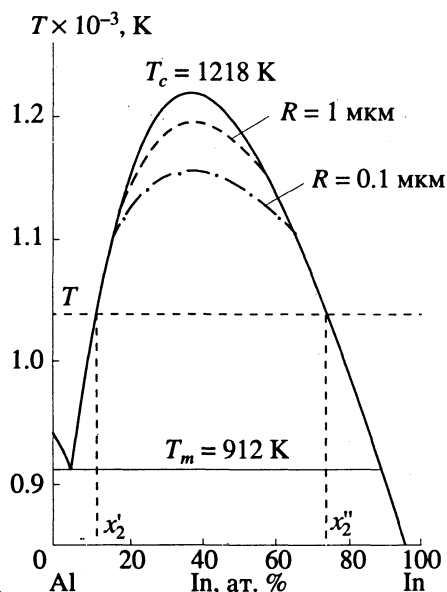


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Al–In [3].

Для системы Al–In монотектическая реакция протекает при  $T_m = 912$  К, а максимальная критическая температура, при которой еще происходит расслоение, равна  $T_c = 1218$  К. В соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1) этой системы, при произвольной промежуточной температуре  $T$  ( $T_m < T < T_c$ ) для расплавов, содержание индия  $x_2$  в которых удовлетворяет условию  $x_2' < x_2 < x_2''$ , более термодинамически устойчивым должен быть не однородный расплав, а состояние, в котором в равновесии находятся две несмешивающиеся жидкости. Однако это справедливо только в том случае, если мы имеем дело с макрообъемами расплава, когда вкладом поверхностной энергии фаз можно пренебречь по сравнению с объемными составляющими свободной энергии.

Так как на величину энергии границ раздела фаз существенно влияет форма поверхности, то для проведения любых количественных оценок необходимо выбрать определенную модель, по которой проходит процесс расслоения.

Рассмотрим такую модельную ситуацию, когда некоторая масса расплава Al–In занимает объем шара радиусом  $R$ . При этом для удобства будем считать, что расплав имеет эквиатомный состав (50 ат. % алюминия и 50 ат. % индия). В этом случае, если расплав находится при некоторой температуре  $T$ , удовлетворяющей условию  $T_m < T < T_c$ , то для мелкодисперсных частиц расплава ( $R \leq 1$  мкм) уже нельзя заранее утверждать, что расплав эквиатомного состава будет термодинамически менее устойчивым, чем состояние из двух несмешивающихся жидкостей.

Это связано с тем, что для небольших порций расплава уменьшение объемной составляющей свободной энергии, которое имеет место при расслоении, оказывается соизмеримым с увеличением поверхностной энергии при этом процессе.

Дальнейшие расчеты существенно упрощаются, если предположить, что образующиеся при распаде расплава по форме также представляют собой шары. В соответствии с известным из металлографии [6] правилом рычага, каждый из образовавшихся шаров должен содержать вдвое меньшее количество атомов по сравнению с расплавом эквиатомного состава. Однако, вследствие различия атомных объемов компонентов и составов новых фаз, радиусы обоих шаров  $R_1$  и  $R_2$  будут отличаться по величине.

Рассчитаем изменение свободной энергии  $\Delta G$  при распаде первоначального расплава на две несмешивающиеся жидкости, предполагая, что конденсированные фазы не контактируют друг с другом, т.е. все поверхности раздела представляют собой границы типа жидкость–газ. Тогда значение этой величины может быть получено из уравнения:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 - \Delta G_3, \quad (3)$$

где  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_2$  – свободные энергии образования расплавов составов  $\tilde{x}_2'$  и  $\tilde{x}_2''$ , которые занимают объемы шаров с радиусами  $R_1$  и  $R_2$  соответственно;  $\Delta G_3$  – свободная энергия образования расплава эквиатомного состава, занимающего объем шара радиуса  $R$ . Величины, входящие в (3), могут быть рассчитаны из соотношений:

$$\Delta G_1 = \frac{v}{2} \Delta G_{\text{см}}(\tilde{x}_2') + 4\pi R_1^2 \sigma(\tilde{x}_2'), \quad (4)$$

$$\Delta G_2 = \frac{v}{2} \Delta G_{\text{см}}(\tilde{x}_2'') + 4\pi R_2^2 \sigma(\tilde{x}_2''), \quad (5)$$

$$\Delta G_3 = v \Delta G_{\text{см}}(x_3) + 4\pi R^2 \sigma(x_3). \quad (6)$$

При получении уравнений (4) – (6) использованы следующие обозначения:  $v$  – количество молей вещества в шаре радиусом  $R$ ;  $\Delta G_{\text{см}}(x_2)$  и  $\sigma(x_2)$  – значения характеристик расплава, рассчитанные для конкретных составов расплава по уравнениям (1) и (2);  $x_3 = 0.5$  – содержание второго компонента в расплаве эквиатомного состава. Значения  $\tilde{x}_2'$  и  $\tilde{x}_2''$  определяются как точки касания общей касательной к кривым свободной энергии  $\Delta G_1(x_2)$  и  $\Delta G_2(x_2)$ , и в математическом виде условие равно-



весия образовавшихся фаз записывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_1}{\partial x_2}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial \Delta G_2}{\partial x_2}\right)_{x_2} \quad (7)$$

Уравнение (7) выражает необходимость равенства химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах и является основным уравнением, используемым при расчете любых фазовых границ, в том числе и купола расслоения (бинодали) [7].

Известно, что объемная составляющая свободной энергии с увеличением количества расплава растет по закону  $R^3$ , в то же время поверхностная энергия пропорциональна  $R^2$  и возрастает медленнее объемной. Это приводит к тому, что для систем с положительными значениями энергии взаимного обмена<sup>2</sup> при увеличении радиуса шара  $R$  величина  $\Delta G$ , входящая в (3), при некотором значении  $R_{кр}$  меняет знак с положительного на отрицательный. Это значение радиуса в дальнейшем будем называть критическим радиусом шара.

Так как для самопроизвольного протекания любого термодинамического процесса требуется, чтобы изменение свободной энергии было величиной отрицательной ( $\Delta G < 0$ ), то для расслоения расплава эквипотенциального состава на две жидкости необходимо, чтобы объем расплава превышал объем шара критического радиуса.

Расчеты, проведенные для расплавов системы Al-In (рис. 2), показывают, что при увеличении температуры от температуры монотектического превращения  $T_m$  до температуры, соответствующей верхней точке купола расслоения  $T_c$ , величина критического радиуса возрастает на несколько порядков. При температурах выше  $T_c$ , как и следует из диаграммы состояния, практически любые микрообъемы ( $R_{кр} > 10$  мкм) являются стабильными и не претерпевают распада. Этот результат свидетельствует о том, что предложенная модель правильно указывает направление, в котором происходит смещение равновесия между фазами в системе, т.е. и при учете поверхностной энергии фаз модель предсказывает снижение склонности расплавов к расслоению при увеличении температуры.

Очевидно, что с помощью уравнений (3) - (6) можно решить и обратную задачу. Зафиксировав радиус шара с расплавом эквипотенциального состава, можно найти границу между двухфазной областью, где в равновесии находятся две несмешивающиеся жидкости, и областью существования однородного расплава. Для системы Al-In эти границы построены для частиц с  $R = 0.1$  мкм и  $R = 1$  мкм (рис. 1).

<sup>2</sup> Только в таких системах может происходить расслоение.

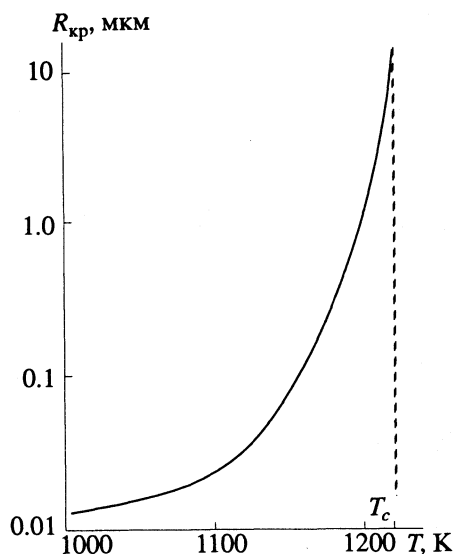


Рис. 2. Зависимость критического радиуса от температуры расплава в системе Al-In.

Аналогичные расчеты были проведены для систем Cu-Pb и Cu-Cr (таблица). Величины  $\Delta T_c$  рассчитаны по уравнению:

$$\Delta T_c = T_c - T_c(R), \quad (8)$$

где  $T_c$  и  $T_c(R)$  – максимальные критические температуры расслоения для случая, если рассматриваются макрообъемы расплава, и для частиц радиуса  $R$  соответственно. В таблице величина  $\Delta\sigma$  – разность поверхностных натяжений компонентов.

При уменьшении размера частиц расплава величина  $\Delta T_c$  возрастает. Это обусловлено тем, что вклад поверхностной энергии в полную свободную энергию увеличивается с уменьшением размера частиц.

Таким образом, исходя из термодинамических оценок, в системах, имеющих диаграммы состояния монотектического типа, в случае, если размер частиц расплава не превышает нескольких микрометров, следует ожидать смещения границы раздела между областью однородного расплава и двухфазной областью в сторону более низких температур, по сравнению с положением этих границ на обычных диаграммах состояния. Снижение верхней критической температуры расслоения

Исходные данные и результаты расчета величин  $\Delta T_c$  при  $R = 0.1$  (I) и 1 мкм (II) в некоторых металлических системах

Система	$\Delta\sigma$ , Н/м	$\Omega$ , кДж/моль	$\Delta T_c$ , К		Источник
			I	II	
Al-In	0.341	19.5	62	23	[8 - 10]
Cu-Pb	0.915	25.7	74	17	[8 - 10]
Cu-Cr	0.520	39.0	180	28	[8, 10, 11]

ения происходит тем значительнее, чем выше степень дисперсности частиц расплава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федорченко И.М., Пугина Л.И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. Киев: Наук. думка, 1980. 403 с.
2. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
3. Физическое металловедение / Под ред. Р.У. Кана, П.Т. Хаазена. Т. 2. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1987. С. 237.
4. Свэлин Р.А. Термодинамика твердого состояния. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1968. 316 с.
5. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1989. 501 с.
6. Лившиц Б.Г. Металлография. М.: Металлургия, 1990. 236 с.
7. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1966.
8. Смитлз К.Дж. Металлы: Справ. изд. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
9. Кубашевский О., Олкокк К.Б. Металлургическая термохимия. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 393 с.
10. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Пер. с англ. Т. 1, 2. М.: Металлургиздат, 1962. 1488 с.
11. Kaufman L. // CALPHAD. 1978. V. 2. № 2. P. 138.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

### ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЭРБИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 5 - 300 К

© 1993 г. Г. А. Березовский\*, Л. А. Боярский\*, Г. С. Бурханов\*\*, А. М. Казаков\*,  
Н. Б. Кольчугина\*\*, И. Е. Пауков\*, О. Д. Чистяков\*\*

*\*Российская академия наук, Сибирское отделение,  
Институт неорганической химии, Новосибирск*

*\*\*Институт металлургии им. А.А. Байкова, Москва*

Поступила в редакцию 02.02.93 г.

В интервале 5 - 300 К измерена изобарная теплоемкость образца эрбия высокой чистоты. Ниже 90 К обнаружены четыре аномалии теплоемкости, связанные с магнитными фазовыми переходами. Рассчитаны термодинамические функции эрбия, проведено сравнение полученных результатов с литературными данными.

В твердом состоянии редкоземельный элемент эрбий имеет одну кристаллическую структуру – гексагональную плотноупакованную. Ниже 90 К в этом металле наблюдается магнитное упорядочение, сопровождаемое фазовыми переходами. Нейтроннографические и магнитные исследования [1, 2] позволили выделить четыре магнитоупорядоченные фазы:  $\alpha$  (87 - 53 К),  $\beta_1$  (53 - 24 К),  $\beta_2$  (24 - 19 К) и  $\gamma$  (ниже 19 К). Антиферромагнитная  $\alpha$ -фаза описывается продольной волной спиновой плотности (ПВСП), в  $\beta$ -фазах наряду с ПВСП появляется геликоидальная компонента момента в базисной плоскости кристалла с тем же периодом, что и ПВСП (сложная спираль),  $\gamma$ -фаза ферромагнитна. Переходы между  $\beta$ -фазами связаны с изменением периода магнитной структуры: в фазе  $\beta_2$  последний равен четырем периодам ГПУ-решетки эрбия вдоль оси шестого порядка.

Таким образом, в интервале 19 - 24 К наблюдается соизмеримость кристаллической и магнитной структур. Видоизменения магнитных структур при эксперименте фиксируются как фазовые переходы. Кроме интервала соизмеримости в эрбии, как и в некоторых других редкоземельных элементах, существуют изолированные точки соизмеримости магнитной и кристаллической структур [3]. При этих, как их называют, кросс-точках могут наблюдаться аномалии некоторых физических свойств. Однако сообщений о тепловых эффектах в кросс-точках (в том числе и для эрбия) в печати не появлялось.

Термодинамические свойства эрбия при низких температурах впервые были изучены группой Спеддинга в 1955 г. [4]. Ими был получен достаточно чистый эрбий в количествах, необходимых для исследований. Спектрографический анализ показал наличие в образце менее 0.01% кальция, магния, кремния, иттрия. Содержание железа, тантала, азота, кислорода и других РЗМ

не определялось. Приведены таблицы экспериментальных и выровненных значений теплоемкости  $C_p$ , рассчитаны термодинамические функции до 300 К. На зависимости  $C_p(T)$  в интервале от 15 до 300 К наблюдались три аномалии: в точке Нееля ( $T_N = 84$  К), на границе фаз  $\alpha$  и  $\beta_1$  ( $T_B = 53.5$  К) и в точке Кюри ( $T_C = 19.9$  К). Позднее теплоемкость эрбия измерялась в узких интервалах температур: от 0.4 до 23 К [5], от 1.5 до 70 К [6], а также ниже 4 К [7 - 9]. Точность измерения величин  $C_p$  в этих работах была невысокой, результаты представлены в виде рисунков или интерполяционных уравнений. Ниже 0.5 К обнаружен ядерный вклад  $C_n$  в теплоемкость эрбия [5, 7 - 9]. Следует отметить, что аномалия теплоемкости на границе  $\beta_1$ - и  $\beta_2$ -фаз ( $T_H$ ) впервые обнаружена нами [10, 11].

Нами проведено экспериментальное исследование тепловых свойств монокристаллического эрбия высокой чистоты в интервале температур 5.6 - 300 К с целью уточнения термодинамических функций и изучения магнитных фазовых переходов. Образец (в виде друзы) получали очисткой технического эрбия методом двойной вакуумной сублимации [12, 13]. Для удобства заполнения калориметрической ампулы друзу предварительно разделяли на небольшие фрагменты. Содержание примесей в образце (ат. %): С -  $3 \times 10^{-3}$ , О -  $9 \times 10^{-3}$ , N -  $6 \times 10^{-4}$ , другие примеси (48 элементов) – на уровне  $1 \times 10^{-5}$  -  $1 \times 10^{-3}$ . Резистное отношение  $R(300 \text{ К})/R(4.2 \text{ К})$  составляет от 50 до 120 для разных кристалликов в зависимости от их ориентации. Для эрбия технической чистоты это отношение равно 5 - 9. Следует отметить, что для образцов, использованных в [5], резистное отношение составляло 38 - 54, в других работах эта характеристика не приводится.

Для измерения изобарной теплоемкости эрбия использовали вакуумный адиабатический калориметр с импульсным вводом тепла. Обрац

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкости ( $C_p$ , Дж/(моль К)) эрбия

T, K	$C_p$	T, K	$C_p$	T, K	$C_p$	T, K	$C_p$
Серия 1		55.51	29.56	85.66	34.57	170.66	25.63
8.16	1.578	56.64	29.53	86.34	34.05	201.20	25.96
8.86	1.778	57.82	29.62	87.04	28.29	203.41	25.99
9.61	2.191	58.96	29.76	87.76	25.98	Серия 14	
10.36	2.688	60.09	29.95	88.49	25.14	207.51	25.98
11.11	3.270	61.18	30.11	89.23	25.05	211.99	26.02
12.46	4.459	62.53	30.37	Серия 9		216.42	26.07
13.54	5.376	64.32	30.68	86.63	32.72	220.79	26.09
14.42	6.339	66.27	31.02	87.21	27.60	225.28	26.15
15.36	7.334	68.14	31.55	88.53	25.29	229.89	26.33
16.34	8.500	69.96	31.65	89.27	25.07	234.45	26.25
Серия 2		71.84	31.99	92.62	24.83	238.97	26.26
17.11	9.730	73.77	32.30	94.34	24.78	243.45	26.30
17.89	12.07	75.64	32.62	96.04	24.76	247.90	26.33
18.44	20.94	77.47	32.93	97.70	24.76	252.31	26.32
18.74	50.83	79.24	33.20	99.33	24.77	256.69	26.34
19.00	25.06	80.98	33.58	100.95	24.78	Серия 15	
19.44	15.87	Серия 5		Серия 10		261.55	26.34
20.00	14.25	25.19	16.81	102.18	24.77	265.91	26.38
20.59	14.02	25.83	17.77	104.30	24.82	271.08	26.39
21.31	14.07	26.45	18.04	106.39	24.86	275.46	26.43
22.13	14.41	27.06	18.24	108.43	24.88	279.78	26.44
23.02	14.95	27.66	18.52	110.46	24.89	284.05	26.50
23.96	15.59	28.24	18.76	112.44	24.91	288.28	26.46
24.85	16.40	28.81	19.03	Серия 11		Серия 16	
25.69	17.60	Серия 6		115.82	24.97	45.95	27.88
26.56	18.13	17.65	10.72	119.15	25.00	47.06	28.21
27.48	18.46	17.99	12.38	122.41	25.02	48.13	28.72
28.32	18.81	18.30	14.74	125.61	25.07	49.17	29.22
29.29	19.31	18.54	24.24	128.74	25.12	50.18	29.63
30.58	19.96	18.67	49.68	131.82	25.16	51.04	29.88
Серия 3		18.79	28.26	134.85	25.21	51.76	30.41
31.90	20.68	18.94	26.59	137.84	25.23	52.47	30.67
33.03	21.29	19.13	18.87	140.78	25.28	53.16	30.41
34.11	21.85	19.39	15.82	143.67	25.32	53.85	30.05
35.15	22.43	19.68	14.69	146.52	25.34	54.54	29.77
36.14	22.96	19.98	14.18	149.34	25.37	Серия 17	
37.17	23.49	Серия 7		152.13	25.37	22.51	14.43
38.22	24.01	5.56	0.3234	154.89	25.04	23.30	15.00
39.23	24.54	6.35	0.6581	157.62	25.42	24.05	15.84
40.21	25.03	7.03	0.8985	Серия 12		24.68	16.16
41.63	25.49	7.85	1.251	166.62	25.62	25.28	16.99
42.08	25.93	8.73	1.703	169.94	25.66	26.41	17.73
42.97	26.38	9.63	2.182	174.30	25.69	Серия 18	
43.94	26.86	10.55	2.825	177.51	25.73	294.40	26.54
44.96	27.24	11.43	3.483	180.70	25.77	298.04	26.51
Серия 4		Серия 8		183.85	25.82	301.65	26.61
47.65	28.45	78.17	32.95	186.98	25.87	305.23	26.63
48.71	28.98	79.29	33.20	190.08	25.89	Серия 19	
49.81	29.50	80.31	33.38	193.19	25.91	295.16	26.67
51.03	29.89	81.48	33.63	Серия 13		298.90	26.59
52.18	30.60	82.90	33.93	160.48	25.46	302.60	26.54
53.30	30.34	84.12	34.23	163.94	25.54	306.03	26.64
54.41	29.82	84.98	34.47	167.33	25.61		

эрбия (19.9509 г) помещали в выточенную из никеля калориметрическую ампулу, которая герметично закрывалась завинчивающейся крышкой. Масса пустой ампулы 31.8 г, полезный объем – 10 см<sup>3</sup>. Температуру ампулы измеряли платиновым термометром сопротивления типа ТСПН-2А ( $R_0 = 100$  Ом). Предварительно была измерена теплоемкость пустой ампулы. Среднее отклонение экспериментальных значений  $C_{пуст}$  от выровненной кривой составляет 0.35% в интервале 5 - 20 К и 0.03% – выше 20 К. Для проверки методики была определена теплоемкость 6.0381 г бензойной кислоты в 32 экспериментальных точках интервала 5 - 276 К. Согласие со стандартными значениями [14] можно считать вполне удовлетворительным: 0.2% от 20 до 273 К и 1 - 3% – ниже 10 К.

Теплоемкость эрбия была измерена в 200 экспериментальных точках интервала температур 5.56 - 306.0 К (табл. 1). Ошибка определения теплоемкости, оцененная по отклонению экспериментальных точек от сглаженной кривой, составила в среднем 0.02% в интервале 50 - 300 К, 0.1% – от 10 до 50 К и возросла до 0.5% ниже 10 К. На основе выровненных значений теплоемкости рассчитаны энтропия, разность энтальпий и приведенная энергия Гиббса (табл. 2). При оценке погрешности термодинамических функций при 298.15 К учитывалась только погрешность измерения теплоемкости в исследованном интервале температур.

Для расчета энтропии и энтальпии ниже 5 К использовали зависимость теплоемкости (мДж/(моль К))

$$C_p = 10T + 0.275T^3 + 9.3T^3 \exp(-11.2/T),$$

в которой представлены электронный, решеточный и магнитный вклады [5]. Вклад ядерной составляющей  $C_j$  (ниже 1 К) при расчете величин  $S$  и  $H$  не учитывался.

Наблюдаются некоторые различия между результатами измерений теплоемкости, приведенными в нашей работе и в работе [4]. Полученные значения энтропии и разности энтальпий при 298.15 К довольно близки, отличаясь на 1.7 и 0.6% соответственно. Однако для нашего образца зависимость  $C_p(T)$  ниже точки Нееля лежит выше зависимости  $C_p(T)$ , взятой из [4], примерно на 4%, и, наоборот, выше  $T_N$  наша зависимость  $C_p(T)$  лежит ниже на ~4%. На кривой температурной зависимости теплоемкости (рис. 1) видны четыре аномалии, соответствующие точкам фазовых переходов: точке Кюри  $T_C$  (18.74 К), переходу из соизмеримой фазы в несоизмеримую  $T_H$  (25.8 К), ориентационному переходу  $T_B$  (52.5 К) и точке Нееля  $T_N$  (85.7 К).

Специального исследования по выяснению рода фазовых переходов мы не проводили. Температурный гистерезис в точках  $T_C$  и  $T_B$  ранее наблюдали при измерении теплоемкости [4]. Гисте-

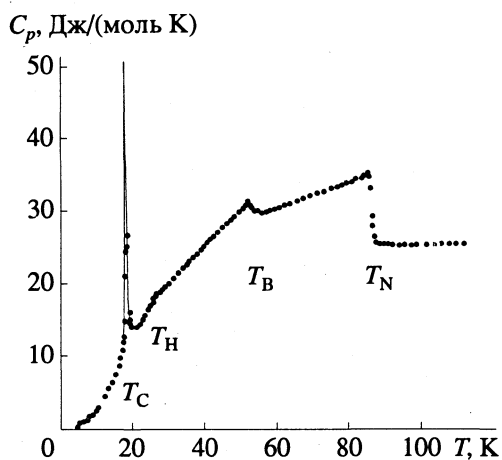


Рис. 1. Теплоемкость эрбия.

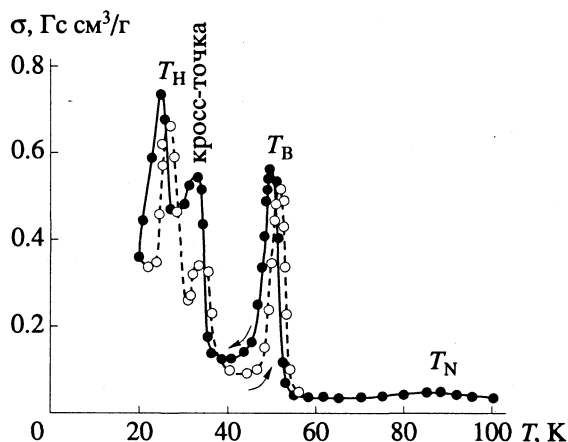


Рис. 2. Температурная зависимость магнитного момента эрбия вдоль оси шестого порядка.

резисные явления отмечены в  $T_H$  и  $T_B$  при измерении магнитной восприимчивости (рис. 2). Таким образом, три из четырех фазовых перехода (кроме точки Нееля) могут быть интерпретированы как переходы первого рода. Оцененные нами тепловые эффекты составляют:  $\Delta_i H(T_C) = 19.5$  Дж/моль,  $\Delta_i H(T_H) = 2.10$  Дж/моль. Мы не смогли оценить энтальпию перехода в  $T_B$  из-за неопределенности при выделении регулярной части (см. рис. 1). В точке Нееля, вероятно, имеет место фазовый переход второго рода. Однако, как и в случае тулия [15], переход в антиферромагнитное состояние не описывается в рамках флуктуационной теории фазовых переходов.

Нами была предпринята попытка обнаружить аномалию теплоемкости в кросс-точках эрбия. Только при измерении величин  $C_p$  методом непрерывного нагрева удалось наблюдать очень малый (~0.02 Дж/моль) и нерегулярно воспроизводимый тепловой эффект вблизи 33 К, связанный с прохождением кросс-точки. В других кросс-точках, при более высоких температурах,

**Таблица 2.** Значения  $C_p^\circ(T)$ ,  $\Phi^\circ(T)$ ,  $S^\circ(T)$  в Дж/(моль К) и  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  в Дж/моль для эрбия

$T, K$	$C_p^\circ(T)$	$\Phi^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$
5	(0.220)	(0.050)	(0.160)	(0.550)
10	2.455	0.322	0.947	6.25
15	6.932	0.794	2.715	28.81
18.74	11.05	1.367	4.692	62.31
18.74	12.11	1.367	5.732	81.81
20	12.94	1.666	6.548	97.64
25	16.42	2.967	9.819	171.3
25.8	17.51	3.184	9.870	172.5
30	19.54	4.393	13.17	263.3
35	22.39	5.880	16.40	368.2
40	24.99	7.390	19.56	486.8
45	27.35	8.913	22.64	617.7
50	29.65	10.44	25.64	760.2
52.5	30.65	11.19	27.11	835.7
60	29.90	13.43	31.10	1060
70	31.66	16.31	35.84	1367
80	33.37	19.02	40.17	1692
85.7	34.65	20.50	42.51	1886
90	24.97	21.59	43.88	2006
100	24.76	23.95	46.49	2254
150	25.37	33.26	56.65	3508
200	25.97	40.08	64.04	4792
250	26.32	45.47	69.87	6099
273.15	26.42	47.64	72.20	6709
300	26.62	49.95	74.69	7421
298.15	26.61	49.79	74.52	7372
	$\pm 0.02$	$\pm 0.10$	$\pm 0.15$	$\pm 10$

тепловой эффект не проявился. Следует отметить, что при измерении магнитного момента в слабых полях вблизи 33 К появляется большой сигнал, сравнимый по величине с отклонениями в точках  $T_B$  и  $T_H$  (рис. 2).

В заключение следует отметить, что проведенное исследование значительно уточняет данные о термодинамике эрбия ниже 300 К. Использо-

ванный нами образец высокого качества достаточно полно охарактеризован. Полученные результаты переданы в банк термодинамических данных ИВТАНТЕРМО.

Выражаем благодарность А.Г. Блинову за измерение резистного отношения для эрбия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Habenschuss M., Stassis C., Sinha S.K. et al. // Phys. Rev. 1974. V. B10. № 3. P. 1020.
2. Блинов А.Г., Боярский Л.А., Кольчугина Н.Б. и др. // Тез. докл. I Всесоюз. симп. "Неоднородные электронные состояния". Новосибирск, 1984. Т. 1. С. 50.
3. Боярский Л.А., Пейсахович Ю.Г. // Там же. 1987. Т. 2. С. 48.
4. Skochdopole R.E., Griffel M., Spedding F.H. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 12. P. 2258.
5. Hill R.W., Cosier J., Hukin D.A. // J. Phys. F.: Met. Phys. 1984. V. 14. P. 1267.
6. Schmitzer C., Hilscher G., Vaida P., Daou J.N. // Ibid. 1987. V. 17. P. 865.
7. Dreifus B., Goodman B.B., Lacase A., Trolliet G. // C. R. Acad. Sci. Paris, 1961. V. 253. P. 1764.
8. Parks R.D. // Proc. 2nd Conf. on Rare-Earth Research. N.Y., 1962. P. 225.
9. Krusius M., Pickett G.R., Veuro M.C. // Solid State Commun. 1974. V. 14. P. 191.
10. Березовский Г.А., Боярский Л.А., Казаков А.М. // Тез. докл. симп. "Проблемы калориметрии и химической термодинамики". Черноголовка, 1984. С. 427.
11. Березовский Г.А., Боярский Л.А., Казаков А.М. и др. // Тез. докл. I Всесоюз. симп. "Неоднородные электронные состояния". Новосибирск, 1984. С. 52.
12. Бурханов Г.С., Чистяков О.Д., Терехова В.Ф., Кольчугина Н.Б. Высокочистые и монокристаллические металлические материалы. М.: Наука, 1987. С. 46.
13. Боярский Л.А., Блинов А.Г., Чистяков О.Д. и др. // Высокочистые вещества. 1988. № 4. С. 93.
14. Рыбкин Н.П., Орлова М.П., Баранюк А.К. и др. // Измерит. техника. 1974. № 7. С. 29.
15. Березовский Г.А., Бурханов Г.С., Ильясов С.Ш. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1698.

УДК 541.124

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ ГАЗООБРАЗНОГО ГЕКСАФТОРИДА  
УРАНА С ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

© 1993 г. А. Н. Езубченко, А. И. Илюхин, А. В. Мерзляков

Российский научный центр "Курчатовский институт", Москва

Поступила в редакцию 13.07.92 г.

Методом ИК-спектроскопии исследована кинетика уменьшения концентрации газообразного гексафторида урана в реакции с хлористым водородом при температурах, близких к комнатным. Установлено, что процесс является реакцией первого порядка как по  $UF_6$ , так и по  $HCl$ . Определена энергия активации реакции, равная  $7.6 \pm 0.7$  ккал/моль. Отмечена особенность кинетики реакции, которая заключается в обратно пропорциональной зависимости эффективной константы от начального давления  $UF_6$ .

Реакция взаимодействия гексафторида урана с хлористым водородом ( $UF_6 + HCl$ ) изучалась еще во времена манхеттенского проекта с целью восстановления гексафторида урана до его тетрафторида. Реакция активно протекает при температурах, больших  $200^\circ C$  [1]. Из работ последнего двадцатилетия следует отметить диссертацию К. Риенаекера [2], в которой масс-спектрометрическими методами изучалась кинетика уменьшения концентрации  $HCl$  в смеси с  $UF_6$  в проточном реакторе при температурах  $\sim 600$  К.

Интерес к исследованию указанной реакции в настоящее время связан с тем, что в США осуществлено разделение изотопов урана в лазерно-химической реакции  $UF_6$ , активируемой излучением СО-лазера [3]. В качестве перспективных реагентов рассматриваются галогениды водорода –  $HCl$  и  $HBr$  [4, 5]. Для организации процесса разделения и выбора оптимальных условий его проведения необходимо знать кинетику химической реакции и ее зависимость от экспериментальных условий. В настоящей работе исследовалась кинетика реакции гексафторида урана с хлористым водородом в отсутствие лазерного излучения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе методом ИК-спектроскопии изучали кинетику уменьшения концентрации  $UF_6$  в реакции с  $HCl$ . Количество  $UF_6$  регистрировали инфракрасным спектрометром ИКС-29 по поглощению в полосе  $\nu_3$  гексафторида урана. Реакцию проводили в кюветах с окнами из  $NaCl$  или  $KBr$  при температурах, близких к комнатным. Исследуемый диапазон давлений  $UF_6$  – от долей Торр до нескольких Торр;  $HCl$  – от нескольких Торр до нескольких десятков Торр. В подавляющем большинстве случаев концентрация хлористого водорода во много раз превышала концентрацию гек-

сафторида урана, что позволяло считать ее постоянной в течение эксперимента.

В экспериментах использовали несколько кювет с оптической длиной 10 см и внутренними диаметрами от 1.6 до 6 см. В качестве материалов для изготовления кювет использовали нержавеющую сталь или дюраль. В одной из кювет металлические поверхности экранировали вкладышем из тефлона. Кюветы были оборудованы системой подогрева и могли работать при повышенных температурах.

Рабочая кювета была постоянно подсоединена к газовому стенду, с помощью которого осуществлялась подача исходных реагентов и удаление продуктов реакции. Кювету, стенд и все газовые тракты, по которым осуществлялась подача гексафторида урана, пассивировали сначала фтором, а затем гексафторидом урана.

Гексафторид урана очищали от летучих примесей вакуумной откачкой при  $-96^\circ C$ . Хлористый водород очищали от летучих примесей вакуумной откачкой при температуре жидкого азота. Перед каждым напуском  $HCl$  в кювету ловушку, содержащую хлористый водород, охлаждаемую до температуры жидкого азота, а затем медленно отогревали до получения требуемого давления насыщенных паров  $HCl$ . Время, в течение которого давление  $HCl$  достигает значений в несколько десятков Торр, составляет 25 - 30 с. После достижения необходимого для эксперимента давления  $HCl$  вентиль напуска перекрывали. Очищенный таким образом хлористый водород анализировали на наличие примесей с помощью времяпролетного масс-спектрометра и ИК-спектрометра. Ни в том, ни в другом случае примесей обнаружено не было.

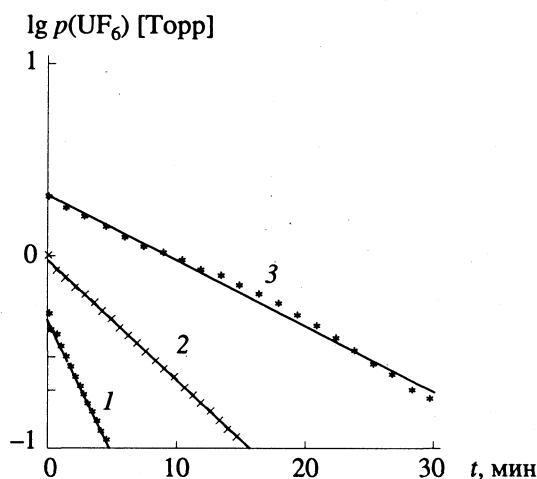


Рис. 1. Примеры кинетических кривых при  $p(\text{HCl}) = 25$  Торр,  $T = 295$  К и различных начальных давлениях гексафторида урана: 1 – 0.5; 2 – 1; 3 – 2 Торр.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлены зависимости парциального давления гексафторида урана от времени для трех различных начальных концентраций  $\text{UF}_6$ . Данные получены при давлении хлористого водорода 25 Торр, температуре 295 К и настройке ИКС-29 близком к максимуму поглощения полосы  $\nu_3$  гексафторида урана. За исключением небольшого начального участка кинетической кривой, наблюдается линейная зависимость логарифма концентрации  $\text{UF}_6$  от времени  $t$ , что указывает на первый порядок по  $\text{UF}_6$  протекания реакции  $\text{UF}_6 + \text{HCl}$ . Для каждой кинетической кривой методом наименьших квадратов находилось значение величины  $L = -d\ln[\text{UF}_6]/dt$ , совпадающее с точностью до знака с тангенсом угла наклона линейного участка кинетической кривой.

Порядок реакции по  $\text{HCl}$  определялся концентрационным методом. На рис. 2 представлена зависимость величины  $L$  от давления хлористого водорода, полученная в одной серии экспериментов, проведенных при комнатной температуре и давлении гексафторида урана 1 Торр. Экспериментальные точки с незначительным разбросом ложатся на прямую линию, что указывает на протекание реакции по первому порядку относительно  $\text{HCl}$ . Однако абсолютные значения тангенса угла наклона прямой, проведенной методом наименьших квадратов по экспериментальным точкам (см. рис. 2), могут быть разными в различных сериях экспериментов. Серии экспериментов отличаются как кюветами, в которых они проводились, так и способом и длительностью пассивации рабочих кювет.

Корректная математическая обработка результатов ряда экспериментов показала, что за исключением небольшого начального участка кинетических кривых (где порядок по  $\text{UF}_6$  может отли-

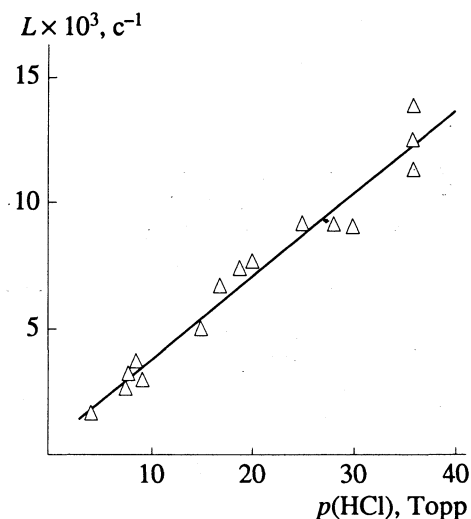


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от давления  $\text{HCl}$ .

чаться от первого) порядок реакции по  $\text{UF}_6$  равен единице со среднеквадратичной ошибкой 0.1.

Эффективная константа скорости реакции определялась, как частное от деления величины  $L$  на концентрацию хлористого водорода. Из данных, представленных на рис. 1, отчетливо видно, что угол наклона кинетических кривых, а следовательно, и эффективная константа скорости уменьшаются с ростом начального давления  $\text{UF}_6$ . Эта зависимость наглядно представлена на рис. 3.

Обратно пропорциональная зависимость эффективной константы скорости от начальной концентрации гексафторида урана является особенностью кинетики изучаемой реакции и указывает на ее нетривиальный характер.

Эксперименты, проведенные в кюветах различного диаметра, изготовленных из разных материалов, показали, что эффективная константа скорости реакции существенным образом (наблюдались отличия даже в три раза) зависит от способа и длительности пассивации используемой кюветы и газового стенда. В этих условиях не удалось установить зависимость скорости реакции от диаметра кюветы и материала ее стенок, однако обнаруженная зависимость скорости реакции от начального давления гексафторида урана наблюдалась во всех сериях экспериментов.

В работе также изучалась температурная зависимость скорости реакции в интервале температур 20 – 60°C для различных начальных концентраций гексафторида урана. Экспериментальные данные с хорошей степенью точности аппроксимируются аррениусовской зависимостью с энергией активации  $7.6 \pm 0.7$  ккал/моль. Причем эта величина не зависит от начальной концентрации гексафторида урана.



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В химической кинетике достаточно широко известны примеры нелинейных химических процессов, в которых эффективная скорость реакции прямо пропорциональна начальной концентрации реагента. Однако мы не нашли в литературе примеров газофазных реакций с обратной пропорциональной зависимостью скорости реакции от начальной концентрации реагента, за исключением случая зависимости скорости цепной реакции от концентрации ингибитора. Обнаруженная зависимость свидетельствует о сложном механизме изучаемой реакции, протекающей либо с участием активных частиц (атомов, радикалов или возбужденных молекул), либо с наличием гетерофазной стадии.

Полученное в настоящей работе значение энергии активации  $7.6 \pm 0.7$  ккал/моль отличается от величины 17 ккал/моль, приводимой в работе [2], но близко к значению, полученному в ранних работах (см. ссылки в [1]). Более высокое значение энергии активации, полученное в [2], может быть связано либо с недостаточностью используемых автором [2] экспериментальных данных, либо с изменением механизма реакции при высоких температурах.

Газофазные реакции насыщенных молекул, как правило, характеризуются более высокими значениями энергии активации по сравнению с полученным в представленной работе. Это позволяет предположить, что температурная зависимость скорости реакции определяется либо стадией с участием активных частиц, либо гетерофазной стадией. Тот факт, что скорость реакции не зависит от материала стенок кюветы, не может служить доказательством отсутствия гетерофазной стадии. Дело в том, что при пассивации кювет стенки покрываются достаточно толстым (по оценкам 100 - 10000 молекулярных слоев) пассивационным слоем, и газофазные компоненты взаимодействуют не с материалом стенки, а с пассивационным слоем. Кроме того, урансодержащие продукты реакции нелетучи и образуют твердые

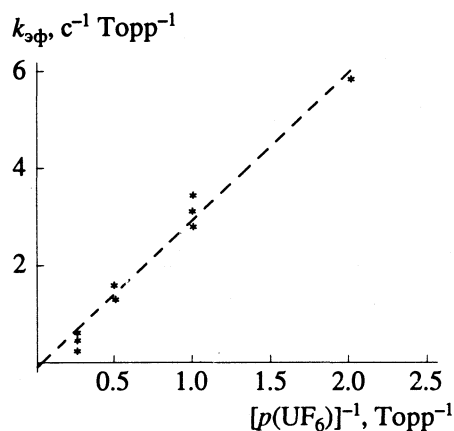


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости реакции от начального давления  $\text{UF}_6$ .

микрочастицы, на поверхности которых также может осуществляться гетерофазная реакция.

Установление механизма реакции, природы активных частиц, путей их образования и гибели требует дальнейших исследований.

В заключение авторы выражают благодарность Е.Б. Гордону, Ю.В. Дробышевскому, В.Н. Прусакову и сотрудникам лаборатории А.И. Никитина за полезные обсуждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кац Дж., Рабинович Е. Химия урана. М.: Изд-во иностр. лит., 1954. С. 355.
2. Rienaecker K. Kinetische Untersuchungen von Reaktionen des  $\text{UF}_6$  in der Gasphase. MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR STROMUNGSFORSCHUNG. Bericht 1/1981. (Diss.)
3. Eerkens J. W. "CRISLA aims to reduce costs". Nuclear Engineering International. 1989. V. 34(419). P. 48.
4. "CO laser induces photochemical reactions". Laser Focus. 1986. V. 22. № 5. P. 8.
5. Eerkens J.W. "CRISLA chemistry", ISOTOPE TECHNOLOGIES-90-006C.

УДК 541.128+541.49+547.97

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛЕЙКООСНОВАНИЙ  
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В НЕЙТРАЛЬНЫХ  
ВОДНЫХ СРЕДАХ

## I. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

© 1993 г. В. Г. Исак, А. Я. Сычев, Л. И. Бударин, М. Л. Казакевич, Л. Б. Возиян,  
С. Г. Левицкий, Ф. Зухер

Молдавский государственный университет, Кишинев

Поступила в редакцию 21.09.92 г.

Показано, что координационные соединения марганца с *o*-фенантролином (phen) и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом (dipy) являются эффективными катализаторами процесса жидкофазного окисления молекулярным кислородом ряда лейкооснований (ЛО) в нейтральных водных средах. Установлен состав каталитически активных комплексов, активирующее действие УФ-света ( $\lambda = 313 - 333$  нм) и оптимальные условия протекания процесса в системах Mn(II)-phen(dipy)-O<sub>2</sub>-ЛО.

Многие соединения 3d-переходных металлов, в которых последние находятся в низких степенях окисления, способны обратимо связывать молекулярный кислород, вследствие чего их относят к синтетическим переносчикам O<sub>2</sub> [1 - 3]. Координированный кислород во многих соединениях находится в активированном состоянии, что позволяет использовать такие соединения для осуществления различных окислительно-восстановительных процессов, в которых комплексы переходных металлов служат катализаторами. Вышеотмеченными свойствами обладает и ряд координационных соединений марганца, хотя информация о таких соединениях (переносчиках O<sub>2</sub>), а также о реакционной способности координированного O<sub>2</sub> в таких комплексах марганца весьма незначительна. Обратимое связывание O<sub>2</sub> комплексами марганца происходит, как правило, в неводных средах [4 - 10]. Известны соединения Mn(II), которые (как в водных, так и в неводных растворах) оксигенируются необратимо. Вследствие активации O<sub>2</sub> в координационной сфере комплекса происходит окисление иона Mn(II) с образованием соединений Mn(III), а в некоторых случаях и Mn(IV) [11 - 17].

Наибольший интерес с практической точки зрения представляют не только эффективные переносчики O<sub>2</sub>, но и комплексы, активирующие молекулярный кислород и тем самым способствующие окислению последним различных органических соединений. В качестве катализаторов таких процессов применяют стеарат марганца [18, 19], ряд порфириновых комплексов [20 - 22], фталоционатные [23, 24], нафтенатные [25], трипропилфосфатные [26] комплексы марганца. Анализ цитированных работ свидетель-

ствует о том, что катализаторами жидкофазного окисления органических соединений служат, как правило, комплексы марганца с макроциклическими лигандами или жирными кислотами. Проведенные нами исследования позволили установить, что аналогичными свойствами обладают и координационные соединения марганца с *o*-фенантролином (phen) и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом (dipy).

Отличительная особенность реализации каталитического окисления молекулярным кислородом некоторых органических веществ (лейкооснований) в присутствии комплексов Mn(II) с phen и dipy заключается в том, что оно протекает в водных растворах (в вышеотмеченных работах процессы имеют место, как правило, только в ор-

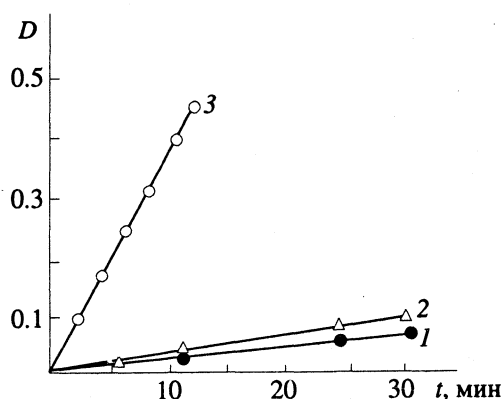


Рис. 1. Кинетические кривые окисления ЛО в темноте (1), при дневном свете (2) и под действием УФ-лучей (3);  $[Mn^{2+}] = 2 \times 10^{-4}$  М,  $[phen] = 1 \times 10^{-3}$  М,  $[ЛО] = 2 \times 10^{-4}$  М, рН = 5.8,  $\lambda = 540$  нм,  $\epsilon_{540} = 2 \times 10^4$  л/(моль см).

ганических растворителях) в аэробных условиях и для окисления достаточен растворенный в воде O<sub>2</sub>, причем данные реакции являются фотохимическими.

Следует отметить, что среди большого числа органических соединений различного строения, обладающих разной комплексообразующей способностью к марганцу (индигокармин, мурексид, ализарин, нейтральный красный, активный голубой, *o*-дианизидин, ряд лейкооснований) в системах Mn(II)–phen(dipy)–O<sub>2</sub> (концентрация O<sub>2</sub> составляет 10<sup>-4</sup> М), эффективно окисляются в водных растворах растворенным в них O<sub>2</sub> только лейкооснования и *o*-дианизидин. В анаэробных условиях (в отсутствие O<sub>2</sub>) процесс окисления не происходит. Если в реакционную среду в аэробных условиях не вводить катализатор, то окисление лейкооснований идет очень медленно. Эти результаты свидетельствуют о том, что вышеотмеченные органические соединения окисляются молекулярным кислородом, который активируется соответствующими комплексами марганца(II).

В данной работе представлены основные результаты исследования формально-кинетических закономерностей окисления (в системах Mn(II)–phen(dipy)–O<sub>2</sub>) лейкооснования двухсолянокислой соли диантипирил–диметил-*n*-аминофенилметана (ЛО), которые изучены более детально. (О скорости окисления ЛО судили по возрастанию оптической плотности (*D*) его продукта окисления.) Установлено, что процесс окисления ЛО протекает в темноте и при дневном свете почти с одинаковой скоростью, которая становится значительно выше при облучении ультрафиолетовым светом (рис. 1). Найдено также, что при освещении реакционной смеси светом различной длины волны (использовали светофильтры) процесс окисления более эффективно реализуется при λ = 313 - 334 нм (активирующее действие оказывает только ультрафиолетовый свет).

Значения скоростей окисления ЛО при облучении реакционной смеси светом различной длины волны при [Mn<sup>2+</sup>] = 2 × 10<sup>-4</sup> М, [phen] = 1 × 10<sup>-3</sup> М, [ЛО] = 2 × 10<sup>-4</sup> М приведены ниже:

λ, нм	280	313	334	436	540
W <sup>ЛО</sup> × 10 <sup>6</sup> , моль/(л с)	1.28	1.44	1.50	0.50	0.04

Из данных, представленных в табл. 1, видно, что в исследованных системах скорость процесса окисления (W<sup>ЛО</sup>) растет с увеличением концентрации марганца (при [Mn<sup>2+</sup>] < [ЛО]).

Поскольку при введении в реакционную среду Mn(II) и лиганда (phen или dipy) устанавливается

Таблица 1. Зависимость скорости процесса (W<sup>ЛО</sup>, моль/(л с)) от концентрации ЛО и марганца (моль/л)

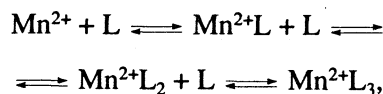
[Mn <sup>2+</sup> ] × 10 <sup>4</sup>	W <sup>ЛО</sup> × 10 <sup>6</sup>	[Mn <sup>2+</sup> ] × 10 <sup>4</sup>	W <sup>ЛО</sup> × 10 <sup>8</sup>	[ЛО] × 10 <sup>4</sup>	W <sup>ЛО</sup> × 10 <sup>8</sup>
I		II		III	
0.5	0.84	4	0.75	0.5	2.0
1	1.5	9	1.2	1	2.7
2	2.1	15	2.7	2	3.1
4	3.0	25	3.1	3	4.5

Примечание. Условия проведения эксперимента: I – [phen] = 1 × 10<sup>-3</sup> М, [ЛО] = 2 × 10<sup>-4</sup> М, pH = 5.8, облучение; II – [dipy] = 2.5 × 10<sup>-2</sup> М, [ЛО] = 2 × 10<sup>-4</sup> М, pH = 6.0; III – [Mn<sup>2+</sup>] = 2.5 × 10<sup>-3</sup> М, [dipy] = 2.5 × 10<sup>-2</sup> М, pH = 6.0.

Таблица 2. Доли комплексов Mn(II) с dipy различного состава и величины W<sup>ЛО</sup> при различных β ([Mn<sup>2+</sup>] = 2.5 × 10<sup>-3</sup> М, pH = 6.0)

β	α <sub>1</sub> , %	α <sub>2</sub> , %	α <sub>3</sub> , %	W <sup>ЛО</sup> × 10 <sup>8</sup> , моль/(л с)
5	43.9	40.1	3.6	1.4
10	27.7	57.1	11.7	3.1
15	18.5	60.4	19.6	3.3
20	13.3	59.4	26.6	4.2
25	10.0	57.0	32.5	3.4

равновесие между комплексами различного состава



для установления состава каталитически активного комплекса измерена величина W<sup>ЛО</sup> при различных соотношениях [лиганд]/[Mn<sup>2+</sup>] = β.

Полученные результаты сопоставлены с изменением долей комплексов марганца с phen (или dipy) переменного состава (α<sub>*m*</sub>), образующихся в реакционной среде при различных β. Расчет проведен аналогично работам [27 - 28] с использованием следующих величин ступенчатых констант устойчивости для комплексов Mn(II) с dipy: 398.1, 100 и 10 [29] соответственно, а в случае, когда лигандом был phen – 1 × 10<sup>4</sup>, 3.16 × 10<sup>3</sup> и 1 × 10<sup>3</sup> [29]. Полученные значения долей комплексов сопоставлены с установленными величинами W<sup>ЛО</sup> при тех же β (рис. 2, табл. 2). Из рис. 2 видно, что скорость W<sup>ЛО</sup> и доля в растворе комплекса Mn phen<sub>2</sub><sup>2+</sup> симбатно изменяются с увеличением β. На этом основании можно заключить, что основной вклад в каталитическую активность системы Mn(II)–phen–O<sub>2</sub>–ЛО вносит комплекс состава 1 : 2 (Mn phen<sub>2</sub><sup>2+</sup>). Из данных, представленных в

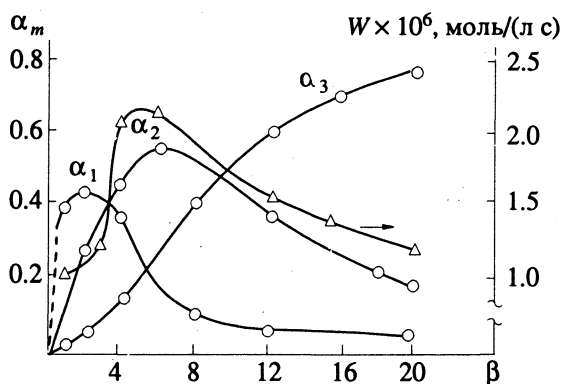


Рис. 2. Изменение долей комплексов Mn(II) с phen и скоростей  $W^{\text{ЛО}}$  при различных концентрациях *o*-фенантролина;  $[\text{Mn}^{2+}] = 2 \times 10^{-4}$  М,  $[\text{ЛО}] = 2 \times 10^{-4}$  М,  $\text{pH} = 5.8$ .

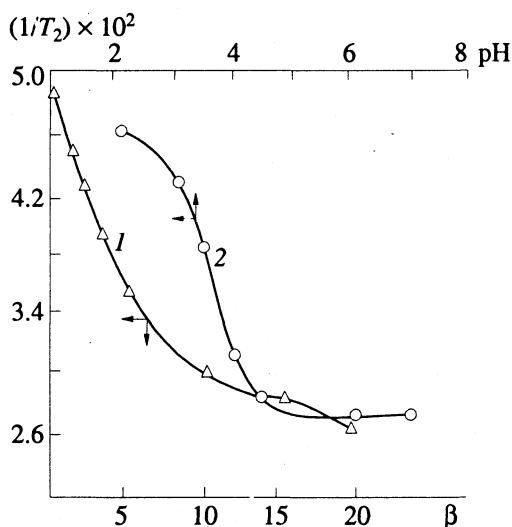


Рис. 3. Зависимости  $1/T_2$  от  $\beta$  (1) и от  $\text{pH}$  (2): 1 –  $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$  М,  $\text{pH} = 6.0$ ; 2 –  $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$  М,  $[\text{dipy}] = 2 \times 10^{-2}$  М.

табл. 2, видно, что в системе Mn(II)–dipy–O<sub>2</sub>–ЛО основной вклад в каталитическую активность вносит также комплекс состава 1 : 2 (Mn dipy<sub>2</sub><sup>2+</sup>) (наблюдается определенная корреляция между изменением доли в растворе комплекса Mn dipy<sub>2</sub><sup>2+</sup> и величиной  $W^{\text{ЛО}}$  при различных  $\beta$ ).

Подтверждением того, что в рассматриваемых системах катализатором служат комплексные соединения Mn<sup>2+</sup> (а не ионы Mn<sup>2+</sup>), служат и данные, представленные в качестве примера на рис. 3. Эти данные свидетельствуют о том, что величина  $1/T_2$  ( $T_2$  – время релаксации поперечной компоненты намагниченности ионов Mn<sup>2+</sup>) в системе Mn<sup>2+</sup>–dipy практически достигает постоянной величины при  $\beta = 20$ . То есть при  $\beta = 20$  ионы

Mn<sup>2+</sup> полностью связаны в комплекс с dipy и именно при таких значениях наблюдается наивысшая скорость окисления ЛО в системе Mn(II)–dipy–O<sub>2</sub>–ЛО (табл. 2).

Экспериментально установленная зависимость величин  $W^{\text{ЛО}}$  от  $\text{pH}$  в обеих системах имеет куполообразный вид. Наивысшая скорость окисления ЛО наблюдается при значении  $\text{pH}$ , равном приблизительно 6, т.е. в средах, близких к нейтральным, что обусловлено образованием соответствующих комплексов Mn(II) с phen и dipy в данной области  $\text{pH}$ . Это вытекает, к примеру, из данных, представленных на рис. 3, из которого видно, что величина  $1/T_2$  для акваионов Mn<sup>2+</sup> в присутствии dipy (при  $[\text{dipy}]/[\text{Mn}^{2+}] = 20$ ), начиная с  $\text{pH} = 5$ , остается неизменной (все ионы Mn<sup>2+</sup> при  $\text{pH} \geq 5$  комплексно связаны). Кроме этого, проведение реакции в таких средах требует и специфика применяемых субстратов. Скорость окисления лейкооснования увеличивается с ростом  $[\text{ЛО}]$ , достигая максимально предельной величины при  $[\text{ЛО}] \geq 4 \times 10^{-4}$  М (табл. 1). Порядок реакции по  $[\text{ЛО}]$  меняется от 1 до 0. Приведенные в данной работе экспериментальные результаты позволяют заключить, что оптимальные условия для реализации эффективного окисления ЛО следующие: а) в системе Mn(II)–phen–O<sub>2</sub>:  $\text{pH} = 5.5 - 6.0$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = (1 - 2) \times 10^{-4}$  М,  $\beta = 4 - 8$ ,  $[\text{ЛО}] = 2 \times 10^{-4}$  М; б) в системе Mn(II)–dipy–O<sub>2</sub>:  $\text{pH} = 5.5 - 6.0$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-3}$  М,  $\beta = 16 - 20$ ,  $[\text{ЛО}] = 2 \times 10^{-4}$  М.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наук. думка, 1987.
- Биологические аспекты координационной химии / Под ред. К.Б. Яцимирского. Киев: Наук. думка, 1979.
- Байер Е., Шретцман П. Структура и связь. М.: Мир, 1969.
- Magers K.D., Smith C.G., Sawyer D.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 3. P. 989.
- Hoffman B.M., Szymanski Th., Bramn T.G., Basolo F. // Ibid. 1978. V. 100. № 23. P. 7253.
- Jones R.D., Summerwille D.A., Basolo F. // Ibid. 1978. V. 100. № 14. P. 4416.
- Watanaba T., Ato T., Nakomoto K. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 17. P. 2470.
- Яцимирский К.Б., Братушко Ю.И., Ермохина Н.И. // Теорет. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. № 3. С. 367.
- Magers K.D., Smith C.G., Sawyer D.T. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 492.
- Li Guand-Nian, Li Guand-Qing, Хуасюэ Сюэбао // Acta Chim. Sin. 1985. V. 43. № 11. P. 1053.

11. *Bodini M.E., Sawyer D.T.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 26. P. 8366.
12. *Duncan I.A., Harriman A., Peter G.* // J. Chem. Soc. Faraday. II. 1980. V. 76. № 11. P. 1425.
13. *Зеленцов В.В., Сомова Н.К.* // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 385.
14. *Бухтияров В.К., Крисс Е.Е., Крюков А.И., Ткаченко З.А.* // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. № 12. С. 3064.
15. *Coleman W.M., Taylor L.T.* // Inorg. Chem. 1977. V. 16. № 5. P. 1114.
16. *Lever A.B.P., Wielshire S.P., Quan S.U.* // Ibid. 1981. V. 20. № 3. P. 761.
17. *Herron N., Buschi D.H.* // Ibid. 1983. V. 22. № 23. P. 3470.
18. *Агабеков В.Е., Мицкевич Н.И., Корсак М.И.* // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 4. С. 528.
19. *Кучер Р.В., Опейда Л.И., Новикова Т.В., Туровский А.А.* // Докл. АН УССР. 1980. Б. № 5. С. 37.
20. *Лукашова Е.А., Соловьева А.Б., Чугреев А.Л., Ениколопан Н.С.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1167.
21. *Tabuschi I., Koga N.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 21. P. 6456.
22. *Fontecave M., Mansuy D.* // Tetrahedron. 1984. V. 40. № 21. P. 4297.
23. *Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А.* Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Наука, 1982.
24. *Ениколопан Н.С., Богданова К.А., Аскарлов К.А.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 1. С. 20.
25. *Bordier E.* // Bull. Soc. Chem. France. 1973. № 12. I-ere part. P. 3291.
26. *Ермохина Н.И., Братушко Ю.И., Яцимирский К.Б.* // Тез. докл. 6-го Всесоюз. науч. конф. по окислению органических соединений в жидкой фазе. Окисление-86. Львов, 1986. Т. 2. С. 38.
27. *Исак В.Г., Сычев А.Я.* // Окислительно-восстановительный катализ комплексами переходных металлов. Кишинев: Отдел печати КГУ, 1984. С. 9.
28. *Кукушкин Ю.Н.* Химия координационных соединений. М.: Высш. шк., 1985. С. 305.
29. *Irving H., Mellor D.H.* // J. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 194. P. 5222.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128+541.48+547.97

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛЕЙКООСНОВАНИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

#### II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

• © 1993 г. В. Г. Исак, А. Я. Сычев, Л. И. Бударин, М. Л. Казакевич,  
Л. Б. Возиян, А. П. Филипов, С. Г. Левицкий

*Молдавский государственный университет, Кишинев*

Поступила в редакцию 21.09.92 г.

Представлены результаты исследования механизма и возможная совокупность последовательных стадий, реализующихся в процессе каталитического окисления молекулярным кислородом лейкооснований в нейтральных водных растворах в присутствии координационных соединений марганца(II) с *o*-фенантролином и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом.

В работе [1] показано, что координационные соединения марганца(II) с *o*-фенантролином (phen) и  $\alpha, \alpha'$ -дипиридиллом (dipy) являются эффективными катализаторами процесса жидкофазного окисления молекулярным кислородом в водных средах лейкооснований (двухсолянокислой солидантипирил-диметил-*n*-аминофенилметана (ЛО) и кристаллического метилфиолетового (КМФ)). Найдено, что каталитическая активность систем Mn(II)–phen(dipy)–O<sub>2</sub> обусловлена соответственно комплексами Mnphen<sup>2+</sup> и Mndipy<sup>2+</sup>. Данная работа посвящена исследованию механизма протекания рассматриваемого процесса и обоснованию схемы, отражающей совокупность последовательных стадий, реализующихся в системах Mn(II)–phen(dipy)–O<sub>2</sub>–ЛО. О скорости окисления ЛО судили по возрастанию оптической плотности (*D*) его продукта окисления при  $\lambda = 540$  нм,  $\epsilon_{540} = 2 \times 10^4$  л/моль см,  $l = 1$  см. Тот факт, что окисление ЛО молекулярным кислородом происходит только в присутствии комплексов Mn(II) с phen или dipy, позволяет заключить, что последние являются активаторами O<sub>2</sub>.

Необходимо отметить, что процесс активации молекулярного кислорода ионами и комплексами переходных металлов хорошо известен в литературе и всесторонне рассмотрен в работах [2 - 6]. В [1] было отмечено, что активаторами O<sub>2</sub> служат и ряд координационных соединений марганца, являющихся эффективными катализаторами окисления молекулярным кислородом различных органических соединений в жидкой фазе (как правило, в неводных растворах). Анализ литературных данных позволяет заключить, что меха-

низм таких процессов включает стадию образования оксигенированного промежуточного соединения типа катализатор–O<sub>2</sub>. В данном соединении происходит активация O<sub>2</sub>, вследствие чего такое соединение обладает высокой окислительной способностью и, реагируя с субстратами (органическими соединениями), приводит к окислению последних с регенерацией катализатора. Окисление субстратов реализуется, как правило, через образование промежуточного комплекса типа Mn(II)···O–O···S [7 - 11].

В ряде работ представлена схема механизма окисления субстратов в присутствии соединений марганца, при реализации которого не происходит образования промежуточного соединения субстрата с оксигенированным комплексом [12 - 14]. В литературе обосновываются и представления о механизме реализации процессов, включающих стадии восстановления O<sub>2</sub> до H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и окисления соединений Mn(II) до Mn(III) и даже до Mn(IV) [15 - 20], а последние окисляют субстрат внутрикоординационной сферы.

Следует отметить, что в цитированных работах представлены возможные схемы механизма реализации процесса окисления субстратов молекулярным кислородом в присутствии комплексов марганца. В литературе отсутствуют работы, в которых проводилось бы строгое обоснование (хотя бы на полуколичественном уровне) схем механизмов указанных процессов, что связано со сложностью исследования таких систем. Ниже приведены основные полученные нами результаты, позволившие выработать определенные представления о схеме механизма окисления субстратов молекулярным кислородом в водных растворах в присутствии комплексов марганца на

примере системы<sup>1</sup> Mn(II)–phen(dipy)–O<sub>2</sub>–ЛО. Поскольку активация O<sub>2</sub> комплексами протекает, как было отмечено выше, в образующемся оксигенированном комплексе, можно ожидать образования в рассматриваемых системах соединений типа [MnL<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (где L – phen или dipy). Об этом, в частности, свидетельствует тот факт, что окисление ЛО протекает только в аэробных условиях (т.е. в присутствии O<sub>2</sub>). Кроме этого, возможное образование оксигенированного комплекса вытекает, к примеру, из несовпадения электронных спектров комплексов Mn(II) с phen в аэробных и анаэробных условиях (при одних и тех же соотношениях Mn(II) : phen). В аэробных и анаэробных условиях получены и разные величины констант устойчивости комплексов Mn(II) с phen (и dipy), т.е. в присутствии O<sub>2</sub> в водных растворах образуются новые комплексные соединения, включающие и O<sub>2</sub>.

Для установления реальной схемы механизма процесса важно было исследовать возможность образования промежуточно-активных соединений типа Mn(II)L<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Поэтому была проведена серия опытов по изучению комплексообразования Mn(II) с лейкооснованием: варьирование [Mn<sup>2+</sup>] и [ЛО] в широких пределах не приводит к изменениям в спектрах поглощения ЛО, которые позволили бы сделать вывод о наличии в системе Mn(II)–ЛО соответствующего комплекса. На этом основании предположено, что в рассматриваемых системах не происходит образования в реакционной среде тройного комплекса типа катализатор–O<sub>2</sub>–субстрат и, следовательно, окисление последнего (ЛО) протекает внешне-сферно (т.е. вне первой координационной сферы комплексного катализатора). Основываясь на приведенных в [21] и частично проанализированных выше возможных механизмах каталитического окисления молекулярным кислородом органических субстратов, необходимо было установить, не происходит ли образования пероксида водорода в исследованных системах Mn(II)–phen(dipy)–O<sub>2</sub>–ЛО и реальность участия в процессе окисления продукта его разложения (ОН-радикала) комплексами марганца(II), а также выяснить возможность участия в процессах окисления супероксиданиона O<sub>2</sub><sup>-</sup>, который также может образовываться в подобных системах.

<sup>1</sup> Тот факт, что комплексы Mn(II) с phen являются катализаторами жидкофазного окисления органических веществ в водных кислых средах, отмечен в [17]. Однако анализ представленной авторами схемы механизма позволяет заключить, что в данном случае имеет место активация субстрата (вследствие взаимодействия с соединениями Mn(III) происходит переход EпН в R) для его последующего взаимодействия с молекулярным кислородом.

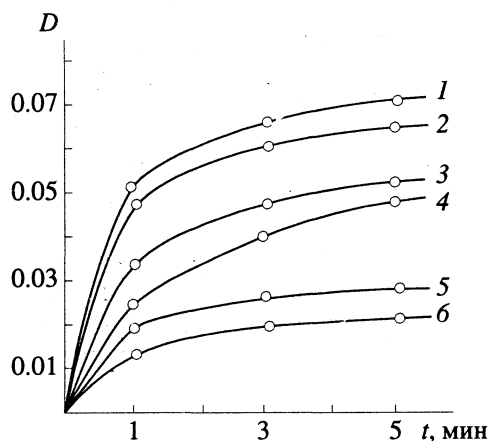


Рис. 1. Влияние H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на процесс окисления ЛО при [Mn<sup>2+</sup>] = 2.5 × 10<sup>-3</sup> М, [dipy] = 4.75 × 10<sup>-2</sup> М, [ЛО] = 2 × 10<sup>-4</sup> М, рН = 6.0 и различных значениях [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]: 1 – 0; 2 – 2.5 × 10<sup>-6</sup>; 3 – 1 × 10<sup>-5</sup>; 4 – 2.5 × 10<sup>-5</sup>; 5 – 5 × 10<sup>-5</sup>; 6 – 2 × 10<sup>-4</sup> М.

Методом ингибиторов, с применением в качестве акцепторов радикалов ОН специфических реагентов (аллилового, изобутилового спиртов), установлено отсутствие ОН в этих системах (данные ингибиторы практически не влияют на процесс окисления ЛО).

С помощью высокочувствительного метода определения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [22] установлено, что в рассматриваемых системах концентрация пероксида составляет не более 1 × 10<sup>-6</sup> М. Однако при добавлении ЛО в систему, включающую Mn(II), phen (или dipy) и O<sub>2</sub>, концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не уменьшается. На этом основании можно было бы предположить, что H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> не принимает участия в окислении ЛО. Об этом же свидетельствует то, что при добавлении в рассматриваемые системы фермента каталазы (эффективно разлагающего H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>) скорость окисления лейкооснований W<sup>ЛО</sup> остается неизменной (если бы пероксид водорода играл существенную роль в окислении ЛО, то в присутствии каталазы, которая мгновенно разлагает образующийся в системе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до O<sub>2</sub>, скорость окисления ЛО должна была бы существенно уменьшаться).

Для уточнения возможного участия (или роли) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в процессе окисления ЛО, было изучено влияние различных концентраций пероксида водорода, дополнительно введенного в реакционную среду, на скорость W<sup>ЛО</sup>. Как видно из рис. 1, при введении в реакционную среду пероксида водорода при [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] ≥ 2.5 × 10<sup>-6</sup> М наблюдается уменьшение величины W<sup>ЛО</sup>. Ингибирующая роль таких [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], по-видимому, связана с тем, что продукт диссоциации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>–НО<sub>2</sub><sup>-</sup>, являясь лучшим комплексообразователем, чем O<sub>2</sub>, вытесняет в промежуточно-активном оксигенированном комплексе часть O<sub>2</sub>,

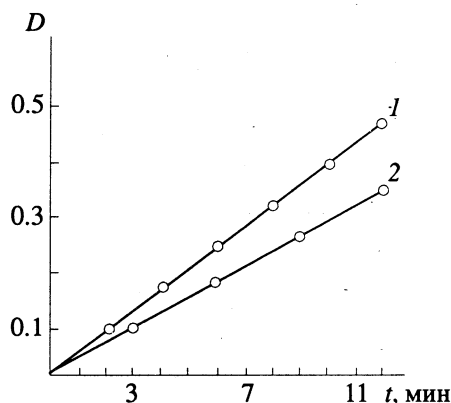


Рис. 2. Влияние супероксиддисмутазы (СОД) на процесс окисления ЛО при облучении ( $[Mn^{2+}] = 2 \times 10^{-4}$  М;  $[phen] = 1 \times 10^{-3}$  М;  $[ЛО] = 2 \times 10^{-4}$  М; рН = 5.8): 1 – отсутствие СОД, 2 – при добавлении 0.2 мг/л.

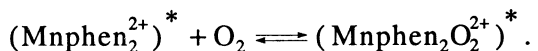
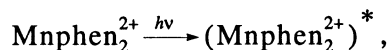
тем самым уменьшая концентрацию соединения, являющегося окислителем ЛО (что естественно приводит к уменьшению скорости окисления ЛО).

Приведенные данные позволяют заключить, что в процессе окисления ЛО в системах  $Mn(II)-phen(dipy)-O_2-ЛО$  образовавшийся  $H_2O_2$  (ввиду его незначительной концентрации) не оказывает влияния на основной процесс, т.е. фактически в данных системах окислителем является оксигенированный комплекс, а не  $H_2O_2$  или продукт его распада – радикал  $\dot{O}H$ . Подтверждает данный вывод и тот факт, что в основном процессе окисления ЛО не участвуют и пероксиданионы  $\dot{O}_2^-$ , а также соединения  $Mn(III)$ . Известно, что  $\dot{O}_2^-$  и соединения  $Mn(III)$  генерируются в системах  $Mn(II)-phen(dipy)-H_2O_2$  [23], а  $\dot{O}_2^-$  может образовываться и в результате перераспределения электронов в смешанном оксигенированном комплексе. Однако о неучастии  $\dot{O}_2^-$  в процессе окисления ЛО свидетельствует незначительное влияние супероксиддисмутазы (СОД) на исследуемые процессы (см. рис. 2).

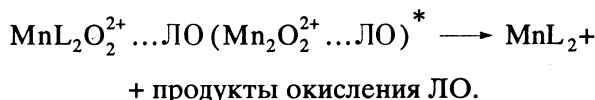
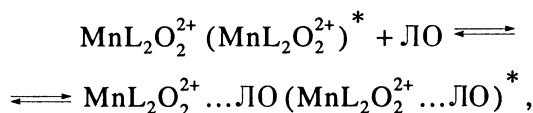
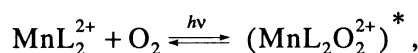
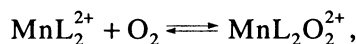
Супероксиддисмутаза – специфический акцептор  $\dot{O}_2^-$ -радикалов и если последние играли бы существенную роль в окислении ЛО, в присутствии СОД имело бы место эффективное торможение процесса окисления ЛО. Не детектировано образование в исследуемых системах и соединений  $Mn(III)$  (добавление к пробам из реакционного раствора в различные моменты времени в ходе реакции ЭДТА, образующей с  $Mn(III)$  окрашенный комплекс с  $\lambda_{max} = 500$  нм и  $\epsilon = 468$  л/моль см [24], не приводит к изменению оптической плотности раствора). Из вышесказанного следует, что окис-

лительной частицей в рассматриваемых системах являются соединения типа  $[MnL_2O_2]^{2+}$ .

Активирующее действие ультрафиолетового света [1] связано, по-видимому, с переходом катализатора и молекул  $O_2$  в возбужденное состояние, что в конечном итоге приводит к их более эффективному взаимодействию (при облучении системы ультрафиолетовым светом,  $\lambda = 300 - 340$  нм, скорость процесса окисления ЛО возрастает в 20 - 40 раз). Этот процесс схематично можно представить следующим образом:



Полная стадийная схема реакции рассматриваемых процессов, в соответствии с полученными экспериментальными данными (с учетом также и литературных данных [21]), может быть представлена совокупностью следующих стадий:



Данная схема окисления позволяет понять и объяснить все основные полученные экспериментальные данные, в том числе:

- прямопропорциональную зависимость  $W^{ЛО}$  от  $[Mn^{2+}]$  (порядок по  $[Mn^{2+}]$  равен 1), эффективность процесса, начиная с рН = 5 (при рН  $\geq 5$  происходит заметное комплексообразование  $Mn(II)$  с phen или dipy), симбатное изменение  $W^{ЛО}$  с концентрацией в растворе комплекса типа  $MnL_2^{2+}$  (именно комплекс такого состава катализирует рассматриваемый процесс [1]);

- увеличение скорости  $W^{ЛО}$  при облучении ультрафиолетовым светом [1];

- участие  $O_2$  в процессе окисления и его активация путем образования соединения типа  $MnL_2O_2^{2+}$  ( $L - phen$  или  $dipy$ ), обладающего более высокой окислительной способностью, чем  $O_2$ ;

- внешнесферный механизм окисления ЛО в рассматриваемых системах;

- неучастие  $H_2O_2$  и  $\dot{O}H$ -,  $\dot{O}_2^-$ -радикалов, а также соединений  $Mn(III)$  в процессе окисления ЛО.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исак В.Г., Сычев А.Я., Бударин Л.И. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2160.
2. Братушко Ю.И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наук. думка, 1987.
3. Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Кишинев: Штиинца, 1983.
4. Байер Е., Шретцман П. Структура и связь. М.: Мир, 1969.
5. Биологические аспекты координационной химии / Под ред. К.Б. Яцимирского. Киев: Наук. думка, 1979.
6. Савицкий А.В., Нелюбин В.И. // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 2. С. 214.
7. Лукашова Е.А., Соловьева А.Б., Чугреев А.Л., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1167.
8. Ениколопан Н.С., Богданова К.А., Аскарлов К.А. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 1. С. 20.
9. Лукашова Е.А., Соловьева А.Б., Малиновский Т.Д. и др. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 1. С. 56.
10. Самохвалова А.И., Соловьева А.Б., Чугреева А.Л. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 3. С. 633.
11. Соловьева А.Б., Самохвалова А.И., Караказова Е.И. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 5. С. 1080.
12. Дмитриева О.Л., Агабеков В.Е., Мицкевич Н.И. // Докл. АН БССР. 1981. Т. 25. № 4. С. 329.
13. Агабеков В.Е., Мицкевич Н.И., Корсак М.И. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 4. С. 528.
14. Okura I., Thuan N.U., Keii T. // J. Mol. Catal. 1979. V. 5. № 2. P. 125.
15. Reinado J., Toribio F., Perez-Benditat D. // Analyst. 1987. V. 112. № 6. P. 771.
16. Bodini M.E., Sawyer D.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 26. P. 8366.
17. Комиссаров В.Д., Денисов Е.Т. // Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. № 3. С. 513.
18. Сычев А.Я., Исак В.Г., Пфанмеллер У. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 3. С. 760.
19. Исак В.Г., Сычев А.Я. Окислительно-восстановительный катализ диспропорционирования пероксида водорода координационными соединениями марганца. I. Каталазное действие. Кишинев, 1985. Деп. в МолдНИИНТИ, № 568.
20. Сычев А.Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. Кишинев: Штиинца, 1986. С. 100.
21. Сычев А.Я., Исак В.Г. Координационные соединения марганца в катализе. Кишинев: Штиинца, 1990.
22. Тигиняну Я.Д. Окислительно-восстановительный катализ ионами марганца в водных растворах. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М., 1984.
23. Тигиняну Я.Д., Бердников В.М. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 349.
24. Пришибил Р. Аналитическое применение этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. М.: Мир, 1975. С. 800.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13:541.183:[546.641:546.654]-31:546.98:543.422.27

### ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

#### II. АДСОРБИРОВАННЫЕ ИОН-РАДИКАЛЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ PdY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И PdLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© 1993 г. И. Н. Филимонов, И. А. Иконников, А. Ю. Логинов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Химический факультет

Поступила в редакцию 22.12.92 г.

Показано, что оксиды иттрия и лантана, промотированные палладием, стабилизируют на поверхности большое количество частиц анион-радикального характера при адсорбции кислорода и СО. Установлено, что несмотря на присутствие катионов переходного металла, все наблюдаемые ион-радикальные формы адсорбированных частиц стабилизированы на катионах Y<sup>3+</sup>. Сделан вывод о координационной насыщенности ионов Pd<sup>m+</sup>, введенных в матрицу Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и о возможном влиянии ионов переходного металла на концентрацию образующихся ион-радикалов и их реакционную способность.

Основные оксиды весьма активны в образовании частиц анионного характера при адсорбции кислорода и СО [1 - 4]. Введение ионов переходных металлов в матрицу оксида обычно приводит к увеличению количества частиц анионного характера на поверхности, а также изменению ряда свойств этих частиц [5, 6]. Указанные изменения легко объясняются усилением электронодонорных свойств поверхности, что показано для твердых растворов на основе оксида магния [7]. Образование и свойства анион-радикалов на модифицированных переходным металлом оксидах редкоземельных элементов (РЗЭ) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ранее не изучались.

В данной работе исследовано влияние примеси палладия на свойства и образование анион-радикальных частиц, адсорбированных на поверхности оксидов иттрия и лантана.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализаторов.** С целью достижения достаточно равномерного распределения ионов палладия в матрицах оксидов образцы получали разложением аморфных цитратных комплексов [8] и соосаждением гидроксидов. Согласно [8], растворы нитратов РЗЭ и палладия, взятые в соответствующих пропорциях, смешивали с эквивалентным количеством 1 М раствора лимонной кислоты и полученную смесь упаривали досуха под вакуумом. Нитраты РЗЭ получали путем растворения соответствующих оксидов ("ос. ч.") в азотной кислоте, нитрат палладия – растворением в HNO<sub>3</sub> предварительно очищенной палладиевой черни. Сухой остаток,

полученный после упаривания цитратных комплексов, прокачивали в токе очищенного сухого воздуха при 1070 К в течение 4 ч. Получаемую желто-коричневую пудру прессовали, крошили в ступке и отбирали фракцию 0.25 - 0.5 мм. Полученный таким образом катализатор (~0.1 г) помещали в кварцевую ампулу ЭПР и все остальные обработки проводили в этой ампуле. Использовали метод соосаждения в варианте [9]. Разбавленные растворы (~0.2 М) нитратов палладия и иттрия, взятые в требуемых соотношениях, нагревали до 80 - 90°C, быстро смешивали с нагретым до той же температуры 0.2 М раствором N(Met)<sub>4</sub>ОН, взятым в полуторакратном избытке. Полученную смесь гидроксидов иттрия и палладия выдерживали еще 1 ч в маточном растворе при 80 - 90°C и затем отмывали дистиллированной водой до рН 7. Получаемый гель лучше

**Таблица 1.** Некоторые свойства исследованных образцов Pd/Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Образец	с, %	S <sub>уд</sub>	Образец	с, %	S <sub>уд</sub>
Pd : La(33)-ц	3	20	Pd : Y(58)-ц	1	19
Pd : La(50)-с	2	40	Pd : Y(29)-с	3	69
Pd : Y(29)-ц	3	23	Pd : Y(20)-с	5	83
Pd : Y(44)-ц	2	23	Pd : Y(40)-с	2.5	67

Обозначения: с – содержание переходного металла (с = ([Pd]/[Me] × 100, где [Pd] и [Me] в г-ат); S<sub>уд</sub> – удельная поверхность по БЭТ, м<sup>2</sup>/г; буквы "с" и "ц" в обозначениях образцов указывают на их приготовление методом соосаждения и разложения цитратов соответственно, число в скобках – количество атомов РЗЭ, приходящееся на один атом Pd. Образцы ц-серии прокалены при 1070 К, с-серии – при 920 К.

всего отмывать путем центрифугирования, так как фильтрование идет чрезвычайно медленно. Полученный осадок гидроксидов подвергали сушке вымораживанием и прокачивали при 1020 К в токе сухого воздуха в течение 2 ч. Дальнейшие процедуры (прессование-загрузка в ампулу ЭПР) аналогичны изложенным выше. Некоторые характеристики исследованных образцов представлены в табл. 1.

**Приготовление адсорбатов и обработка образцов.** Все обработки проводили в стандартной цельнопаяной вакуумной стеклянной установке, способной поддерживать динамический вакуум  $\leq 10^{-4}$  Па. Водород получали электролитически, очищали пропусканием через ловушку с цеолитом, палладированный оксид алюминия и ловушку с жидким азотом. Окончательную очистку проводили при помощи адсорбированно-десорбционного цикла с использованием губчатого палладия. Кислород получали разложением  $\text{KMnO}_4$ , перекристаллизованного и предварительно прокаленного в вакууме при 470 К в течение 2 ч. Оксид углерода получали разложением при 570 К предварительно перегнанного  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Перед проведением экспериментов образцы обрабатывали следующим образом (стандартная обработка): 1) прогрев в вакууме 1 ч при постепенном повышении температуры до 870 К, 2) вакуумирование при 870 К в течение 3 ч, 3) окисление в кислороде при 870 К в течение 1 ч,  $p = 3$  кПа, 4) вакуумирование при 870 К в течение 0.75 ч.

**Спектральные измерения.** Содержание палладия в образцах оценивали по атомной абсорбции спектры ЭПР снимали в интервале 77 - 295 К на спектрометре "JEOL-JES-3BS-Q" в X-диапазоне. В качестве внутреннего стандарта использовали  $\text{Mn}/\text{MgO}$ , интенсивность сигнала оценивали по углеродному стандарту. Температуру в резонаторе регулировали при помощи температурного адаптера JES-UCT-2AX и регулятора температуры JES-VT-2.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

После адсорбции кислорода при 293 К на стандартно обработанных образцах появлялись интенсивные сигналы ЭПР. На образцах, полученных сосаждением, появлялся сигнал с компонентами  $g_x = 2.0018$ ;  $g_y = 2.0089$  и  $g_z = 2.056$ . На образцах, полученных разложением цитратов, наблюдалось значительно большее число низкополевых компонент (рис. 1б) (высокополевые немного смещались:  $g_x = 2.0027$ ;  $g_y = 2.0079$ ). Чтобы выяснить, чем объясняется такое разнообразие низкополевых компонент, была проведена адсорбция кислорода на чистый оксид иттрия, полученный разложением цитратов. Образец  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -ц, вакуумированный при 1170 К, после адсорбции давал сигнал с величинами  $g_z$ , приведенными на рис. 1а. На  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -ц с предварительно

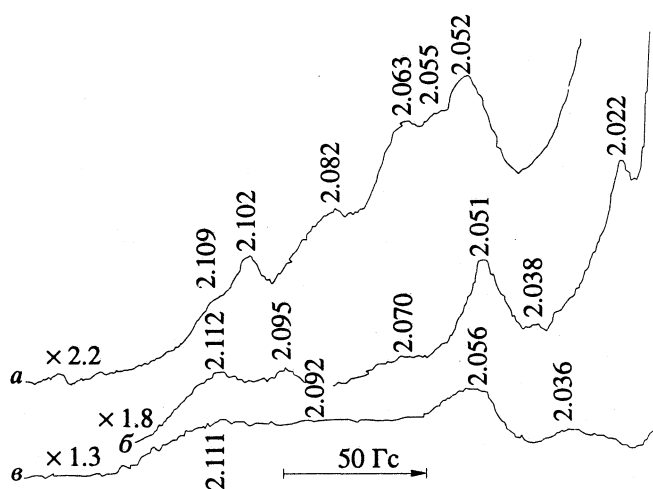


Рис. 1. Низкополевые компоненты сигналов ЭПР на различных образцах после адсорбции кислорода и откочки при 293 К. Числа над спектрами – значения  $g_z$ -компонент. Спектры сняты при 77 К; а – чистый (99.998%)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , б – Pd : Y(29)-ц, в – индивидуальный  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (99.998%) с предварительно адсорбированным водородом.

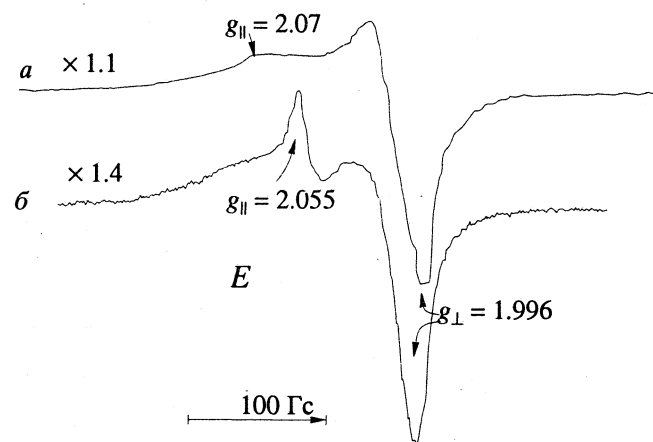


Рис. 2. Сигналы ЭПР после адсорбции кислорода на палладийсодержащие образцы на основе оксида лантана при 77 К; а – Pd : La(33)-ц, б – Pd : La(33)-ц, побывавший в контакте с CO и вновь окисленный.

адсорбированным при комнатной температуре водородом адсорбция кислорода привела к возникновению сигнала с  $g_z = 2.036, 2.056, 2.092$  и 2.111 (рис. 1в). В дальнейшем для удобства сигналы ЭПР, характерные для адсорбированного кислорода, будут обозначаться, как сигналы E-типа.

Все отмеченные сигналы отличались устойчивостью, вакуумирование при повышенной температуре ( $\geq 370$  К) приводило к постепенному уменьшению их интенсивности. Максимальной интенсивности они достигали при окислении образцов при 370 К. Дальнейшее повышение температуры окисления приводит к падению интенсивности сигналов E-типа. Адсорбция воды вызывала рост ( $\sim 20\%$ ) интенсивности E-сигналов. Посл...

Таблица 2. Параметры сигналов ЭПР адсорбированных анион-радикалов

Тип сигнала	Условия	Частица	Образец	$g$
$E$	Адсорбция $O_2$ при 295 К	$O_2^{\cdot-}$	Pd : Y(29)-с	$g_x = 2.0020, g_y = 2.0075, g_z = 2.051$
		$O_2^{\cdot-}$	Pd : Y(29)-ц	$g_x = 2.0027, g_y = 2.0079,$ $g_z = 2.022, 2.038, 2.051, 2.070, 2.095, 2.112$
$E$	Адсорбция $O_2$ при 295 К	$O_2^{\cdot-}$	Pd : La(33)-ц	$g_{  } = 2.07, g_{\perp} = 1.996$
$E$	Адсорбция $O_2$ на частично восстановленный СО образец	$O_2^{\cdot-}$	Pd : La(33)-ц	$g_{  } = 2.07, 2.055, g_{\perp} = 1.996$
$E$	Адсорбция $O_2$ при 295 К	$O_2^{\cdot-}$	$Y_2O_3$ -ц*	$g_x = 2.0028, g_y = 2.0076,$ $g_z = 2.052, 2.055, 2.063, 2.082, 2.102, 2.109$
			$Y_2O_3$ -ц**	$g_x = 2.0022, g_y = 2.0072,$ $g_z = 2.036, 2.056, 2.092, 2.111$
$F$	Реакция $O_2^{\cdot-}$ с СО при 240 - 370 К	$CO_2^{\cdot-}$	Pd : Y(29)-с	$g_1 = 1.997, g'_1 = 1.995, g_2 = 2.001, g_3 = 2.005$
$G$	Адсорбция СО на стандартно обработанный образец	$C_2O_2^{\cdot-}$	Pd : Y(29)-ц	$g_1 = 2.0013, g_2 = 2.0036, g_3 = 2.006$
			Pd : Y(29)-с	
$G'$			Pd : La(33)-ц Pd : La(20)-с	$g_{iso} = 2.0036$

\* Вакуумированный при 1170 К.

\*\* С предварительной адсорбцией  $H_2$ .

откачки кислорода при 293 К и напуска водорода при той же температуре все низкополевые компоненты исчезали практически мгновенно, кроме  $g_z = 2.051$ , интенсивность которой постепенно падала. Наблюдалась зависимость между концентрацией приповерхностного палладия и скоростью исчезновения сигналов  $E$ -типа в водороде. Для палладийсодержащих образцов на основе оксида иттрия реакция взаимодействия с водородом заметна уже при 240 К. Однако для индивидуального  $Y_2O_3$  сигналы  $E$ -типа устойчивы в водороде до 370 К.

Адсорбция кислорода на термовакуумированные образцы на основе оксида лантана (ц- и с-серии) также приводила к появлению аналогичных сигналов с  $g_{||} = 2.07$  и  $g_{\perp} = 1.996$  (рис. 2а). Дополнительная низкополевая компонента данного сигнала возникала после одного цикла "адсорбция  $O_2$ —откачка—адсорбция СО—откачка—адсорбция  $O_2$ " (рис. 2б). После проведения многократных подобных циклов либо после адсорбции  $CO_2$  на окисленный при 293 К образец Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> появляются малоинтенсивные сигналы, у которых видна слабая суперсверхтонкая структура (ССТС) (рис. 3).

Адсорбция кислорода на предварительно восстановленные палладийсодержащие образцы, как правило, приводит к увеличению интенсивности наблюдаемых сигналов  $E$ -типа (как для образцов на основе оксида иттрия, так и на основе оксида лантана). Предварительно восстановленные образцы содержат значительные количества

координационно насыщенных ионов  $Pd^+$  [10 - 12]. Адсорбция кислорода на образцы, содержащие такие ионы, приводит к быстрому исчезновению этих ионов и появлению интенсивных сигналов ЭПР  $E$ -типа. Ионы  $Pd^+$  на восстановленных палладийсодержащих образцах ц-серии на основе оксида иттрия при адсорбции кислорода также исчезают, однако возникающие сигналы  $E$ -типа отличаются весьма слабой интенсивностью.

Концентрация парамагнитных центров  $E$ -типа зависит от предварительной обработки (например, продолжительности и температуры термовакуумирования) и биографии образцов. Для термовакуумированных при 870 К образцов концентрация этих центров лежит в пределах  $10^{15} - 5 \times 10^{16}$  спин/м<sup>2</sup>. При тех же условиях предварительной обработки индивидуальные оксиды иттрия и лантана стабилизируют на 1 - 2 порядка меньшие концентрации частиц  $E$ -типа.

Взаимодействие окисленных образцов, имеющих сигналы типа  $E$ , с оксидом углерода при комнатной температуре приводит к исчезновению сигналов указанного типа. При этом для образцов, полученных разложением цитратов, образуются интенсивные сигналы  $G$ -типа (рис. 4 и табл. 2). Аналогичные сигналы получаются при адсорбции СО на термовакуумированные образцы, а также на образцы оксида, не содержащие переходного металла. Палладийсодержащие образцы, полученные разложением цитратов, обычно имеют в 2 - 3 раза более интенсивные сигналы  $G$  по

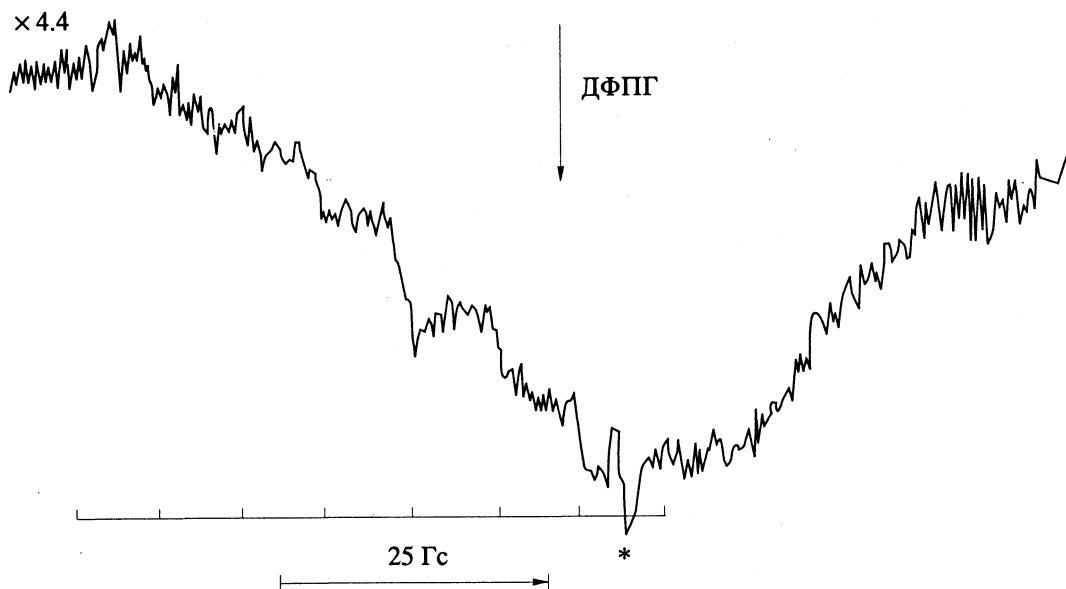


Рис. 3. Сигнал  $E$  после многократных циклов адсорбция кислорода–вакуумирование–адсорбция  $\text{CO}$  или после адсорбции  $\text{CO}_2$  на образец, содержащий адсорбированный кислород. Знаком \* обозначен электронный дефект. Выделена слабая ССТС от  $^{139}\text{La}$  ( $I = 7/2$ ),  $A = 8.1$  Гс. Спектр снят при 77 К.

сравнению с полученными соосаждением гидроксидов. Концентрация парамагнитных центров  $G$ -типа, как и в случае  $E$ -типа, на 1 - 2 порядка выше для оксидов, промотированных палладием (в условиях, когда предварительное термовакуумирование проводилось при 870 К) по сравнению с индивидуальными оксидами (без палладия). Более сложные изменения при адсорбции  $\text{CO}$  наблюдаются для окисленных при 293 К образцов  $\text{Pd}/\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных соосаждением гидроксидов. В интервале 240 - 380 К наблюдаются падение интенсивности сигнала  $E$  и появление анизотропно-го сигнала типа  $F$  (см. рис. 5 и табл. 2).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из химических свойств, метода получения образцов, значений характерного  $g$ -тензора, все сигналы типа  $E$  относят к анион-радикалам  $\text{O}_2^-$  [1]. Сравнение  $g$ -тензора супероксид-ионов, стабилизированных на  $\text{Pd}/\text{Y}_2\text{O}_3$  и на чистом (99.998%)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  указывает, что число и величины  $g_z$ -компонент зависят от способа стабилизации анион-радикала и способа получения образцов (рис. 1). В общем, все  $g_z$ -компоненты в пределах 2.038 - 2.112 могут быть обнаружены как на образце, промотированном палладием, так и на чистом оксиде иттрия. Только две компоненты  $g_z = 2.070$  и  $2.022$  могут быть предположительно отнесены к анион-радикалу  $\text{O}_2^-$  стабилизированному на ионах палладия. Поскольку аддукты  $\text{Pd}^{3+}-\text{O}_2^-$  и  $\text{Pd}^+-\text{O}_2^-$ , имели бы суммарный спин  $S = 1$ , что приводило бы к совершенно другой

форме спектра, то можно сделать вывод о присутствии только аддуктов вида  $\text{Pd}^{2+}-\text{O}_2^-$ . Однако известная корреляция “величина  $g_z$  – заряд катиона” [1] показывает, что минимальная величина  $g_z$ , которую может иметь анион-радикал  $\text{O}_2^-$ , стабилизированный на двухзарядном катионе, должна быть не меньше 2.035.

Таким образом, анион-радикал  $\text{O}_2^-$ , характеризуемый величиной  $g_z = 2.022$ , должен иметь в ближней координационной сфере по меньшей мере трехзарядный катион, т.е.  $\text{Y}^{3+}$ . Доступная информация об аддуктах  $\text{Pd}^{2+}-\text{O}_2^-$  дает следующие параметры  $g$ -тензора:  $g_{\parallel} = 2.084$ ,  $g_{\perp} = 2.010$  (стабилен до 323 К);  $g_{\parallel} = 2.051$ ,  $g_{\perp} = 2.010$  (стабилен до 273 К) [13];  $g_{\parallel} = 1.964$ ,  $g_{\perp} = 2.055$  (стабилен при 293 К) [14];  $g_{\parallel} = 1.99$ ,  $g_{\perp} = 2.05$  (стабилен при 293 К) [15], т.е. сигнал с  $g_z = 2.070$  может быть отнесен к аддуктам  $\text{Pd}^{2+}-\text{O}_2^-$ . Но следует учесть, что всегда аддукты ионов переходных металлов с частицами  $\text{O}_2^-$  весьма лабильны. Так, вакуумирование при комнатной температуре приводит к уменьшению интенсивности сигнала от  $\text{Pd}^{2+}-\text{O}_2^-$  в 2 раза [15]. Аддукты  $\text{Co}^{3+}-\text{O}_2^-$  легко разрушаются вакуумированием при комнатной температуре [5, 16]. Поскольку в нашем случае все  $g_z$ -компоненты сохранились при вакуумировании при 370 К (что обычно для анион-радикала  $\text{O}_2^-$ , стабилизированного на чистых оксидах РЗЭ [17]), то следовательно, более резонно приписать сигналы типа  $E$  к  $\text{O}_2^-$ ,

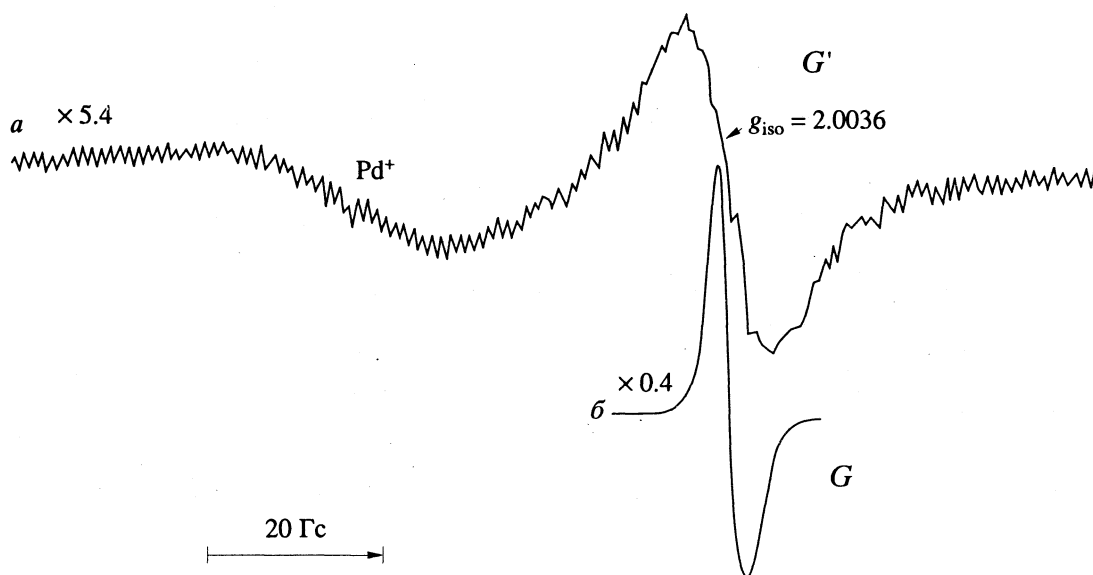


Рис. 4. Сигналы типа  $G$  после адсорбции  $\text{CO}$  при 295 К на стандартно обработанные образцы либо образцы, содержащие преадсорбированный кислород:  $a$  –  $\text{Pd} : \text{La}(33)$ -ц, спектр снят при 77 К (широкий сигнал обусловлен присутствием ионов  $\text{Pd}^+$  [12]);  $b$  –  $\text{Pd} : \text{Y}(29)$ -ц, спектр снят при 295 К.

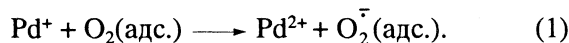
стабилизированному на катионах  $\text{Y}^{3+}$ . Косвенно это отнесение также подтверждается данными работы [18], где для образцов  $\text{Pd}/\text{CeO}_2$  все “видимые” анион-радикалы  $\text{O}_2^-$  были стабилизированы на катионах церия. Многочисленные  $g_z$ -компоненты сигнала ЭПР супероксид-иона весьма характерны для щелочно-земельных оксидов [1] и отражают многообразие экспонированных граней (или разнообразие локальных координаций частиц  $\text{O}_2^-$ ) [19].

Сравнение  $g$ -тензора сигнала  $E$  на образце  $\text{Pd} : \text{La}(33)$ -ц с  $g$ -тензором супероксид-иона, стабилизированного на индивидуальном  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $g_z = 2.040$ ,  $g_y = 2.006$  и  $g_x = 1.994$ ) [20], а также способ получения и химические свойства позволяют отнести этот сигнал к частицам  $\text{O}_2^-$ , стабилизированным на ионах  $\text{La}^{3+}$ . Образование новых компонент  $g_{\parallel}$  после восстановления образца  $\text{CO}$  (рис. 2б), очевидно, объясняется образованием достаточно большого числа анионных вакансий, что приводит к появлению экспонированных ионов  $\text{La}^{3+}$  с другим локальным окружением. Аналогичным образом (различием в локальном окружении благодаря различию в карбонатном покрове) можно объяснить разное число  $g_z$ -компонент сигналов  $E$  у образцов  $\text{Pd}/\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных разными способами.

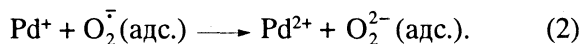
После проведения нескольких циклов окисления ( $\text{O}_2$ )–восстановления ( $\text{CO}$ ) поверхности образцов  $\text{Pd}/\text{La}_2\text{O}_3$  или адсорбции диоксида углерода на эти образцы наблюдается значительное (на порядок) уменьшение интенсивности сигнала  $E$  (при

адсорбции кислорода) с одновременным разрешением ССТС от ядер  $^{139}\text{La}$  (рис. 3). Первое легко объясняется исчезновением доступных ионов  $\text{La}^{3+}$  в результате образования карбонатного покрова [12], второй эффект объясняется уменьшением степени ионности связи  $\text{La}^{3+}-\text{O}_2^-$ . Объемные карбонатные группы могут создавать стерические препятствия, так что супероксид, обычно легко вращающийся вокруг оси, перпендикулярной линии ядер кислорода [21], может в большей степени сблизиться с катионом ( $\text{La}^{3+}$ ) одним из своих ядер, приводя к увеличению спиновой плотности на ядре лантана.

Предварительное мягкое восстановление образцов  $\text{Pd} : \text{La}(33)$ -ц и  $\text{Pd} : \text{Y}(29)$ -с водородом, приводящее к образованию лабильных ионов  $\text{Pd}^+$  [12], увеличивает количество супероксид-ионов при адсорбции кислорода, что позволяет предположить реакцию:



Одновременное исчезновение ионов  $\text{Pd}^+$  при образовании супероксид-ионов подтверждает реакцию (1). Если на поверхности стабилизировано достаточно большое число доноров электрона, то может произойти второй перенос на частицу  $\text{O}_2^-$ , что приводит к появлению диамагнитного пероксид-иона:



Реакция (2) подтверждается тем, что скорость исчезновения ионов  $\text{Pd}^+$  в несколько раз больше, чем скорость появления супероксида. Кроме того, образцы с большей концентрацией ионов  $\text{Pd}^+$

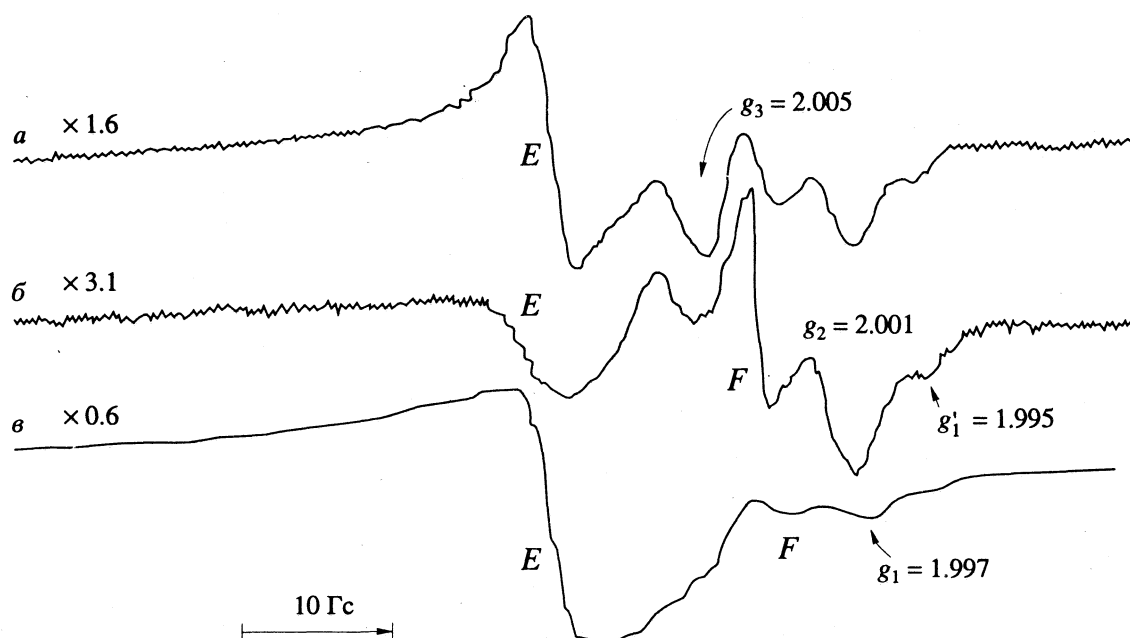
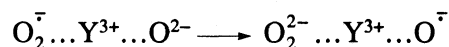


Рис. 5. Сигналы типа *F* при адсорбции CO на окисленный при 293 К образец Pd : Y(29)-с при постепенном увеличении температуры адсорбции CO; *a* – адсорбция при 383 К, спектр снят при 77 К, *б* – адсорбция при 383 К, спектр снят при 293 К, *в* – адсорбция при 240 К, спектр снят при 240 К.

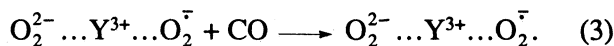
при реокислении дают аномально низкую интенсивность сигналов *E*, несмотря на значительное количество хемосорбированного водорода. Аналогичное понижение концентрации радикалов супероксида при повышении концентрации доноров электрона (ионов  $Co^{2+}$ ) свыше 3 мол. % наблюдалось для твердых растворов  $CoO-MgO$  [22]. (Если концентрация  $Co$  меньше 3 мол. %, то наблюдается рост концентрации супероксида с концентрацией кобальта.) Как отмечалось выше, восстановление супероксид-ионов водородом на образцах  $Pd/Y_2O_3$  заметно уже при 240 К, в то время как для индивидуального  $Y_2O_3$  супероксид-ионы стабильны в водороде до 370 К. Повышение реакционной способности частиц  $O_2^-$  при наличии палладия в восстановительной среде, очевидно, связано с возможностью протекания реакции (2). Более подробно анализ реакционной способности супероксид-ионов будет дан в следующих публикациях.

Сигнал, наблюдаемый при реакции CO с  $O_2^-$  (типа *F*, рис. 5) отмечался ранее на чистом  $Y_2O_3$  при аналогичной реакции [23]. При реакции CO с  $O_2^-$  на чистом  $MgO$  [24], твердом растворе  $CoO-MgO$  [6] были зарегистрированы радикалы со сравнимым *g*-тензором:  $g_x = 2.003$ ,  $g_y = 1.975$ ,  $g_z = 2.018$ . Эти радикалы на основании данных расщепления на ядрах  $^{13}C$  были отнесены к частицам  $CO_2^-$ . Низкое значение высокополевой компоненты характерно для данного анион-радикала. Судя по двум компонентам  $g_1$  на

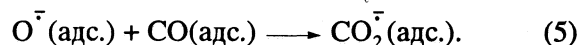
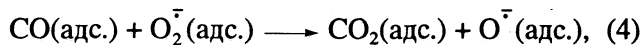
поверхности модифицированного оксида иттрия, скорее всего, имеются два пространственно неэквивалентных анион-радикала  $CO_2^-$ . Реакция образования  $CO_2^-$  может быть предложена на основании данных [6]. Если обмен электронами вида



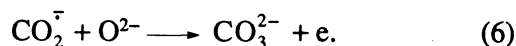
возможен, тогда образование радикала  $CO_2^-$  записывается в виде



А.Ю. Логиновым с сотр. [23] было предположено, что взаимодействие адсорбированных супероксид-ионов с CO идет по реакции со следующими стадиями:



На образцах, полученных разложением цитратов,  $CO_2^-$  не регистрируется, скорее всего, по причине малого времени жизни. Быстрый распад радикала  $CO_2^-$  может объясняться высокой скоростью следующей стадии



У образцов, полученных из цитратов, более высокая приповерхностная концентрация переходного металла [12], поэтому реакция (6) ускоряется за счет более высокой локальной концентрации акцепторов-ионов  $Pd^{n+}$ .

Сигналы, получаемые при адсорбции СО на термовакуумированные образцы ( $G$  и  $G'$ , рис. 4 и табл. 2), ранее отмечались на индивидуальных оксидах иттрия и лантана [3, 25]. Согласно экспериментам по адсорбции  $^{13}\text{CO}$ , эти сигналы были отнесены к частицам  $\text{C}_2\text{O}_2^-$ . Аналогичные сигналы были найдены на чистом  $\text{MgO}$  и твердом растворе  $\text{CoO-MgO}$  [6, 24]. Однако их отнесение до сих пор дискуссионно. Спектр после адсорбции  $^{13}\text{CO}$  наиболее удачно описывается структурой с двумя эквивалентными ядрами углерода [3]. Однако радикалы  $\text{C}_2\text{O}_2^-$ , стабилизированные в низкотемпературных матрицах, имеют  $g_{\parallel} = 2.0134$  и  $g_{\perp} = 2.0138$  ( $g_{\text{cp}} = 2.0136$ ), что сильно отличается от наблюдаемого на  $\text{MgO}$  спектре ( $g_1 = 2.0060$ ,  $g_2 = 2.0050$  и  $g_3 = 2.0021$ ;  $g_{\text{cp}} = 2.0044$ ) [26]. Было предположено, что более удачно  $g$ -тензор описывается циклическим радикалом  $\text{C}_6\text{O}_6^{3-}$ . Действительно, эксперименты по генерированию этих радикалов из анионов родизоната ( $\text{C}_6\text{O}_6^{3-}$ ) показали, что среднее значение  $g$ -фактора у последнего радикала равно 2.00457 [26]. Поскольку для сигналов  $G$  и  $G'$  среднее значение  $g$ -фактора равно 2.0036, то нам все же кажется предпочтительным их отнесение к анионам  $\text{C}_2\text{O}_2^-$ , стабилизированным на ионах  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$ . Так как сигналы  $G$  имели значительно большую интенсивность на образцах  $c$ -серии, очевидно, для образования частиц  $\text{C}_2\text{O}_2^-$  необходим перенос электрона с ионов  $\text{Pd}^{n+}$ :



Вследствие того, что на образцах, полученных разложением цитратов, концентрация поверхностного палладия выше [12], реакция [7] для них будет протекать значительно легче (по сравнению с образцами, полученными сосаждением гидроксидов). Это хорошо подтверждалось данными об интенсивности сигналов  $G$  (см. результаты эксперимента).

Таким образом, концентрация адсорбированных ион-радикалов на поверхности промотированных оксидов РЗЭ определяется наличием ионов переходного металла, служащих эффективными донорами электрона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Che M., Tench A.J.* // Adv. Catal. 1983. V. 32. P. 1.
- Che M., Tench A.J.* // Ibid. 1982. V. 31. P. 77.
- Topchieva K.V., Spiridonov S.E., Loginov A.Yu.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. № 8. P. 636.
- Tsyganenko A.A., Lamotte J., Gallas J.P., Lavalley J.C.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 10. P. 4179.
- Giamello E., Sojka Z., Che M., Zecchina A.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 23. P. 6084.
- Cordischi D., Indovina V.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1985. V. 21. P. 209.
- Dyrek K., Sojka Z.* // Ibid. 1985. V. 21. P. 195.
- Courty P., Ajot H., Marcilly C.H., Delmon P.* // Powder Technol. 1973. V. 7. № 1. P. 21.
- Crespin M., Levitz P., Gatineau L.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1981. V. 79. № 8. P. 1183.
- Логинов А.Ю., Спиридонов С.Э., Чокаев Х.К., Филимонов И.Н.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 12. С. 3235.
- Filimonov I.N., Ikonnikov I.A., Loginov A.Yu.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. № 2. P. 201.
- Филимонов И.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1992.
- Шубин В.Е., Швец В.А., Савельева Г.А. и др.* // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1153.
- Michalic J., Narayana N., Kevan L.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 21. P. 4553.
- Ben-Taarit Y., Vadrine J.C., Dutel J. F., Naccache C.* // J. Magn. Reson. 1978. V. 31. № 2. P. 251.
- Cordischi D., Indovina V., Ochiuzzi M., Arieti A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1979. V. 75. № 3. P. 533.
- Логинов А.Ю., Топчиева К.В., Костилов С.В., Шейх-Круш Н.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1351.
- Тарасов А.Л., Пржевальская Л.К., Швец В.А., Казанский В.Е.* // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 5. С. 1181.
- Giamello E., Ugliengo P., Garrone E.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1989. V. 85. № 6. P. 1373.
- Wang J.-X., Lunsford J.H.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 17. P. 3890.
- Kamulitrat W., Kevan L.* // Ibid. 1985. V. 89. № 23. P. 4989.
- Dyrek K., Sojka Z.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1982. V. 78. № 11. P. 3177.
- Логинов А.Ю., Спиридонов С.Э., Топчиева К.В.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 10. С. 2518.
- Meriadeau P., Vadrine J.C., Ben Taarit Y., Naccache C.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1975. V. 71. № 4. P. 736.
- Спиридонов С.Э.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1982.
- Morris R.M., Klabunde K.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 9. P. 2633.



## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128.13:541.183:[546.641:546.654]-31:546.74:546.98:543.422.4

### СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ M/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И M/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ni, Pd) ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 1993 г. И. Н. Филимонов, А. Ю. Логинов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 22.12.92 г.

Спектральным методом показано, что никельсодержащие образцы имеют координационно-ненасыщенные ионы никеля на поверхности, в то время как для палладийсодержащих образцов таких ионов переходного металла не обнаружено. Изучено поведение адсорбированных супероксид- и пероксид-ионов, а также диссоциативных форм адсорбции кислорода. Охарактеризован карбонатный покров поверхности образцов, получаемых разными методами.

В работе [1] мы показали, что способ приготовления катализаторов влияет на активность супероксид-ионов в реакциях восстановления. Разные методы приготовления могут приводить к различиям в приповерхностной концентрации ионов переходного металла в оксиде редкоземельного элемента (РЗЭ) [1], а также к различиям в гидроксильно-карбонатном покрове. В связи с этим было проведено ИК-спектральное исследование палладий- и никельсодержащих оксидов РЗЭ. Информацию о кристаллитах восстановленного металла, а также о координационно-ненасыщенных ионах переходного металла на поверхности можно получить, используя адсорбцию оксида углерода. Как известно, СО является чувствительным зондом при ИК-спектральном изучении поверхности катализаторов [2 - 7]. ИК-спектроскопия также дает информацию о диаманитных формах адсорбированного кислорода, что хорошо дополняет данные ЭПР [8].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление образцов.** Для ИК-спектральных исследований образцы Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовились аналогично образцам для ЭПР-исследований [8] с небольшими изменениями. Катализаторы, приготовленные разложением цитратов, прокаливались в токе кислорода в течение 4 ч, а образцы, приготовленные методом соосаждения, – в течение 2.5 ч при 1070 и 1020 К соответственно. Навеска катализатора (30 - 40 мг) прессовалась (6.9 × 10<sup>7</sup> Па) в виде диска диаметром 1.25 см. Перед прессованием образец, полученный методом соосаждения, растирался в агатовой ступке в течение 10 мин.

Перед съемкой ИК-спектров образцы подвергались стандартной обработке. Вначале образцы окислялись в течение 10 - 12 ч в токе кислорода (100 см<sup>3</sup>/мин) при 870 К, затем вакуумировались в

течение 1 ч при 870 К. В таблице представлены некоторые характеристики никельсодержащих образцов, для палладийсодержащих образцов они приведены в работе [8].

**Приготовление адсорбатов и их очистка.** Водород из баллона очищался от следов кислорода пропусканием через ловушку с восстановленным оксидом марганца, нанесенным на окись алюминия (Altech), далее пропускался через ловушку с сухим цеолитом, охлаждаемую жидким азотом. Кислород из баллона очищался от следов воды пропусканием через цеолит, охлаждаемый жидким азотом. Оксид углерода также пропускался через ловушку с дегидратированным цеолитом, охлаждаемую жидким азотом.

**Спектральные измерения.** Ячейка для ИК-исследований позволяла вести все необходимые высокотемпературные обработки путем перемещения диска с образцом в кварцевое отделение. Ячейка была снабжена окнами из бромида калия, приклеенными эпоксидной композицией Torrseal (Varian) для вакуумных работ (<10<sup>-9</sup> Торр) к дюралюминиевым дискам, которые прикреплялись

Некоторые свойства исследованных образцов Ni/Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Образец	c, %	s <sub>уд</sub>	Образец	c, %	s <sub>уд</sub>
Ni : La(200)-c	0.5	42	Ni : La(32)-ц	3	20
Ni : La(20)-c	5	48	Ni : Y(29)-ц	3	23
Ni : La(2)-c	50	45	Ni : Y(2.9)-ц	34	17

Обозначения: c – содержание переходного металла (c = ([Ni]/[Me]) × 100, где [Ni] и [Me] в г-ат); s<sub>уд</sub> – удельная поверхность по БЭТ, м<sup>2</sup>/г; буквы "с" и "ц" в обозначениях образцов указывают на их приготовление методом соосаждения и разложения цитратов соответственно, число в скобках – количество атомов РЗЭ, приходящееся на один атом Ni.

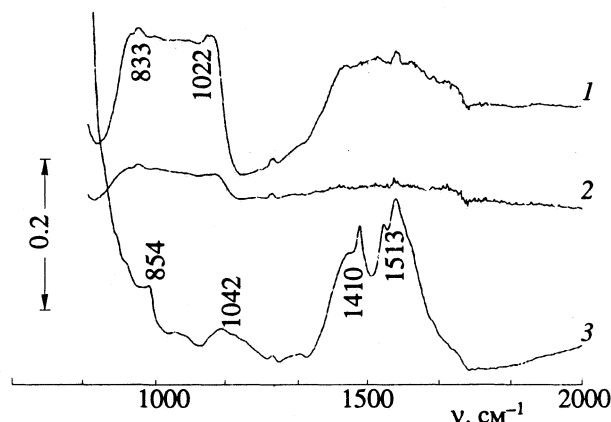


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 – Pd : Y(29)-с, термовакуумированного при 870 К в течение 1 ч, 2 – образца 1, окисленного при 870 К в течение 12 ч, 3 – Pd : Y(29)-ц, термовакуумированного при 870 К в течение 1 ч.

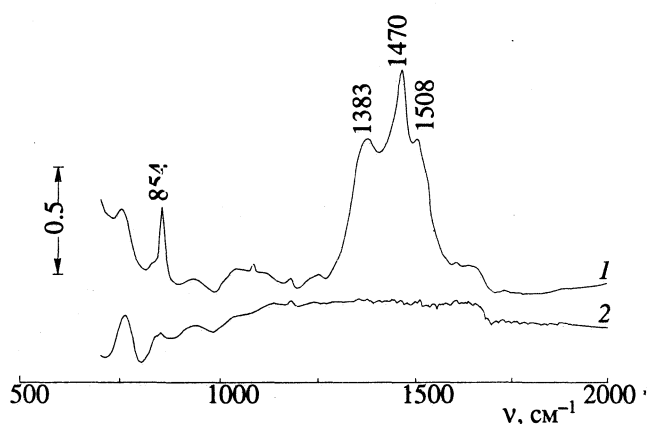


Рис. 2. ИК-спектры стандартно обработанных образцов: 1 – Pd : La(33)-ц, 2 – Ni : La(32)-ц.

непосредственно к ячейке (в качестве уплотнителя использовались прокладки из витона).

ИК-спектры снимались на фурье-спектрометре "Nicolet 7199 C" при 293 К с разрешением 2, 4 или 8  $\text{см}^{-1}$  в зависимости от оптической плотности образца и времени, в течение которого существенно меняются параметры спектра. Спектры усреднялись по 256 или 512 сканам. Детектор HgCdTe охлаждался жидким азотом. Спектры всегда представлялись в шкале оптической плотности ( $\lg I_0/I$ ) с нормировкой на фоновый спектр.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

**Состояние поверхности стандартно-обработанных образцов.** Как и следовало ожидать, термовакуумированные образцы, приготовленные разложением цитратов, имеют большее количество остаточных карбонатных групп, чем образцы, приготовленные методом соосаждения гидроксидов. Это подтверждается наличием характерного интенсивного дублета полос поглощения (п.п.) с максимумами 1513 и 1410  $\text{см}^{-1}$

для образца Pd : Y(29)-ц (см. рис. 1, спектр 3). Для образцов, получаемых соосаждением гидроксидов, характерна широкая бесструктурная полоса 1000 - 820  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 1, спектры 1, 2), интенсивность которой значительно увеличивается (в  $\sim 10$  раз) с ростом содержания палладия в 1.5 раза (образец Pd : Y(20)-с). При адсорбции кислорода или водорода при комнатной температуре интенсивность этой полосы не изменяется. Она вполне устойчива к окислению при 370 К, однако после окисления в токе  $\text{O}_2$  при 870 К заметно уширяется и ее интенсивность уменьшается (см. рис. 1, спектр 2). При замене палладия на никель для соосажденных образцов на основе  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ИК-спектры несколько меняются: наблюдается широкое, практически бесструктурное, поглощение в интервале 1600 - 800  $\text{см}^{-1}$ . Аналогичный спектр получен и для никельсодержащих образцов на основе оксида лантана ц-серии (см. рис. 2, спектр 2). Для никельсодержащих образцов на основе  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , приготовленных разложением цитратов, также выделяются четкие характеристические группы полос карбонат-ионов (дублет 1600 - 1300  $\text{см}^{-1}$  и п.п. 1056 и 854  $\text{см}^{-1}$ ). Для палладийсодержащего оксида лантана также выделяются полосы карбонат-ионов (см. рис. 2, спектр 1).

**Адсорбция оксида углерода.** Результаты экспериментов по адсорбции CO на стандартно обработанные никель- и палладийсодержащие образцы приведены на рис. 3 и 4. Выделяется очень интенсивный дублет в диапазоне 1650 - 1450 и 1400 - 1250  $\text{см}^{-1}$ . Рост интенсивности пиков 1054 - 1056, 1004 - 1011 и 850 - 854  $\text{см}^{-1}$  надежно подтверждает образование карбонат-ионов. В диапазоне частот поглощения карбонильных групп никель- и палладийсодержащие образцы заметно различаются. В случае Pd/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 3) наблюдается рост интенсивности широкой полосы с максимумом 1980  $\text{см}^{-1}$ , а для Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 4) – падение интенсивности несколько более узкой и симметричной полосы 1950  $\text{см}^{-1}$  в ходе адсорбции CO. Для Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерны также п.п. 2075 и 2058  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4), интенсивности которых в ходе адсорбции CO уменьшаются. Для палладийсодержащего образца таких полос не наблюдается.

**Адсорбция кислорода и водорода.** Адсорбция кислорода на стандартно обработанный образец Pd : Y(29)-ц приводила к появлению ряда полос (рис. 5). Наиболее отчетливо проявляется рост интенсивности полос 1025 и 867  $\text{см}^{-1}$ . После окисления при 370 К, вакуумирования и напуска водорода на этот же образец наблюдалось падение интенсивности п.п. 1025  $\text{см}^{-1}$ , а также некоторое возрастание интенсивности полосы 867  $\text{см}^{-1}$  (рис. 6). Для палладийсодержащих образцов на основе оксида иттрия, полученных соосаждением, затrudнительно наблюдать п.п. 1025 и 867  $\text{см}^{-1}$  из-за наличия интенсивной полосы 1000 - 800  $\text{см}^{-1}$  (см. рис. 1). Тем не менее, для окисленного при 370 К образца Pd : Y(29)-с установлено четкое

падение интенсивности узкой полосы  $1025\text{ см}^{-1}$  при восстановлении водородом. Уменьшение концентрации вводимого палладия также приводит к уменьшению интенсивности полос  $1025$  и  $867\text{ см}^{-1}$ .

Для никельсодержащих образцов также наблюдаются п.п.  $1025$  и  $867\text{ см}^{-1}$  при адсорбции кислорода. Однако изучение этих образцов более затруднительно в связи с наличием выраженного поглощения в данной области частот. Никельсодержащие образцы выделяются крайне интенсивными узкими полосами  $1123\text{ см}^{-1}$ , появляющимися при адсорбции кислорода при  $293\text{ К}$  и исчезающими при термовакуумировании.

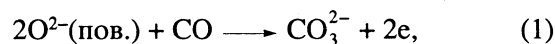
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Сравнение поверхности образцов, полученных разными методами.* Термовакуумированные образцы, полученные разложением цитратов, имеют более интенсивные п.п. карбонатных групп по сравнению с их аналогами, полученными соосаждением. (Отсутствие четких полос карбонатов для никельсодержащих образцов, полученных из цитратов (рис. 2), скорее всего объясняется очень высокой оптической плотностью образца в данном диапазоне. Как известно, образцы, получаемые из цитратов, всегда содержат значительные примеси углерода в том или ином виде [9].) Для образцов на основе оксида лантана это полосы  $1508$ ,  $1470$  и  $1383\text{ см}^{-1}$ , относящиеся, очевидно, к монодентатным карбонат-ионам [10, 11]. Более слабые полосы  $1087$  и  $1056$ ;  $854$  и  $839$ ,  $752\text{ см}^{-1}$  относятся соответственно к колебаниям  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_4$  карбонатов. Наличие расщепления у полос  $\nu_1$  и  $\nu_2$  означает стабилизацию нескольких структурных типов карбонатов на поверхности. Это весьма распространенное явление для карбонатных групп РЗЭ [10, 12]. Для стандартно обработанных образцов на основе оксида иттрия полосы  $1513$ ,  $1480$ ,  $1410$ ,  $1377\text{ см}^{-1}$  относятся к колебанию  $\nu_3$  карбонат-иона. Поскольку указанный дублет расщеплен, то имеются два пространственно неэквивалентных карбонат-иона. Величина расщепления дублета ( $\approx 100\text{ см}^{-1}$ ) предполагает монодентатную координацию карбонат-иона [11]. Наличие плеча  $1645$  и слабоинтенсивной линии  $1250\text{ см}^{-1}$  может означать наличие небольшого количества бидентатных или мостиковых карбонатов. Две группы полос:  $1042$ ;  $854$  и  $925\text{ см}^{-1}$  относятся, как и в случае образцов на основе  $\text{La}_2\text{O}_3$ , к колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_2$  карбонат-ионов. Сравнение наших данных с результатами работ, выполненных независимо [13], подтверждает сделанные отнесения.

Хотя считается, что бидентатные карбонаты термически более стабильны [11], тем не менее в достаточно жестких условиях окисления и термовакуумирования при  $870\text{ К}$  в течение длительного времени на поверхности оксидов РЗЭ присутствуют в подавляющих количествах монодентатные

карбонаты. Аналогичные результаты отмечались в [13]. Считается, что столь термически устойчивые монодентатные карбонат-ионы обусловлены образованием структуры диоксимонокарбоната  $(\text{LaO})_2\text{CO}_3$ , где монодентатные карбонаты стабилизируются между слоями  $(\text{LaO})_n^{n+}$  и поэтому термически стабильны [14, 15].

*Карбонильные соединения, регистрируемые в ходе адсорбции СО.* При адсорбции СО идет интенсивное восстановление поверхности образцов, поскольку уже при комнатной температуре быстро образуются интенсивные полосы карбонатов (дублет  $1650 - 1450$ ,  $1400 - 1250\text{ см}^{-1}$ ; полосы  $1054$  и  $850\text{ см}^{-1}$ ), интенсивности которых растут в ходе адсорбции. Величина расщепления дублета (от  $100$  до  $300\text{ см}^{-1}$ ) указывает на наличие одновременно моно- и бидентатных карбонатов [11]. Такое восстановление легко объясняется реакциями



Можно утверждать о наличии металлического никеля и палладия на поверхности модифицированных оксидов исходя из присутствия характерных полос карбониллов металлов:  $1950\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ ) и  $1980\text{ см}^{-1}$  ( $\text{Pd}/\text{Y}_2\text{O}_3$ ) (рис. 3, 4). Эти п.п. относятся, очевидно, к мостиковым карбонилам [3 - 6]. Отсутствие полос линейных карбониллов, скорее всего, объясняется "ударным" механизмом адсорбции [6]. Для образца  $\text{Pd}/\text{Y}_2\text{O}_3$  характерна большая ширина полосы ( $2000 - 1900\text{ см}^{-1}$ ), а также наличие плеча в районе  $1950 - 1930\text{ см}^{-1}$ . Подобное поведение аналогично наблюдаемому для окисленных образцов  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [5] и свидетельствует о неоднородности поверхности металлического палладия (наличия граней (111) и (100)). Для образца  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$ , наоборот, более узкая полоса  $1950\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие крупных частиц никеля [4]. Постепенное ее исчезновение в ходе реакции поверхности с СО свидетельствует о разрушении кристаллитов никеля с образованием тетракарбонила никеля. Это неудивительно в силу высокого ( $200\text{ Торр}$ ) давления СО в системе.

Наиболее заметным отличием образца  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{O}_3$  от образца  $\text{Pd}/\text{Y}_2\text{O}_3$  является присутствие двух весьма интенсивных полос  $2058$  и  $2075\text{ см}^{-1}$ , появляющихся сразу после напуска СО и довольно быстро исчезающих в ходе адсорбции (рис. 4). По аналогии с работой [7], рассматривающей механизм адсорбции СО на твердом растворе  $\text{NiO}-\text{MgO}$ , эти полосы разумнее всего было бы отнести к комплексу  $\text{Ni}^{2+}(\text{CO})$ . Тогда уменьшение их интенсивностей можно объяснить восстановлением  $\text{Ni}^{2+} \longrightarrow \text{Ni}^0$ , что и подтверждается одновременным ростом интенсивности полос карбонатов. Однако указанный факт можно объяснить и исчезновением мелких кристаллитов  $\text{Ni}^0$ . Действительно, субкарбонильные частицы никеля имеют п.п. в диапазоне  $2065 - 2090\text{ см}^{-1}$  [4]. Таким

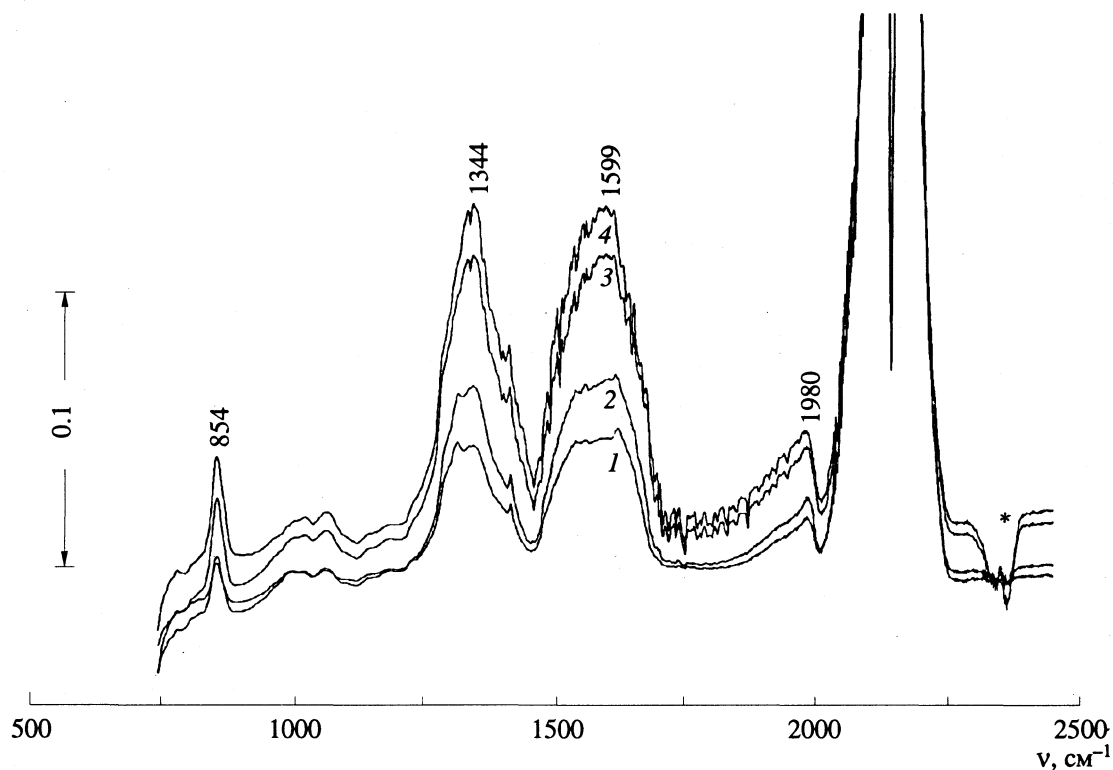


Рис. 3. Динамика изменений ИК-спектров в ходе адсорбции CO на стандартно обработанный образец Pd : Y(29)-ц; давление CO – 200 Торр; время контакта образца с CO: 1 – 3, 2 – 12, 3 – 30, 4 – 277 мин. Знаком \* обозначен пик газообразного CO<sub>2</sub>.

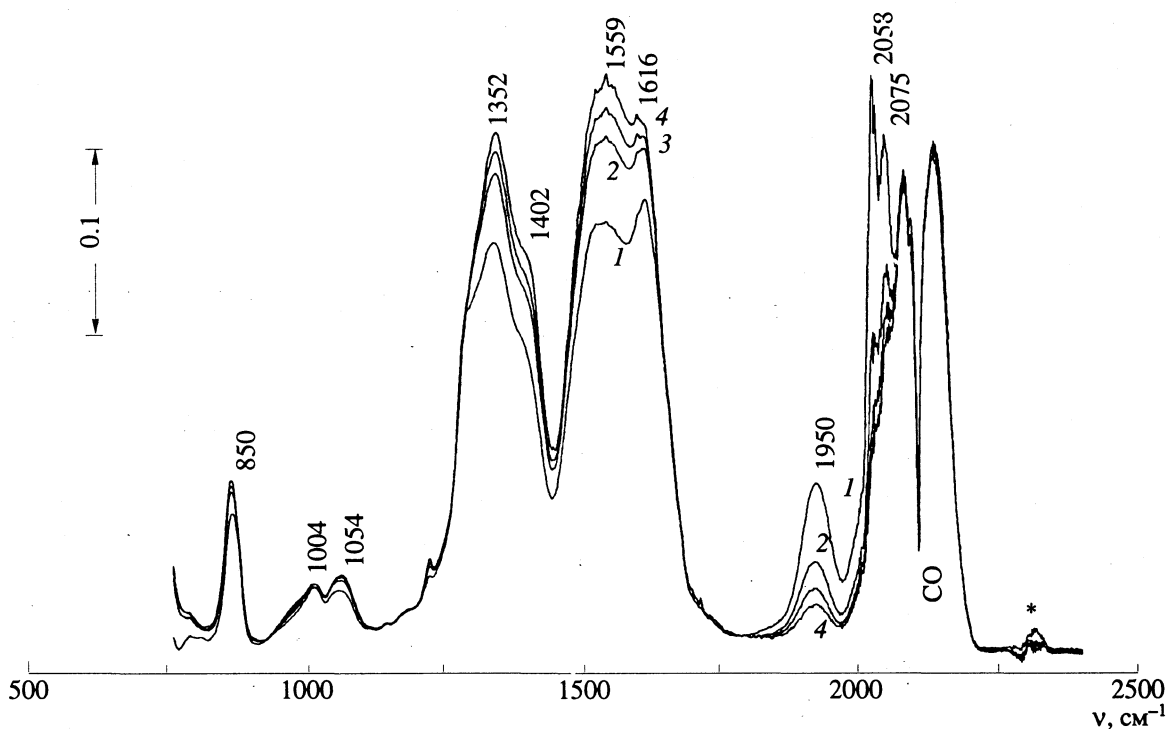


Рис. 4. Динамика изменений ИК-спектров в ходе адсорбции CO на стандартно обработанный образец Ni : Y(29)-ц; давление CO – 200 Торр; время контакта образца с CO: 1 – 13, 2 – 18, 3 – 45, 4 – 123 мин. Знаком \* обозначен пик газообразного CO<sub>2</sub> (следует обратить внимание, что п.п. 1950, 2058 и 2081 см<sup>-1</sup> уменьшаются по интенсивности в ходе адсорбции).

образом, п.п.  $2075\text{ см}^{-1}$  может быть обусловлена присутствием очень мелких кристаллитов  $\text{Ni}^0$  или двумерных кристаллитов  $\text{Ni}^0$ . Однако, учитывая довольно низкую температуру восстановления, предпочтительнее все же отнести эти полосы к комплексам  $\text{CO}$  с ионами никеля, тем более, что данные ЭПР [16] подтверждают образование заряженных карбонил никеля на поверхности соответственно нескольких форм  $[\text{Ni}(\text{CO})]^+$  с  $g_{\perp} = 2.296 - 2.363$  и  $g_{\parallel} = 2.020 - 2.022$  и дикарбонила  $[\text{Ni}(\text{CO})_2]^+$  с  $g_1 = 2.035$  и  $g_2 = 2.063$  и  $g_3 = 2.165$ . Исходя из влияния заряда катиона на частоту  $\nu_{\text{CO}}$  в карбонилах [2], полосу  $2058\text{ см}^{-1}$  можно отнести к комплексу  $\text{Ni}^+(\text{CO})$ . Поскольку дикарбонильный комплекс  $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$  наблюдается лишь после предварительного восстановления в водороде [16], то маловероятно отнесение к нему п.п.  $2075\text{ см}^{-1}$ , т.е. полоса  $2075\text{ см}^{-1}$ , скорее всего, относится к комплексу  $\text{Ni}^{2+}(\text{CO})$ .

Данные ИК-спектроскопии хорошо коррелируют с данными спектроскопии ЭПР, указывающими на отсутствие координационно ненасыщенных ионов палладия на поверхности оксида иттрия [1], а также на наличие координационно-ненасыщенных ионов никеля на поверхности оксида [16].

**Адсорбированные формы кислорода и их реакция с водородом.** Для термовакuumированных образцов, полученных соосаждением, весьма характерны очень широкие полосы поглощения в диапазоне  $\sim 1600 - 800\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса наиболее узка ( $1000 - 800\text{ см}^{-1}$ ) и интенсивна в случае образцов  $\text{Pd}/\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 1, спектры 1, 2). Интенсивность ее резко увеличивается с ростом содержания палладия в образце, и она появляется в отсутствие каких-либо адсорбатов. Учитывая характерное положение, по-видимому, ее следует отнести к поверхностным структурам вида  $\text{Pd}=\text{O}(\text{пов.})$ , обычно именуемых в литературе диссоциативными формами адсорбированного кислорода [2]. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют, что соосажденные образцы характеризуются более объединенной по палладию поверхностью, в то время как спектры ЭПР указывают на большую стабильность по отношению к термовакuumированию и восстановлению высоких степеней окисления палладия в соосажденных образцах по сравнению с полученными разложением цитратов [1]. По-видимому, очень интенсивная полоса  $800 - 1000\text{ см}^{-1}$  в соосажденных палладиевых катализаторах каким-то образом связана с наличием изолированных ионов палладия, достаточно устойчивых при термических обработках.

Наиболее трудным является отнесение наблюдаемых полос поглощения при адсорбции кислорода на оксидных катализаторах [2]. Поскольку ряд полос ( $1025$  и  $867\text{ см}^{-1}$ ) появлялся при адсорбции кислорода, а при адсорбции водорода их ин-

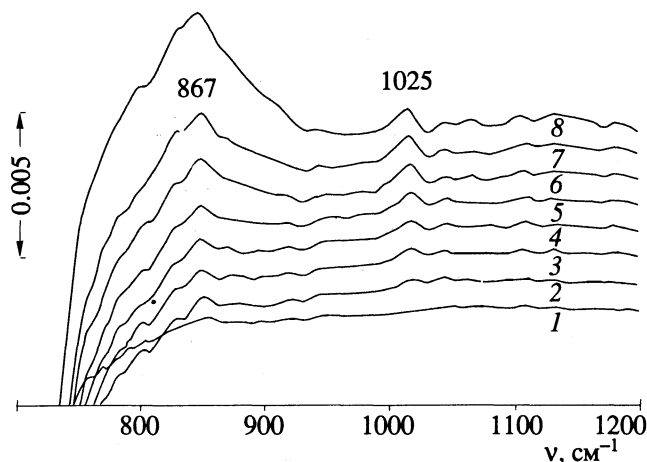


Рис. 5. Динамика изменений ИК-спектров в ходе адсорбции кислорода при 293 К стандартно обработанным образцом  $\text{Pd}:\text{Y}(29)$ -ц; время контакта образца с кислородом: 1 – 2, 2 – 7, 3 – 10, 4 – 12, 5 – 14, 6 – 42, 7 – 61, 8 – 125 мин.

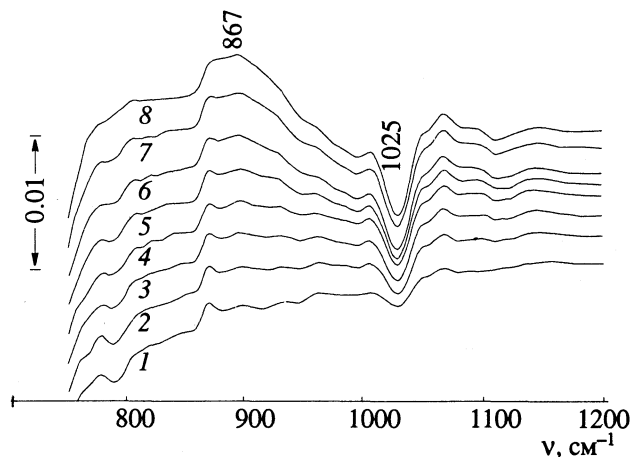


Рис. 6. Динамика изменений ИК-спектров в ходе адсорбции водорода при 293 К образцом  $\text{Pd}:\text{Y}(29)$ -ц, предварительно окисленным при 370 К; время контакта образца с водородом: 1 – 2, 2 – 5, 3 – 7, 4 – 10, 5 – 18, 6 – 29, 7 – 49, 8 – 86 мин. В качестве фонового спектра использовался спектр образца, окисленного при 370 К, поэтому п.п.  $1025\text{ см}^{-1}$  "инвертирована".

тенсивность падала, можно утверждать, что они относятся к кислородсодержащим поверхностным соединениям. Это могут быть либо диссоциативные, либо молекулярные формы адсорбированного кислорода [2]. Поскольку диссоциативные формы  $\text{M}-\text{O}(\text{пов.})$  в указанном диапазоне частот характерны для оксидов переходных металлов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и т.д.) [2], то маловероятно отнесение наблюдаемых полос к частицам вида  $\text{Y}-\text{O}(\text{пов.})$ . Диссоциативные формы адсорбции чувствительны к высокотемпературным обработкам, окислению и восстановлению; а  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  – весьма инертные оксиды, поэтому вероятнее отнести предполагаемые диссоциативные формы адсорбции кислорода к частицам вида

Ni–O(пов.) и Pd–O(пов.). В этом случае должна была бы наблюдаться зависимость положения п.п. от типа переходного металла. Однако п.п. 1025 и 867 см<sup>-1</sup>, появляющиеся в ходе адсорбции O<sub>2</sub>, одинаковы для никель- и палладийсодержащих образцов на основе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следовательно, предпочтительнее отнесение указанных п.п. к молекулярным формам адсорбции кислорода, стабилизированным на ионах Y<sup>3+</sup>. Это же подтверждают и данные ЭПР-спектроскопии [1], согласно которым, все наблюдаемые для исследуемых образцов адсорбированные супероксид-ионы были стабилизированы на ионах Y<sup>3+</sup>. В соответствии с данными многочисленных работ, например [2, 17, 18], п.п. 1025 см<sup>-1</sup> должна относиться к анион-радикалам супероксида O<sub>2</sub><sup>-</sup>, а п.п. 867 см<sup>-1</sup> – к анионам пероксида O<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

Тем не менее картина адсорбции кислорода не столь проста, анализ показывает существование большого числа полос при адсорбции кислорода на образцах в диапазоне 800 - 1200 см<sup>-1</sup>, особенно на никельсодержащих. Положение этих полос зависит от природы образца, его предыстории и способа приготовления. Однако их положение не совпадает при окислении и восстановлении, т.е. мы имеем дело с достаточно лабильными частицами, которые трудно идентифицировать. Несовпадение положения полос при окислении/восстановлении, возможно, объясняется протонированием, т.е. образованием ионов гидропероксидов. Следует отметить появление весьма интенсивной полосы 1124 см<sup>-1</sup> для образцов Ni : Y(29)-ц и Ni : Y(2.9)-ц, которая исчезает при вакуумировании уже при комнатной температуре. По типу поведения ее, скорее всего, следует отнести к аддуктам Ni<sup>2+</sup>–O<sub>2</sub><sup>-</sup>, поскольку аддукты ионов переходного металла с супероксид-ионом характеризуются очень небольшой стойкостью [19]. Возможность образования таких аддуктов косвенно подтверждается наличием координационно-ненасыщенных ионов Ni<sup>2+</sup> на поверхности. Такие ионы, очевидно, и образуют карбонильные комплексы при адсорбции СО, что было уже показано выше. Спектроскопия ЭПР не дает информации об аддуктах Ni<sup>2+</sup>–O<sub>2</sub><sup>-</sup> на поверхности модифицированных основных оксидов [16, 20], что, очевидно, объясняется низкими давлениями

O<sub>2</sub>, используемыми для наблюдения супероксид-ионов.

Таким образом, методы ЭПР- и ИК-спектроскопии обеспечивают взаимодополняющую систему данных о состояниях ионов на поверхности в модифицированных оксидах РЗЭ, а также адсорбированных интермедиатах окислительно-восстановительных превращений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филимонов И.Н., Иконников И.А., Логинов А.Ю. // Кинетика и катализ. В печати.
2. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. С. 13, 105.
3. Hicks R.F., Yen Q.-J., Bell A.T. // J. Catal. 1984. V. 89. № 2. P. 498.
4. Bartholomew C.H., Punnel R.B. // Ibid. 1980. V. 65. № 2. P. 390.
5. Hicks R.F., Qi H., Kooh A.B., Fischel L.B. // Ibid. 1990. V. 124. № 2. P. 488.
6. Palazov A., Kadinov G., Bonev Ch., Shopov D. // Ibid. 1982. V. 74. № 1. P. 44.
7. Zecchina A., Spoto G., Coluccia S., Guglielminotti E. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1984. V. 80. № 7. P. 1875.
8. Филимонов И.Н., Иконников И.А., Логинов А.Ю. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2168.
9. Courty P., Ajot H., Marcilly C.H., Delmon P. // Powder Technol. 1973. V. 7. № 1. P. 21.
10. Caro P.E., Sawyer J.O., Eyring L. // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. № 6. P. 1167.
11. Busca G., Lorenzelli V. // Mater. Chem. 1982. V. 7. № 1. P. 89.
12. Turcotte R.P., Sawyer J.O., Eyring L. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. № 2. P. 238.
13. Seaverson L.M., Luo S.-Q., Chien P.-L., McClelland J.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. № 5. P. 423.
14. Rosynek M.P., Magnuson D.T. // J. Catal. 1977. V. 46. № 2. P. 402.
15. Rosynek M.P., Magnuson D.T. // Ibid. 1977. V. 48. № 2. P. 417.
16. Чокаев Х.К. Дис ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1990.
17. Che M., Tench A.J. // Adv. Catal. 1983. V. 32. P. 1.
18. Li C., Domen K., Maruya K., Onishi K. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 20. P. 7683.
19. Giamello E., Sojka Z., Che M., Zecchina A. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 23. P. 6084.
20. Cordischi D., Indovina V. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1985. V. 21. P. 209.

## ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

### О КИНЕТИКЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В АТМОСФЕРЕ

© 1993 г. С. Ф. Тимашев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 16.03.93 г.

Развита гипотеза, согласно которой определяющую роль в кинетике химических превращений в полярной стратосфере, ответственных за состояние озонового слоя Земли, играют звукохимические реакции, инициируемые в среде аэрозолей стратосферных облаков I типа. В качестве инициирующего фактора рассмотрены естественные шумы, генерирующие колебательные движения среды аэрозолей. Показано, что при диссипативной релаксации таких колебаний могут формироваться динамические сверхтемпературные флуктуации, обуславливающие эффекты интермиттанса в кинетике обсуждаемых химических процессов.

Химические процессы в атмосфере определяющим образом влияют на эволюцию экосистем Земли и на состояние биосферы в целом ("парниковый эффект", образование "дыр" в озоновом слое) [1]. Исследования последних лет показывают [2, 3], что часто используемые представления о гомогенном характере таких процессов оказываются неадекватными для описания разнообразных химических и фотохимических превращений в тропосфере и особенно в стратосфере. В частности, фиксируемые в стратосфере концентрации молекул окиси хлора, приводящие к наблюдаемому уменьшению содержания озона, оказываются на два порядка меньшими, чем это должно было бы следовать из существующих представлений о гомогенном характере химических процессов в стратосфере [3]. В связи с этим обращается внимание на возможную роль гетерогенных процессов, происходящих на жидких и твердых аэрозольных частицах [2, 3].

Ниже будут обсуждены возможные особенности кинетики таких процессов на аэрозольных частицах полярных атмосферных облаков I типа [4], которые, по-видимому, играют определяющую роль в динамике обеднения озонового слоя Земли. Эти облака с характерным размером аэрозольных частиц  $d_1 \sim 0.5$  мкм и их концентраций  $\sim 1 - 2 \text{ м}^{-3}$  локализованы на высотах  $\sim 20 - 21$  км [3]. Согласно [4], аэрозольные частицы таких облаков представляют собой переохлажденную жидкую фазу, содержащую наряду со стабильными комплексами тригидрата  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  азотной кислоты, как это обычно полагается [3], метастабильные частицы дигидрата  $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Из-за образования стратосферных облаков типа I (более предпочтительное в Антарктике вследствие пониженных по сравнению с Арктикой на  $10 - 15^\circ\text{C}$  средних температур), в окружающей газовой фазе понижается содержание

окислов азота  $\text{NO}_x$ , которые обычно ингибируют процессы разрушения молекул озона активным хлором [3]. Однако наиболее интенсивно процесс деградации озона происходит в условиях, когда аэрозольные частицы облаков типа I теряют устойчивость: на них начинаются процессы конденсации воды, и размеры частиц возрастают до  $d_{II} \sim 5 - 6$  мкм. Образующийся в виде кристалликов льда аэрозоль снижается до высот  $\sim 15$  км, формируя стратосферные облака II типа. В результате на высотах  $\sim 20$  км происходит существенная дегидратация и денитрификация атмосферы с резким понижением концентрации окислов  $\text{NO}_x$  в газовой фазе, что обуславливает большую активность хлора в реакциях с озоном. Уменьшение относительной концентрации воды при этом происходит в 2 - 3 раза [3].

В [4] было высказано предположение, что относительно малая устойчивость аэрозольных частиц облаков типа I определяется "избытком" компоненты  $\text{HNO}_3$  в них: наличием метастабильной формы дигидрата помимо формы тригидрата. При этом возникают вопросы о пределах такой устойчивости, о возможных внешних факторах, которые способны влиять на процессы перестройки аэрозольных частиц, на кинетику "обмена" компонентами  $\text{HNO}_3$  в частице и  $\text{NO}_x$  в газовой фазе, на кинетику других химических реакций, способных протекать на поверхности аэрозолей облаков типа I. Часть этих вопросов обсуждается ниже.

При рассмотрении кинетики гетерогенных превращений обычно анализируются эффекты возрастания констант скоростей химических реакций за счет понижения энергий активации или увеличения энтропийных множителей, связанные с образованием комплексов реагентов на активных центрах межфазной поверхности. Применительно к кинетике рассматриваемых процессов

в стратосфере эти вопросы находятся в стадии проработки [3], и пока нет надежных данных об истинном вкладе таких механизмов в повышение величин соответствующих констант скоростей. Здесь мы обращаем внимание еще на одну возможность возрастания констант скоростей гетерогенных химических превращений в стратосфере – за счет эффектов интермиттанса (эффект “тельняшки”) [5, 6] при формировании в аэрозольных частицах в условиях внешних возбуждений локальных сверхтемпературных динамических флуктуаций.

Динамические флуктуации в аэрозольных частицах могут инициироваться при поглощении аэрозолем электромагнитных излучений в ИК- и в оптическом диапазонах, могут возбуждаться в процессе релаксационных перестроек системы после фотохимических реакций или реакций, вызываемых ионизирующим излучением [7]. Вклад каждого из названных процессов в рассматриваемые явления деградации озонового слоя может быть проанализирован на основе существующих моделей или выявлен при экспериментальных исследованиях. Однако возможные оценки (см. также [4]) пока не дают достаточных оснований считать указанные процессы как основные при возбуждении в аэрозолях стратосферных облаков типа I динамических флуктуаций, необходимых для принципиального изменения кинетики гетерогенных химических процессов.

Процессами, определяющими кинетику стратосферных явлений, по-видимому, могут быть реакции, инициируемые звуком [8 - 9], при наличии в стратосфере достаточно интенсивного звукового шума, генерирующего колебательные движения в жидкофазной среде стратосферного аэрозоля. Колебания в среде аэрозоля генерируются также при столкновениях и коагуляции аэрозольных частиц. Из-за различия в размерах аэрозолей стратосферных облаков типа I последние процессы могут инициироваться как звуковыми воздействиями, в том числе низких и инфранизких частот, так и практически не изменяющимися по высоте (по крайней мере, до высот ~ сотен километров) незначительными ( $\Delta g/g \sim 10^{-7} - 10^{-6}$ ) флуктуациями  $\Delta g$  величины ускорения свободного падения  $g$ , вызываемыми локальными геодинамическими явлениями [10]. Именно при генерации колебаний в аэрозоле в его среде могут формироваться локальные динамические “сверхтемпературные” флуктуации, определяющие кинетику химических превращений в режиме эффекта “тельняшки” [5]. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Необходимыми условиями реализации звукохимических процессов, в частности, сонолиза воды, состоящего в разложении ее молекул под действием звуковых возмущений на атомы Н и радикалы ОН, являются наличие межфазной

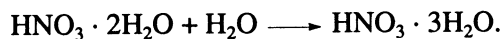
границы жидкость–пар (кавитационной полости – в сплошной водной среде) [8], градиентов деформаций, механических напряжений в водной фазе, усиливаемых в области межфазных границ [9], а также генерация колебаний среды, обеспечивающих достаточно интенсивные энергетические воздействия на индивидуальные химические (в том числе, ковалентные) связи. В такие воздействия могут вносить дополнительный вклад поля разной природы (например, электрические [8]). Последние обстоятельства не были в достаточной степени проанализированы в [9], что вызвало достаточно острую дискуссию в [8].

Принципиальная возможность формирования сверхтемпературных динамических флуктуаций в структурно неравновесной конденсированной среде (именно таковой является среда аэрозоля – см. ниже) обсуждалась ранее [11]. К сожалению, пока еще не выполнены численные расчеты динамики формирования локальных (на масштабах ~ 1 нм) флуктуаций в таких системах при релаксационных перестройках после небольших внешних возбуждений с учетом эффектов нелинейности среды из-за происходящего высвобождения энергии метастабильных фрагментов системы. Тем не менее существующие численные расчеты динамики формирования возбуждений солитонного типа в простейших случаях одномерной и двумерной систем позволяют надеяться на адекватность представлений [11]. В случае аэрозоля стратосферных облаков I типа неравновесность жидкой фазы обусловлена наличием в ней гидратных соединений разного состава – метастабильных комплексов  $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и стабильных  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , образующих из-за существования водородных связей макроскопические (с характерными размерами  $\geq 10$  нм) ассоциаты.

В условиях диссипации энергии колебаний, возбуждаемых звуком в аэрозоле, вследствие указанной субмикрогетерогенности его среды и широкого спектра частот возбуждаемых колебаний должны инициироваться движения ассоциатов и более мелких фрагментов. При этом высвобождающаяся по всему макрообъему аэрозоля свободная энергия метастабильных подсистем увеличивает общий поток перераспределяемой энергии, так что энергетический масштаб формирующихся на атомарных масштабах динамических флуктуаций может быть вполне достаточен для разнообразных химических превращений, в соответствии с [5, 6], при независимости эффективных констант скорости от окружающей температуры. При этом константы скоростей активационных химических процессов могут превосходить соответствующие величины констант скоростей для гомогенных процессов. Возможно, что на этом пути могут быть найдены адекватные представления для моделирования эволюции озонового слоя в стратосфере.



Среди химических процессов, определяющих такую эволюцию, прежде всего следует отметить общую структурную перестройку аэрозоля с переходом метастабильных комплексов в стабильные:



Как отмечалось выше [4], такие превращения могут инициировать процессы последующей конденсации воды на частицах аэрозоля с образованием более крупных ледяных частиц. Следует также указать на принципиальную возможность реализации в частицах аэрозоля процесса сонолиза – разложения воды на атомы Н и гидроксильные радикалы ОН с последующим образованием молекулярного водорода и пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Под действием динамических флуктуаций может происходить и разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$  с образованием атомарного кислорода:  $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ . Указанные химические процессы при их реализации в аэрозольных частицах стратосферных облаков типа I могут принципиально изменить всю последовательность химических превращений, обуславливающих обеднение озонового слоя. В частности, может увеличиться фактический относительный вклад в процессы деструкции озона в результате процессов [12]:  $\text{Cl} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ ;  $\text{ClO} + \text{O} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$ , который в соответствии с имеющимися на сегодняшний день оценками [3] не превышает 3%. Более детального анализа заслуживают при этом реакции взаимного превращения комплексов азотной кислоты в аэрозолях и оксидов азота в окружающей газовой среде; процессы деструкции хлорфторуглеродов, времена жизни которых в атмосфере оцениваются сегодня сотнями и тысячами лет [13]; химические реакции в стратосфере с участием атомарного водорода и HCl и др.

Особую роль при этом приобретает анализ процессов генерации звука в полярной стратосфере, в том числе в области каспов, где наиболее интенсивны идущие к Земле потоки заряженных частиц и плазмы, генерируются электрические разряды (полярные сияния) и т.д. Генерацию звуковых возмущений можно также связывать, используя представления [14], с приливным “треском” Земли вследствие образования в земной коре микротрещин разной природы, когда по ней прокатывается волна возмущения (с амплитудой ~0.5 м), вызываемая слабым ( $\Delta g/g \sim 10^{-7}$ ) гравитационным воздействием со стороны Луны. В качестве источника звуковых колебаний в стратосфере могут рассматриваться и отмеченные выше локальные геодинамические процессы [10], действующие на фоне указанных приливных движений в земной коре. Интерес должны вызывать и антропогенные источники звуковых возмущений в стратосфере (полеты стратосферной авиации, запуски космических аппаратов и др.).

Здесь мы обсуждаем лишь принципиальную возможность реализации в стратосфере химических процессов, инициируемых звуковыми воздействиями. Определяющее значение для окончательных выводов о роли звукохимических процессов в химии стратосферных явлений должны иметь соответствующие экспериментальные исследования. Необходимы также надежные данные о характерных энергиях метастабильных состояний комплексов и ассоциатов, входящих в состав стратосферного аэрозоля, а также данные по моделированию рассмотренного выше воздействия звука различных частот на возбуждение стратосферного аэрозоля, релаксационных перестроек в аэрозоле с формированием динамических сверхтемпературных флуктуаций.

Несомненно, состояние и химический состав стратосферы и атмосферы в целом, в частности, содержание наиболее опасных для глобального изменения климата (по современным представлениям) компонентов – хлорфторуглеродов и “парниковых” газов, должны зависеть от величины очищающих потоков, формирующихся основными компонентами атмосферы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , фрагменты этих молекул) и восходящих из системы Земля–атмосфера как термодинамически открытой в космическое пространство [15, 16]. Экспериментальное определение величин этих потоков для различных пространственно-временных областей системы Земля–атмосфера представляется необходимым для адекватного моделирования глобальных процессов и эволюционных изменений, происходящих во всех геосферах. Конечно, решение последних проблем связано с установлением и других взаимосвязей в системе Земля–атмосфера–ближний космос, тем более что в этих вопросах пока еще много неясного.

В качестве примера укажем здесь на обнаруженное при спутниковых наблюдениях [17] кратковременное (~3 мин) появление в верхней атмосфере областей (~2000 км<sup>2</sup>) с характерным для атомарного кислорода ( $\lambda \sim 130.4$  нм) поглощением, которое можно связать либо с падением на Землю снежных комет массой ~100 т при интегральном потоке ~20 комет/мин [18], либо с кратковременными всплесками восходящих потоков воды и ее фрагментов [15, 16].

Можно предположить, что анализ временных рядов, характеризующих появление областей поглощения атомарного кислорода (в [17] наблюдения проводились в течение ~2000 ч и было зафиксировано ~30000 “затемнений”), позволит установить, прежде всего, направление потока, обуславливающего наблюдаемый феномен: из космического пространства на Землю либо из земной атмосферы в космос. Здесь информативной может оказаться фликкер-шумовая спектроскопия [19]: “фликкер-шум” для наблюдаемых “затемнений” будет указывать на существование корреляции в их последовательности и скорее

свидетельствовать о земной природе наблюдаемого явления, нежели о кометной "бомбардировке" Земли. Выяснение этих, а также других нерешенных проблем, относящихся, прежде всего, к генезису солнечно-земных связей, в том числе к расчету циклических изменений солнечной активности [16], к моделированию процессов в атмосфере, реализующих взаимосвязь явлений в верхних слоях атмосферы и во внутренних областях Земли, позволит осознанно формулировать наиболее остро стоящие проблемы глобальных изменений в биосфере.

Настоящая работа была поддержана грантом фонда Слоана, любезно предоставленным Американским физическим обществом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратьев К.Я. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 10. С. 1587.
2. Гершензон Ю.М., Пурмаль А.П. // Там же. 1990. Т. 59. № 11. С. 1729.
3. Данилов А.Д., Авдюшин С.И. // Геомагнетизм и аэрономия. 1992. Т. 32. № 1. С. 1.
4. Worsnop D.R., Fox L.E., Zahniser M.S., Wocsy S.C. // Science. 1993. V. 259. № 5091. P. 71.
5. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 846.
6. Тимашев С.Ф., Трахтенберг Л.И. // Там же. 1993. Т. 67. № 3. С. 448.
7. Бяков В.М. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 5. С. 396.
8. Маргулис М.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2847.
9. Домрачев Г.А., Родыгин Ю.Л., Селивановский Д.А. // Там же. 1992. Т. 66. С. 851.
10. Борознич Э.В. // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации. М.: Наука, 1990. С. 130.
11. Тимашев С.Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. С. 112.
12. Molina M.J., Rowland F.S. // Nature. 1974. V. 249. P. 810.
13. Ravishankara A.R., Solomon S., Turnipseed A.A., Warren R.F. // Science. 1993. V. 259. № 5092. P. 194.
14. Крылов В.В., Ланда П.С., Робсман В.А. // Акустич. журн. 1993. Т. 39. № 1. С. 108.
15. Тимашев С.Ф. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 11. С. 2292.
16. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 1. С. 160.
17. Frank L.A., Sigwarth J.B., Craven J.D. // Geophys. Research Lett. 1986. V. 13. № 4. P. 303.
18. Frank L.A., Sigwarth J.B., Craven J.D. // Ibid. 1986. V. 13. № 4. P. 307.
19. Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 798; 1993. Т. 67. № 8. С. 1755.

УДК 542.97:54.731

## ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА С УДАЛЕНИЕМ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕМБРАННЫЙ КАТАЛИЗАТОР

© 1993 г. Н. Л. Басов\*, В. М. Грязнов\*\*, М. М. Ермилова\*

\* Российская академия наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

\*\* Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 16.03.93 г.

Изучено влияние на скорость и селективность дегидрирования циклогексанола удаления образующегося водорода путем подачи инертного газа, воздуха или паров циклопентадиена к противоположной поверхности мембранного катализатора в виде фольги из сплавов на основе палладия. Установлено, что наилучшим из исследованных сплавов оказался бинарный сплав палладия с 9.8 мас. % рутения. Найдены условия, обеспечивающие выход циклогексанона выше 90%.

Дегидрирование циклогексанола (ЦГЛ) в циклогексанон (ЦГН) исследовано на многих катализаторах (см., например, [1, 2]) в связи с использованием этого процесса в производстве капролактама. Для интенсификации дегидрирования ЦГЛ предложены различные способы удаления образующегося водорода. Авторы [3, 4] предложили на медно-магниево катализаторе сочетать дегидрирование ЦГЛ с гидрированием нитробензола. В работе [5] металлы группы платины, нанесенные на активированный уголь или оксид алюминия, использовались для гидрирования бензола водородом, получаемым при дегидрировании ЦГЛ. Во всех этих случаях возникает необходимость разделять продукты двух реакций, идущих в одном объеме. Если же водород отделять от жидких продуктов дегидрирования ЦГЛ, как предложено в [6], в другом аппарате, а не в каталитическом реакторе, то затрудняется использование тепла, выделяющегося при гидрировании, для компенсации эндотермичности дегидрирования ЦГЛ.

Целью данной работы было выяснение возможности интенсифицировать дегидрирование ЦГЛ путем выведения образующегося водорода через мембранный катализатор, достаточно теплопроводный для энергетического сопряжения этой реакции с экзотермическим окислением водорода или гидрированием циклопентадиена (ЦПД) в циклопентен.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в цельнометаллической проточной двухконтурной установке при атмосферном давлении. Каждый из контуров установки, схема которой представлена на рис. 1, включал одну из двух зон реактора 1, разделенных мембранным катализатором 2, термостат барботера 3 и анализатор газовых потоков 4.

Реактор представлял собой две прямоугольные пластины, изготовленные из нержавеющей стали, одна из которых имела выступ, а другая — соответствующее ему углубление, что обеспечивало герметизацию мембранного катализатора в виде фольги толщиной 100 мкм из сплава палладия между двумя прокладками из отожженной меди. Ввод и вывод газовых потоков осуществляли по трубкам из нержавеющей стали, сваренным в торцевые стороны пластин реактора, в которых были профрезерованы щели, выходящие в реакционные камеры, что позволяло распределять газовый поток по поверхности мембраны.

Реактор и барботеры обогревали воздушными термостатами. Для повышения точности поддержания температуры реактора до  $\pm 1.3^\circ\text{C}$  в диапазоне до  $250^\circ\text{C}$  и  $\pm 2^\circ\text{C}$  в диапазоне от 200 до  $600^\circ\text{C}$  использовали два регулятора Ш4538 и Ш4528 с хромель-копелевыми термопарами. Датчиком регулятора температуры барботера служила батарея из двух таких термопар, обеспечивавшая точность регулирования  $\pm 0.6^\circ\text{C}$ . Температуру различных зон реактора по ЭДС термопар записывали с помощью многоточечного регистратора КСП-4, а для ее измерения с точностью  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  использовали ртутные термометры. Давление в системе измеряли образцовыми манометрами с точностью  $\pm 30$  Па. Скорости газовых потоков в каждом контуре системы контролировали по показаниям ротаметров и уточняли по пенному расходомеру.

Для предотвращения конденсации паров органических веществ все линии, соединяющие барботер, реактор и хроматограф, были выполнены в виде теплообменника типа "труба в трубе", в наружный контур которых подавали силиконовое масло, подогретое в термостате U-10, а краны-переключатели и краны-дозаторы термостатированы.

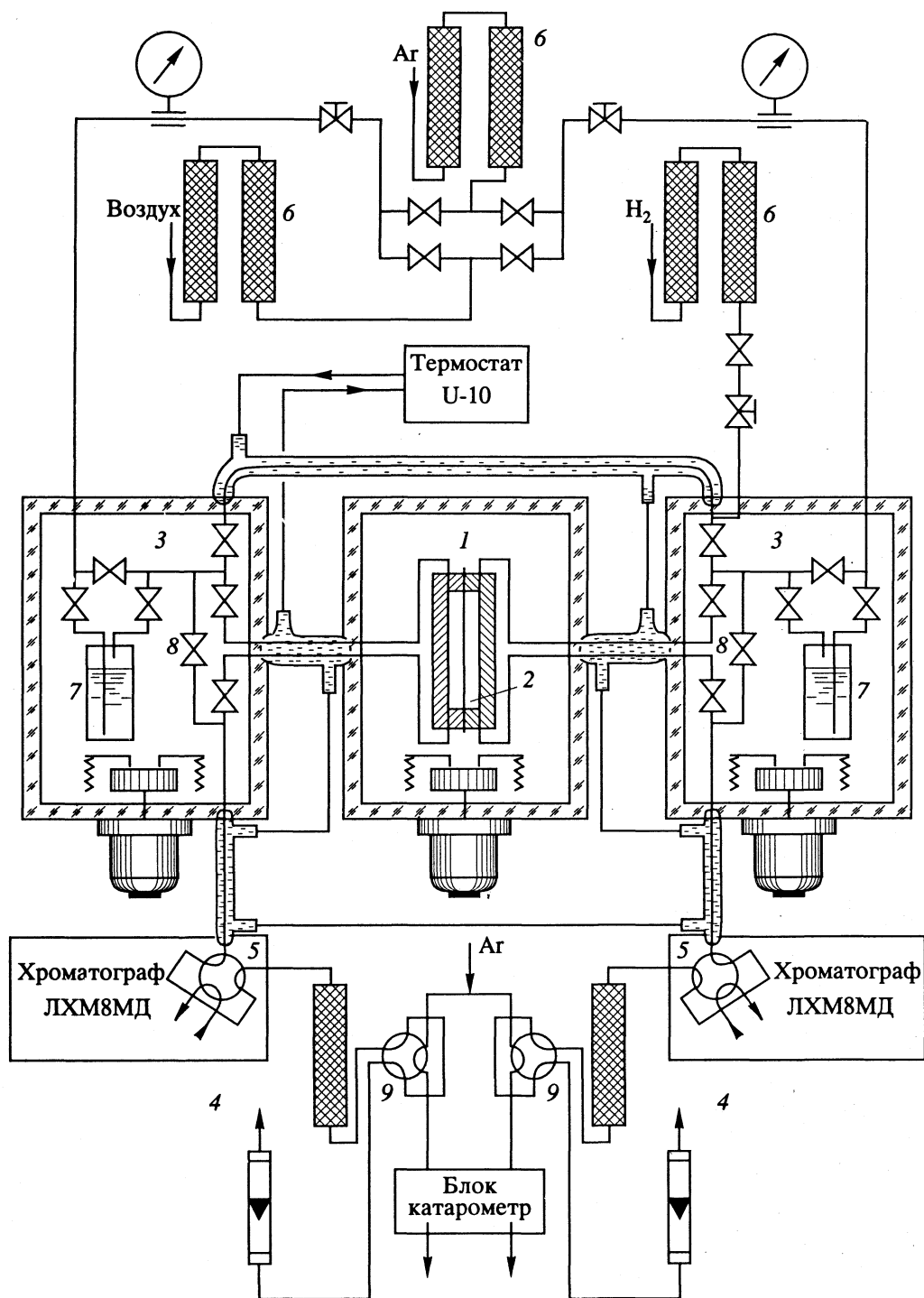


Рис. 1. Схема цельнометаллической двухконтурной проточной установки, управляемой ЭВМ.

Газовые потоки, выходящие из барботера с ЦГЛ и реактора, направляли через кран-дозатор 5 хроматографа ЛХМ-8МД в колонку и детектор по ионизации в пламени. Колонка имела диаметр 3 мм, длину 2.8 м, температуру 70°C и была заполнена "Хезосорбом АW" с 12% полиметилфенил-силоксана, скорость гелия составляла 30 мл/мин. Продукты гидрирования ЦПД анализировали

при комнатной температуре и скорости гелия 50 мл/мин в колонке тех же размеров, содержащей 10% диметилсульфолана на "Хромосорбе W". После освобождения от паров органических веществ на фильтре-конденсаторе с молекулярными ситами, газовый поток через кран-дозатор 9 поступал в анализатор водорода – детектор по теплопроводности того же хроматографа, пред-

варительно откалиброванный по смесям известного состава. Методики калибровки и обработки результатов анализа на водород приведены в статье [7].

Данная установка позволила исключить утечку паров реагентов в воздух лаборатории и автоматизировать отбор проб на анализ непосредственно из газового потока, без накопления жидких продуктов реакции в сборнике-конденсаторе.

Газ-носитель – аргон марки “ч”, предварительно очищенный от следов воды в колонке б с цеолитом, через систему запорных и регулирующих вентилей поступает либо в находящийся в термостате 7 барботер с ЦГЛ или с ЦПД, либо в кран-переключатель реактора 8, откуда газовый поток направляется или в реактор или в анализатор 4. Система кранов-переключателей позволяла отбирать на анализ пробы смесей, поступающих в реактор и выходящих из него, а также обрабатывать катализатор чистым аргоном, воздухом и водородом.

Сигналы детекторов анализаторов катализатора и водорода регистрировались многоканальным аналогоцифровым преобразователем ЭВМ “Искра-226”, а с помощью ее цифроаналогового преобразователя (ЦАП) осуществлялось управление вводом проб в анализаторы водорода и органических компонентов катализатора. Из обеих камер реактора пробы на водород отбирали с интервалом 1.5 мин, а на остальные продукты – с интервалом 12 мин.

Перед каждым опытом катализатор по методике [8] обрабатывали водородом при 450°C в течение 1 ч, затем охлаждали в токе инертного газа до температуры опыта и 1 ч активировали водородом при той же температуре.

Опыты по дегидрированию ЦГЛ проводили при температурах от 420 до 560 К и нагрузках на катализатор от 0.7 до 2 моль/м<sup>2</sup> в 1 ч. Стационарный режим работы катализатора устанавливался после 20 мин от начала пуска ЦГЛ в реактор. По полученным хроматографическим данным рассчитывали степень превращения ЦГЛ –  $x$ , как отношение количества продуктов дегидрирования к поданному количеству ЦГЛ, и селективность реакции –  $\eta$ , как отношение количества ЦГН в катализате к израсходованному количеству ЦГЛ. В качестве мембранных катализаторов были использованы фольги из бинарных сплавов палладия с 9.8 мас. % рутения, 5 и 15 мас. % родия и тройных сплавов палладия с 4 мас. % рутения и 1 мас. % свинца, а также с 6 мас. % индия и 0.5 мас. % рутения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из результатов опытов по влиянию температуры на активность катализаторов разного состава (рис. 2), изменение

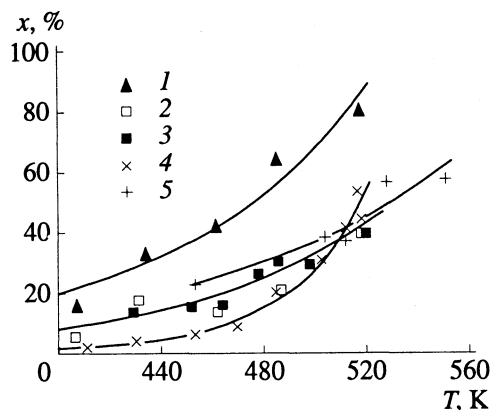


Рис. 2. Зависимости степени превращения циклогексанола от температуры на сплавах палладия с 9.8% рутения (1), с 5 (2) и 15 (3) % родия, с 4% рутения и 1% свинца (4), 6% индия и 0.5% рутения (5).

содержания родия в палладий-родиевых сплавах почти не отразилось на их каталитической активности. Практически столь же активен тройной сплав с индием и рутением, а тройной сплав палладия с рутением и свинцом при температурах ниже 520 К менее активен.

Из всех изученных сплавов наибольшей активностью обладает сплав палладия с 9.8 мас. % рутения. Конверсия ЦГЛ на этом сплаве при температуре 520 К и нагрузке на катализатор 2 моль/м<sup>2</sup> ч почти вдвое превышает степень превращения исходного вещества на всех остальных сплавах в тех же условиях. При других условиях конверсия ЦГЛ на этом сплаве близка к 100%, а селективность по ЦГН – к 90%. Оптимальное сочетание выхода ЦГН и конверсии ЦГЛ было достигнуто при температуре 510 К. На промышленном медно-магниево катализаторе дегидрирования ЦГЛ степень превращения 85% была получена [9] при гораздо более высокой температуре 560 К и селективность по ЦГН составила 83% против 98%, полученных на мембранном катализаторе из сплава Pd–Ru (9.8 мас. %).

Основным продуктом реакции на всех катализаторах был циклогексанон (ЦГН), однако с ростом температуры и увеличением конверсий селективность по ЦГН на всех сплавах снижается. Природа побочных продуктов зависит от состава сплавов. Из рис. 3 и 4 видно, что на палладий-родиевых сплавах и тройном сплаве палладия с рутением и индием среди побочных продуктов основным является циклогексен (ЦГЕ), т.е. наряду с реакцией дегидрирования идет дегидратация ЦГЛ. Эти данные согласуются с результатами исследования [10] дегидрирования ЦГЛ на различных металлах VIII группы. Основным продуктом реакции на всех изученных металлах являлся ЦГН, но на родии получаются также или ЦГЕ или фенол, в зависимости от наличия водорода в газовой фазе, на рутении фенол не образуется, а

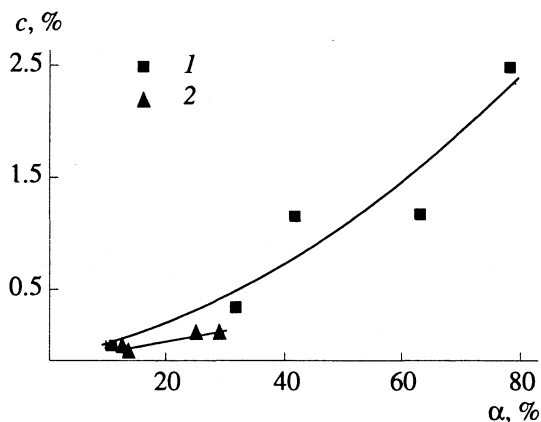


Рис. 3. Содержание фенола ( $\alpha$  – конверсия ЦГЛ) в продуктах дегидрирования циклогексанола на сплавах палладия с 9.8% рутения (1) и с 15% родия (2).

на палладии является главным побочным продуктом. На катализаторе из сплава Pd–Ru (9.8 мас. %) селективность ограничена образованием преимущественно фенола, так как ЦГЕ был обнаружен в катализате в количестве менее 0.2 мас. % лишь при температурах выше 520 К. С уменьшением концентрации рутения в сплаве, как это имеет место при переходе в ряду тройных сплавов от содержащего свинец к содержащему индий, количество ЦГЕ в катализате увеличивалось, как и при повышении содержания в сплаве родия от 5 до 15%. Образование же фенола наблюдалось при температурах выше 480 К и увеличивалось с ростом степени превращения ЦГЛ, вероятно, благодаря превращению в фенол и циклогексанона.

Водородопроницаемость мембранных катализаторов также зависит от их состава, что позволило выбрать наиболее подходящий для интенсификации дегидрирования за счет удаления образующегося водорода из зоны реакции. В опытах по изучению влияния этого фактора на глубину дегидрирования ЦГЛ водород, десорбирующийся с противоположной стороны катализатора, удаляли различными способами. При использовании потока аргона наибольшее влияние удаления водорода из зоны реакции обнаружилось на сплаве Pd–Ru (9.8 мас. %). При увеличении от 0 до 0.45 степени выведения водорода, т.е. отношения количества водорода в зоне удаления к общему количеству полученного водорода, конверсия ЦГЛ на этом сплаве повышалась с 55 до 78%. Дальнейшее увеличение степени выведения водорода до 0.55 снижало конверсию ЦГЛ до 65%. Аналогичные результаты были получены на сплаве Pd–Rh (5 мас. %): конверсия ЦГЛ возрастала от 25 до 40% с увеличением степени удаления от 0 до 0.46 и при последующем повышении степени удаления до 0.62 уменьшалась до 23%. На сплаве Pd–Ru (4 мас. %)–Pb (1 мас. %) без выведе-

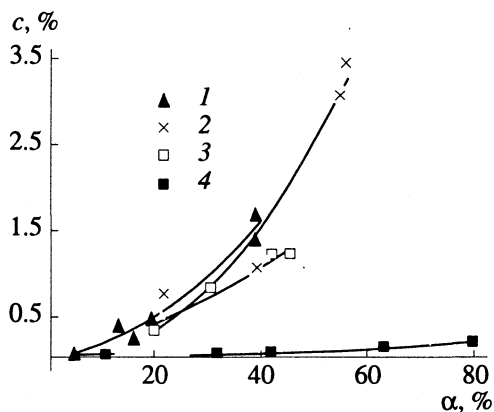


Рис. 4. Содержание циклогексена в продуктах дегидрирования циклогексанола на сплавах палладия с 15% родия (1), с 6% индия и 0.5% рутения (2), с 4% рутения и 1% свинца (3) и с 9.8% рутения (4).

ния водорода степень превращения ЦГЛ была равна 75% и упала до 46% при степени удаления водорода 0.63. В связи с изложенным влияние удаления водорода изучалось на катализаторе из сплава Pd–Ru (9.8 мас. %).

Установлено, что увеличение скорости потока аргона в зоне удаления водорода позволяет повысить степень удаления водорода лишь до 0.55. Более перспективно вводить удаляемый водород в какую-либо реакцию на противоположной поверхности мембранного катализатора. Наиболее легко осуществить окисление диффундирующего водорода воздухом. Эта реакция идет с большой скоростью и весьма экзотермична. Подача воздуха в одну из камер реактора увеличила степень удаления водорода до 0.9. При этих условиях степень превращения ЦГЛ в интервале температур 450 – 560 К несколько снизилась, однако селективность по ЦГН выросла за счет снижения количества образующегося фенола. Так, если при выведении водорода потоком аргона при температуре 490 К и нагрузке на катализатор 1.53 моль/м<sup>2</sup> ч конверсия и селективность составили 69.9 и 97.8%, то при подаче воздуха в зону удаления водорода эти величины были равны 67.6 и 98.8% соответственно. При более высокой температуре 540 К и той же нагрузке соответствующие величины были равны 92.9 и 95.8% для потока аргона, а для потока воздуха – 86.2 и 98%.

На рис. 5 показана зависимость выхода циклогексанона  $B = \eta x$ , т.е. произведения  $\eta$  – значения селективности по ЦГН на  $x$  – степень превращения ЦГЛ от  $x$ . Кривой 1 представлены результаты, полученные при подаче в зону удаления водорода воздуха или смеси аргона с парами ЦПД, а кривой 2 – результаты опытов без подачи аргона в зону удаления водорода. В последнем случае, когда водород из зоны реакции не удалялся через мембрану, при практически важных значениях

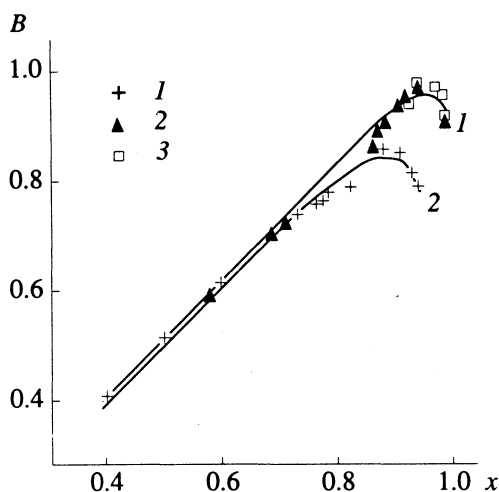


Рис. 5. Зависимости выхода циклогексанона от степени превращения циклогексанола без выведения водорода (1), с окислением воздухом диффундирующего водорода (2) и его использованием для гидрирования циклопентена (3).

$x > 0.7$  выходы циклогексанона более низкие, чем при удалении водорода.

Полученные данные показывают, что выведение водорода из зоны реакции через мембранный катализатор может различным образом влиять на глубину дегидрирования. С одной стороны, из известных схем протекания реакции дегидрирования ЦГЛ [9] следует, что выведение водорода должно приводить лишь к увеличению образования ЦГН, однако при дегидрировании изоамилена и дегидроциклизации *n*-гексана на водородопроницаемых мембранах было обнаружено [11, 12], что конверсия исходного вещества, увеличивавшаяся по мере роста степени выведения водорода, при полном извлечении водорода из зоны реакции резко уменьшалась. Это может быть обусловлено образованием на обезводороженной поверхности мембраны продуктов уплотнения, отравляющих катализатор в зоне реакции дегидрирования.

Аналогично можно объяснить снижение степени превращения ЦГЛ при увеличении скорости потока аргона в зоне удаления водорода на сплаве Pd–Ru (9.8 мас. %), на палладий-родиевых сплавах, а также отрицательное влияние удаления водорода в случае тройного сплава со свинцом. Сохранение значений конверсий ЦГЛ для сплава Pd–Ru (9.8 мас. %) при подаче воздуха в зону удаления водорода возможно из-за дополнительного разогрева мембраны за счет тепла, выделяющегося при реакции окисления. С другой стороны, наличие на поверхности мембранного катализатора адсорбированных атомов водорода позво-

ляет уменьшить вероятность прочной адсорбции молекул ЦГЛ и продуктов реакции. Удаление слишком больших количеств водорода через мембрану приводит к уменьшению количества водорода, растворенного в объеме катализатора, и снижению концентрации адсорбированного водорода на поверхности в зоне дегидрирования. Это увеличивает селективность за счет снижения вероятности, благоприятной для дегидрирования ЦГЛ до фенола адсорбции ЦГЛ по связи С–С, что наблюдалось и при подаче в зону удаления водорода воздуха или паров ЦПД.

Потребление водорода в реакции гидрирования представляет интерес не только вследствие повышения выхода целевого продукта дегидрирования, но и благодаря возможности утилизации тепла, выделяющегося при протекании реакции гидрирования. Однако гидрирование ЦПД при довольно высокой температуре 460 К приводило к быстрому падению активности катализатора. Целесообразно использовать для этой цели другие реакции потребления водорода.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макарова Э.А., Бельская Р.И., Козлов Н.С. // Докл. АН БССР. 1976. Т. 20. № 12. С. 1100.
2. Dobrovolszky M., Tétényi P., Paál Z. // Acta Chem. Acad. Sci. Hung. 1981. V. 107. № 4. P. 343.
3. Емельянов Н.П., Бельская Р.И., Березовик Г.К., Новицкий В.Ф. // Докл. АН БССР. 1971. Т. 15. № 6. С. 519.
4. Емельянов Н.П., Скриган Е.А., Егизаров Ю.Г., Жофнерек К.А. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1972. № 33. С. 86.
5. Сокольский Д.В., Бувалкина Л.А., Дорохова Н.И. // Химия и химическая технология. Алма-Ата: Мин. высш. и сред. спец. образования КазССР, 1977. Вып. 22. С. 115 - 119.
6. Оризарски Иван Викторович, Петрова Ваня Милева // А. с. НРБ. № 25834; РЖХим 1980. 7Н109П.
7. Басов Н.Л., Грязнов В.М. Мембранные катализаторы, проницаемые для водорода и кислорода. М.: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева АН СССР, 1985. С. 117 - 125.
8. Ермилова М.М., Басов Н.Л., Смирнов В.С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 8. С. 1773.
9. Медведева О.Н., Мировская Б.М., Бадриан А.С., Киперман С.Л. // 2-я Всесоюз. конф. по кинетике каталитических реакций. Новосибирск, 1975. С. 96 - 103.
10. Dobrovolszky M., Tétényi P., Paál Z. // J. of Catalysis. 1982. V. 74. P. 31.
11. Орехова Н.В., Ермилова М.М., Смирнов В.С., Грязнов В.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 11. С. 2602.
12. Лебедева В.И., Грязнов В.М. // Там же. 1981. № 3. С. 611.

УДК 535.37

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ  
КАРБАЗОЛА В БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1993 г. В. В. Некрасов, Л. В. Волкова

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва*

Поступила в редакцию 29.06.92 г.

Исследованы особенности сольватации карбазола (свободных молекул и комплексов) в бинарных растворителях. Установлен характер влияния универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий на изменение чисто электронных спектров этих двух форм карбазола при варьировании состава бинарного растворителя. Определены величины универсального и специфического сольватных сдвигов спектров и их связь с физико-химическими параметрами растворителя. Получена зависимость относительной доли свободных молекул и комплексов от состава растворителя. На основе экспериментальных данных вычислены изменение энтальпии водородной связи при электронном возбуждении, константа равновесия комплексообразования и изменение свободной энергии для карбазола в различных бинарных растворителях.

Для изучения комплексов с водородной связью наиболее простыми и надежными являются методы ИК- и ЯМР-спектроскопии. По сравнению с ними электронная спектроскопия занимает более скромное место, хотя с ее помощью можно существенно дополнить данные других методов. Образование водородной связи обычно приводит к заметным изменениям электронных спектров, из которых могут быть получены термодинамические и энергетические параметры образования комплексов. Экспериментальная сложность получения необходимых данных из электронных спектров заключается в сильном перекрытии полос свободных молекул и комплексов. Картина также осложняется тем, что наряду со специфическими межмолекулярными взаимодействиями, обуславливающими процесс комплексообразования, на электронные спектры оказывают влияние универсальные межмолекулярные взаимодействия [1, 2].

В работе [3] нами продемонстрирована возможность прямого экспериментального выделения индивидуальных чисто электронных полос свободных молекул и их комплексов с растворителем в сложных многокомпонентных смесях. Анализ изменения параметров этих полос при различном составе бинарного растворителя позволяет разделить эффекты сольватации, обусловленные универсальными и специфическими межмолекулярными взаимодействиями, а также получить количественные характеристики, определяющие процесс комплексообразования.

В настоящей работе возможности указанного метода применены к исследованию спектроскопических особенностей сольватации карбазола в бинарных растворителях.

В качестве основного компонента бинарного растворителя использован *n*-гексан. Активными добавками служили тетрагидрофуран (ТГФ), ацетон, этанол, метанол, которые обладают различными полярностью и донорно-акцепторными свойствами. Для выявления отличий образования водородной связи от диполь-дипольных ориентационных взаимодействий в тех же условиях исследован *N*-метилкарбазол, имеющий близкие к карбазолу геометрические и электрические параметры, но не способный к образованию межмолекулярных водородных связей.

Как показано ранее [3], чисто электронный (резонансный) спектр карбазола в бинарном растворителе содержит две полосы, одна из которых принадлежит свободным молекулам, другая – комплексам с активным компонентом растворителя. Площади под этими спектрами пропорциональны содержанию свободных молекул и их комплексов в растворе, а сдвиг положения максимумов и изменение полиширины отражают энергетические и статистические особенности сольватации. Резонансный спектр *N*-метилкарбазола в бинарном растворителе содержит лишь одну полосу, принадлежащую свободным молекулам (подобно карбазолу в бинарной смеси, содержащей полярную добавку, не способную к образованию комплексов [3]).

На рис. 1 приведены относительные сдвиги максимумов индивидуальных полос карбазола и *N*-метилкарбазола при варьировании содержания метанола в бинарной смеси. Как видно из рисунка, при малых концентрациях метанола происходит резкий нелинейный сдвиг максимумов резонансных спектров карбазола, а сдвиг полосы *N*-метилкарбазола имеет четко выраженный линейный характер. Если учесть, что в последнем



случае на молекулу оказывают влияние только универсальные межмолекулярные взаимодействия (величина сольватного сдвига полосы N-метилкарбазола при переходе от *n*-гексана к метанолу составляет  $230 \text{ см}^{-1}$ , в хорошем соответствии с теоретическими оценками для случая действия универсальных межмолекулярных взаимодействий [4]), то в первом случае необходимо принимать во внимание влияние и универсальных, и специфических (квазихимических) межмолекулярных взаимодействий. Необходимо отметить, что использование ТГФ, ацетона и этанола в качестве активной добавки растворителя приводит к аналогичным качественным изменениям спектров.

Величина специфического сольватного сдвига  $\Delta\nu_{\text{сп}}$ , полученная экстраполяцией  $\Delta\nu_{\text{м}}^{\text{отн}}$  полосы комплексов на область бесконечно малых добавок метанола, определяется донорно-акцепторными свойствами активного растворителя – донорным числом (*n*), которое характеризует меру основности растворителя. Полученное из эксперимента значение  $\Delta\nu_{\text{сп}}$  позволяет на основе соотношений [5] вычислить изменение энтальпии водородной связи при электронном возбуждении  $\Delta W$ , которое характеризует прочность водородной связи в комплексе. Значения  $\Delta\nu_{\text{сп}}$  и  $\Delta W$  для карбазола в различных растворителях представлены в табл. 1.

Величина универсального сольватного сдвига, полосы комплексов  $\Delta\nu_{\text{у}}$  (разность между положениями максимума при малых содержаниях активного растворителя в смеси и в чистом активном растворителе) определяется полярностью растворителя и пропорциональна его диэлектрической проницаемости. Следует отметить хорошее совпадение экспериментальных значений  $\Delta\nu_{\text{у}}$  (табл. 2) с полученными на основе теоретических оценок [4].

На рис. 2 представлена зависимость полуширины чисто электронных спектров карбазола и N-метилкарбазола ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) от концентрации метанола в растворе ( $c_{\text{доб}}$ ). В области малых добавок спирта наблюдается резкое уширение полос свободных центров и комплексов карбазола. Обращает на себя внимание тот факт, что индивидуальные полосы как комплексов карбазола, так и свободных центров испытывают уширение схожим образом, тогда как уширение полосы N-метилкарбазола, определяемое диполь-дипольными взаимодействиями, происходит линейно.

Рассмотрим причины, которые могут влиять на уширение спектров карбазола в бинарном растворителе. При сближении молекул карбазола (А) и спирта (В) происходит растяжение N–Н-связи молекулы карбазола, что приводит к увеличению дипольного момента на величину  $\Delta\mu = \mu_{\text{AB}} - \mu_{\text{A}} - \mu_{\text{B}}$  [6]. Но молекулы спирта могут подходить к молекуле карбазола под разным углом, оказывая на нее разное воздействие, и величина  $\Delta\mu$  может меняться в пределах от 0 до  $\Delta\mu_{\text{max}}$  при центральном взаимодействии. Этот механизм приводит к уширению контуров индивидуальных полос. Энергия

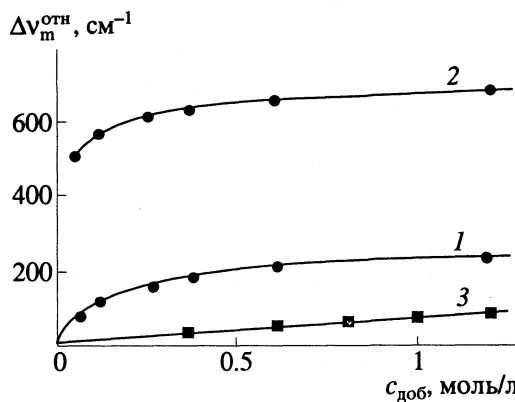


Рис. 1. Относительные сдвиги максимумов чисто электронных спектров карбазола (1 – свободные молекулы, 2 – комплексы) и N-метилкарбазола (3) в бинарном растворителе *n*-гексан + метанол. Концентрация карбазола  $4.2 \times 10^{-6}$  моль/л, N-метилкарбазола –  $6.5 \times 10^{-6}$  моль/л.

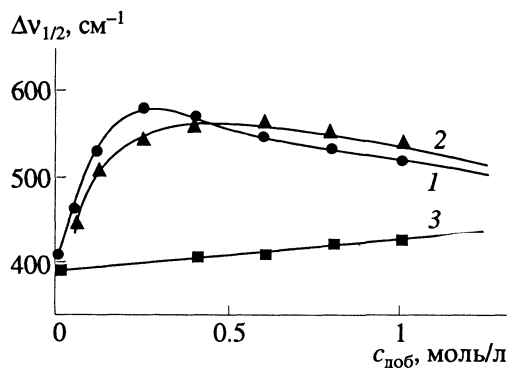


Рис. 2. Изменение полуширины чисто электронных полос карбазола и N-метилкарбазола в *n*-гексане с добавками метанола; 1 – 3 – см. рис. 1.

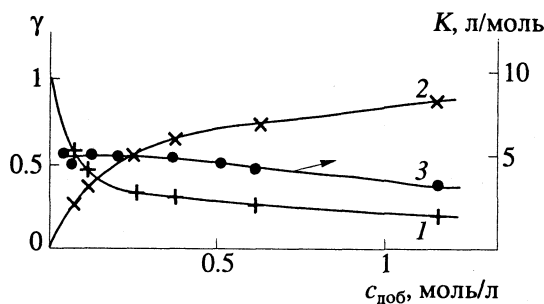


Рис. 3. Относительная доля свободных молекул (1) и комплексов (2) карбазола и константа равновесия комплексообразования (3) при различном составе бинарного растворителя *n*-гексан + метанол.

**Таблица 1.** Специфические сольватные сдвиги чисто электронных спектров и изменение энтальпии водородной связи при электронном возбуждении молекулы карбазола в бинарных растворителях *n*-гексан–активная добавка (*n* – донорное число)

Добавка	<i>n</i>	$\Delta\nu_{сп}$ , см <sup>-1</sup>	$-\Delta W$ , ккал/моль
Ацетон	17	440	1.30
Метанол	19	510	1.50
Этанол	19.2	550	1.55
ТГФ	20	580	1.63

**Таблица 2.** Универсальные сольватные сдвиги чисто электронных полос комплексов карбазола в бинарных растворителях *n*-гексан–активная добавка

Добавка	$\epsilon$	$\Delta\nu_y$ , см <sup>-1</sup>	
		опыт	расчет
ТГФ	7.6	120	150
Ацетон	20	230	290
Этанол	25	300	310
Метанол	32	320	330

**Таблица 3.** Термодинамические величины, рассчитанные для карбазола в бинарных растворителях *n*-гексан–активная добавка при 293 К

Добавка	<i>K</i> , л/моль	$-\Delta F$ , ккал/моль
ТГФ	7.6	1.20
Этанол	6.3	1.10
Метанол	5.2	0.95
Ацетон	4.3	0.80

Примечание. Значения *K* и  $\Delta F$  вычислены при малых добавках активных растворителей.

образования комплексов карбазола с растворителем ненамного превышает энергию теплового движения молекул в растворе, и комплексы могут разрушаться вследствие диффузионных процессов. В результате этого в растворе при малых добавках комплексообразующего растворителя

свободные молекулы и комплексы существуют в динамическом равновесии, а факт дополнительного уширения спектральных полос может свидетельствовать о проявлении активированного состояния индивидуальных центров.

Сравнение площадей контуров индивидуальных чисто электронных полос свободных молекул карбазола и их комплексов позволило определить их относительную долю при различном составе бинарного растворителя (рис. 3). При этом учитывалось различие квантовых выходов излучения комплексов и несвязанной молекулы. На основе полученных данных вычислена константа равновесия комплексообразования  $K = c_{AB}/c_A c_B$  и изменение свободной энергии  $\Delta F = -RT \ln K$  молекулы-активатора в различных смешанных растворителях (табл. 3). Как видно из рис. 3, в области малых добавок метанола процесс комплексообразования идет с постоянной константой равновесия, при достижении концентраций добавок ~0.4 моль/л константа равновесия начинает уменьшаться, что может быть связано с процессом ассоциации молекул спирта в димеры или более сложные формы [7].

В заключение необходимо отметить, что предлагаемый в работе подход позволяет проводить более детальное изучение особенностей сольватации и процессов комплексообразования многоатомных молекул в растворах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Непорент Б.С., Бахшиев Н.Г. // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. № 6. С. 777.
2. Бахшиев Н.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960. Т. 24. № 5. С. 587.
3. Некрасов В.В., Волкова Л.В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 55. № 5. С. 806.
4. Бахшиев Н.Г. // Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 267 с.
5. Мейстер Т.Г., Клиндухов В.П. // Водородная связь / Под ред. Н.Д. Соколова. М.: Наука, 1981. С. 39.
6. Молекулярные взаимодействия / Под ред. А.М. Бродского. М.: Мир, 1984. 598 с.
7. Татолис В.К. // Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Рига, 1977.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ**

УДК 539.196.3.537.226.2

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ**

© 1993 г. А. А. Потапов

Российская академия наук, Сибирское отделение, Иркутский научный центр

Поступила в редакцию 19.11.92 г.

Дан анализ диэлектрических величин, измеренных в бесконечно разбавленных растворах (БРР), в том числе времен релаксации  $\tau_{\infty}$  и дипольных моментов  $p_{\infty}$  молекул. Показано, что совокупные измерения величин  $p_{\infty}$  и  $\tau_{\infty}$  позволяют повысить точность измерения дипольных моментов за счет введения поправки на "эффект" растворителя. Выявлен ряд закономерностей, характерных для БРР. Установлена функциональная зависимость величин  $\tau_{\infty}$  от потенциалов внутримолекулярного вращения, остаточных зарядов на атомах молекул растворителя и растворяемого вещества. Рассмотрен эффект, заключающийся в том, что время релаксации  $\tau_{\infty}$  дипольных молекул в некоторых неполярных растворителях оказывается большим времени релаксации самих дипольных жидкостей.

В развитии и становлении молекулярной диэлектрической решаемой роли следует отвести созданию метода и аппаратуры для измерения диэлектрических величин в бесконечно разбавленных растворах (БРР) [1]. К настоящему времени с их помощью получены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости (ДП) ряда растворов в широком диапазоне концентраций (включая область бесконечного разбавления) на частоте 10 ГГц, соответствующей области диэлектрической релаксации [2 - 5]. По данным этих измерений определены времена релаксации и дипольные моменты, а в ряде случаев и эффективные заряды на связях [5 - 9]. Вместе с тем выявлены некоторые закономерности в поведении диэлектрических свойств, присущие только БРР дипольных молекул в неполярных растворителях. В этой связи представляется целесообразным обобщить полученные к настоящему времени результаты.

Диэлектрические свойства веществ являются следствием нерезонансного взаимодействия его с электромагнитным полем. А мерой диэлектрических свойств служит ДП, зависящая от величины дипольного момента ( $p$ ) и от подвижности данных молекул, которая в свою очередь непосредственно связана с временем диэлектрической релаксации ( $\tau$ ). Эти внутренние взаимосвязи между макро- и микровеличинами принимаются для постановки измерений величин  $p$  и  $\tau$ , в том числе измерений  $p_{\infty}$  и  $\tau_{\infty}$  в БРР, основывающихся на измерении приращений ДП (ее действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  составляющих), вызванных введением малых добавок дипольного вещества в недипольный растворитель. Чтобы удовлетворить требованиям бесконечного разбавления, добавки не должны превышать  $x \approx 0.01$  мол. доли для

неассоциирующихся веществ и 0.0001 мол. доли — для ассоциирующихся. Соответствующие таким концентрациям приращения  $\Delta\epsilon'$  и  $\Delta\epsilon''$  не превышают  $10^{-2}$  (при  $x = 0.01$  мол. доли) и  $10^{-4}$  (при  $x = 10^{-4}$  мол. доли).

В малости измеряемых величин  $\Delta\epsilon'$  и  $\Delta\epsilon''$  растворов видится вся сложность и специфика измерений диэлектрических величин в БРР. С другой стороны, малость величин  $\Delta\epsilon'$  и  $\Delta\epsilon''$  позволяет существенно упростить процедуру измерений  $p$  и  $\tau$  за счет того, что снимается необходимость в определении концентрационных ( $x$ ) зависимостей  $\epsilon'(x)$  и  $\epsilon''(x)$  (которые в традиционных методах измерения  $p$  и  $\tau$  необходимы для осуществления экстраполяции величин  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в область нулевых концентраций), поскольку условия бесконечного разбавления задаются изначально и определяются малостью принимаемой (только одной) концентрации. В этом случае упрощаются и расчетные соотношения [1 - 3].

1. Дипольные моменты относятся к числу молекулярных констант, характеризующих линейное распределение электронной плотности молекул. Точность измерения дипольных моментов, определяемых с помощью диэлектрического метода, ограничивается так называемым "эффектом" растворителя [1, 10]. Данные по  $p_{\infty}$ , полученные в БРР, согласуются с литературными данными в пределах погрешности "эффекта" растворителя [9].

Исследования процессов диэлектрической релаксации (см. ниже) позволили уточнить природу "эффекта" растворителя, объясняя его как следствие электростатических взаимодействий между эффективными зарядами на атомах, принадлежащих разным молекулам раствора. Это означает, что изначально причиной "эффекта" являются

конечные заряды  $q_1$  на атомах молекул растворителя. Малость "эффекта" растворителя отражена в молекулярной теории Дебая. К сожалению, имеющиеся в распоряжении экспериментаторов растворители далеко не отвечают требованию неполярности. В лучшем случае они, являясь молекулярными жидкостями, могут быть отнесены к разряду недипольных растворителей. Но недипольность (в отличие от неполярности) вовсе не означает отсутствия на "внешних" атомах молекул растворителя эффективных зарядов. Напротив, они присутствуют у молекулярных жидкостей "по определению". В этом отношении можно ожидать, что у атомных систем (типа изоляционных матриц [11]) "эффект" растворителя будет отсутствовать. Правда, остается неясным, сохранятся ли при этом присущие диэлектрической поляризации свойства. Такие исследования, насколько нам известно, еще не проводились. Да и широко используемые для массовых измерений величин  $p$  недипольные растворители заменить пока нечем. Поэтому целесообразно еще раз обратиться к оценке применимости недипольных растворителей для измерения дипольных моментов.

В общем случае в качестве критерия "устойчивости" диполя можно принять малость возмущения электронной плотности дипольной молекулы локальными зарядами, имеющимися на атомах молекул растворителя, когда  $H \gg U_q$ , где  $U_q \approx q_2 E$ ,  $H$  – гамильтониан дипольной молекулы, имеющей на своих полюсах заряды  $q_2$ ,  $E$  – напряженность поля, создаваемого зарядами  $q_1$  молекул растворителя в области локализации зарядов  $q_2$ . Устойчивость конфигурации дипольной молекулы в первом приближении определяется величиной энергии  $U_c$  химической связи. Тогда "эффект" растворителя можно оценить как  $\Delta p = p U_q / U_c$ . Подстановка в это соотношение характерных величин  $U_q \approx 10$  кДж/моль и  $U_c \approx 500$  кДж/моль даст погрешность  $\Delta p/p \approx 2\%$ , что согласуется с имеющимися в литературе оценками эффекта растворителя. Следовательно, для повышения точности измерения  $p$  необходимо подобрать растворитель, молекулы которого имеют минимальную величину заряда  $q_1$ , или же рассчитать поправку  $\Delta p$ . Но выбор "хорошего" растворителя оказывается очень ограниченным, а уровень теоретических расчетов пока остается неудовлетворительным.

Можно предложить другой путь учета "эффекта" растворителя, который основан на измерении энергии  $U_q$  через посредство времени релаксации  $\tau_\infty$ , представляемое в больман-аррениусовском виде [1, 12]

$$\tau_\infty = \tau_0 \exp\left(\frac{U_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $U_a$  –

энергия активации. Здесь величина  $U_a$  непосредственно связана с энергией  $U_q$ . В некоторых случаях эти величины удается определить [13]. Тогда поправку  $\Delta p$  можно найти, например, с помощью соотношения, следующего из модифицированного уравнения Дебая [14, с. 310]

$$\bar{\alpha}_{\text{оп}} = \frac{p^2}{3kT} \left[ 1 - R^2 \left( \frac{U_q}{kT} \right) \right], \quad (2)$$

где  $\bar{\alpha}_{\text{оп}}$  – ориентационная поляризуемость,  $R$  – релаксионный фактор. Здесь величина  $U_q$  по Дебаю принимается равной  $z\eta S/2$  [14], где  $z$  – число молекул растворителя, окружающих дипольную молекулу;  $\eta$  – потенциальный барьер, разделяющий угловое положение молекулы;  $S^2 = \overline{\cos^2 \gamma}$ , где  $\gamma$  – угол между направлением диполя молекулы с "локальным" моментом окружающих молекул.

Тем самым представляется возможным вводить поправку  $\Delta p$  на "эффект" растворителя с помощью соотношений (1) и (2):  $\Delta p = \frac{p}{2} R^2 \left( \frac{U_q}{kT} \right)$ .

Данный подход был апробирован на примере галогенпроизводных бензола в разных растворителях. В таблице приведены измеренные ( $p_{\text{из}}$ ) величины  $p_\infty$  и  $\tau_\infty$ , поправка  $R^2$  и скорректированные величины дипольных моментов  $p_{\text{ис}}$ . Для упрощения расчетов все поправки определялись по отношению к пентану, для которого принято  $\Delta p = 0$ . Из таблицы следует, что введение эмпирических поправок улучшает исправленные значения дипольных моментов, приближая их к "газовым" величинам  $p_g$ .

Таким образом, измерения дипольных моментов  $p_\infty$  в БРР в совокупности с измерениями времени релаксации  $\tau_\infty$  позволяют определять поправку на "эффект" растворителя, открывая путь для дальнейшего совершенствования диэлектрического метода измерения дипольных моментов.

2. Количество данных по временам релаксации  $\tau_\infty$  пока невелико. Измерения величин  $\tau_\infty$  впервые осуществлены лишь в конце 80-х годов, да и в настоящее время они еще не стали массовыми. В этой связи "ценность" параметра  $\tau_\infty$  находится на стадии "осмысления". Наиболее существенным представляется вопрос о статусе величины  $\tau_\infty$ .

Имеющиеся экспериментальные данные  $\tau_\infty$  свидетельствуют о том, что условия бесконечного разбавления дипольных молекул в недипольных растворителях не придают величине  $\tau_\infty$  ожидаемую константность (как это имеет место для величин  $p_\infty$ ) при переходе от одного растворителя к другому. Уже первые исследования выявили полную несостоятельность многочисленных уравнений связи между макро- и микровеличинами  $\tau$ , таких как уравнения Хила, Паулза, Дебая,

Дипольные моменты ( $p$ , Кл М) и времена релаксации ( $\tau_{\infty}$ , пс) молекул галогенпроизводных бензола

Вещество	$p_{\text{из}} \times 10^{30}$	$\tau_{\infty}$	$\frac{1}{2}R^2$	$p_{\text{ис}} \times 10^{30}$	$p_{\text{из}} \times 10^{30}$	$\tau_{\infty}$	$\frac{1}{2}R^2$	$p_{\text{ис}} \times 10^{30}$	$p_{\text{из}} \times 10^{30}$	$\tau_{\infty}$	$\frac{1}{2}R^2$	$p_{\text{ис}} \times 10^{30}$
	гексан				додекан				четырёххлористый углерод			
Фторбензол	5.16	2.3	0.005	5.2	4.93	3.4	0.08	5.33	4.73	5.0	0.05	5.1
Хлорбензол	5.69	4.1	0.05	6.0	5.29	6.4	0.14	6.0	4.83	8.6	0.15	5.6
Бромбензол	5.59	5.2	0.05	5.9	5.09	8.0	0.15	5.9	4.73	10.0	0.18	5.6
Иодбензол	5.63	5.7	0.05	5.9	4.93	9.4	0.17	5.8	4.53	12.0	0.20	5.5
	бензол				диоксан				пентан		$p_{\text{Г}} \times 10^{30}$	
Фторбензол	4.73	6.7	0.08	5.1	4.83	8.6	0.08	5.2	5.16	1.9	5.3	
Хлорбензол	5.26	9.3	0.12	5.9	5.06	12.4	0.18	6.0	5.76	2.9	5.8	
Бромбензол	5.09	11.1	0.15	5.8	4.70	14.1	0.20	5.7	5.73	3.8	5.6 - 5.8	
Иодбензол	4.80	12.7	0.18	5.7	4.10	16.0	0.22	5.0	5.79	4.5	5.8	

О'Дуайера и Сака и т.п. [15]. Эти уравнения устанавливают связь между так называемым "молекулярным" временем релаксации  $\tau_{\mu}$  с измеряемым временем релаксации. Они приводят к тому, что для недипольных растворителей величина  $\tau_{\mu}$  должна с точностью до постоянного множителя совпадать с величиной  $\tau_{\infty}$ , что не соответствует действительности.

В целом причины того, что величины  $\tau_{\infty} \neq \text{const}$ , достаточно очевидны и непосредственно вытекают из соотношения (1), отражающего очень сильную зависимость времени релаксации от параметров среды. Т.е. величина  $\tau_{\infty}$  зависит как от параметров дипольной молекулы, так и от параметров растворителя. Их разделение представляется весьма проблематичным, поскольку энергия активации в (1) одновременно зависит от зарядов  $q_1$  и  $q_2$ , принадлежащих молекулам растворителя и исследуемого вещества.

С другой стороны, введение в теорию релаксации микроскопического времени релаксации, по-видимому, неизбежно. В последнее время в качестве молекулярного параметра стали использовать так называемое одночастичное время релаксации  $\tau_s$ , связь которого со средой задается в общем виде через посредство динамических факторов корреляции. Принимая условность параметра  $\tau_s$ , можно применить к (1) прием "отключения энергии" взаимодействия [16], когда принимается  $U_a \rightarrow 0$ . Тогда имеем  $\tau_s = \tau_0$ . Это равенство может служить определенным обоснованием для введения молекулярного времени  $\tau_s$ . Тем самым молекула наделяется свойством свободно либрировать в некотором ограниченном пространстве, задаваемом атомным рельефом растворителя. "Включение" энергии  $U_a$  взаимодействия соответствует введению диэлектрического трения, которое согласно (1) приводит к увеличению времени релаксации. Такое понимание параметра  $\tau_{\infty}$  близко к представлениям о времени релаксации

как о реальном времени, соответствующем времени взаимодействия молекулы с полем [17].

Можно повысить физическую определенность величины  $\tau_s$ , переходя от уравнения Аррениуса (1) к уравнению абсолютных скоростей реакций [12]. При этом в (1) следует заменить  $U_a$  на  $F = U - TS$ , где  $F$  – свободная энергия,  $U$  – внутренняя энергия и  $S$  – энтропия. В этом приближении отключение энергии дает время  $\tau_s = \tau_0 \exp(-S/k)$ , которое теперь содержит в себе зависимость от структуры раствора (через посредство  $S$ ). Учитывая, что  $\tau_s = 1/2\pi\nu_s$ , время  $\tau_s$  можно трактовать как величину, обратную частоте колебаний свободной (не связанной) молекулы.

В последующем реальность параметра  $\tau_s$  была подтверждена экспериментально; он был получен в результате экстраполяции зависимости  $\tau_{\infty}(n)$  одноатомных спиртов от числа  $n$  групп  $\text{CH}_2$  в гомологическом ряду  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  в газовой фазе [18]. Полученное значение  $\tau_s = (2 - 3) \times 10^{-14}$  с близко к параметру  $\tau_0 = h/kT$  (где  $h$  – постоянная Планка) теории абсолютных скоростей реакций [12].

Таким образом, время релаксации  $\tau_{\infty}$  в БРР, претендуя на роль молекулярной константы, выступает в роли промежуточного (но необходимого) звена в цепи формирования знаний о молекулярном времени релаксации.

3. Анализ зависимостей величин  $\tau_{\infty}$  спиртов, кетонов, галогенпроизводных бензола в различных растворителях от молекулярных параметров в соответствующих гомологических рядах [5 - 9] показал, что время релаксации в большинстве случаев является линейной функцией от характерного размера молекулы или определенного заместителя исследуемой молекулы. Это свидетельствует о наличии относительно простых корреляционных связей времен  $\tau_{\infty}$  с молекулярными характеристиками. Наблюдаемые закономерности в поведении величин  $\tau_{\infty}$  позволяют экстраполировать их на более простые молекулярные структуры.

В результате наших исследований установлена закономерность, заключающаяся в том, что при экстраполяции величины  $\tau_{\infty}$  на недипольную структуру она дает остаточное время релаксации  $\tau_{\infty}^e = \lim_{n \rightarrow 0} \tau_{\infty}(n)$ , где  $n$  – некоторый параметр периодичности структуры. Факт обнаружения времени релаксации у недипольной структуры вступает в противоречие с понятием времени диэлектрической релаксации, которое применимо только к дипольным структурам. Более того, данное явление оказалось достаточно распространенным.

Например, экстраполяция зависимости  $\tau_{\infty}$  от длины связи между галогеном и углеродом бензольного кольца в гомологическом ряду молекул галогенпроизводных бензола в разных растворителях дает “время релаксации бензола” в пределах 0 - 5 пс в зависимости от типа растворителя [7]. Аналогичный результат был получен также при экстраполяции зависимости  $\tau_{\infty}$  кетонов от числа  $\text{CH}_2$ -групп в молекуле гомологического ряда  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}$  в разных растворителях [9]. Такое необычное поведение параметра  $\tau_{\infty}$  в БРР очень напоминает эффект остаточного “диполь-дипольного” взаимодействия, который был обнаружен в БРР калориметрическим методом [19]. Для объяснения наблюдаемого явления можно предположить наличие в БРР кроме общепринятых дисперсионных и индукционных взаимодействий также электростатических взаимодействий, обусловленных эффективными зарядами на атомах молекулы раствора. И хотя у недипольных растворителей заряды  $q_1$  относительно невелики, тем не менее они уверенно детектируются в диэлектрическом эксперименте; причем для большинства растворителей величина  $\tau_{\infty}^e$  вполне соизмерима с величиной  $\tau_{\infty}$ . Установлено, что заряд-зарядовые взаимодействия закономерно возрастают в ряду: пентан  $\rightarrow$  гексан ... додекан  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  тетрахлорметан  $\rightarrow$  диоксан.

Наиболее сильно эффект проявляется в растворах галогенпроизводных метана [5]. В отличие от упомянутых выше систем, у которых зависимости  $\tau_{\infty}(n)$  линейны почти во всем диапазоне вариаций структуры, поведение зависимостей  $\tau_{\infty}(\mu)$  ( $\mu$  – молекулярная масса) в ряду галогенпроизводных метана  $\text{CHX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) представляется уникальным; в углеводородах величины  $\tau_{\infty}(\mu)$  оказались почти независимыми от  $\mu$ ; в тетрахлорметане у зависимости  $\tau_{\infty}(\mu)$  обнаруживается максимум, а в диоксане она принимает даже обратное направление относительно ожидаемого (предсказываемого молекулярной теорией Дебая). Такое поведение находит свое объяснение с позиций значимости для релаксационных свойств растворов заряд-зарядовых взаимодей-

ствий. Действительно, у молекул  $\text{CHX}_3$  электронная плотность очень высока, поэтому вклад величин  $\tau_{\infty}^e$  у них оказывается сопоставимым и в ряде случаев преобладающим над собственно “дипольным” вкладом.

4. Исследования молекул с внутримолекулярным вращением выявили характерную зависимость  $\tau_{\infty}$  от числа  $n$  подвижных атомных групп. Примером тому могут служить зависимости  $\tau_{\infty}(n)$  одноатомных спиртов в ряду  $(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  и кетонов в ряду  $(\text{CH}_2)_n\text{H}_2\text{CO}$  [6, 8]. Возможность наблюдения внутримолекулярных вращений с помощью метода диэлектрической релаксации была установлена сначала в газовой фазе [18]. Затем такая возможность была подтверждена и для БРР [7, 8]. В газовой фазе измеряемая величина  $\tau_{\infty}$  полностью определяется характером внутримолекулярных вращений. В БРР величина  $\tau_{\infty}$  представляет совокупный результат, определяемый вкладом релаксации атомных (входящих в молекулу) групп и вкладом релаксации молекулы как целого. В диэлектрическом отношении эти вклады совершенно неразличимы. Фактически они определяются поверхностью “соприкосновения” подвижных атомов и/или молекулы со своим окружением. И в том и в другом случае имеет место диэлектрическое трение, с помощью которого удается количественно описать диэлектрическую релаксацию.

Наличие у молекул внутримолекулярного вращения еще в большей степени затрудняет интерпретацию получаемых в эксперименте времен релаксации  $\tau_{\infty}$  в БРР и требует дополнительных процедур для выделения “внутреннего” и “внешнего” вкладов в  $\tau_{\infty}$ . Наиболее просто такое разделение достигается постановкой параллельных измерений  $\tau_{\infty}$  в газовой фазе и растворах. Получаемые при этом данные позволяют непосредственно по (1) определить барьеры внутримолекулярного вращения и энергию активации среды (растворителя) [6]. Разделение этих вкладов можно также осуществить путем экстраполяции величины  $\tau_{\infty}$  (как функция числа структурных групп, участвующих во вращении) на молекулярный остаток с жесткими внутримолекулярными связями [6]. Данный метод апробирован на растворах одноатомных спиртов. Результаты экстраполяции зависимости  $\tau_{\infty}(n)$  в гомологическом ряду  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$  неплохо согласуются с прямыми измерениями  $\tau_{\infty}$  воды в соответствующих растворителях [20].

Следует отметить, что именно внутримолекулярное вращение является “источником” непривычно малых времен релаксации  $\tau_{\infty}$ , наблюдаемых у молекул спиртов в углеводородах. Так, у метанола в пентане  $\tau_{\infty} = 0.18$  пс. Такие малые значения  $\tau_{\infty}$  связаны с относительно свободным вращением небольшой гидроксильной группы О–Н. Об этом также свидетельствует и то, что

экстраполированные на  $\tau_{\infty}(n=0)$  величины  $\tau_{\infty}^e$  в углеводородах близки к нулю. Аналогичный результат дает в ряду кетонов экстраполяции  $\tau_{\infty}(n)$  на молекулярный остаток  $\text{H}_2\text{CO}$  (не имеющий внутреннего вращения). Еще меньше величины  $\tau_{\infty}$  получены в газовой фазе (например, у метанола  $\tau_{\infty} = 0.035$  пс!). Фактически это время релаксации атомной группы (ОН) в “растворителе”, которым в данном случае служит остов самой молекулы. Малость времени релаксации молекул в газовой фазе отражает возможность уменьшения поверхности соприкосновения подвижной дипольной группы со “средой”.

5. Имеющиеся данные  $\tau_{\infty}$  в БРР, как правило, не превышают значений времен релаксаций  $\tau_g$  соответствующих жидкостей. Т.е. при переходе дипольных молекул из жидкости в недипольный раствор время релаксации обычно уменьшается. Это ожидаемый результат и воспринимается он совершенно естественно как следствие того, что взаимодействие диполя с молекулами растворителя не могут быть большими, чем взаимодействия этих диполей в жидкости. На этом, кстати, строится обоснование измерений диэлектрических величин в БРР (в стремлении удовлетворить требованиям теории Дебая).

Однако измерения величин  $\tau_{\infty}$  в недипольных растворителях обнаружили, что это правило выполняется далеко не всегда и время релаксации  $\tau_{\infty}$  в БРР может быть равным и даже большим  $\tau_g$  [2 - 5]. И причиной наблюдаемой аномалии являются, опять же, заряд-зарядовые взаимодействия. Действительно, если принять допущение о равенстве дисперсионных сил взаимодействия (приведенных к единице площади) в молекулярных системах типа БРР [19], то величина  $\tau_{\infty}$  определяется только электростатическими нецентральными взаимодействиями. И различие между величинами  $\tau_{\infty}$  и  $\tau_g$  остается искать в особенностях заряд-зарядового взаимодействия.

В растворах молекулы растворителя несут на своей поверхности преимущественно одноименный и достаточно равномерно распределенный заряд, тогда как дипольная молекула является носителем зарядов разных знаков (сосредоточенных на ее полюсах). Поэтому на полюсах диполя возникают силы заряд-зарядового взаимодействия, в первом приближении одинаковые по величине, но имеющие противоположные направления. Это означает, что на молекулу вдоль ее оси действует приблизительно удвоенная сила заряд-зарядового взаимодействия  $U_q$ . Нецентральные взаимодействия в других направлениях в основном взаимно компенсируются, чему способствует радиальная симметрия, присущая осесимметричным молекулам.

У неассоциирующихся дипольных жидкостей дисперсионные взаимодействия можно считать такими же, как и у неполярных жидкостей; во вся-

ком случае они не меньше. Поэтому структурообразование дипольных жидкостей во многом (или всецело) определяется симметрией и локализацией зарядов молекул. В стремлении к минимуму энергии взаимодействия между молекулами они выстраиваются по отношению друг к другу по типу “голова-хвост”, составляя либо цепочные, либо кольцевые микроструктуры. Заряд-зарядовые взаимодействия на каждом полюсе молекул имеют приблизительно одинаковые силы и направления, которые частично или полностью могут быть взаимно компенсированными. И хотя энергия взаимодействия  $U_q$  на каждом из полюсов молекул дипольных жидкостей значительно больше энергии аналогичных заряд-зарядовых взаимодействий в растворах, эффект компенсации нецентральных взаимодействий в жидкостях и невозможность такой компенсации в растворах допускает ситуацию, при которой энергия межмолекулярных взаимодействий в растворах (БРР) окажется больше, чем в жидкостях, что будет соответствовать условию  $\tau_{\infty} \geq \tau_g$ .

По-видимому, именно такая ситуация складывается в растворах кетонов, галогенпроизводных метана и бензола в тетрахлорметане, бензоле и диоксане, у которых имеет место  $\tau_{\infty} \geq \tau_g$  [2 - 5]. Настоящее явление оказывается весьма распространенным и характерным для БРР. В области  $\tau_g \geq \tau_{\infty}$  у всех исследованных растворов разность  $(\tau_g - \tau_{\infty})$  уменьшается по мере увеличения заряда  $q_1$  молекул растворителя, что также свидетельствует о существенной роли заряд-зарядовых взаимодействий в БРР.

6. В общем случае величина  $\tau_{\infty}$  является функцией жесткости внутримолекулярных связей дипольной молекулы, свойств применяемого растворителя и “дипольности” исследуемых молекул. Как было показано выше, составляющие вклады  $\tau_{\infty}$  могут быть с помощью соответствующих экстраполяционных процедур разделены. В результате экстраполяции величины  $\tau_{\infty}$  в своем пределе она дает время релаксации  $\tau_{\infty}^s$  “растворителя”. Величина  $\tau_{\infty}^s$  всецело определяется остаточной электростатической составляющей энергии межмолекулярного взаимодействия и в этой связи может служить основой для определения эффективных зарядов на атомах молекул раствора.

Кроме рассмотренных выше составляющих направленных сил взаимодействия становится возможным “выйти” на силы и энергии диполь-дипольного, диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного и т.д. взаимодействий, что достигается “прямыми” измерениями времени релаксации  $\tau(x)$  раствора в зависимости от концентрации  $x$  раствора в диапазоне от бесконечного разбавления и вплоть до индивидуальной жидкости. При этом величина  $\tau_{\infty}$  выступает в

качестве опорной (отправной) для измерения параметров межмолекулярного взаимодействия в концентрированных растворах и жидкостях; тем самым становятся возможными "прямые" измерения потенциальной функции  $U(R) = kT \ln[\tau(R)/\tau_\infty]$  (здесь  $R$  – расстояние между дипольными молекулами, задаваемое соответствующей концентрацией раствора). Существенным является и то, что введение параметра  $\tau_\infty$  обеспечивает принципиальную возможность разделения центральных и нецентральных сил взаимодействия.

Анализ диэлектрических величин, полученных в БРР, указывает на то, что эти величины представляются исходными и ключевыми для получения ранее недоступной информации о молекулярной структуре и динамике, а также о межмолекулярных взаимодействиях. Полученные в БРР дипольные моменты и времена релаксации позволили выявить ограничения, накладываемые на статус этих величин и наметить пути к повышению их константности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Потапов А.А.* Диэлектрический метод исследования вещества. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1990. 256 с.
2. *Потапов А.А., Ливанцова С.А., Войтов С.И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 92.
3. *Потапов А.А., Ливанцова С.А., Сороковикова Т.Н., Войтов С.И.* // Там же. 1989. Т. 63. № 1. С. 99.
4. *Потапов А.А., Ливанцова С.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 219.
5. *Потапов А.А.* // Там же. 1992. Т. 66. № 5. С. 1345.
6. *Потапов А.А.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 11. С. 1574.
7. *Потапов А.А.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 1. С. 93.
8. *Потапов А.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 9. С. 2370.
9. *Потапов А.А.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 9. С. 1928.
10. *Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А.* Дипольные моменты в органической химии. Л.: Химия, 1968. 246 с.
11. *Крайдок С., Хинчклиф А.* Матричная изоляция. М.: Мир, 1978. 175 с.
12. *Шахпаронов М.И.* Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. шк., 1980. 952 с.
13. *Потапов А.А.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 671.
14. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
15. *Смит К.* Молекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1984. С. 306 - 343.
16. *Рудаков Е.С.* Термодинамика межмолекулярных взаимодействий. Новосибирск: Наука, 1968. 256 с.
17. *Потапов А.А.* // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 10. С. 1410.
18. *Потапов А.А., Мецнер Е.П.* // Там же. 1986. Т. 5. № 8. С. 1086.
19. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981. 364 с.
20. *Потапов А.А.* Диэлькометрия высокого разрешения: научные основы и приложения: Дис. ... докт. хим. наук. Иркутск: ИГУ, 1992.



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.48+548.51

### ЗАТВЕРДЕВАНИЕ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

© 1993 г. В. И. Псарев

Запорожский государственный университет

Поступила в редакцию 01.12.92 г.

Исследованы кинетические особенности перехода в кристаллическое состояние переохлажденных эвтектических расплавов систем Ge-Te и Te-Pb. Установлено, что для теллуристо-германиевого переохлажденного расплава характерно повышение температуры его кристаллизации с увеличением скорости линейного нагрева от одной и той же температуры переохлажденной жидкости, по-видимому, связанное с изменением его структурного состояния. Предполагается, что это свойство может служить признаком для заключения о склонности расплава к переходу в некристаллическое (аморфное) состояние даже при медленном охлаждении. Показано, что теллуристо-галлиевый эвтектический расплав начинает кристаллизоваться только после достижения им определенной температуры переохлаждения, существенно зависящей от степени его предварительного перегрева.

Расплав ниже температуры плавления чистого вещества или эвтектического сплава находится в переохлажденном состоянии. В структурном отношении он должен быть микронеоднородным, т.е. в нем существуют микрогруппировки атомов, возникающие в соответствии с действующими особенностями межатомного взаимодействия. Переход расплава в переохлажденное состояние должен происходить при непрерывном изменении всех свойств системы, но его внутренняя структура ниже температуры плавления должна быть неравновесной. Противоположное утверждение: "структура переохлажденной жидкости ничем не отличается от структуры стабильной жидкости", содержится в работе [1]. Это действительно было бы так, если бы расплавы эвтектического состава в широком температурном интервале находились в термодинамически устойчивом структурном состоянии, например коллоидном [2].

Приведенные в настоящей работе экспериментальные данные термографического анализа плавления, кристаллического и некристаллического затвердевания сплавов систем Ge-Te и Te-Pb (чистота не хуже 99.99%), полученные при непрерывном и плавном нагревании и охлаждении их из жидкого состояния в соответствии с заданным законом изменения температуры (ломаные линии на рисунках), позволяют в той или иной мере осветить поставленные вопросы. Плавление и дальнейшее нагревание теллура и ряда теллуридов сопровождается постепенным разрушением химических связей [3, 4]. В жидком состоянии они обнаруживают поведение, более характерное для металлов, чем для полупроводников. Аналогичный результат можно было ожидать и для исследуемых сплавов:

- 1) 14.8 ат. % Ge + 85.2 ат. % Te;
- 2) 69.1 ат. % Te + 30.9 ат. % Pb.

Образец сплава массой 0.5 - 0.6 г помещался в вакуумированную (0.12 - 0.15 Па) пирексовую ампулу с вогнутым дном, к которому подводилась термопара (снизу). Предварительно внутренняя поверхность ампулы тщательно промывалась, просушивалась и прогревалась в пламени бензольной горелки. Такая обработка предотвращала возможное взаимодействие вещества расплава со стенками ампулы. Отсутствие непосредственного контакта королька термопары с веществом сплава также имело свою положительную сторону: практически исключалось возможное провоцирование кристаллизации расплава, что проявлялось в снижении степени его переохлаждения (см., например рис. 1 в [5]).

На линейном участке 1 (рис. 1) нагревания аморфного теллуристо-германиевого сплава со скоростью 5 К/мин были зафиксированы тепловые эффекты: при 136°C - размягчение аморфного состояния (размытый пик); при 225°C - кристаллизация аморфного сплава с образованием эвтектики Te + GeTe и при 382°C - ее плавление. Следовательно, интервал температур от 136 до 382°C соответствует переохлажденному состоянию эвтектического расплава.

После получасовой изотермической выдержки при 500°C расплав охлаждали до 140°C со скоростью 5 К/мин. На участке 2 зафиксирован обратимый и несколько размытый экзотермический эффект при ~398°C (термограмма а'). По своей природе он связан со структурными изменениями в расплаве [6, 7] выше температуры плавления эвтектики. Последующее нагревание со скоростью 10 К/мин (участок 3, термограмма б) привело к повышению температуры кристаллизации переохлажденного расплава до 230°C с последующим плавлением эвтектики при 382°C. Далее снова после получасовой изотермической выдержки расплав охладили до 140°C со скоростью

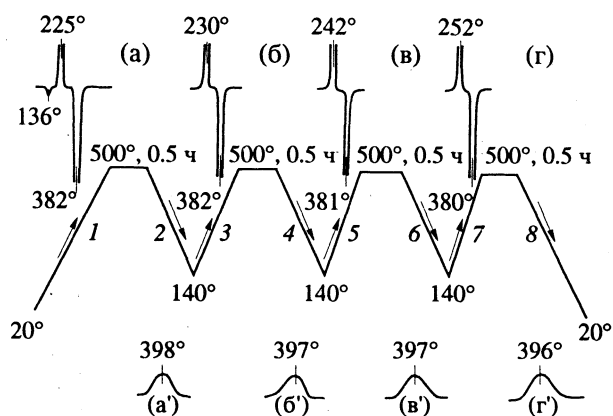


Рис. 1. Дифференциальные кривые последовательно-го нагревания до 500°C (а - г) и охлаждения от 500°C (а' - г') сплава 14,8 ат. % Ge + 85,2 ат. % Te. Скорость нагрева на участках: 1 - 5, 3 - 10, 5 - 20, 7 - 50 К/мин, скорость охлаждения на участках 2, 4, 6 и 8 - 5 К/мин. Другие пояснения в тексте.

5 К/мин (участок 4, термограмма б') и затем нагрели уже со скоростью 20 К/мин (участок 5, термограмма в). Температура кристаллизации повысилась до 242°C. Если же при тех же самых условиях переохлажденный расплав нагреть от 140°C со скоростью 50 К/мин, то он кристаллизуется при 252°C (участок 7, термограмма г). Охлаждение расплава от 500°C и до комнатной температуры со скоростью 5 К/мин (участок 8, термограмма г') сопровождается его затвердеванием в аморфное состояние.

В исследуемом расплаве появление размытого термического эффекта при 396 - 398°C (термограммы а' - г' на рис. 1) следует связывать с формированием в охлаждаемой жидкости локальных структурных элементов (ассоциаций атомов, кластеров или др.) в результате замыкания атомами германия цепочек атомов теллура. Такая модель подтверждается экспериментальными данными ЯМР [4]. При нагревании жидкости эти структурные образования атомов разрушаются, что можно зафиксировать в виде эндотермического эффекта при тех же температурах. Следовательно, структурное состояние переохлажденной эвтектической жидкости должно характеризоваться присутствием структурных элементов, содержащих атомы германия (при нагревании они разрушаются при 396 - 400°C) и не содержащих их. Характерно, что слабо перегретый эвтектический расплав (до 382 - 396°C) легко кристаллизуется, и для его перевода в аморфное состояние необходимы высокие скорости охлаждения (до  $\sim 10^5$  К/с).

В перегретом выше 398°C расплаве должно наблюдаться наиболее существенное различие структурных состояний жидкости и кристаллических фаз эвтектики, что и облегчает его переход в аморфное состояние (термограмма г' на рис. 1). Препятствует кристаллическому затвердеванию расплава в этом случае отсутствие

взаимнооднозначного соответствия структурного состояния жидкости и кристаллической структуры твердых фаз, которые должны сформироваться при ее затвердевании. Иными словами, сильно перегретый эвтектический расплав системы Ge-Te "антикристаллический" [8] по своему структурному состоянию кристаллическим фазам эвтектики Te + GeTe (возможно, кристаллической структуре ведущей фазы).

Постепенное разрушение группировок атомов теллура, связанных атомами германия, в переохлажденном расплаве усиливает указанное выше структурное соответствие, что и приводит в конечном итоге к его кристаллическому затвердеванию. Этот временной фактор и влияет на повышение температуры кристаллизации расплава с увеличением скорости его нагрева от одной и той же температуры переохлажденного состояния. Аналогичный эффект имеет место и в случае кристаллизации переохлажденного расплава селена [9].

При некристаллическом затвердевании расплава должна формироваться атомная сетка с участками сильных (содержащих атомы германия) и более слабых (без атомов германия) химических связей. В процессе размягчения аморфного сплава при его нагревании в первую очередь должны разрушаться слабые связи, а затем и более сильные, и этот термический эффект должен проявляться перед наступлением процесса кристаллизации, что и наблюдается практически.

Рассмотрим теперь особенности кристаллизации переохлажденного теллуристо-галлиевого эвтектического расплава при нагревании и охлаждении со скоростью 5 К/мин. На термограмме нагрева неравновесно закристаллизованного сплава присутствуют два слабых экзотермических эффекта (при 165 и 205°C), связанных с превращением метастабильных фаз в стабильные [10], и эндотермический эффект плавления эвтектики Te + TeI при 221°C (рис. 2а). После получасовой изотермической выдержки при 600°C и последующего охлаждения расплав кристаллизуется при 96°C (переохлаждение  $\Delta T = 125$  K). При охлаждении от 350°C его кристаллизация наступает при 127°C. Процесс кристаллизации переохлажденного расплава не наступает, если его охладить до 157°C (термограмма а' на рис. 2) и затем нагреть до 250°C (термограмма б) или же охладить от 250 до 144°C (термограмма б') и затем нагреть до той же температуры (термограмма в). При охлаждении расплава от 250°C его кристаллизация наступает при 138°C (термограмма в'), т.е. расплав находился в переохлажденном состоянии 16 - 17 мин; при его охлаждении до 144°C и последующем нагревании (термограммы б' и в) - 30 - 31 мин. Именно в последнем случае следовало бы ожидать предпочтительного наступления кристаллизации расплава при коллоидном его строении [2], но опытные данные не подтверждают этого.

Уменьшение степени перегрева расплава до 230°C приводит к повышению температуры его кристаллизации до 195 - 198°C (термограммы г' и д' на рис. 2). При минимальном переохлаждении кристаллизуется расплав, если его охладить сразу же после плавления эвтектического сплава. Свойственное такому расплаву микронеоднородное структурное состояние было названо первородным [9]. Оно включает в себя непрерывно переходящие друг в друга микрообласти - кластеры регулярного и иррегулярного строения [9, 11] и свойственные им тепловые формы движения. Первые наследуют характерные для кристаллической структуры твердого вещества особенности взаимодействия между атомами, что и определяет фиксируемый дифракционными методами ближний порядок их пространственного расположения. Вторые дополнительно приобретаются структурными элементами расплава по мере его нагревания выше температуры плавления, что способствует повышению его структурной стабильности (увеличивается энтропия). Следовательно, переохлажденный расплав при сохранении ближнего порядка характеризуется тем большим количеством избыточных форм и тем большей энергией теплового движения структурных элементов, чем выше была степень его предварительного перегрева. По этому признаку ниже температуры плавления он находится в неравновесном структурном состоянии.

Предкристаллизационное структурное состояние достигается переохлажденным расплавом в результате освобождения от избыточных тепловых форм движения структурных элементов жидкости. Возможно, что оно тождественно ее первородному структурному состоянию. В случае теллуристо-галлиевого расплава оно наиболее эффективно достигается при понижении температуры при условии сохранения его ближнего порядка в широком температурном интервале. Можно полагать, что последний подвержен изменению в случае теллуристо-германиевого расплава ниже температуры плавления эвтектики вследствие разрыва химических связей между атомами теллура и германия в отдельных микроэлементах его внутренней структуры. Этот существенно зависящий от времени внутренний фактор должен дополнительно снижать теплосодержание переохлажденного расплава.

Таким образом, на примере эвтектических сплавов систем Ge-Te и Te-Tl показана целесообразность применения метода ДТА при непрерывном и плавном изменении температуры для комплексного анализа теплового и структурного состояния расплавов в процессе перегрева и переохлаждения, их кристаллического и некристаллического затвердевания и кристаллизации из аморфного состояния.

Обнаружены два типа эвтектических сплавов, различающихся характером кристаллического затвердевания их переохлажденных расплавов: предкристаллизационное структурное состояние

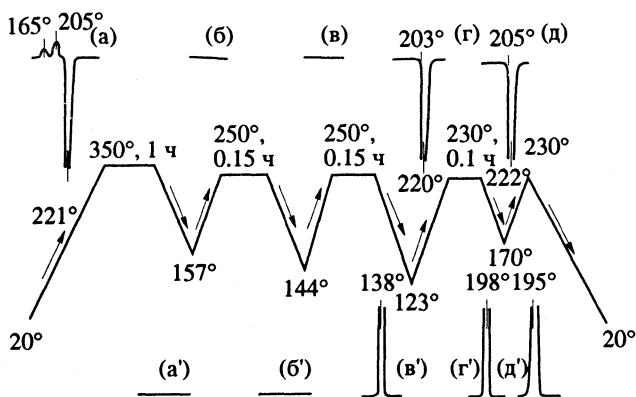


Рис. 2. Дифференциальные кривые последовательного нагревания (а - д) и охлаждения (а' - д') сплава 69.1 ат. % Те + 30.9 ат. % Тl от различных температур со скоростью 5 К/мин. Другие пояснения в тексте.

достигается или в результате действия временного (система Ge-Te) или же температурного (система Te-Tl) фактора. Обнаруженные особенности изменения температуры кристаллизации эвтектического теллуристо-германиевого расплава при его нагревании в переохлажденном состоянии свидетельствуют о его склонности к переходу в некристаллическое (аморфное) состояние, что может служить признаком этого качества и для переохлажденных расплавов эвтектического состава других систем. В частности, для теллуристо-галлиевого расплава переход в некристаллическое состояние возможен только при высоких скоростях его охлаждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефанов Л.Н. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 9. С. 2382.
2. Залкин В.М. // Там же. 1991. Т. 65. № 8. С. 2295.
3. Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 243 с.
4. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2-х т. М.: Мир, 1982. 662 с.
5. Псарев В.И., Иванов А.Л., Коннов А.И. // Расплавы. 1989. № 4. С. 54.
6. Псарев В.И., Иванов А.Л. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 7. С. 1598.
7. Псарев В.И., Иванов А.Л., Вторкина Т.Ю., Федоров М.Ю. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 6. С. 942.
8. Уббелодде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
9. Псарев В.И., Иванов А.Л. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 788.
10. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т. 2. М.: Металлургия, 1970. 473 с.
11. Псарев В.И., Иванов А.Л. // Изв. вузов. Физика. 1982. № 8. С. 31.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК (541.124.2:547.466.22):54-145

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ ВОДА–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД НА КОНСТАНТУ ДИССОЦИИАЦИИ ГЛИЦИНА

© 1993 г. В. А. Исаева, С. Ф. Леденков, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 03.03.93 г.

Потенциометрическим методом исследовано равновесие кислотно-основного взаимодействия глицина в водных растворах диметилсульфоксида. Определены константы диссоциации в интервале концентраций ДМСО от 0 до 0.96 мол. доли при ионной силе растворов  $I = 0.3$  ( $\text{NaClO}_4$ ).

Природа растворителя неоднозначно влияет на протонодонорные (протоноакцепторные) свойства соединений, содержащих различные типы функциональных групп. При изучении комплексообразования аминокислот в неводных средах необходимо установить характер влияния водно-органического растворителя на кислотно-основные свойства лиганда. В справочной литературе имеются данные о константах диссоциации глицина в водных растворах [1]. Кислотно-основное равновесие глицина в смешанном водно-органическом растворителе с содержанием ДМСО ( $x$ ) до 0.2 мол. доли изучено в [2]. Однако методика проведения эксперимента не позволяет оценить надежность полученных в этой работе данных.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$ , ДМСО, глицин марки "х. ч.". Растворы готовили на дистиллированной воде. Рабочий раствор  $\text{NaOH}$  получали из бескарбонатного насыщенного раствора. Концентрации рабочих растворов  $\text{NaOH}$  и  $\text{HClO}_4$  устанавливали методом потенциометрического титрования. Глицин очищали перекристаллизацией с последующей промывкой метанолом и сушкой при 65 - 70°C [3]. Для поддержания постоянной ионной силы растворов использовали перекристаллизованный  $\text{NaClO}_4$ . ДМСО обезвоживали молекулярными ситами и перегоняли под вакуумом [4].

Определение констант диссоциации глицина проводили методом потенциометрического титрования с использованием электродной пары стеклянный-хлорсеребряный электрод. Калибровку стеклянного электрода в единицах pH осуществляли по раствору  $\text{HClO}_4$  с концентрацией 0.01 моль/л в каждом составе смешанного растворителя. Температуру поддерживали с точностью  $\pm 0.05$  К.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены кривые титрования хлорной кислоты раствором глицината натрия. Полученные экспериментальные данные обрабатывались на ЭВМ по программе РНМЕТР [5], согласно алгоритму которой константы рассчитываются итерационным методом по достижении минимума функции:

$$F = \sum_{i=1}^{i=n} (\text{pH}_3 - \text{pH}_p)_i^2,$$

где  $n$  – число экспериментальных точек;  $\text{pH}_3$  и  $\text{pH}_p$  – экспериментальные и рассчитанные значения pH.

Для глицина, как и для других аминокислот, характерно существование в растворе в виде внутренней соли  $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ .

Этот биполярный ион способен диссоциировать в щелочной среде:



и присоединять дополнительный протон к карбоксильной группе в кислой среде:



Нами было исследовано равновесие реакции (1) в растворителе вода–ДМСО. Соотношение констант равновесия реакций (1) и (2) таково, что эти равновесия могут изучаться независимо друг от друга. Необходимые для обработки экспери-

Константы равновесия (1) ( $\text{pK} \pm 0.02$ ) при 298 К,  $I = 0.3$  ( $\text{NaClO}_4$ )

$x$	pK	$x$	pK	$x$	pK
0.0	9.65	0.3	9.35	0.7	10.76
0.05	9.49	0.4	9.59	0.8	10.99
0.1	9.16	0.5	9.95	0.96	11.36
0.2	8.91	0.6	10.38		

ментальных данных константы автопротолиза растворителя  $\text{H}_2\text{O}$ –ДМСО взяты из работы [6].

Полученные константы сведены в таблице. Константа диссоциации глицина в водном растворе  $pK = 9.65 \pm 0.02$  хорошо согласуется с наиболее надежной справочной величиной  $pK = 9.62$  [1, 7], полученной при близких условиях проведения эксперимента.

Зависимость константы диссоциации глицина от мольной доли ДМСО в растворителе представлена на рис. 2. Зависимость имеет экстремум, положение минимума соответствует содержанию ДМСО 0.2 мол. доли. Увеличение содержания органического компонента в растворителе свыше 0.2 мол. доли ведет к возрастанию величины  $pK$  на  $\sim 2.5$  ед.

Как показывает анализ литературных данных, проведенный в работе [8], экстремальный вид зависимости  $pK = f(x)$  характерен для большинства соединений, содержащих аминогруппу, причем положение минимума во всех случаях приходится на состав растворителя с содержанием ДМСО от 0.2 до 0.4 мол. доли. В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости  $pK = f(x)$  для ионов аммония и этилендиаммония [9]. Глубина и положение минимума в каждом случае определяются природой амина.

В связи с тем, что положение экстремума на зависимостях приходится на область состава растворителя, при которой наблюдаются наибольшие отклонения физико-химических свойств растворителя (плотности, вязкости, диэлектрической проницаемости и др.) от аддитивности, то вид графика на рис. 2 можно связать с изменениями в структуре растворителя. Однако корректный анализ влияния природы и состава растворителя на кислотно-основное равновесие невозможен без учета термодинамических характеристик сольватации реагентов.

Бейтс [10] на основе исследований протонирования азотсодержащих соединений делает вывод, что наличие минимума на зависимости  $pK$  от состава растворителя определяется экстремальным изменением свободной энергии сольватации ( $\Delta_{\text{solv}}G^\circ$ ) протонированных аминов, так как изменение  $\Delta_{\text{solv}}G^\circ$  непротонированных форм с составом растворителя носит монотонный характер. Однако проведенные авторами [11, 12] исследования термодинамики кислотной диссоциации ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{EnH}^+$  показали, что минимум на зависимости  $pK = f(x)$  в растворителе  $\text{H}_2\text{O}$ –ДМСО определяется в основном процессами пересольватации протона и непротонированного амина. Из рис. 3 [11] видно, что в растворителях с содержанием ДМСО менее 0.3 мол. доли уменьшение энергии Гиббса диссоциации ( $\Delta_{\text{дис}}G^\circ$ ) определяется главным образом изменением свободных энергий пересольватации ( $\Delta_{\text{пер}}G^\circ$ ) протона, хотя

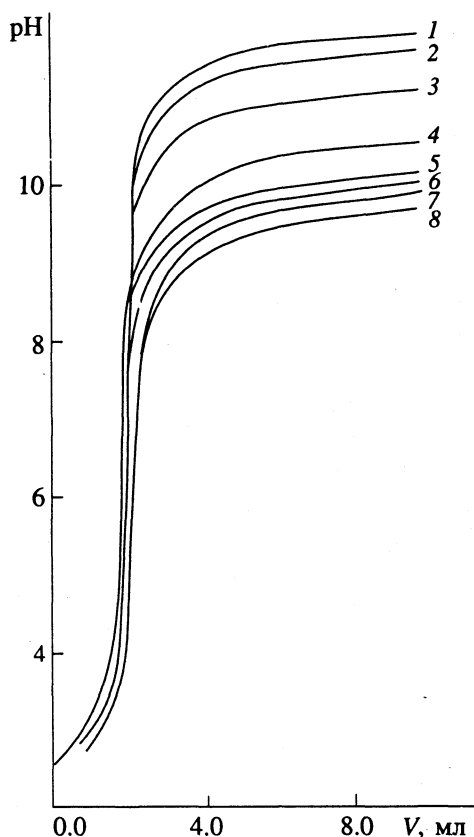


Рис. 1. Кривые титрования хлорной кислоты глицинатом натрия при  $I = 0.3$ ,  $T = 298$  К,  $[\text{HClO}_4] = 0.004$  моль/л,  $[\text{NaGl}] = 0.05$  моль/л и различных значениях  $x$ : 1 – 0.96, 2 – 0.8, 3 – 0.7, 4 – 0.6, 5 – 0.0, 6 – 0.05, 7 – 0.2, 8 – 0.1 мол. доли.

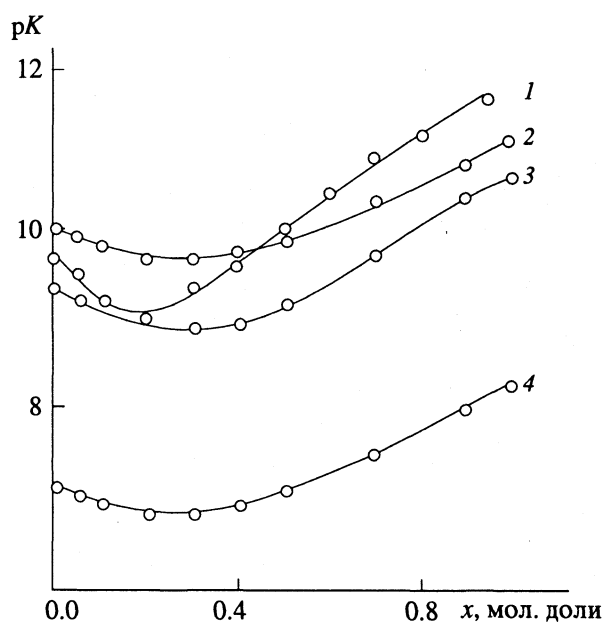


Рис. 2. Влияние водно-диметилсульфидного растворителя на константы диссоциации лигандов: 1 – глицин, 2 –  $\text{EnH}^+$ , 3 –  $\text{NH}_4^+$ , 4 –  $\text{EnH}_2^{2+}$ .

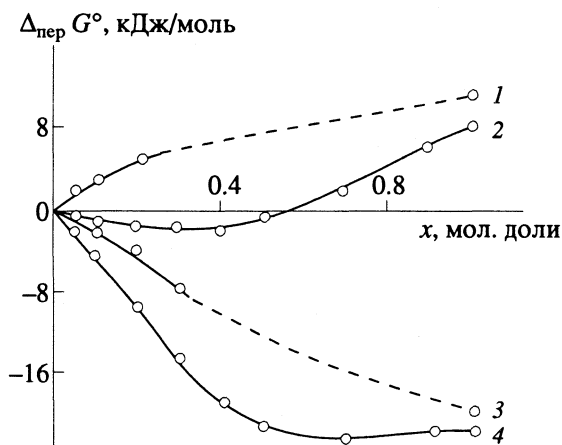


Рис. 3. Влияние растворителя  $\text{H}_2\text{O}$ –ДМСО на изменение термодинамических характеристик сольватации и кислотной диссоциации иона  $\text{NH}_4^+$ ; 1 –  $\Delta_{\text{пер}}G^\circ(\text{NH}_3)$ , 2 –  $\Delta_{\text{дис}}G^\circ(\text{NH}_4^+)$ , 3 –  $\Delta_{\text{пер}}G^\circ(\text{NH}_4^+)$ , 4 –  $\Delta_{\text{пер}}G^\circ(\text{H}^+)$ .

вклады от изменения  $\Delta_{\text{пер}}G^\circ$  аммиака и иона  $\text{NH}_4^+$  также существенны. Увеличение константы кислотной диссоциации с ростом концентрации органического компонента в растворителе связано с изменением  $\Delta_{\text{пер}}G^\circ$  аммиака, тогда как вклады от изменения  $\Delta_{\text{пер}}G^\circ$  протона и иона  $\text{NH}_4^+$  незначительны. Можно предположить, что теми же

причинами объясняется и экстремальный характер зависимости  $\text{pK} = f(x)$  для глицина.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martell A.E., Smith R.M. // Critical stability constants. N.Y.; L.: Acad. Press, 1964.
2. Васильев В.П., Гречина Н.К., Зайцева Г.А. // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 1. С. 199.
3. Синтезы органических препаратов. М.: Гос. изд-во иностр. лит., 1949. Т. 1. 443 с.
4. Martin D., Hauthal H.G. // Dimethylsulfoxide. В.: Akad. Verl., 1971. 494 S.
5. Бородин В.А. Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10.
6. Ferroni G., Galea T. // Ann. Chim. 1975. V. 10. № 1. P. 41.
7. Basolo F., Chen Y.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 70. P. 953.
8. Шорманов В.А. // Дис. ... докт. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 390 с.
9. Нищенков А.В. // Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 277 с.
10. Bates R.G., Johnson L., Robinson R.A. // Chem. Analit. 1972. V. 17. P. 479.
11. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 114.
12. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 1. С. 254.

## СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 547.173+539.194

### ТРИ ЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ГРАДИЕНТНЫЕ ЛИНИИ ПУТИ ИНВЕРСИИ МОЛЕКУЛЫ $PF_3$

© 1993 г. Р. М. Миняев

*Научно-исследовательский институт физической и органической химии  
Ростовского государственного университета*

Поступила в редакцию 22.12.92 г.

При помощи неэмпирического метода в базисе STO 6-31G\* рассчитаны все критические точки с рангом  $\leq 3$ , находящиеся на поверхности потенциальной энергии в области между двумя минимумами, соответствующими пирамидальной ( $C_{3v}$ ) структуре молекулы  $PF_3$ . Показано, что реакционный путь пирамидальной инверсии в  $PF_3$  состоит из трех эквивалентных (физически неразличимых) градиентных линий, проходящих через три топомерных  $T$ -образных переходных структуры, т.е. реакция инверсии одновременно проходит по трем линиям (каналам), соединяющим два минимума. Предположено, что это первый пример химической реакции, проходящей одновременно по трем реакционным каналам, выходящим из одного минимума и входящим в один и тот же соседний минимум.

Путь химической реакции – одно из наиболее важных понятий теоретической химии [1 - 4]. В рамках адиабатического (Борна–Оппенгеймера [5]) приближения путь химической реакции ассоциируется с *единственной* градиентной линией (линией наискорейшего спуска), связывающей два соседних минимума и проходящей по дну реакционной долины через седловую точку (переходную структуру [6]) по касательному направлению к переходному вектору [4]. Почти все теоретические (как классические, так и квантовые) модели расчета скоростей реакции базируются на таком представлении [4, 7, 8]. Примеров химических превращений, путь реакции которых состоит из нескольких линий, выходящих из одного минимума и входящих в один и тот же соседний минимум, в литературе не имеется [9].

Сравнительно недавно с помощью *ab initio*-расчетов показано, что в пирамидальных молекулах  $PF_3$ ,  $SF_3^+$  [10, 11],  $AsF_3$  и  $SbF_3$  [12] реакция инверсии  $C_{3v}$ -пирамидальной формы, в отличие от молекулы аммиака, проходит не через структуру с симметрией  $D_{3h}$ , а через  $T$ -образную структуру с  $C_{2v}$ -симметрией. Неожиданный и удивительный факт появления  $T$ -формы, как переходной структуры, на пути инверсии молекул  $XF_3$  ( $X = P, S^+, As, Sb$ ) требует согласования механизма инверсии с принципом микроскопической обратимости. На основании требований этого принципа на пути реакции инверсии должны существовать три эквивалентные (топомерные)  $T$ -образные переходные структуры [13]. Их существование означает, что в данных соединениях имеются три эквивалентных пути (канала) реакции инверсии. Цель данной работы – показать, что эти три эквивалентных пути (канала) реакции, выходящие из

одного минимума и проходящие через соответствующие топомерные  $T$ -образные переходные структуры, входят в один и тот же минимум.

Таким образом, три эквивалентные физически неразличимые реакционные линии, каждая из которых проходит через свой топомер, образуют трехлинейный путь реакции, т.е. *реакционный путь инверсии принципиально состоит из трех линий, по которым одновременно развивается реакция*. По-видимому, это первый пример такого рода, хотя эквивалентных путей реакций, выходящих из одного минимума и входящих в различные минимумы, в литературе существует много.

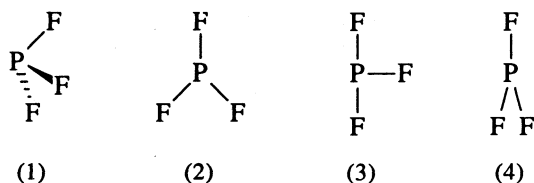
#### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все расчеты проводились ограниченным методом Хартри–Фока с использованием программы MICROMOL-5 [14] в валентно-расщепленном базисе STO 6-31G\* [15] для атома фосфора и 6-31G для атома фтора, так как в работе [16] было показано незначительное влияние  $d$ -АО атома фтора на рассчитываемые физико-химические характеристики молекулы и тем более на топографию поверхности потенциальной энергии (ППЭ). О необходимости же включения в базис  $d$ -АО для элементов третьего периода при расчетах различных свойств гипервалентных структур неоднократно указывалось рядом авторов (см. работы [17 - 19] и ссылки в них). Силовые константы рассчитывались численным методом. Расчеты проводились на PC AST Premium/386С.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

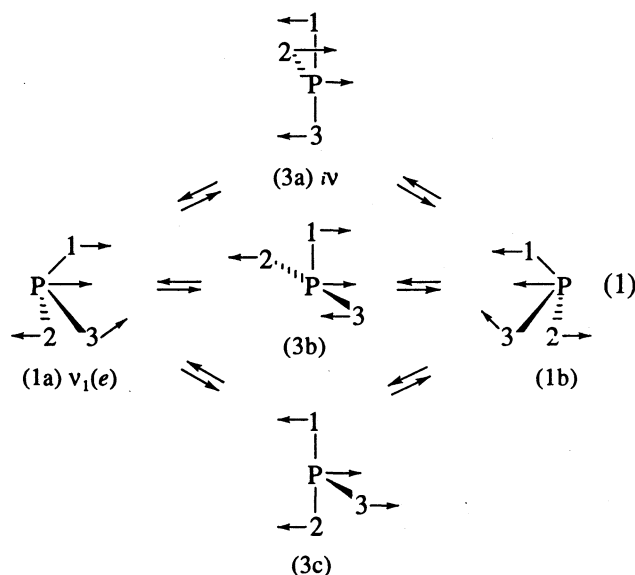
Молекула трифторфосфина  $PF_3$ , как показывают расчеты, имеет устойчивую структуру 1 с

$C_{3v}$ -симметрией, отвечающую минимуму (число отрицательных собственных значений матрицы Гессе равно нулю, т.е.  $\lambda = 0$ ) на ППЭ соединения  $PF_3$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными [20, 21]. Плоская  $D_{3h}$ -структура 2 отвечает седловой точке третьего порядка ( $\lambda = 3$ ) на ППЭ  $PF_3$  и, следовательно, в отличие от молекулы аммиака, не может служить переходным состоянием в реакции инверсии. Переходной структурой в реакции пирамидальной инверсии структуры 1 служит  $T$ -образная форма 3 с  $C_{2v}$ -симметрией ( $\lambda = 1$ ). На ППЭ  $PF_3$  также локализована структура 4 с  $C_{2v}$ -симметрией, отвечающая критической точке второго порядка ( $\lambda = 2$ )



Расчитанные энергетические и геометрические характеристики структур 1 - 4 представлены в табл. 1 и 2.

Реакция инверсии  $PF_3$  проходит одновременно вдоль трех градиентных линий, которые выходят из минимума по касательному направлению векторов нормальных координат  $q_1$  и  $q_2$ , относящихся к двукратно вырожденному  $e$ -представлению (наименьшие частоты  $\nu_1(e)$  356.8; 374  $cm^{-1}$  [11]), и входят в три седловые точки, отвечающие трем переходным структурам 3a - 3c, по касательному направлению к вектору отрицательного собственного значения Гессеана (см. обзор [22]). Эта реакция может быть описана схемой (на которой показана корреляция векторов  $q_1, q_2$  нормальных колебаний структуры 1 и переходных векторов формы 3 (стрелки на атомах):



По касательному направлению к вектору  $q_3$ , соответствующему второй по величине частоте

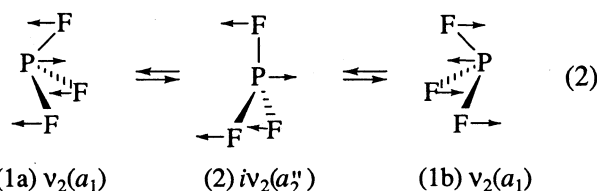
**Таблица 1.** Полная энергия ( $E_{tot}$ , а. е.), геометрические характеристики и колебательные частоты ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ) структуры 1, рассчитанные методом *ab initio* в базисе STO 6-31G\* в сравнении с расчетными [11] и экспериментальными [20, 21] данными

Величина	6-31G*	[11]	[20, 21]
$-E_{tot}$	639.07041	-	-
$l_{PF}$ , Å	1.583	1.563	1.561
$\angle FPF$ , град	97.0	97.1	97.1
$\nu_1(a_1)$	940	-	893
$\nu_2(a_1)$	502	-	486
$\nu_3(e)$	357	365	346
$\nu_4(a_2)$	920	-	858

**Таблица 2.** Полные энергии ( $E_{tot}$ , а. е.), относительные энергии ( $\Delta E$ , ккал/моль), геометрические характеристики и характеры стационарных точек ( $\lambda$ ) структур 2 - 4, рассчитанные методом *ab initio* в базисе STO 6-31G\* (в скобках - данные [11])

Величина	2( $D_{3h}$ )	3( $C_{2v}$ )	4( $C_{2v}$ )
$-E_{tot}$	638.88049	638.96403	638.89157
$\Delta E$	119.2(85.3)	66.7(53.8)	112.2
$\lambda$	3(3)	1(1)	2
$i\nu$ , $cm^{-1}$	287( $e$ )(308( $e$ )) 807( $a_2'$ )(827( $a_2''$ ))	366.3(365)	364.8 691.8
$l_{PF_{ax}}$ , Å	1.676(1.664)	1.646(1.663)	1.783
$l_{PF_{eq}}$ , Å	1.676(1.664)	1.577(1.553)	1.619
$\angle F_{eq}PF_{ax}$ , град	120(120)	86.0(86.4)	133.3
$\angle F_{ax}PF_{ax}$ , град	120(120)	172.1(172.8)	93.3

$\nu_2(a_1)$  (502.1  $cm^{-1}$ ), из 1 ( $C_{3v}$ ) выходит градиентная линия, отвечающая "плоской инверсии" в  $PF_3$  (подобное явление наблюдается в молекуле аммиака):

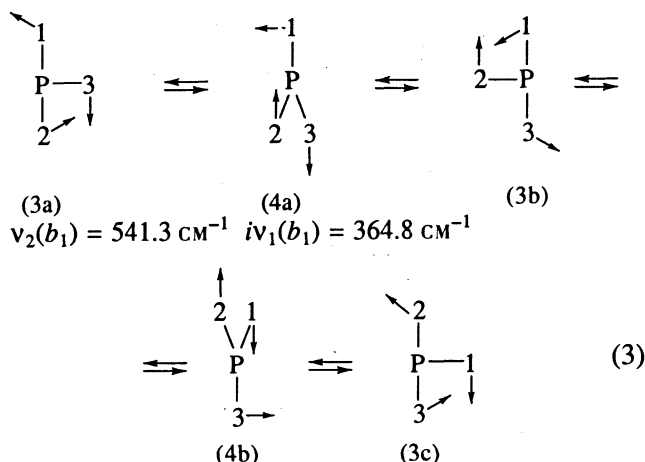


Эта градиентная линия входит в структуру 2 ( $D_{3h}$ ) по касательному направлению вектора мнимой частоты ( $i\nu_2(a_2'') = 806.9 cm^{-1}$ ).

Все три переходные структуры 3a - 3c соединены градиентной линией, выходящей из этих структур по касательному направлению нормального вектора второй положительной частоты  $\nu_2(b_1) = 541.3 cm^{-1}$  и входящей в критическую точку второго порядка ( $\lambda = 2$ ), отвечающей

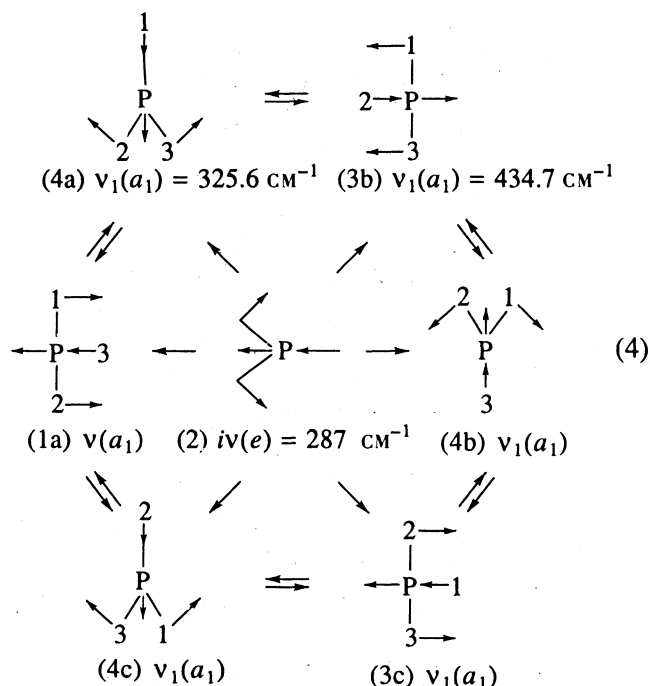


структуре 4, по касательному направлению к вектору наименьшей по величине мнимой частоты  $i\nu_1 = 364.8 \text{ см}^{-1}$ . Эта градиентная линия соответствует как бы "внутреннему псевдоповращению" *T*-образной структуры, подобному истинному псевдоповращению в молекуле  $\text{ClF}_3$  [23]:

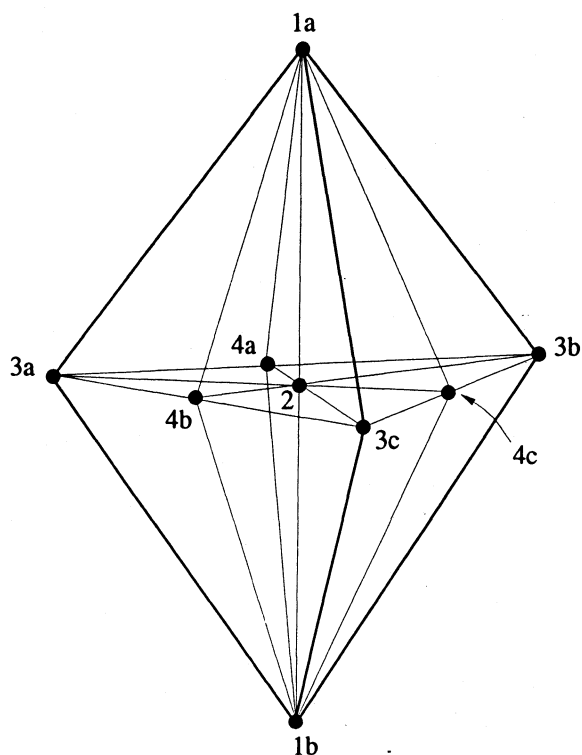


Градиентная линия, выходящая из 4 по касательному направлению вектора нормального колебания второй по величине мнимой частоты  $i\nu_2 = 691.8 \text{ см}^{-1}$ , связывает эту структуру с минимумами 1a и 1b и отвечает неплоскому искажению структуры 4 в 1 по типу, описанному на схеме (2).

Два нормальных колебания структуры 2, относящиеся к двукратно вырожденной мнимой частоте  $i\nu(e')$ , определяют направление низкоэнергетического искажения структуры 2:



Эти колебания принадлежат к вырожденному представлению, следовательно, любая их линейная комбинация также принадлежит к тому же представлению, и в данном случае только симметрия нормальных колебаний структуры 2



Граф поверхности потенциальной энергии молекулы  $\text{PF}_3$ .

может коррелировать с симметрией соответствующих  $a_1$  нормальных колебаний структур 3 и 4. А симметрия  $D_{3h}$  структуры 2 указывает на такую же симметрию ППЭ в области структур 1 - 4, причем для структур 3 и 4 колебания  $a_1$  имеют наименьшие положительные частоты, равные соответственно  $434.7$  и  $325.6 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, ППЭ  $\text{PF}_3$  в области между двумя устойчивыми пирамидальными  $S_{3v}$ -структурами имеет симметрию  $D_{3h}$ . Для наглядного изображения структуры ППЭ представим ее в виде графа градиентных линий, соединяющих критические точки. В нашем случае граф ППЭ  $\text{PF}_3$  в области между двумя минимумами 1a и 1b можно представить в виде тригональной бипирамиды (см. рисунок).

Две аксиальные вершины этой бипирамиды отвечают двум устойчивым пирамидальным  $S_{3v}$ -структурам 1a и 1b, три экваториальные вершины - трем *T*-образным переходным состояниям 3a, 3b и 3c. Центр бипирамиды соответствует плоской  $D_{3h}$ -структуре 2. Каждая линия на рисунке обозначает градиентную линию, выходящую из критической точки с рангом  $\geq 1$  (структуры 2, 3 и 4) по направлению одного из векторов мнимой частоты. Градиентные линии, выходящие из переходных структур 3a - 3c, формируют общий путь реакции инверсии и на рисунке они представляют ребра пирамиды. Осевая линия, проходящая через две аксиальные вершины и центр бипира-

миды, отвечает градиентному пути на схеме (1). Линии, соединяющие центр бипирамиды с ее экваториальными вершинами, отвечают трем градиентным линиям, по которым происходит искажение  $D_{3h}$ -структуры 1 в формы 3 или 4 (см. схему (4)).

В связи с тем, что расчеты проводились в рамках хартри-фоковского приближения, возникает вопрос, как будет влиять на топографию ППЭ (характер стационарных точек) учет энергии корреляции электронов. В работе [11] расчет структур 1, 2 и 3 проводился с учетом энергии корреляции по Меллеру-Плесету до второго порядка (MP2). Как показали расчеты, характер стационарных точек на ППЭ не изменяется при переходе от SCF-к (SCF + MP2)-расчетам. Следовательно, можно ожидать, что и при учете энергии корреляции электронов в более высоких порядках теории возмущения характер стационарных точек, полученных в настоящей работе, не изменится.

Для того, чтобы показать, что в исследуемой области ППЭ между двумя минимумами 1а и 1б не содержится других стационарных точек с  $\lambda \leq 3$ , (и, следовательно, не имеется других реакционных инверсионных путей) воспользуемся теорией Морса [24]. Для ППЭ любой химической системы в любой области конфигурационного пространства, не содержащей полюсов и вырожденных критических точек, должны выполняться соотношения Морса [24]:

$$\begin{aligned} M_k &\geq B_k, \\ M_k - M_{k-1} + \dots + (-1)^k M_0 &\geq \\ &\geq B_k - B_{k-1} + \dots + (-1)^k B_0, \quad k = 0, 1, 2, \dots; \quad (5) \\ M_n - M_{n-1} + \dots + (-1)^n M_0 &= \\ &= B_n - B_{n-1} + \dots + (-1)^n B_0, \end{aligned}$$

где  $M_k$  – число невырожденных критических точек ранга  $k$  ( $\lambda = k$ ) гладкой функции  $f \in C^2$ , осуществляющей отображение  $R^n \rightarrow R$  (в данном случае функция  $f$  является адиабатическим потенциалом) и заданной в области  $D$ ;  $B_k$  – числа Бетти ранга  $k$  области  $D$ ;  $n$  – размерность области  $D$  ( $n = 3N - 6$ , где  $N$  – число атомов в молекуле); функция  $f$  должна быть ограничена снизу на  $D$  и на границе области должна быть строго возрастающей. Очевидно, что все условия, накладываемые на  $f$ , (на адиабатический потенциал) в данном случае выполняются. Далее, так как в нашем случае максимальный ранг критической точки равен 3 (для структуры 2 значение  $\lambda = 3$ ), то всегда можно выбрать область  $D$  конфигурационного пространства, гомеоморфную трехмерному шару и не содержащую критических точек с  $\lambda > 3$ . Для трехмерного шара числа Бетти имеют значения

$B_0 = 1, B_1 = B_2 = B_3 = 0$ , и соотношения Морса (5) для трехмерного случая приобретают форму:

$$\begin{aligned} M_0 &\geq 1, \quad M_2 \geq 0, \quad M_3 \geq 0; \\ M_1 - M_0 &\geq -1, \\ M_2 - M_1 + M_0 &\geq 1, \\ M_3 - M_2 + M_1 - M_0 &= -1. \end{aligned} \quad (6)$$

В нашем случае  $M_3 = 1, M_2 = 3, M_1 = 3$  и  $M_0 = 2$ , и легко видеть, что все неравенства (6) выполняются, а последнее равенство ( $1 - 3 + 3 - 2 = -1$ ) становится тождеством. Это свидетельствует о правильности найденного распределения критических точек в исследуемой области и о том, что в указанной области не имеется других критических точек ранга  $\lambda = k \leq 3$ .

Таким образом, доказан важный результат: из минимума 1а выходят точно три эквивалентные (физически неразличимые) градиентные линии, каждая из которых проходит через одну и только одну седловую точку (переходное состояние 3а, 3б или 3с), и все три линии входят в один и тот же соседний минимум 1б. Реакция инверсии, таким образом, проходит *одновременно* по этим трем градиентным линиям.

Реакция инверсии в молекуле трифторфосфина  $\text{PF}_3$  проходит по градиентным линиям (1), отличным от линии (2), отвечающей инверсии в молекуле аммиака. Это приводит к расщеплению одного канала на три идентичных канала реакции (1). Строение ППЭ  $\text{PF}_3$  в области между двумя устойчивыми пирамидальными  $C_{3v}$ -структурами имеет  $D_{3h}$ -симметрию. И граф ППЭ  $\text{PF}_3$  в рассматриваемой области имеет вид тригональной бипирамиды. Реакция инверсии проходит *одновременно по трем градиентным линиям*. Интерференция состояний в этих трех каналах реакции должна приводить к утроению всех электронных и колебательных состояний в молекулярной системе. По-видимому, это первый известный пример химической реакции, проходящей одновременно по трем реакционным каналам, которые выходят из одного минимума и входят в один и тот же соседний минимум.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Химические процессы в газах. М.: Наука, 1981. 262 с.
3. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Химическая кинетика. М.: Высш. шк., 1974. 400 с.
4. Fukui K. // Acc. Chem. Res. 1981. V. 14. P. 363.
5. Born M., Oppenheimer J.R. // Ann. Phys. (Leipzig). 1927. V. 84. P. 457.
6. Murrell J.N., Laidler K.J. // Trans. Faraday. Soc. 1968. V. 63. P. 371.

7. Hynes J.T. // Theory of chemical reaction dynamics V, IV / Ed. by M. Baer. Florida: CRC. Press. Inc., 1985. P. 171.
8. Базилевский М.В., Фаустов В.М. // Успехи химии. 1992. Т. 61. С. 1185.
9. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. М.: Химия, 1986. 246 с.
10. Dixon D.A., Arduengo A.J., Fukunaga T. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 2461.
11. Dixon D.A., Arduengo A.J. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987. P. 498.
12. Dixon D.A., Arduengo A.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 339.
13. Minyaev R.M. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 1992. V. 262. P. 79.
14. Amos R.D., Colwell S.M. // MICROMOL. Mark 5. 1988. University of Cambridge, Department of Theoretical Chemistry, 1988.
15. Frankl M.M., Pietro W.J., Hehre W.J. et al. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 3654.
16. Reed A.E., Schleyer P.v.R. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 1434.
17. Magnusson E. // Ibid. 1990. V. 102. P. 7940.
18. Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.v.R., Pople J.A. Ab Initio Molecular Orbital Theory. N.Y.: J Wiley & Sons, 1986. 300 p.
19. Davidson E.R., Feller D. // Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 681.
20. Краснов К.С., Филиппенко Н.В., Бобкова В.А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. М.: Химия, 1979. 446 с.
21. Hirota E., Morino Y. // J. Mol. Spectrosc. 1970. V. 33. P. 460.
22. Миняев Р.М. // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. С. 127.
23. Миняев Р.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2261.
24. Милнор Дж. Теория Морса. М.: Мир, 1984. 300 с.

УДК 539.196

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
МНОГОАТОМНЫХ АНИОНОВ С МОЛЕКУЛОЙ АЦЕТОНИТРИЛА  
И ЕЕ КОМПЛЕКСАМИ С  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ 

© 1993 г. И. С. Перельгин, С. А. Шатохин, М. М. Карпасас

*Уфимский государственный авиационный технический университет*

Поступила в редакцию 25.02.93 г.

Полуэмпирическим методом ППДП с модифицированным потенциалом взаимодействия остовов рассчитаны сечения потенциальной поверхности, энергии взаимодействий и карты электростатических потенциалов в комплексах  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{M}^+$ , где  $\text{A}^- = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-$  и  $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ . Проведен анализ механизмов взаимного влияния связей анион–молекула и молекула–катион и степени воздействия ионов на характер колебаний метильной группы молекулы ацетонитрила в указанном ряду комплексов.

Экспериментальное изучение растворов солей щелочных металлов в ацетонитриле методами колебательной спектроскопии [1 - 6] свидетельствует, что в области валентных колебаний  $\text{CH}_3$ -группы молекулы ацетонитрила наблюдаются изменения, существенно зависящие от природы аниона. В частности, при растворении перхлоратов и нитратов щелочных металлов положение полос поглощения, отвечающих колебаниям метильной группы ацетонитрила, остается практически неизменным, однако отмечается некоторое перераспределение интенсивности. Присутствие же в растворах галоген- или тиоцианат-ионов приводит к более заметным изменениям в спектре молекулы ацетонитрила: в области валентных колебаний  $\text{CH}_3$ -группы появляются новые полосы, смещенные в сторону меньших частот [1, 3]. Наличие в растворах наряду с анионами катионов щелочных металлов создает определенные предпосылки для образования ионных пар, разделенных молекулой ацетонитрила. В связи с этим представляет интерес исследовать особенности ион-молекулярных и ион-ионных взаимодействий в комплексах различного состава и строения квантово-химическими методами.

В настоящей работе приведены результаты полуэмпирических расчетов сечений потенциальных поверхностей относительно координат ион-молекулярных связей, электрических полей и зарядов на атомах в комплексах  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{M}^+$ , где  $\text{A}^- = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-$  и  $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ . Для расчетов использовался метод ППДП с модифицированным потенциалом взаимодействия остовов [7 - 9]. Все расчеты проводились по разработанному ранее комплексу программ для численного анализа параметров потенциальной функции многоатомных молекул [10].

В процессе вычислений исходная геометрия молекулы ацетонитрила и анионов оставалась неизменной, так как изменения геометрических характеристик исследуемых соединений при их взаимодействиях не выходят за рамки точности метода расчета, а получаемые при этом результаты не меняют существа выводов и закономерностей, которые, как следует из самой методики расчетов, носят качественный или в лучшем случае полуколичественный характер [7]. Оптимизация проводилась только по тем из внутренних координат, которые непосредственно примыкают к ион-молекулярным связям. Варьирование расстояний анион–молекула ( $r$ ) и молекула–катион ( $r'$ ) осуществлялось в пределах от 0.15 до 3.00 нм, что в последнем случае соответствовало состоянию практически изолированных частиц, а получаемое при этом значение полной энергии принималось за точку отсчета при оценке глубины кривой потенциала взаимодействия ( $\Delta E$ ).

Анализ результатов расчетов энергии взаимодействия в комплексах  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}$  при различных ориентациях аниона и молекулы друг относительно друга свидетельствует о том, что равновесной конфигурации соответствует расположение аниона на прямой вдоль одной из связей C–H метильной группы ацетонитрила, т.е. многоатомные анионы координируются с молекулой ацетонитрила аналогично галоген-анионам [9]. Следует отметить, что характер воздействия анионов  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$  на молекулу ацетонитрила слабо зависит от ориентации аниона относительно связи анион–молекула. В табл. 1 приведены результаты, полученные для монодентатной координации этих анионов с атомом водорода метильной группы, когда одна из связей Cl–O или N–O

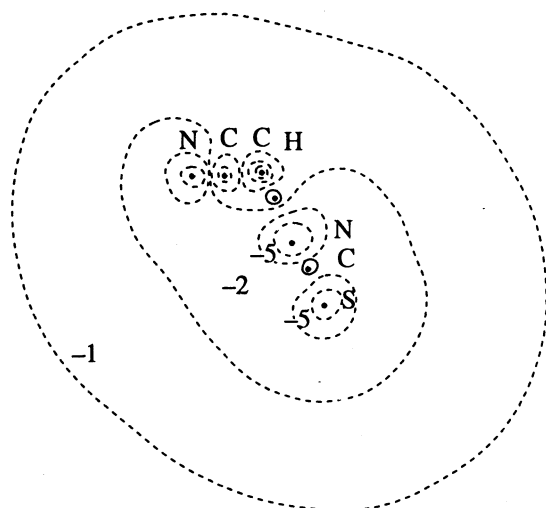


Рис. 1. Распределение электростатического потенциала в комплексе  $\text{SCN}^- \dots \text{CH}_3\text{CN}$ . Значения потенциала в  $\text{nm}^{-1}$ .

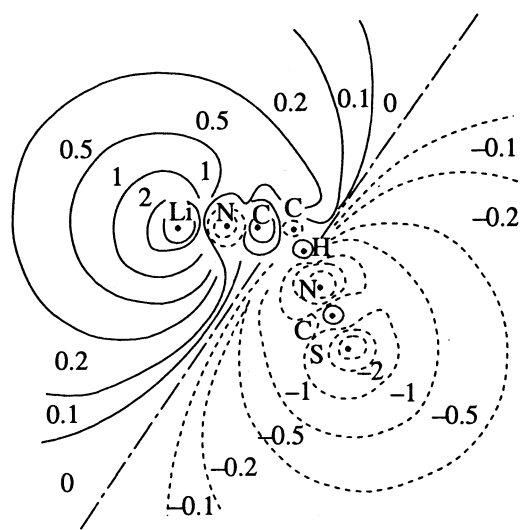


Рис. 2. Распределение электростатического потенциала в комплексе  $\text{SCN}^- \dots \text{CH}_3\text{CN} \dots \text{Li}^+$ . Значения потенциала в  $\text{nm}^{-1}$ .

совпадает с направлением анион-молекула. При взаимодействии тиоцианат-иона с молекулой ацетонитрила возможны два способа координации: через атом азота и через атом серы аниона. Однако в последнем случае глубина потенциальной кривой оказывается существенно меньше (в  $\sim 4$  раза) по сравнению с первым способом координации (по-видимому, возникновение таких комплексов в растворе маловероятно).

Расчет распределения электростатического потенциала показывает, что на расстояниях, превышающих  $0.4 \text{ nm}$ , поле, создаваемое комплексами  $\text{A}^- \dots \text{CH}_3\text{CN}$ , представляет собой поле отрицательного иона (рис. 1), и в этом смысле многоатомные анионы ведут себя аналогично галоген-ионам [9]. Однако характер поля анионов  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$  в области образования ион-молекулярной связи имеет более сложную конфигурацию. Потенциал поля в точке, где располагается атом водорода метильной группы ацетонитрила, имеет для ионов  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$  соответственно значения  $-2.3$ ,  $-2.6$  и  $-3.4 \text{ nm}^{-1}$ , что достаточно хорошо коррелирует с энергией взаимодействия анион-молекула, полученной на основе расчета сечений потенциальной поверхности вдоль каждой ион-молекулярной связи (табл. 1). Отмеченная корреляция между потенциалом и энергией взаимодействия свидетельствует о заметном вкладе электростатических эффектов при образовании исследуемых ион-молекулярных комплексов. Заметим, что в случае галоген-анионов, где перенос заряда с иона на молекулу ацетонитрила заметно больше, подобной корреляции обнаружено не было [9].

Возмущающее действие анионов  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$  на молекулу ацетонитрила приводит к небольшому перераспределению зарядов на атомах, причем величина таких изменений довольно быстро убывает по мере удаления от аниона. Наиболее заметно (в 2 раза) возрастает заряд на атоме водорода, который участвует в образовании ион-молекулярной связи. Изменения на других атомах находятся в пределах 15 - 20%. Отметим, что наибольшее возмущение оказывает тиоцианат-ион, однако отличия в перераспределении электронной плотности в комплексе  $\text{SCN}^- \dots \text{CH}_3\text{CN}$  по сравнению с ионами  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$  не столь существенны (табл. 1). Поэтому для объяснения наблюдаемых в эксперименте особенностей в изменениях частот колебаний метильной группы ацетонитрила в растворах солей с тиоцианат-ионом необходимо рассмотреть комплексы более сложного строения, чем пара анион-молекула.

Расчет трехчастичных комплексов типа  $\text{A}^- \dots \text{CH}_3\text{CN} \dots \text{M}^+$  позволяет понять механизм ион-молекулярных взаимодействий в ионных парах, разделенных молекулой растворителя [9]. Заметим, что ранее [8] были рассчитаны характеристики ион-молекулярной и межйонной связей в контактных ионных парах и их взаимовлияние в комплексах  $\text{CH}_3\text{CN} \dots \text{M}^+ \text{A}^-$ . Поэтому определенный интерес представляет сопоставление результатов, полученных для комплексов одинакового состава, но разного строения. На рис. 2 в качестве примера приведено распределение электростатического потенциала для комплекса  $\text{SCN}^- \dots \text{CH}_3\text{CN} \dots \text{Li}^+$ . Видно, что характер поля в ионной паре, разделенной молекулой растворителя, претерпевает существенные изменения и

**Таблица 1.** Рассчитанные значения энергий связей ( $\Delta E$ , кДж/моль), ион-молекулярных расстояний  $A^- \dots H$  ( $r$ , нм) и зарядов на атомах ( $q_i$ ,  $e$ ) при взаимодействиях молекулы ацетонитрила с ионами

$A^-$	$-\Delta E$	$r$	$-q_{A^-}$	$q_H$	$-q_C$	$q_C$	$-q_N$
—				0.1087	0.2078	0.3236	0.4418
$ClO_4^-$	34	0.210	0.9916	0.1935	0.2304	0.3472	0.5086
$NO_3^-$	36	0.208	0.9757	0.2248	0.2558	0.3531	0.5285
$SCN^-$	42	0.200	0.9651	0.2204	0.2613	0.3534	0.5309
$NCS^-$	10	0.408	0.9980	0.1434	0.2125	0.3448	0.4725

**Таблица 2.** Рассчитанные значения энергий связей, ион-молекулярных расстояний и зарядов на атомах в системах  $A^- \dots CH_3CN \dots M^+$ 

$A^-$	$A^- \dots H$		$N \dots M^+$		$-q_{A^-}$	$q_H$	$-q_C$	$-q_C$	$-q_N$	$q_{M^+}$
	$-\Delta E$	$r$	$-\Delta E'$	$r'$						
$M^+ = Li^+$										
—			173	0.190		0.1419	0.2044	0.4630	0.6044	0.9203
$ClO_4^-$	205	0.180	355	0.184	0.9757	0.2497	0.2434	0.4928	0.6810	0.9040
$NO_3^-$	217	0.178	361	0.183	0.9674	0.2583	0.2516	0.4949	0.6881	0.9025
$SCN^-$	233	0.166	372	0.180	0.9026	0.2859	0.3016	0.4985	0.7184	0.8975
$M^+ = Na^+$										
—			116	0.230		0.1363	0.2055	0.4414	0.5909	0.9462
$ClO_4^-$	191	0.188	265	0.221	0.9825	0.2350	0.2374	0.4703	0.6645	0.9344
$NO_3^-$	186	0.186	277	0.221	0.9686	0.2534	0.2533	0.4736	0.6771	0.9328
$SCN^-$	214	0.171	286	0.220	0.9181	0.2741	0.2936	0.4775	0.7018	0.9294

Обозначения см. табл. 1.

соответствует диполю. При этом важно подчеркнуть, что величина электростатического потенциала на расстояниях 0.2 - 0.4 нм заметно больше, чем при образовании контактных ионных комплексов [8].

Таким образом, в комплексах типа  $A^- \dots CH_3CN \dots M^+$ , когда ионы разделены молекулой ацетонитрила, электростатические эффекты должны играть более заметную роль как в меж-ионных, так и в ион-молекулярных взаимодействиях. Это подтверждается простыми оценками электростатического вклада в энергию ион-молекулярных связей комплексов  $A^- \dots CH_3CN \dots M^+$ . Например, энергия кулоновского взаимодействия  $ClO_4^-$ ,  $NO_3^-$  и  $SCN^-$  с катионом лития в рассматриваемых комплексах составляет соответственно 182, 187 и 160 кДж/моль. В случае  $ClO_4^-$  и  $NO_3^-$  эти значения фактически совпадают с тем увеличением энергии ион-молекулярных связей, которое было получено из расчета потенциаль-

ных кривых для связей анион-молекула и молекула-катион в комплексах  $A^- \dots CH_3CN \dots M^+$ , по сравнению с аналогичными данными для комплексов  $A^- \dots CH_3CN$  и  $CH_3CN \dots Li^+$  (табл. 1, 2). В то же время для тиоцианат-иона увеличение глубины потенциальной кривой для связей анион-молекула и молекула-катион составляет соответственно 220 и 200 кДж/моль, что заметно превышает энергию электростатического притяжения ионов.

Таким образом, взаимное влияние связей анион-молекула и молекула-катион в комплексах с тиоцианат-ионом нельзя объяснить только электростатическим взаимодействием ионов. Здесь, по-видимому, в значительной мере проявляется донорно-акцепторный характер ион-молекулярных взаимодействий, при этом тиоцианат-ион образует водородную связь с метильной группой ацетонитрила, подобную возникающей в комплексах с галоген-ионами [1, 9]. Указанное обстоятельство подтверждает и анализ переноса заряда с анионов. Действительно, уменьшение отрица-

тельного заряда на ионах  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$  составляет 2.5 - 3.0%, тогда как для иона  $\text{SCN}^-$  — ~10% в комплексах с  $\text{Li}^+$  и 8% в комплексах с  $\text{Na}^+$  (табл. 2).

Для оценки влияния ионов на внутримолекулярные характеристики молекулы ацетонитрила были вычислены потенциальные кривые растяжения С–Н-связи для свободной молекулы ацетонитрила и в комплексах  $\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{M}^+$ ,  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{M}^+$ . В комплексах с анионом состояние анион–атом углерода метильной группы оставалось фиксированным, что представляется вполне корректным допущением при изучении движения атома водорода связи С–Н, поскольку масса анионов  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SCN}^-$  достаточно велика, а прочность связи анион–молекула по сравнению с внутримолекулярными связями значительно меньше. Таким образом, в этих комплексах колебанию связи С–Н отвечает такое движение атома водорода, при котором он смещается между практически неподвижными анионом и молекулой ацетонитрила. Полученные данные приведены на рис. 3, где для удобства сравнения различных потенциальных кривых все они сведены в одну точку в области минимума. По оси ординат показано смещение атома водорода связи С–Н относительно его равновесного положения в том или ином комплексе.

Анализ полученных данных показывает, что форма потенциальных кривых (а следовательно, и силовые постоянные, определяющие частоты колебаний группы  $\text{CH}_3$ ) остается практически неизменной как для свободной молекулы  $\text{CH}_3\text{CN}$ , так и в комплексах с катионами  $\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{M}^+$  (кривая 1 рис. 3). Это хорошо согласуется с экспериментальными исследованиями колебательных спектров растворов солей щелочных металлов в ацетонитриле [1 - 6]. При взаимодействиях молекулы ацетонитрила с многоатомными анионами кривая потенциальной энергии для связи С–Н изменяется незначительно (кривая 2 рис. 3), что также свидетельствует о неизменности частот валентных колебаний группы  $\text{CH}_3$  в комплексах  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}$ . Заметное уменьшение силовой постоянной С–Н-связи получено только для комплексов  $\text{SCN}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{M}^+$  (кривые 4, 5 рис. 3); уменьшение для  $\text{Na}^+$  несколько больше, чем для  $\text{Li}^+$ , что совпадает с экспериментально наблюдаемыми изменениями в спектрах растворов солей щелочных элементов в ацетонитриле [4]. Суще-

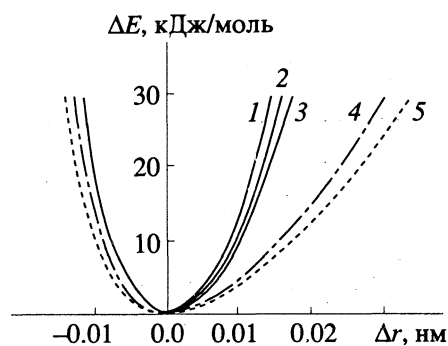


Рис. 3. Зависимости энергии растяжения С–Н-связи изолированной молекулы ацетонитрила и в комплексах: 1 –  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{M}^+$  ( $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ ); 2 –  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{A}^- = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{SCN}^-$ ); 3 –  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{Li}^+$  ( $\text{A}^- = \text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-$ ); 4 –  $\text{SCN}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{Li}^+$ ; 5 –  $\text{SCN}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{Na}^+$ .

ственно при этом, что ионы  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$  не дают подобного эффекта, и потенциальные кривые С–Н-связи в комплексах  $\text{A}^-\dots\text{CH}_3\text{CN}\dots\text{M}^+$  с указанными анионами несущественно отличаются от полученных для свободной молекулы ацетонитрила (кривая 3 рис. 3) – в согласии с данными экспериментальных исследований колебательных спектров растворов соответствующих солей в ацетонитриле [5, 6].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельгин И.С. // Оптика и спектроскопия. 1962. Т. 13. № 3. С. 360.
2. Roche J.P., Huong P.V. // Chem. Phys. et Phys.-Chem. Biol. 1970. V. 67. № 1. P. 211.
3. Paoli D., Lucon M., Chabanel M. // Spectrochim. Acta. A. 1979. V. 35. № 3. P. 593.
4. Перельгин И.С., Климчук М.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. № 8. С. 2025.
5. Перельгин И.С., Климчук М.А. // Там же. 1973. Т. 47. № 10. С. 2486.
6. Перельгин И.С., Климчук М.А., Белобородова Н.Н. // Там же. 1980. Т. 54. № 11. С. 2068.
7. Gribov L.A., Merzlyak T.T., Perelygin I.S. // J. Mol. Struct. 1980. V. 67. № 1. P. 1.
8. Перельгин И.С., Шатохин С.А. // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 6. С. 20.
9. Перельгин И.С., Шатохин С.А., Карнакас М.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 9. С. 2419.
10. Шатохин С.А., Грибов Л.А., Перельгин И.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 1. С. 150.

УДК 532.6

## ОЦЕНИВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ

### III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ АРГОНА, КРИПТОНА И КСЕНОНА

© 1993 г. В. И. Шимулис, Дж. Л. Ратнасекера, Л. В. Сальникова

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 30.03.93 г.

Получены оценки потенциалов взаимодействия атомов аргона, криптона и ксенона из экспериментальных данных о втором вириальном коэффициенте на основе метода регуляризации по А.Н. Тихонову. Показано, что метод регуляризации позволяет извлекать из температурной зависимости второго вириального коэффициента достаточно полную информацию о потенциале межмолекулярного взаимодействия и практически точно восстановить ту часть потенциальной функции, которая отвечает потенциальной яме и наиболее чувствительна ко второму вириальному коэффициенту.

Знание потенциала межмолекулярного взаимодействия лежит в основе теоретического описания молекулярного строения любых систем. С помощью указанного потенциала рассчитывают макроскопические свойства: термодинамические функции, коэффициенты переноса и устанавливают связь между равновесными и неравновесными свойствами, исследуют кинетику химических процессов.

Теоретический расчет потенциала основан на методах квантовой механики и весьма сложен, поэтому предпочтение отдается эмпирическим и полуэмпирическим потенциалам. Последние обычно представляются некоторыми эмпирическими уравнениями с подгоночными параметрами. В работе [1] была предложена методика оценивания непараметризованного потенциала межмолекулярного взаимодействия. Методика основана на регуляризации по А.Н. Тихонову [2], и в качестве исходных экспериментальных данных использует температурную зависимость второго вириального коэффициента. С помощью вычислительного эксперимента были установлены пределы применимости метода и показана его эффективность [3]. В настоящей работе указанный метод применен для восстановления потенциалов взаимодействия атомов аргона, криптона и ксенона из температурной зависимости второго вириального коэффициента  $B$ .

В основе метода лежит минимизация функционала

$$M^c[\Delta(\phi)] = \int_T [A\Delta(\phi) - \hat{B}(T)]^2 dT + \alpha \int_{\phi} (\Delta(\phi) - \Delta_0(\phi))^2 d\phi +$$

$$+ \int_{\phi} \left( \frac{d(\Delta(\phi) - \Delta_0(\phi))}{d\phi} \right)^2 d\phi \quad (1)$$

в пространстве заданных численно функций  $\phi = \phi(r) + \varepsilon$ , соответствующих искомому потенциалу  $\phi(r)$  с потенциальной ямой глубины  $\varepsilon$ . При этом отыскивается также и значение параметра регуляризации  $\alpha$  в соответствии с условием

$$\int_T [A\Delta_M(\phi) - \hat{B}(T)]^2 dT = \hat{\delta}^2 \quad (2)$$

Здесь  $A$  – интегральный оператор, определяющий зависимость второго вириального коэффициента от потенциала;  $\Delta(\phi)$  – функционал потенциала, предложенный в [4];  $\hat{B}(T)$  – регрессия экспериментальной зависимости второго вириального коэффициента,  $\Delta_0(\phi)$  – нулевое приближение

$$\Delta_0(\phi, \mathbf{K}) = \begin{cases} K_1\phi / [(1 - \phi) \exp(K_2\phi)], & 0 \leq \phi < 1, \\ 1 - K_3(\phi - 1) / [1 + K_4(\phi - 1)], & \phi \geq 1, \end{cases} \quad (3)$$

где  $\mathbf{K}$  – вектор эмпирических параметров. Во втором члене (1) в квадратные скобки заключен стабилизирующий функционал,  $\Delta_M(\phi)$  соответствует минимуму (1) в пространстве потенциалов,  $\hat{\delta}^2$  – оценка погрешности экспериментальных данных.

Расчет проводился в приведенных безразмерных величинах:



$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon_0}, \quad r^* = \frac{r}{\sigma_0}, \quad \phi^* = \frac{\varphi(r) + \varepsilon}{\varepsilon_0}, \quad \varepsilon^* = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1,$$

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\sigma_0} = 1, \quad B^*(T^*) = B(T)/b_0 = B(T)/\frac{2}{3}\pi N_0 \sigma_0^3,$$

$$\Delta^*(\phi^*) = \begin{cases} \Delta_L^* = (r_L^*)^3, & \phi^* \geq 1, \\ \Delta_{LR}^* = (r_L^*)^3 - (r_R^*)^3, & 0 \leq \phi^* < 1. \end{cases} \quad (4)$$

Индексы R и L означают принадлежность к правой (отвечающей яме) и левой (отталкивательной) ветвям потенциала соответственно. Здесь  $\sigma$  – эффективный диаметр молекул,  $\varepsilon_0$  и  $\sigma_0$  – параметры приведения. В дальнейшем для удобства знак “\*”, соответствующий приведенным величинам, будет опущен. Функции  $\Delta(\phi)$  рассчитывались для 30 численно заданных значений  $\phi$ . При построении линии регрессии экспериментальных данных в настоящей работе использовалась модель:

$$\hat{B}(T) = \theta_1 + \theta_2/T + \theta_3/T^2, \quad (5)$$

где  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ , – параметры.

### ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ АРГОНА

Для оценивания потенциала взаимодействия атомов аргона были использованы экспериментальные температурные зависимости второго вириального коэффициента  $B(T)$  из работы [5]. Расчет проводился для девяти значений температур, лежащих в интервале от 173.15 до 673.15 К. Для перехода к приведенным безразмерным величинам были использованы литературные параметры потенциала (6 - 12) Леннард-Джонса для Ar [6]:  $\varepsilon/K = 122.0$  К,  $\sigma = 3.40$  Å,  $b_0 = 49.58$  см<sup>3</sup>/моль.

Оценка погрешности экспериментальных данных относительно линии регрессии модели (5)  $\hat{\delta}$  оказалась равной  $0.187 \times 10^{-3}$ . Для поиска нулевого приближения методом Дэвидсона–Пауэлла проводилась минимизация величины:

$$I_0 = \int_{r_1}^{r_2} [A\Delta_0(\phi, K) - \hat{B}(T)^2] dT \quad (6)$$

в пространстве параметров  $K$ . Погрешность нулевого приближения  $\delta_1^2 = \min I_0$  оказалась равной  $0.367 \times 10^{-3}$ . При минимизации сглаживающего функционала  $M^\alpha[\Delta]$  при  $\alpha = 0$ , т.е. в отсутствие стабилизации, величина  $\delta_3^2 = \min M^\alpha = 0[\Delta] = 0.301 \times 10^{-5}$ .

Как видно из сравнения указанных величин,  $\delta_3^2 < \hat{\delta}^2 < \delta_1^2$ . Это свидетельствует о том, что в данном случае для улучшения нулевого приближе-

ния потенциала  $\Delta_0(\phi, K)$  (где  $K_1 = -5.51$ ,  $K_2 = 2.35$ ,  $K_3 = 0.111$ ,  $K_4 = 0.247$ ) целесообразно использовать метод регуляризации по Тихонову. Оказалось, что погрешности экспериментальных данных соответствует параметр регуляризации  $\alpha = 1.4$ . Минимизация функционала  $M^\alpha[\Delta]$  при  $\alpha = 1.4$  привела к функции  $\Delta_{\text{per}}$ , которая изображена на рис. 1. Для сравнения на рис. 1 приведены потенциалы (6 - 12) Леннард-Джонса ( $\Delta_{LD}$ ), Букингема–Корнера ( $\Delta_{BC}$ ), Баркера–Бобетика ( $\Delta_{BB}$ ) и Азиза–Сламана ( $\Delta_{AS}$ ). Результаты расчетов приведены также в табл. 1.

Все потенциалы преобразованы к виду  $\Delta(\phi)$  и пересчитаны с одними и теми же параметрами приведения, в качестве которых были использованы указанные выше параметры потенциала (6 - 12) Леннард-Джонса. В таких же координатах приведены далее и потенциалы криптона и ксенона. При расчете потенциалов  $\Delta_{BC}$ ,  $\Delta_{BB}$  и  $\Delta_{AS}$  были использованы параметры из [7], [8] и [9] соответственно.

Как видно из рис. 1а, восстановленный нами потенциал ( $\Delta_{\text{per}}$ ) хорошо согласуется с литературными модельными потенциалами в области притяжения. Однако наш потенциал заметно отличается от других при  $\phi = 0.93$  и  $0.96$ . Из рис. 1б следует, что в области отталкивания потенциал  $\Delta_{\text{per}}$  существенно отличается от остальных потенциалов во всем интервале значений  $\phi$ , т.е.  $1 \leq \phi \leq 235$ .

Как известно, значение потенциала парного взаимодействия необходимо для расчета термодинамических свойств, например, второго вириального коэффициента. Поэтому на основе восстановленной потенциальной функции  $\Delta_{\text{per}}(\phi)$  были рассчитаны вторые вириальные коэффици-

Таблица 1. Потенциал взаимодействия атомов аргона

$\phi$	$-\Delta_{\text{per}}$	$-\Delta_{LD}$	$-\Delta_{BC}$	$-\Delta_{BB}$	$-\Delta_{AS}$
0.00	0.025395	0.00000	0.132744	0.499347	0.535636
0.05	0.284929	0.32652	0.364189	0.595489	0.624866
0.10	0.512586	0.47757	0.512326	0.688711	0.711587
0.20	0.891163	0.72654	0.760836	0.877250	0.885787
0.30	1.19832	0.96611	1.000013	1.08118	1.071143
0.40	1.46730	1.22584	1.257853	1.31537	1.279610
0.50	1.73482	1.53073	1.558450	1.59884	1.527121
0.60	2.04936	1.91715	1.936885	1.96160	1.840183
0.70	2.50691	2.45568	2.461345	2.45967	2.271829
0.75	2.86164	2.82843	2.823292	2.79433	2.567399
0.80	3.38513	3.32502	3.304985	3.22551	2.960275
0.85	4.24640	4.04212	4.000554	3.82055	3.526570
0.90	5.93335	5.22981	5.154155	4.74998	4.462635

Примечание. Приведена только часть потенциала, которая наиболее надежно оценивается методом регуляризации.

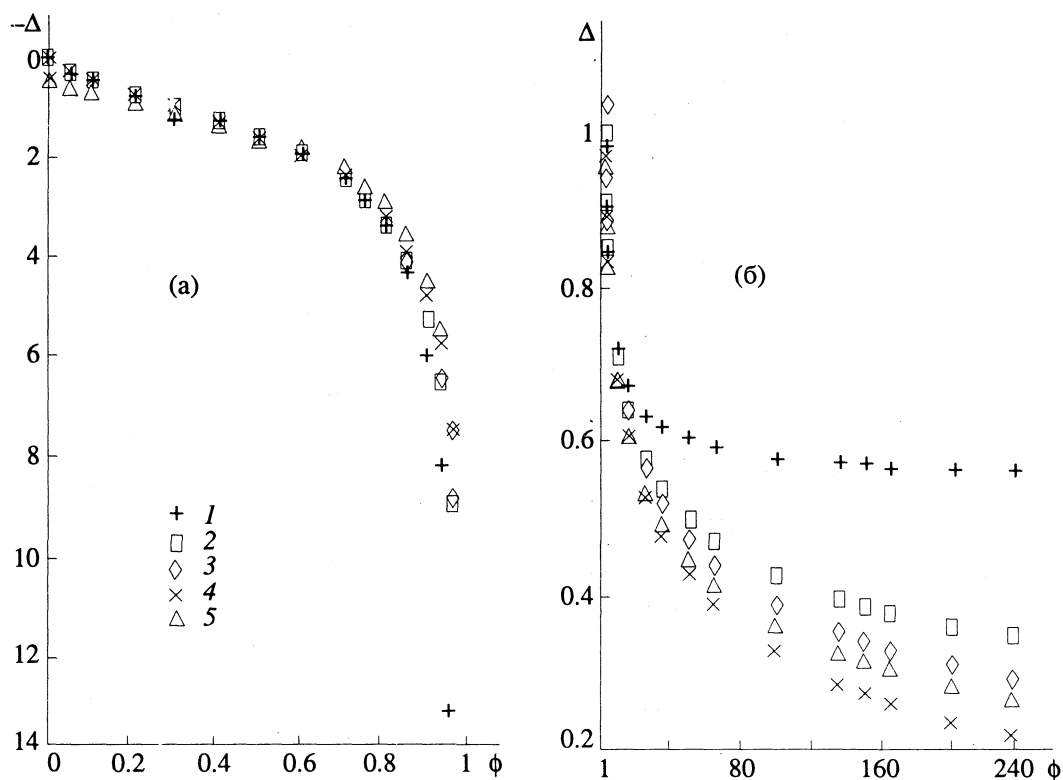


Рис. 1. Потенциал взаимодействия атомов аргона: а – область притяжения, б – область отталкивания; 1 –  $\Delta_{\text{per}}$ , 2 –  $\Delta_{\text{LD}}$ , 3 –  $\Delta_{\text{BC}}$ , 4 –  $\Delta_{\text{BB}}$ , 5 –  $\Delta_{\text{AS}}$ .

енты  $B_{\text{per}}$ , т.е. решена прямая задача. Для сравнения были рассчитаны также вторые вириальные коэффициенты для Ar на основе потенциалов  $\Delta_{\text{LD}}$ ,  $\Delta_{\text{BC}}$ ,  $\Delta_{\text{BB}}$  и  $\Delta_{\text{AS}}$ . В качестве температурной зависимости  $B(T)$  были выбраны обобщенные экспериментальные данные [10]. При этом суммы квадратов отклонений рассчитанных вторых ви-

риальных коэффициентов от экспериментальных составляют

$\Delta_{\text{per}}$	$\Delta_{\text{LD}}$	$\Delta_{\text{BC}}$	$\Delta_{\text{BB}}$	$\Delta_{\text{AS}}$
83.03	419.42	374.93	41.71	10.81

Как видно из приведенных значений, потенциал  $\Delta_{\text{per}}(\phi)$  описывает обобщенные экспериментальные данные  $B(T)$  для аргона [10] лучше, чем потенциалы (6 - 12) Леннард-Джонса и Букингема-Корнера. Однако многопараметрические потенциалы, т.е. потенциалы Баркера-Бобетика и Азиза-Сламана описывают зависимости  $B(T)$  лучше, чем наш потенциал.

Таблица 2. Потенциал взаимодействия атомов криптона

$\phi$	$-\Delta_{\text{per}}$	$-\Delta_{\text{LD}}$	$-\Delta_{\text{BC}}$	$-\Delta_{\text{BKB}}$	$-\Delta_{\text{AS}}$
0.00	0.055805	0.000000	0.030263	0.538440	0.543511
0.05	0.317221	0.32652	0.150343	0.629737	0.637014
0.10	0.546298	0.47757	0.338717	0.718147	0.727258
0.20	0.926732	0.72654	0.683124	0.895208	0.907123
0.30	1.23483	0.96611	0.967190	1.08337	1.096889
0.40	1.50412	1.22584	1.258457	1.29535	1.308725
0.50	1.77179	1.53073	1.589267	1.54811	1.559017
0.60	2.08818	1.91715	1.998635	1.87003	1.876474
0.70	2.54754	2.45568	2.558373	2.31757	2.316144
0.75	2.90429	2.82843	2.941267	2.62514	2.618323
0.80	3.43061	3.32502	3.447795	3.03088	3.018706
0.85	4.29609	4.04212	4.174842	3.60724	3.593763
0.90	5.99421	5.22981	5.373441	4.53672	4.541526

### ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ КРИПТОНА

Для оценивания потенциала взаимодействия атомов криптона были использованы экспериментальные данные второго вириального коэффициента  $B(T)$  работы [11] для 13 значений температур, лежащих в интервале от 273.160 до 573.278 К. Для перехода к приведенным безразмерным величинам были использованы литературные параметры потенциала (6 - 12) Леннард-Джонса для Kr [11]:

$$\epsilon/K = 172.7 \text{ К}, \sigma = 3.591 \text{ \AA}, b_0 = 58.40 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Обобщенная оценка погрешности экспериментальных данных  $\delta^2$  оказалась равной  $0.249 \times 10^{-4}$ .

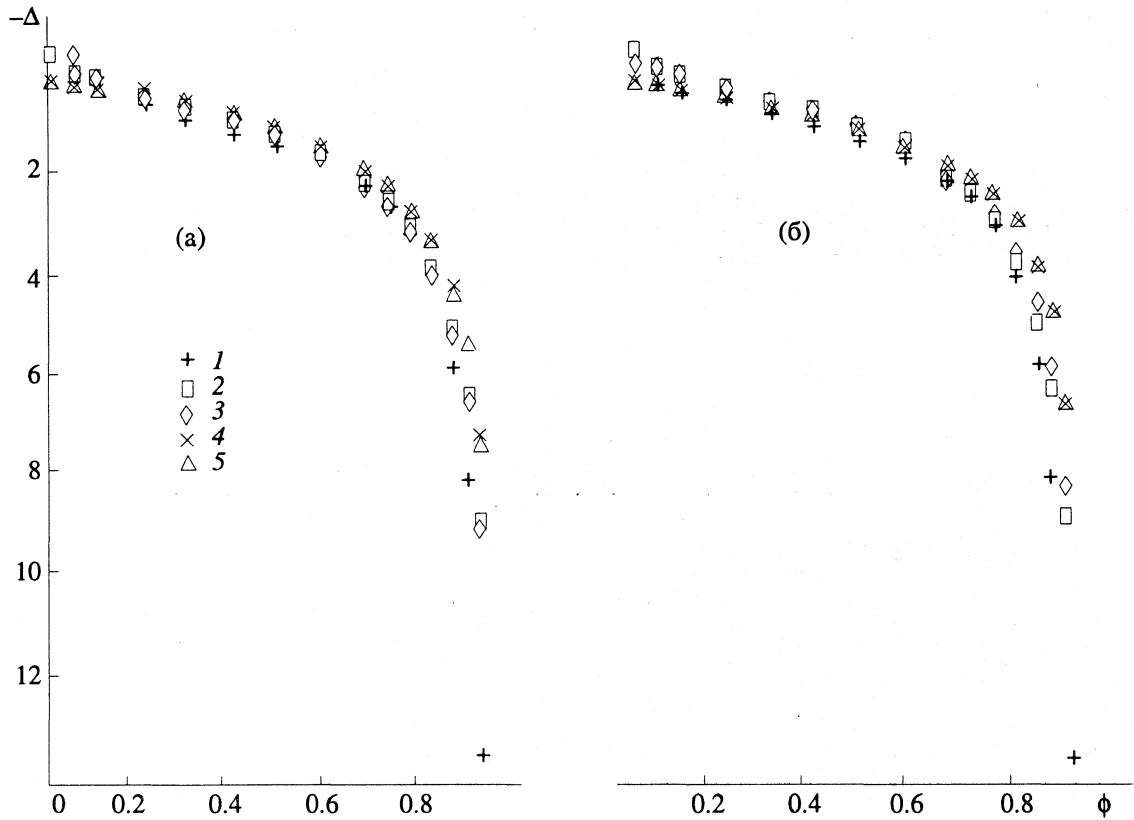


Рис. 2. Потенциал взаимодействия атомов криптона (а) и ксенона (б) – область притяжения; 1 –  $\Delta_{\text{пер}}$ , 2 –  $\Delta_{\text{LD}}$ , 3 –  $\Delta_{\text{BC}}$ , 4 –  $\Delta_{\text{ВКВ}}$ , 5 –  $\Delta_{\text{AS}}$ .

Погрешность нулевого приближения  $\delta_1^2 = \min I_0$  оказалась равной  $0.178 \times 10^{-3}$ . При минимизации сглаживающего функционала  $M^\alpha[\Delta]$  при  $\alpha = 0$  величина  $\delta_3^2$  была равна  $0.163 \times 10^{-6}$ . Видно, что  $\delta_3^2 < \hat{\delta}^2 < \delta_1^2$ . Это свидетельствует о целесообразности использования метода регуляризации по Тихонову для улучшения нулевого приближения потенциала  $\Delta_0(\phi, K)$  (где  $K_1 = -5.58, K_2 = 2.35, K_3 = 0.112, K_4 = 0.247$ ). Было установлено, что погрешности экспериментальных данных соответствует параметр регуляризации  $\alpha = 0.115$ .

Восстановленная нами потенциальная функция для криптона  $\Delta_{\text{пер}}$  хорошо согласуется с литературными модельными потенциалами в области притяжения, кроме значений  $\phi = 0.93$  и  $0.96$ . В области отталкивания потенциал  $\Delta_{\text{пер}}$  заметно отличается от остальных потенциалов. На рис. 2 и в табл. 2 приведена область притяжения потенциала, т.е.  $0 \leq \phi < 1$ . Для сравнения приведены также потенциалы (6 - 12) Леннарда-Джонса ( $\Delta_{\text{LD}}$ ), Букингема-Корнера ( $\Delta_{\text{BC}}$ ), Баркера-Клейна-Бобетика ( $\Delta_{\text{ВКВ}}$ ) и Азиза-Сламана ( $\Delta_{\text{AS}}$ ).

При расчете потенциалов  $\Delta_{\text{BC}}, \Delta_{\text{ВКВ}}$  и  $\Delta_{\text{AS}}$  были использованы параметры из [12], [13] и [14] соответственно.

На основе восстановленной потенциальной функции  $\Delta_{\text{пер}}(\phi)$  были рассчитаны вторые вириальные коэффициенты для Кг. Для сравнения были рассчитаны также вторые вириальные коэффициенты для Кг на основе потенциалов  $\Delta_{\text{LD}}, \Delta_{\text{BC}}, \Delta_{\text{ВКВ}}$  и  $\Delta_{\text{AS}}$ . В качестве экспериментальной была выбрана температурная зависимость второго вириального коэффициента работы [10] для криптона. При этом суммы квадратов отклонений рассчитанных вторых вириальных коэффициентов от экспериментальных равны:

$\Delta_{\text{пер}}$	$\Delta_{\text{LD}}$	$\Delta_{\text{BC}}$	$\Delta_{\text{ВКВ}}$	$\Delta_{\text{AS}}$
550.89	4242.95	4442.54	552.44	253.74

Приведенные значения суммы квадратов отклонений указывают на то, что потенциал  $\Delta_{\text{пер}}(\phi)$  описывает обобщенные экспериментальные данные  $B(T)$  для криптона [10] лучше, чем потенциалы (6 - 12) Леннарда-Джонса и Букингема-Корнера, но хуже, чем потенциал Азиза-Сламана.

### ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ КСЕНОНА

Для оценивания потенциала взаимодействия атомов ксенона были использованы экспериментальные зависимости  $B(T)$  работы [15]. Расчет проводился для 13 значений температур в интервале от 289.804 до 573.278 К. Для перехода к приведенным безразмерным величинам были использованы литературные параметры потенциала (6 - 12) Леннарда-Джонса для Хе [15]:

$$\epsilon/K = 224.5 \text{ К}, \sigma = 4.064 \text{ \AA}, b_0 = 84.65 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Оценка погрешности экспериментальных данных относительно линии регрессии  $\delta^2$  оказалась равной  $0.948 \times 10^{-5}$ . Погрешность нулевого приближения ( $\delta_1^2$ ) оказалась равной  $0.581 \times 10^{-4}$ . При минимизации сглаживающего функционала  $M^\alpha[\Delta]$  при  $\alpha = 0$  величина  $\delta_3^2$  была равна  $0.163 \times 10^{-6}$ . Как видно из сравнения указанных величин,  $\delta_3^2 < \delta^2 < \delta_1^2$ . Это свидетельствует о том, что в данном случае для улучшения нулевого приближения потенциала  $\Delta_0(\phi, K)$  (где  $K_1 = -5.65$ ,  $K_2 = 2.36$ ,  $K_3 = 0.114$ ,  $K_4 = 0.247$ ) целесообразно использовать метод регуляризации. Оказалось, что погрешности экспериментальных данных соответствует параметр регуляризации  $\alpha = 0.055$ .

Восстановленный нами потенциал  $\Delta_{\text{per}}$ , как и для аргона и криптона, хорошо согласуется с литературными модельными потенциалами в области притяжения, кроме значений  $\phi = 0.93$  и  $0.96$ . А в области отталкивания потенциал  $\Delta_{\text{per}}$  заметно отличается от всех остальных потенциалов. На рис. 3 и в табл. 3 приведена часть потенциала, соответствующая потенциальной яме, т.е.  $0 \leq \phi < 1$ .

Таблица 3. Потенциал взаимодействия атомов ксенона

$\phi$	$-\Delta_{\text{per}}$	$-\Delta_{\text{LD}}$	$-\Delta_{\text{BC}}$	$-\Delta_{\text{ВКВ}}$	$-\Delta_{\text{AS}}$
0.00	0.049382	0.00000	0.261064	0.606983	0.596243
0.05	0.313201	0.326516	0.417357	0.681730	0.668426
0.10	0.544341	0.477571	0.542083	0.756487	0.740578
0.20	0.927434	0.726543	0.764972	0.910612	0.889936
0.30	1.23707	0.966111	0.986098	1.077934	1.052785
0.40	1.50789	1.22584	1.227452	1.268205	1.238589
0.50	1.77628	1.53073	1.510547	1.495535	1.461282
0.60	2.09309	1.91715	1.867978	1.784102	1.745024
0.70	2.55488	2.45568	2.363769	2.182708	2.139198
0.75	2.91247	2.82843	2.705842	2.455394	2.410619
0.80	3.44049	3.32502	3.160801	2.814612	2.770681
0.85	4.30955	4.04212	3.817183	3.325892	3.288415
0.90	6.01209	5.22981	4.904613	4.157048	4.142556

Для сравнения приведены также потенциалы (6 - 12) Леннарда-Джонса ( $\Delta_{\text{LD}}$ ), Букингема-Корнера ( $\Delta_{\text{BC}}$ ), Баркера-Клейна-Бобетика ( $\Delta_{\text{ВКВ}}$ ) и Азиза-Сламана ( $\Delta_{\text{AS}}$ ). При расчете потенциалов  $\Delta_{\text{BC}}$ ,  $\Delta_{\text{ВКВ}}$  и  $\Delta_{\text{AS}}$  были использованы параметры из [12], [13] и [16] соответственно.

На основе восстановленной потенциальной функции  $\Delta_{\text{per}}(\phi)$  были рассчитаны вторые вириальные коэффициенты для Хе. Для сравнения рассчитывались также вторые вириальные коэффициенты для Хе на основе потенциалов  $\Delta_{\text{LD}}$ ,  $\Delta_{\text{BC}}$  и  $\Delta_{\text{AS}}$ . Рассчитанные вириальные коэффициенты сравнивались с обобщенными экспериментальными данными по температурной зависимости  $B(T)$  работы [10] для ксенона. При этом суммы квадратов отклонений рассчитанных вторых вириальных коэффициентов от экспериментальных равны:

$\Delta_{\text{per}}$	$\Delta_{\text{LD}}$	$\Delta_{\text{BC}}$	$\Delta_{\text{AS}}$
433.91	3803.03	3994.33	171.35

Как и в предыдущих случаях для аргона и криптона, потенциал  $\Delta_{\text{per}}(\phi)$  описывает обобщенные экспериментальные данные  $B(T)$  для ксенона [10] лучше, чем потенциалы (6 - 12) Леннарда-Джонса и Букингема-Корнера, но хуже, чем потенциал Азиза-Сламана.

Таким образом, полученные результаты показывают, что потенциалы взаимодействия атомов аргона, криптона и ксенона, восстановленные методом регуляризации  $\Delta_{\text{per}}(\phi)$ , довольно хорошо согласуются с потенциалами (6 - 12) Леннарда-Джонса, Букингема-Корнера, Баркера-Клейна-Бобетика и Азиза-Сламана в области притяжения. Во всех трех случаях полученные нами оценки потенциала в области отталкивания не согласуются с рассматриваемыми модельными потенциалами. Также следует отметить, что в области притяжения восстановленные нами потенциальные кривые являются практически гладкими, а в отталкивающей части гладкость кривых слегка нарушается.

Как представляется, полученные результаты могут быть объяснены различной чувствительностью потенциальной функции к различным физическим свойствам вещества. Хотя до сих пор нет единого мнения о чувствительности различных частей потенциальной кривой к тем или иным физическим свойствам вещества, некоторые предположения все-таки оправданы. Так, авторы работы [6] утверждают, что обычно свойства переноса более всего связаны с частью потенциальной функции, соответствующей отталкиванию, в то время как равновесные свойства (в том числе и второй вириальный коэффициент) более связаны с притяжением.

Более полная характеристика чувствительности различных областей потенциала к различным свойствам дана в [14]. По мнению авторов [14],

область притяжения потенциальной функции наиболее чувствительна ко второму вириальному коэффициенту, что подтверждают и полученные результаты. Наблюдаемое систематическое отличие нашего потенциала  $\Delta_{\text{per}}(\phi)$  от сравниваемых модельных потенциалов при  $\phi = 0.93$  и  $0.96$  может быть отчасти объяснено тем, что указанная часть потенциала (т.е. "хвост" потенциала при больших расстояниях) обычно определяется из второго вириального коэффициента, измеренного при низких температурах [14]. Поэтому при восстановлении потенциала методом регуляризации желательнее выбрать набор экспериментальных данных, измеренных в как можно более широком интервале температур.

Отметим также, что рассчитанные на основе восстановленного нами потенциала вторые вириальные коэффициенты довольно хорошо согласуются с обобщенными экспериментальными данными работы [10].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шимулис В.И., Садовская Н.Г., Малиновская Т.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 979.
2. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 288 с.
3. Шимулис В.И., Садовская Н.Г., Чертков А.А., Малиновская Т.В. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 984.
4. Keller J.B., Zumino B. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. P. 308.
5. Holborn L., Otto J. // Z. Phys. 1925. V. 33. S. 1.
6. Гирифельдер Дж., Кермисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.
7. Corner J. // Trans. Faraday Soc. 1948. V. 44. P. 914.
8. Bobetic M.V., Barker J.A. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 4169.
9. Aziz R.A., Slaman M.J. // Mol. Phys. 1986. V. 58. P. 679.
10. Dymond J.H., Smith E.B. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. A Critical Complication. Oxford; Clarendon Press, 1980. 518 p.
11. Beattie J.A., Brierley J.S., Barriault R.J. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 1615.
12. Kane G. // Ibid. 1939. V. 7. P. 603.
13. Barker J.A., Klein M.J., Bobetic M.V. // IBM J. Res. Develop. 1976. V. 20. P. 222.
14. Aziz R.A., Slaman M.J. // Chem. Eng. Comm. 1989. V. 78. P. 153.
15. Beattie J.A., Brierley J.S., Barriault R.J. // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1222.
16. Dham A.K., Allnatt A.R., Meath W.J. et al. // Chem. Phys. 1990. V. 142. P. 173.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА  
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.422

ТЕРМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПИНОВ И ЗНАКИ КОНСТАНТ  
СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАДИКАЛЬНЫХ ПАРАХ

© 1993 г. С. Д. Чемерисов, Д. С. Типикин, О. Я. Гринберг, Я. С. Лебедев

Российская академия наук,  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва  
Поступила в редакцию 09.04.93 г.

Методом ЭПР 2мм-диапазона при низких (5 - 10 К) температурах обнаружен эффект термической поляризации спинов в спектрах стабильных радикальных пар, образующихся при совместном растирании твердых порошков донорно-акцепторных соединений – пространственно экранированных фенолов и хинонов. Впервые определены знаки констант спин-спинового взаимодействия электронов, которые вопреки ожиданиям оказались положительными, что свидетельствует о сильном взаимодействии электронных систем двух радикалов.

Недавно опубликовано сообщение о наблюдении спектров ЭПР радикальных пар в образцах, приготовленных при механическом растирании порошков донорных и акцепторных соединений типа 2,6-ди-*трет*-бутилфенол + 2,6-ди-*трет*-бутилхинондиазид или 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин + 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-хинон [1]. Полученные таким образом радикальные пары оказались гораздо более стабильными, чем при фотохимическом инициировании переноса электрона или протона в тех же донорно-акцепторных парах. Высокие концентрации стабильных радикальных пар позволили осуществить экспериментальное наблюдение эффектов низкотемпературной спиновой поляризации и определение знаков констант спин-спинового взаимодействия электронов. Спектры ЭПР радикальных пар или триплетных молекул при заданной ориентации в магнитном поле состоят из двух линий, соответствующих переходам между уровнями с  $M_s = 0$  и  $M_s = \pm 1$  ( $M_s$  – проекция суммарного спина на ось  $z$ , совпадающую с направлением внешнего постоянного магнитного поля). Угловая зависимость расщепления этих линий обычно описывается выражением [2]:

$$\Delta H = (1/2)D(1 - 3\cos^2 \theta). \quad (1)$$

Теоретическое значение константы спин-спинового взаимодействия  $D$  с учетом распределения спиновой плотности по остовам радикалов определяется через тензор спин-спинового взаимодействия [2]:

$$D' = \frac{g^2 \beta^2}{2} \begin{pmatrix} \left\{ \frac{r^2 - 3x^2}{r^5} \right\} & \left\{ \frac{3xy}{r^5} \right\} & \left\{ \frac{3xz}{r^5} \right\} \\ \left\{ \frac{3xy}{r^5} \right\} & \left\{ \frac{r^2 - 3y^2}{r^5} \right\} & \left\{ \frac{3yz}{r^5} \right\} \\ \left\{ \frac{3xz}{r^5} \right\} & \left\{ \frac{3yz}{r^5} \right\} & \left\{ \frac{r^2 - 3z^2}{r^5} \right\} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где символом  $\{ \}$  обозначено усреднение элементов матрицы по координатной волновой функции,  $g$  –  $g$ -фактор свободного электрона,  $\beta$  – электронный магнетон Бора. Матрицу (2) необходимо диагонализировать, и тогда можно определить значение  $D$ , входящее в формулу (1):

$$D = (3/2)D_{zz}. \quad (3)$$

В порошках и замороженных растворах вследствие усреднения по всем ориентациям спектр ЭПР приобретает характерную форму, показанную на рис. 1 (спектр 1). Как показывает простой анализ [2, 3], в случае  $D < 0$  (стандартное предположение) линии  $a, b'$  соответствуют переходу спина с уровня  $M_s = -1$  на уровень  $M_s = 0$ , а линии  $b, a'$  – переходу с уровня  $M_s = 0$  на уровень  $M_s = +1$ , в случае  $D > 0$  – картина обратная. По экспериментальным спектрам легко определить абсолютное значение константы  $D$ , однако ее знак определить невозможно. Между тем знак  $D$  весьма существен для интерпретации результатов. В приближении точечных диполей (или невзаимодействующих электронов, область делокализации которых много меньше расстояния между радикалами) из (2) следует, что  $D < 0$ , и в этом случае по величине  $D$  определяется среднее расстояние между неспаренными электронами [4]. Если  $D > 0$ , то такая интерпретация неверна, и следует рассматривать сильно взаимодействующую и перекрывающуюся пространственно двухэлектронную систему.

Знак  $D$  может проявиться в спектрах ЭПР радикальных пар, если спиновые уровни заселены неравномерно, т.е. больцмановский фактор  $\exp(-g\beta H/kT) \ll 1$  (здесь  $H$  – постоянное магнитное поле,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура), и электронные спины поляризованы (ориентированы преимущественно вдоль направления поля). Тогда соотношение интенсивностей “канонических” пиков в спектре будет ме-

няться, как показано на рис. 1 (спектр 2), т.е. спектр становится асимметричным, но знак асимметрии зависит от знака  $D$  (для спектра 2 значение  $D < 0$ ). В обычно используемом 3 см-диапазоне ЭПР  $H \approx 3 \times 10^3$  Гс, и необходимо охлаждать образец до  $T < 0.4$  К. Вероятно, по этой причине эффекты низкотемпературной поляризации и знаки  $D$  в радикальных парах до сих пор никогда не изучали. При использовании 2 мм-диапазона ЭПР  $H \approx 5 \times 10^4$  Гс, и необходимая температура достигает  $T < 6.5$  К. Эксперименты в такой области температур становятся вполне доступными, особенно если радикальные пары стабильны и их спектры ЭПР достаточно интенсивны.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие соединения: 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин (1), 3,6-ди-*трет*-бутилпирокатехин (2), 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенилфенол (3), 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-хинон (4), 2,6-ди-*трет*-бутил-1,4-бензохинондиазид (5), 3,6-ди-*трет*-бутил-*о*-хинон (6), 1-оксо-2,4,6,8-тетра-*трет*-бутилфеноксазин (7), 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионол) (8).

“Механохимические” радикальные пары готовили растиранием порошков в фарфоровой ступке, методика подробно описана в [1]. Полученные этим методом радикальные пары были стабильны при комнатной температуре (см. таблицу). Другим объектом исследования являлись фотохимические радикальные пары, получаемые фотолизом при 77 К соответствующих допированных кристаллов, методика описана в [5, 6]. Полученные таким образом радикальные пары нестабильны, и образцы хранились при температуре жидкого азота. Установку образца в резонатор ЭПР спектрометра 2 мм-диапазона производили также при температуре жидкого азота. Время жизни таких пар указано в таблице.

Исследовали следующие “механохимические” радикальные пары (указана пара веществ, при совместном растирании которых они образуются): 1 + 4, 1 + 5, 1 + 7, 2 + 4, 2 + 5, 2 + 6, 3 + 7, а также фотохимические пары в сокристаллах веществ 2 + 6 и 8 + 5.

Спектры ЭПР 3 см-диапазона регистрировали с помощью спектрометра РЭ 1306. Исследования в 2 мм-диапазоне проводили на радиоспектрометре ЭПР 2 мм диапазона [7], снабженном специальным устройством продува гелия, позволяющим производить измерения в диапазоне 4.2 - 300 К.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во всех случаях при комнатной температуре (для фотохимической пары 2 + 6, стабильной только в жидком азоте, при 77 К) в 3 см- и 2 мм-диапазонах наблюдались симметричные спектры ЭПР радикальных пар, подобные спектру 1 на

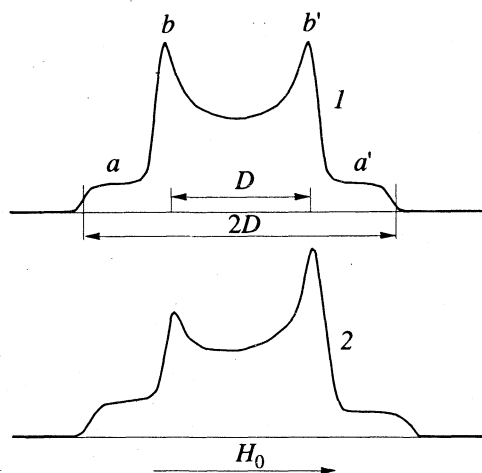


Рис. 1. Теоретические спектры ЭПР радикальной пары: 1 – при высокой температуре (в условиях отсутствия поляризации), 2 – в условиях низкотемпературной поляризации, отвечающей знаку  $D < 0$ ;  $a$  и  $a'$  – параллельные,  $b$  и  $b'$  – перпендикулярные компоненты.

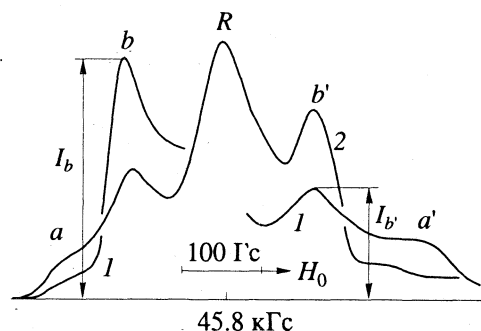


Рис. 2. Экспериментальные спектры ЭПР 2 мм-диапазона “механохимической” (1) и “фотохимических” (2) радикальных пар в системе 2 + 6 при 5 К в условиях поляризации электронных спинов,  $R$  – сигнал монорадикалов в спектре 2, для спектра 1 эта часть не показана. Обозначение остальных линий см. в тексте.

рис. 1. Низкотемпературный экспериментальный спектр ЭПР 2 мм-диапазона “механохимической” радикальной пары приведен на рис. 2 (взята система 2 + 6). В этом спектре поляризация имеет знак, противоположный тому, который отвечает за поляризацию, показанную на рис. 1 (спектр 1). Достаточно четко видно, что удастся наблюдать эффект низкотемпературной поляризации, соответствующий  $D > 0$ . Для сравнения на рис. 2 показан поляризованный спектр ЭПР аналогичных радикальных пар, но полученных при фотолизе сокристаллов тех же веществ, взятых в виде порошка. В этом случае эксперимент свидетельствует, что  $D < 0$ .

На рис. 3 показана зависимость от температуры отношения амплитуд компонент  $b$  и  $b'$  (измеренных, как показано на рис. 2) для “механохимической” радикальной пары в системе 2 + 6. Видно,

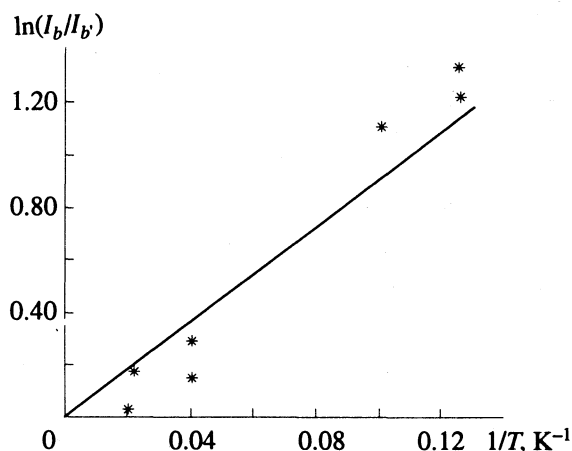


Рис. 3. Зависимость отношения амплитуд “перпендикулярных” компонент спектра (рис. 2, кривая 1) от температуры для системы 2 + 6 с механохимическим иницированием.

что эффект поляризации зависит от температуры. При высоких температурах, когда  $g\beta H/kT \ll 1$ , разность заселенностей уровней мала и не оказывает влияния на спектр ЭПР – он будет симметричным (спектр 1 на рис. 1). Если  $g\beta H/kT \sim 1$ , спиновая заселенность самого нижнего уровня энергии, отвечающего проекции спина на направление магнитного поля  $M_s = -1$  становится в  $\exp(g\beta H/kT)$  раз больше заселенности уровня, отвечающего проекции спина  $M_s = 0$ . Тогда и часть сигнала ЭПР радикальной пары, отвечающая переходу с уровня  $M_s = -1$  на уровень  $M_s = 0$  становится в  $\exp(g\beta H/kT)$  раз более интенсивной, чем часть сигнала, отвечающая переходу с уровня  $M_s = 0$  на уровень  $M_s = +1$ . В зависимости от знака  $D$  будет наблюдаться асимметрия в ту или другую сторону, но при любом знаке  $D$  отношение интен-

сивностей компонент  $b$  и  $b'$ , а также  $a$  и  $a'$  (см. рис.1) должно меняться по закону:

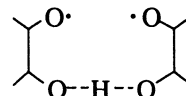
$$I_a'/I_a = I_b/I_b' = \exp\left(\pm \frac{g\beta H}{kT}\right), \quad (4)$$

где  $I_b, I_b', I_a, I_a'$  – интенсивности соответствующих линий, знак “+” отвечает случаю  $D > 0$ , знак “-” – случаю  $D < 0$ . Если при низких температурах ширины линий  $a$  и  $a'$ , а также линий  $b$  и  $b'$  равны, то вместо интенсивностей можно использовать амплитуды, измеренные, как показано на рис. 2. Именно такая зависимость для амплитуд линий  $b$  и  $b'$  показана на рис. 3. При этом наклон прямой, отвечающей зависимости (4), равен 8.9, что близко к теоретическому значению 7.2, следующему из формулы (4).

Данные для всех исследованных радикальных пар приведены в таблице. Для радикальных пар, полученных при фотолизе, знак  $D$  оказался отрицательным, как и ожидалось, исходя из формул (2), (3). Однако для пар, полученных при механоактивации тех же соединений, поляризация спектра соответствует  $D > 0$ , за исключением одного случая (пара 3 + 7), когда абсолютное значение  $D$  существенно меньше.

Полученный результат представляется достаточно неожиданным. В случае разделенных пространственно двух электронных распределений (что кажется естественным для радикальных пар, образованных из двух соседних молекул), в соответствии с формулами (2), (3), должно наблюдаться  $D < 0$ . Следовательно, полученные механохимическим путем радикальные пары нельзя рассматривать как чисто контактные пары невзаимодействующих молекул. Вероятно, сильное взаимодействие неспаренных электронов приводит к стабилизации структур, в которых неспаренные электроны занимают пространственно-близкие орбитали, и в результате в двухэлектронной волновой функции появляется заметный вклад состояний с “дискообразным” распределением спиновой плотности.

Пока трудно обсуждать детальную структуру таких пар, хотя можно предположить несколько гипотетических моделей. В частности, кажется возможным, что механохимическая обработка, стимулирующая не только электронные возбуждения, но и молекулярную подвижность в твердой фазе, может приводить к образованию устойчивой симметричной водородной связи [8], т.е. к стабилизации двухспиновых фрагментов типа:



Расстояние между атомами кислорода, участвующими в водородной связи, составляет 2.4 - 2.6 Å [8] и не может реализоваться в допированном кристалле или в твердом растворе. Однако в ходе механоактивации такая связь может быть реали-

Система	$D$ , Гс	$N \times 10^{-18}$ , г $^{-1}$	$\tau$ , сут
“механохимические” радикальные пары			
1 + 4	265	7	~16
1 + 5	252	5	~240
1 + 7	254	6	~21
2 + 4	250	5	~14
2 + 5	284	7	~30
2 + 6	276	8	~16
3 + 7	-182	3	~30
“фотохимические” радикальные пары			
2 + 6	-276	~0.1	~0.125*
8 + 5	-134	~0.1	~21

\* При 77 К, остальные значения  $\tau$  – при 300 К.



зована, а образовавшийся двухспиновый димер затем включается в кристаллическую решетку или замороженную твердую структуру. Единственное исключение (пара 3 + 7) не противоречит предлагаемой модели, так как в этом случае оба радикальных центра особенно сильно экранированы, что может препятствовать образованию симметричной водородной связи.

Независимо от конкретной интерпретации, полученные результаты показывают, что низкотемпературная поляризация спинов в системах типа радикальных пар позволяет определить знак константы спин-спинового взаимодействия электронов и судить о межмолекулярном взаимодействии партнеров, входящих в радикальную (или ион-радикальную) пару. Такие эксперименты представляются весьма перспективными для изучения межмолекулярных взаимодействий в молекулярных комплексах и агрегатах.

Авторы выражают благодарность профессору К. Мёбиусу (Берлин) за интерес к работе и полезные обсуждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тупикин Д.С., Лазарев Г.Г., Лебедев Я.С.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 176.
2. *Carrington A., McLachlan A.D.* // Introduction to magnetic resonance with applications to chemistry and chemical physics. N.Y.: Happer & Row Publishers, 1967. P. 156 - 157.
3. *Якимченко О.Е., Лебедев Я.С.* // Успехи химии. 1978. Т. 42. С. 1020.
4. *Жидомиров Г.М., Лебедев Я.С., Добряков С.Н.* Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975. С. 154 - 155.
5. *Лазарев Г.Г., Лебедев Я.С., Прокофьев А.И., Рахимов Р.Р.* // Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 867.
6. *Lazarev G.G., Kuskov V.L., Lebedev Ya.S.* // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 170. P. 94.
7. *Гринберг О.Я., Дубинский А.А., Шувалов В.Ф. и др.* Докл. АН СССР. 1976. Т. 230. № 4. С. 884.
8. *Yukhevich G.V., Tarakanova E.G., Mayorov V.D., Librovich N.B.* // J. Mol. Struct. 1992. V. 256. P. 237.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 51-73:541.121

**ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ  
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ КРЕМНЕЗЕМОВ**

© 1993 г. Ю. В. Холин, С. А. Мерный

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию 20.11.92 г.

При описании равновесий хемосорбции компонентов растворов комплексообразующими кремнеземами показана необходимость учета энергетической неоднородности закрепленных групп и комплексов. Для учета энергетической неоднородности предложено рассматривать распределение функциональных групп, привитых на поверхность кремнезема, по константам равновесия. Расчет функции распределения требует решения уравнений Фредгольма I рода – математически некорректной задачи. Проанализирована априорная информация, позволяющая сузить множество возможных решений до компакта. Разработан численно устойчивый метод расчета функции распределения закрепленных групп по константам равновесия. Показана возможность использования предложенного способа без каких-либо изменений для оценки энергетической неоднородности сорбентов при физической сорбции, органополимерных комплексообразующих сорбентов, фульвокислот и т.п.

Кремнеземы с ковалентно закрепленными на поверхности комплексообразующими группами (комплексообразующие кремнеземы, КК) термостабильны, механически прочны, не набухают в растворителях, обладают великолепными кинетическими характеристиками. Они перспективны для извлечения из растворов ионов металлов, для создания гетерогенных металлокомплексных катализаторов [1]. Выбор оптимальных условий концентрирования и разделения ионов металлов, синтеза катализаторов и др. затруднен тем, что характеристики КК нельзя представить как сумму свойств матрицы ( $\text{SiO}_2$ ) и привитых групп. Чтобы описывать хемосорбционные равновесия с участием КК, следует опираться на модели, учитывающие изменение свойств реагентов при закреплении.

Можно рассматривать модели нескольких типов.

В моделях химических реакций [2] и полиденатного связывания [3, 4] стараются учесть реально присутствующие в системе химические формы, а для связи между равновесными концентрациями реагентов используют закон действия масс (ЗДМ). Однако не всегда существование химических форм, обеспечивающих адекватное описание изотерм сорбции, подтверждается независимыми экспериментами. И, напротив, учет форм, выявленных другими методами, не всегда воспроизводит результаты измерений.

Тогда обращаются к моделям, допускающим лишь минимальный список химических форм и модифицирующей обычной форму ЗДМ. Например, описывая связывание заряженных частиц закрепленными группами, пользуются электростатической моделью [5]. Принимают, что

константы равновесия зависят от среднего заряда, приходящегося на одну функциональную группу.

Возможен и другой подход, связанный с учетом энергетической неоднородности закрепленных групп и комплексов. Под энергетической неоднородностью мы понимаем различие стандартных химических потенциалов форм, имеющих одинаковый стехиометрический состав. Энергетическая неоднородность комплексообразующих кремнеземов обусловлена различиями в топологии закрепленных групп, неодинаковой сольватацией привитых групп и комплексов, неоднородностью прививки, дисперсией размеров пор сорбентов и другими факторами [6].

В данной работе представлен метод численного оценивания энергетической неоднородности сорбентов.

**Расчет распределения закрепленных групп по константам равновесия.** Рассмотрим простейшее равновесие сорбции, когда компонент раствора  $M$  связывается с закрепленными группами  $Q$ , образуя комплекс  $MQ$ :



Константа равновесия этой реакции

$$K = \exp \{ -(\mu_{MQ}^{\circ} - \mu_M^{\circ} - \mu_Q^{\circ}) / RT \},$$

где  $\mu_i^{\circ}$  – соответствующие стандартные химические потенциалы. Вследствие энергетической неоднородности КК стандартные химические потенциалы  $Q$  и  $MQ$  не являются точечными значениями; стандартные состояния  $Q$  и  $MQ$  описывают множества величин  $\{\mu_Q^{\circ}\}$  и  $\{\mu_{MQ}^{\circ}\}$ . Следовательно, и константу равновесия реакции (1) будет представлять множество значений  $\{K\}$ . Нас инте-

ресует, какую часть закрепленных групп от их общего количества характеризует то или иное значение  $K$ , т.е. функция распределения групп по константам равновесия. Эта функция (обозначим ее  $p(K)$ ) по физическому смыслу является плотностью вероятности  $K$ .

Свяжем  $p(K)$  с экспериментальной изотермой сорбции. Используем для этого степень образования комплекса  $MQ$ :

$$f = [MQ]/t_Q = [MQ]/([Q] + [MQ]),$$

где величины в квадратных скобках – равновесные концентрации,  $t_Q$  – общая (аналитическая) концентрация  $Q$  в системе. Степень образования легко рассчитать из первичных экспериментальных данных:

$$f([M]) = (t_M - [M])/t_Q,$$

где  $t_M$  – общая (аналитическая) концентрация  $M$ . В дальнейшем считаем заданным набор пар значений  $[M]$  и  $f$  (функция  $f$  задана таблично), причем и  $[M]$ , и  $f$  содержат погрешности. Пусть  $t_Q$  – общая концентрация групп  $Q_i$  с константой  $K_i$ .

$$t_{Q_i} = [Q_i] + [MQ_i] = [Q_i] (1 + K_i [M]).$$

Доля этих групп от общего количества групп  $Q$

$$p(K_i) = t_{Q_i}/t_Q = t_{Q_i}/\sum_i t_{Q_i}.$$

Равновесная концентрация  $[MQ]$  есть суммарная концентрация всех форм  $[MQ_i]$ , а степень образования  $MQ$

$$f = \sum_i K_i [Q_i] [M] / t_Q. \quad (2)$$

Подставив в (2) выражение для

$$[Q_i] = t_{Q_i} / (1 + K_i [M]),$$

имеем

$$f = \left( \sum_i K_i [M] \frac{t_{Q_i}}{1 + K_i [M]} \right) / t_Q = \sum_i p(K_i) \frac{K_i [M]}{1 + K_i [M]}. \quad (3)$$

Из (3) следует, что  $f$  – функция только одного экспериментального параметра – равновесной концентрации  $[M]$ . Учитывая, что закрепленных групп много, а свойства их близки, можно перейти от дискретной функции распределения к непрерывной. Заменяв  $p(K_i)$  на  $p(K)dK$  на бесконечно малом интервале  $[K, K + dK]$  и осуществив в (3) предельный переход от суммы к интегралу, получаем

$$f([M]) = \int_0^{\infty} p(K) Z(K, [M]) dK, \quad (4)$$

где ядро интегрального уравнения

$$Z(K, [M]) = \frac{K [M]}{1 + K [M]}. \quad (5)$$

Для расчета  $p(K)$  предстоит решить интегральное уравнение (4). Уравнение (4) математически идентично уравнению Ленгмюра для физической адсорбции на неоднородной поверхности [7].

**Поиск функции  $p(K)$  – математически некорректная задача.** Точные способы решения уравнения (4) основаны на интегральных преобразованиях [6]. Их применение возможно лишь в случае, если известно аналитическое выражение для  $f([M])$ . Поскольку такой информацией мы не обладаем, точные методы могут быть полезны лишь для модельных исследований.

Способы приближенного решения уравнения (4) делятся на две группы. В методах Я.Б. Зельдовича [8], С.З. Рогинского [9] точное ядро интегрального уравнения  $Z(K, [M])$  заменяют приближенным и решают новое приближенное интегральное уравнение. Выбор вида ядра, аппроксимирующего точное, основан на физических соображениях. Методы этой группы непригодны для оценки энергетической неоднородности комплексообразующих кремнезёмов, поскольку замена точного ядра приближенным означает отказ от использования ЗДМ.

Большинство численных методов решения уравнения (4) сводится к минимизации функционала [6]

$$u = \int_{[M]_{\min}}^{[M]_{\max}} \left\{ f^{изм} - \int_0^{\infty} p(K) Z(K, [M]) dK \right\}^2 d[M], \quad (6)$$

где  $[M]_{\min}$  и  $[M]_{\max}$  задают интервал изменения  $[M]$ ,  $f^{изм}$  – экспериментально измеренная степень образования комплекса  $MQ$ .

В ряде работ в (6) подставляли известную функцию  $p(K)$  с несколькими варьируемыми параметрами [10, 11]. Мы не можем рекомендовать этот эвристический прием, не гарантирующий аппроксимацию  $f^{изм}$  в пределах их погрешностей.

Известная программа CAEDMON [12] и алгоритм Леуенбергера и Шиндлера [13] для минимизации (6) применяют различные варианты метода квадратур. В работе [14] для поиска  $p(K)$  пользуются алгоритмом, основанном на преобразовании Фурье. Перечисленные методы не отвечают требованиям устойчивости и воспроизводимости результатов расчета  $p(K)$ . Интересно отметить, что в алгоритме HILDA [15], являющемся одной из модификаций метода итераций, в ходе расчетов устойчиво получают воспроизводимые оценки, но на последнем шаге теряют это свойство алгоритма.

Неустойчивость классических численных методов минимизации функционала (6) вызвана тем, что задача решения интегрального уравне-

ния (4) – Фредгольма I рода – является некорректной с математической точки зрения [16]. Некорректность можно понимать так, что имеется много решений, совместимых с исходными экспериментальными данными, и ни одно из них нельзя предпочесть другим [17].

Современные методы решения некорректных задач основаны на работах А.Н. Тихонова. Им введено понятие условно корректных задач [18]. Для того чтобы превратить задачу в условно корректную, нужно обладать априорной количественной информацией, позволяющей выбрать одно решение из многих возможных, одинаково хорошо описывающих экспериментальные данные. Примером такой информации могут быть сведения о принадлежности искомого решения к какому-либо компакт, скажем, множеству убывающих и ограниченных сверху и снизу функций [18]. Решение условно корректной задачи на компакте является численно устойчивым.

Если задачу свести к условно корректной не удастся, то ее относят к типу существенно некорректных [18]. Метод  $\alpha$ -регуляризации, разработанный для решения таких задач, основан на минимизации вместо (6) функционала

$$u_\alpha = u + \alpha \Omega(p),$$

где  $\Omega(p)$  – неотрицательная функция  $p(K)$  (стабилизатор),  $\alpha$  – положительный параметр регуляризации. Тот или иной выбор параметра регуляризации  $\alpha$  и вида стабилизатора  $\Omega(p)$  можно обосновать при наличии развернутой информации о характере решения и погрешностях первичных данных [16, 18]. Зачастую, однако,  $\alpha$  и  $\Omega(p)$  определяют эвристически.

Если доступна информация, позволяющая решать задачу как условно корректную, то применение методов, предназначенных для существенно некорректных задач, нецелесообразно.

**Метод расчета функции распределения групп по константам равновесия.** Проанализируем информацию о функции  $p(K)$ . Поскольку  $p(K)$  – плотность вероятности, должны выполняться условия

$$p(K) \geq 0; \quad \int_0^\infty p(K) dK = 1.$$

Этих ограничений недостаточно, чтобы сузить множество возможных решений уравнения (4) до компакта (функция  $p(K)$  может быть неограниченной). Следовательно, задача расчета  $p(K)$  – существенно некорректная. Однако применять для расчета распределения закрепленных групп по константам равновесия методы  $\alpha$ -регуляризации, в частности, алгоритм, предложенный недавно В.Ш. Мамлеевым и соавторами [6], нецелесообразно. Дело в том, что от  $p(K)$  легко перейти к

функции распределения вероятностей (интегральной функции распределения)

$$P(K) = \int_0^K p(x) dx,$$

принадлежащей компактному множеству убывающих и ограниченных функций:

$$p(K) = dP(K)/dK \geq 0; \quad 0 \leq P(K) \leq 1. \quad (7)$$

Поэтому, если из уравнения (4) получить уравнение, решением которого будет  $P(K)$ , то задача решения нового уравнения будет условно корректной.

Проинтегрировав (4) по частям и используя очевидные асимптоты, получаем

$$\tau([M]) = 1 - f([M]) = \int_0^\infty P(K) \frac{[M]}{(1 + K[M])^2} dK. \quad (8)$$

Теперь необходимо найти подходящий численный метод решения уравнения (8).

Простейший выбор – аппроксимировать в (8) интеграл по формуле, например, прямоугольников или Симпсона, перейти к конечномерной задаче для определения  $P(K)$  в узлах сетки по  $K$  и решать эту задачу методом наименьших квадратов (МНК) с учетом ограничений – неравенств (7). К сожалению, получаемые данным методом решения  $P(K)$  содержат неоправданно высокую погрешность [19].

Другие трудности возникают при решении задачи (8) методом проекций [16]. Искомое решение представляют в виде выражения

$$P(K) = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i(K),$$

где  $\varphi_i(K)$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$ , – известные линейно независимые функции  $K$ ,  $c_i$  – искомые параметры, определяемые с помощью МНК. Необходимо  $K$  и  $[M]$  заменить на их логарифмы в связи с тем, что интервал изменения этих величин очень широк (несколько порядков). А после замены переменных новое ядро интегрального уравнения не удастся проинтегрировать с возможным набором функций  $\varphi_i(\ln K)$ .

Мы предлагаем другой способ оценки  $P(K)$ . Преобразуем интегральное уравнение (8) в другую задачу, эквивалентную исходной. Формулировка новой задачи будет такой, что легко позволит: 1) учесть априорную информацию об искомом решении  $p(K)$  и 2) получать высокоточные численные оценки  $p(K)$ .

Сначала преобразуем уравнение (8) в дифференциальное. Для этого в уравнении (4) сделаем

следующие замены переменных:  $s = \ln K$ ;  $ds = dK/K$ ;  $p(K) = p(s)/K$ ;  $x = -\ln [M]$  и получим

$$\tau(x) = \int_{-\infty}^{\infty} p(s)F(s-x)ds, \quad (9)$$

где  $F(s-x) = 1/\{1 + \exp(s-x)\}$ . Проинтегрируем (9) по частям:

$$\begin{aligned} \tau(x) &= P(s)F(s-x)|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} P(s)F'_s(s-x)ds = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} P(s)F'_s(s-x)ds, \end{aligned}$$

где штрих – символ дифференцирования. Обозначим  $y = s-x$ ;  $s = y+x$ ;  $ds = dy$ . Тогда

$$F'_y(y) = -\exp(y) / \{1 + \exp(y)\}^2, \quad (10)$$

$$\tau(x) = - \int_{-\infty}^{\infty} P(y+x)F'_y(y)dy. \quad (11)$$

Введем оператор дифференцирования  $\delta = \frac{\partial}{\partial x}$  и разложим  $P(y+x)$  в ряд Тейлора в окрестности точки  $x$ :

$$P(y+x) = P(x) + y\delta P(x) + \frac{y^2}{2!}\delta^2 P(x) + \dots \quad (12)$$

Заметим, что, разлагая  $P(y+x)$  в ряд Тейлора, мы относим  $P(x)$  к классу аналитических функций. Используя разложение экспоненты в ряд Маклорена, вместо [12] можем записать:

$$P(y+x) = \exp(y\delta)P(x). \quad (13)$$

Подставим в (11) выражения (10) и (13):

$$\tau(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(y\delta)\exp(y)}{\{1 + \exp(y)\}^2} P(x)dy. \quad (14)$$

Обозначив  $\eta = \exp(y)$ ;  $d\eta = \exp(y)dy$ , проинтегрируем (14):

$$\begin{aligned} \tau(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta^\delta}{(1+\eta)^2} P(x) = \pi\delta \{ \operatorname{cosec}(\pi\delta) \} \times \\ &\times P(x)|_{x=\ln K = -\ln [M]}. \end{aligned} \quad (15)$$

В формуле (15):  $x$  – это  $\ln K$  в случае  $P(x)$  и  $-\ln[M]$  – в случае  $\tau(x)$ . Перейдя в (15) к ряду функции  $\operatorname{cosec}$ , имеем

$$\begin{aligned} \tau(x) &= \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{3!}\delta^2 + \frac{7\pi^4}{3 \times 5!}\delta^4 + \dots \right\} P(x) = \\ &= P(x) + \frac{\pi^2}{3!} \frac{\partial^2 P(x)}{\partial x^2} + \frac{7\pi^4}{3 \times 5!} \frac{\partial^4 P(x)}{\partial x^4} + \dots \Big|_{x=\ln K = -\ln [M]}. \end{aligned} \quad (16)$$

Если  $\tau(x)$  – аналитическая функция, дифференциальное уравнение (15) можно решить операторным методом:

$$\begin{aligned} P(x) &= \frac{\sin(\pi\delta)}{\pi\delta} \tau(x) = \tau(x) - \frac{\pi^2}{3!} \frac{\partial^2 \tau(x)}{\partial x^2} + \\ &+ \frac{\pi^4}{5!} \frac{\partial^4 \tau(x)}{\partial x^4} \mp \dots \Big|_{x=\ln K = -\ln [M]}. \end{aligned} \quad (17)$$

Формулы (16) и (17) дают решение прямой и обратной задач при условии, что могут быть вычислены соответствующие производные (формула (17) не нова – аналогичная ей получена в работе [20]). Но так как функция  $\tau(x)$  задана таблично, то перед нами все еще стоит некорректная задача вычисления производных  $n$ -го порядка [18].

Задачу вычисления производных легко решить на компакте. Для этого разложим  $\tau(x)$  в ряд Тейлора в точке  $a$ , принадлежащей интервалу изменения  $x(-\ln[M])$ :

$$\tau(x) = \sum_{i=0}^N g_i(a) \frac{(x-a)^i}{i!}, \quad (18)$$

где  $g_i(a)$  –  $i$ -я производная в точке  $a$ ,  $N$  – число членов, используемых в разложении. Подставим это выражение в формулу (17) и факторизуем по степеням  $(x-a)$ :

$$P(x) = \sum_{i=0}^N \frac{(x-a)^i}{i!} \left\{ g_i(a) - \frac{\pi^2}{3!} g_{(i+2)}(a) \pm \dots \right\}.$$

Для нахождения коэффициентов  $g_i(a)$  используем систему линейных алгебраических уравнений (18), ограничиваясь в сумме конечным числом слагаемых. Число неизвестных  $g_i(a)$  должно быть меньше, чем количество экспериментальных точек изотермы сорбции. Систему уравнений (18) решаем с помощью линейного МНК. При вычислении  $g_i(a)$  учитываем линейные ограничения – неравенства (7), накладываемые на  $p(x)$ . Полученное решение  $p(x)$  является единственным и численно устойчивым.

Предложенный метод реализован в программе CAS для IBM PC. В дальнейшем будет представлена оценка погрешностей метода, проанализирована его применимость для описания конкурентной сорбции на комплексобразующих кремнеземах нескольких компонентов раствора и приведены примеры оценки энергетической неоднородности комплексобразующих кремнезёмов различного типа.

Авторы благодарны А.В. Лузанову за проявленный интерес и плодотворные дискуссии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наук. думка, 1991. 264 с.
2. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1569.
3. Филиппов А.П. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 4. С. 463.
4. Кудрявцев Г.В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 468.
5. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Химия, 1986. 248 с.
6. Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П., Гладышев П.П. Неоднородность сорбентов. Алма-Ата: Наука, 1989. 288 с.
7. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991. 319 с.
8. Зельдович Я.Б. // Проблемы кинетики и катализа. Т. 7. Статистические явления в гетерогенных системах. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 238.
9. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 643 с.
10. Turner D.R., Varney N.S., Whitfield M. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1986. V. 50. P. 289.
11. Perdue M., Lytle C.R. // Environ. Sci. Technol. 1983. V. 17. № 11. P. 654.
12. Sacher R.S., Morrison I.D. // J. Colloid. Interface Sci. 1979. V. 70. № 1. P. 153.
13. Leunberger B., Schindler P.W. // Analyt. Chem. 1986. V. 58. № 7. P. 1471.
14. Thakur A.M., Munson P.J., Huston D.L., Rodbard D. // Analyt. Biochem. 1980. V. 103. № 2. P. 240.
15. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
16. Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравнения. Киев: Наук. думка, 1986. 543 с.
17. Корнилов А.Н. // Неформальные математические модели в химической термодинамике. Новосибирск: Наука, 1991. С. 65.
18. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1986. 288 с.
19. Холин Ю.В., Мерный С.А. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 7. С. 399.
20. Тодес О.М., Бондарева А.К., Хачкурузов Г.А. // Проблемы кинетики и катализа. Т. 7. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949. С. 263.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.121

**СВЯЗЬ МЕЖДУ ДВУМЯ МОДЕЛЯМИ СОРБЦИИ  
ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ**

© 1993 г. Ю. В. Холин, С. А. Мерный

Харьковский государственный университет

Поступила в редакцию 20.11.92 г.

Исследованы модели, предназначенные для описания равновесий сорбции малых частиц химически модифицированными кремнеземами. Показано, что изотермы сорбции, описываемые электростатической моделью, столь же успешно воспроизводит модель непрерывного распределения констант равновесия. Получены соотношения, связывающие параметры моделей.

Для описания изотерм сорбции компонентов растворов химически модифицированными кремнеземами (ХМК) используется ряд моделей. В работе [1] рассмотрены модели химических реакций и полидентатного связывания. В них учитывают образование на поверхности ХМК закрепленных комплексов различного стехиометрического состава. Не всегда, однако, образование химических форм, включенных в такого рода модели, удается подтвердить данными независимых методов исследования. В этом случае более уместно применять модели с ограниченным списком форм – электростатическую и непрерывного распределения констант равновесия. Цель данной работы – найти связь между параметрами моделей.

**Формулировка моделей.** В обеих моделях рассматривают реакцию закрепленных функциональных групп  $Q$  с компонентами раствора  $M$ :



Задают общие (аналитические) концентрации реагентов в исследуемой системе  $i(M)$  и  $i(Q)$ , измеряют равновесную концентрацию  $[M]$  и вычисляют степень образования комплекса  $MQ$ :

$$f = [MQ]/i(Q) = [MQ]/([Q] + [MQ]) = \\ = (i(M) - [M])/i(Q),$$

где величины в квадратных скобках – равновесные концентрации.

Электростатическая модель основана на уравнении Штерна для специфической адсорбции ионов на заряженной поверхности под действием усредненного (“размазанного”) электростатического потенциала адсорбционного слоя [2]. Модель применяют, если реагенты заряжены (скажем, группа  $Q$  электронейтральна, а  $M$  и  $MQ$  несут заряд). Рассматривают концентрационную<sup>1</sup> константу устойчивости  $MQ$

$$K = [MQ]/([M][Q]) = f/\{(1-f)[M]\}. \quad (2)$$

Полагают, что общий заряд адсорбционного слоя пропорционален степени образования заряжен-

ного комплекса  $MQ$  и что связывание каждой новой частицы  $M$  требует затраты дополнительной работы против сил электростатического поля. Применяя упрощенные теоретические модели, получают уравнение зависимости  $\lg K$  от  $f$ :

$$\lg K = \lg K_0 - af, \quad (3)$$

$K_0$  – константа, характеризующая связывание  $M$  изолированными группами,  $a$  – положительный коэффициент [2 - 4].

В модели непрерывного распределения констант равновесия [5] тоже рассматривают реакцию (1). Полагают, что взаимодействие  $M$  с закрепленными группами характеризует не единственное значение константы, а множество констант. Ставится задача: найти, какую долю групп от их общего количества характеризует то или иное значение логарифма константы равновесия, т.е. найти функцию распределения групп по логарифмам констант  $p(\lg K)$  (плотность вероятности логарифмов констант). Часто вместо  $p(\lg K)$  удобнее пользоваться интегральной функцией распределения (функцией распределения вероятности)

$$P(\lg K) = \int_{-\infty}^{\lg K} p(x) dx.$$

Зная  $p(\lg K)$ , легко определить характеристики закона распределения: среднее значение  $\lg K$  (математическое ожидание)

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \lg K p(\lg K) d \lg K,$$

дисперсию

$$D = \int_{-\infty}^{\infty} (\lg K - E)^2 P(\lg K) d \lg K,$$

асимметрию

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} (\lg K - E)^3 p(\lg K) d \lg K.$$

<sup>1</sup> Предполагается, что созданы условия эксперимента, при которых коэффициенты активности реагентов фиксированы.

Функция  $p(\lg K)$  связана со степенью образования  $f(pM)$  ( $pM = -\lg[M]$ ) [5]:

$$\tau(x) = P(x) + \frac{b^2}{3!} P_x^{(2)} + \frac{7b^4}{3 \times 5!} P_x^{(4)} + \dots \Big|_{x=\lg K = pM}, \quad (4)$$

$$p(x) = \tau_x^{(1)} - \frac{2b^2}{3!} \tau_x^{(3)} + \frac{4b^4}{5!} \tau_x^{(5)} \mp \dots \Big|_{x=\lg K = pM}, \quad (5)$$

где

$$\tau(x) = 1 - f(x), \quad (6)$$

$b = \pi / \ln 10$ ,  $\tau_x^{(i)}$  —  $i$ -я производная  $d^i \tau(x) / dx^i$ ,  $x$  — это  $\lg K$  в случае  $P(x)$  и  $p(x)$  или  $pM$  в случае  $\tau(x)$ .

**Связь между параметрами моделей.** Перед нами стоит задача: выяснить, как связана функция  $P(\lg K)$  и ее параметры  $E$ ,  $D$  и  $A$ , характеризующие изотерму сорбции с позиции модели непрерывного распределения констант, с параметрами  $\lg K_0$  и  $a$ , описывающими ту же изотерму, но в рамках электростатической модели.

Найти интересные нас соотношения было бы просто, если бы  $\tau(pM)$  удалось выразить как явную функцию  $\lg K_0$  и  $a$ , получить необходимые производные  $\tau^{(i)}$  и вычислить  $p(\lg K)$  по формуле (5). Однако очевидно, что получаемое из (2), (3) и (6) уравнение

$$\lg K_0 - a(1 - \tau) + \lg \left[ \frac{\tau}{1 - \tau} \right] - pM = 0 \quad (7)$$

задает  $\tau$  как неявную функцию  $pM$ .

Поэтому пришлось избрать другой путь для решения поставленной задачи. Мы учли, что функция  $\tau(x)$  — неубывающая, ограниченная нулем и единицей, т.е. подобная функции распределения вероятности. Следовательно, для ее производной  $\tau_x^{(1)}$  можно ввести характеристики, аналогичные моментам функции плотности вероятности:

$$E^* = \int_{-\infty}^{\infty} x \tau_x^{(1)} dx, \quad (8)$$

$$D^* = \int_{-\infty}^{\infty} (x - E^*)^2 \tau_x^{(1)} dx, \quad (9)$$

$$A^* = \int_{-\infty}^{\infty} (x - E^*)^3 \tau_x^{(1)} dx. \quad (10)$$

Производные  $\tau_x^{(1)}$  получаем дифференцированием (4) и подставляем в выражения для  $E^*$ ,  $D^*$  и  $A^*$ . Так, для  $E^*$  имеем

$$\begin{aligned} E^* &= \int_{-\infty}^{\infty} x \{ P_x^{(1)} + \frac{b^2}{3!} P_x^{(3)} + \frac{7b^4}{3 \times 5!} P_x^{(5)} + \dots \} dx = \\ &= I_1 + \frac{b^2}{3!} I_2 + \frac{7b^4}{3 \times 5!} I_3 + \dots, \end{aligned}$$

$$\text{где } I_n = \int_{-\infty}^{\infty} x P_x^{(2n-1)} dx, \quad n = 1, 2, \dots, \infty.$$

Очевидно, что

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} x P_x^{(1)} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x p(x) dx = E.$$

Интегрируя по частям остальные интегралы  $I_n$  и используя очевидные асимптоты

$$P_x^{(n)} \Big|_{-\infty} = P_x^{(n)} \Big|_{+\infty} = 0, \quad n > 1,$$

находим, что при  $n > 1$ ,  $I_n = 0$  и

$$E^* = I_1 = E.$$

Аналогично получаем

$$\begin{aligned} D^* &= D + \frac{2b^2}{3!}, \\ A^* &= A. \end{aligned}$$

Теперь выясним, каковы будут параметры  $E^*$ ,  $D^*$  и  $A^*$  для изотермы, задаваемой электростатической моделью. Для этого в формулах (8) - (10) заменим  $\tau_x^{(1)} dx$  на  $d\tau$ :

$$E^* = \int_0^1 x d\tau,$$

$$D^* = \int_0^1 (x - E^*)^2 d\tau,$$

$$A^* = \int_0^1 (x - E^*)^3 d\tau.$$

Воспользовавшись для расчета  $x$  ( $pM$  в прежних обозначениях) как функции  $\lg K_0$  уравнением (7) и вычислив определенные интегралы, имеем

$$E^* = \lg K_0 - a/2,$$

$$D^* = a(a/12 + 0.434) + \frac{2b^2}{3!},$$

$$A^* = 0$$

и окончательно

$$E = E^* = \lg K_0 - a/2, \quad (11)$$

$$D = D^* - \frac{2b^2}{3!} = a(a/12 + 0.434), \quad (12)$$

$$A = A^* = 0. \quad (13)$$

На рис. 1, 2 приведены результаты имитационного моделирования. Мы задавали параметры  $\lg K_0$  и  $a$ , рассчитывали по уравнению (7)  $\tau(pM)$  и найденные зависимости  $\tau(pM)$  использовали для нахождения  $P(\lg K)$ . Рассчитывая  $P(\lg K)$ , пользовались методом [5]. Расхождение между  $E$ ,  $D$  и  $A$ , определенными по формулам (11) - (13) и с помощью имитационного моделирования, не превосходит нескольких сотых.



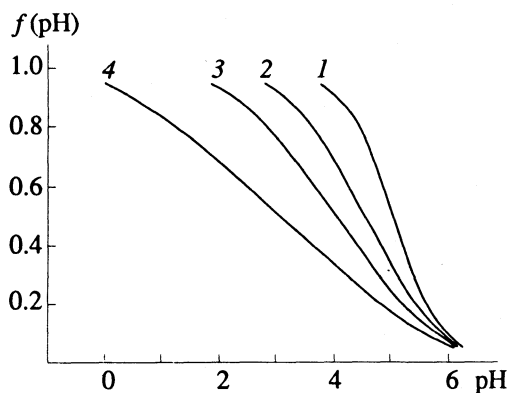


Рис. 1. Рассчитанная зависимость степени образования от pH. Для всех кривых  $\lg K_0 = 5.0$ ;  $a = 0$  (кривая 1),  $a = 1$  (2);  $a = 2$  (3);  $a = 3$  (4).

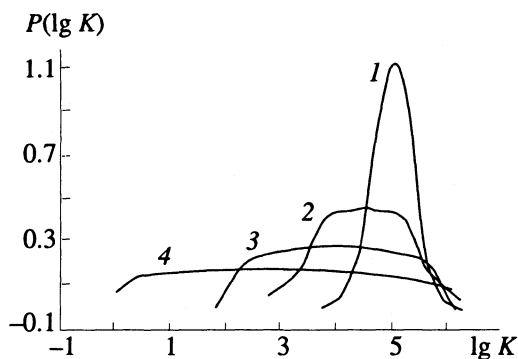


Рис. 2. Рассчитанные  $P(\lg K)$  для изотерм сорбции, симметризованных с помощью различных наборов  $\{\lg K_0, a\}$ . Нумерация кривых соответствует рис. 1.

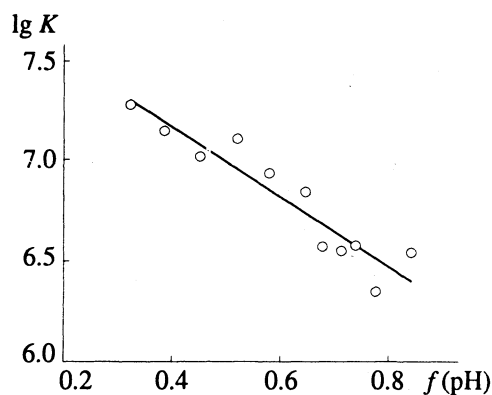


Рис. 3. Зависимость логарифма константы протонизации от степени протонизации закрепленных групп  $f$ . Точки – экспериментальные значения  $\lg K$ .

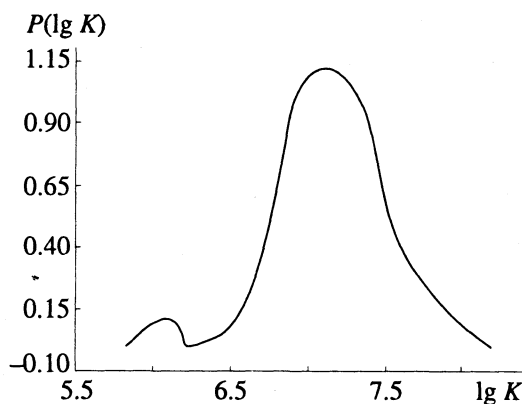


Рис. 4. Распределение закрепленных аминогрупп по логарифмам констант протонизации.

Чтобы проверить применимость найденных соотношений для реальных объектов, мы выполнили рН-метрическое титрование сильной кислотой навесок силикагеля с привитыми к поверхности аминопропильными группами (20°C, ионная сила 0.1, концентрация привитых групп 0.78 ммоль/г). Титрование проводили методом отдельных заполнений. Для описания равновесий протонирования аминогрупп использовали обе рассмотренные в статье модели. Согласно электростатической модели при степени образования продукта протонирования  $f > 0.25$  логарифм константы протонизации линейно зависит от  $f$  (рис. 3):  $\lg K = 7.91 - 1.88f$  (коэффициент корреляции  $r = 0.96$ , среднее квадратическое отклонение  $\lg K$  составляет 0.07). Обработка тех же данных по модели непрерывного распределения констант (рис. 4) привела к оценкам параметров распределения  $E = 7.12$ ,  $D = 0.82$ ,  $A = 0$  (для сравнения: по формулам (11) - (13) рассчитаны:  $E = 6.97$ ,  $D = 1.11$ ,  $A = 0$ ).

Таким образом, данные, описываемые электростатической моделью, столь же успешно воспроизводит модель непрерывного распределения

констант равновесия. Обратное, очевидно, неверно. Поэтому при обработке экспериментальных изотерм сорбции целесообразно применять модель непрерывного распределения констант. Результаты расчетов по этой модели позволяют сделать вывод о возможности интерпретировать данные измерений с помощью электростатической модели.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скопенко В.В., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 4. С. 728.
2. Джэйлс Ч., Инграм Б., Ключни Дж. и др. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986. 488 с.
3. Джейкок М., Прафит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
4. Nagasawa M. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 26. № 3/4. P. 519.
5. Холин Ю.В., Мерный С.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2224.

**ПЛАНАРНЫЕ СОРБИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ  
ИЗ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКНА  
IV. ВОЛНОВЫЕ РЕЖИМЫ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ  
В НЕОДНОРОДНОМ СЛОЕ СОРБЕНТА**

© 1993 г. М. С. Сафонов, В. К. Бельнов, Н. М. Воскресенский

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Поступила в редакцию 22.12.92 г.

Предложена модель динамики сорбции при фильтрации газа через неоднородный слой войлокоподобного адсорбента с двумя типами центров адсорбции, характеризующимися различными изотермами равновесия. Выделены и исследованы асимптотические режимы параллельного переноса сорбционного фронта.

В предыдущем сообщении [1] при экспериментальном исследовании динамики сорбции газа в слое войлокоподобного базальтового адсорбента сделан вывод о существенно неравномерном характере массопереноса между потоком газа и выщелоченными волокнами. Причина такой неравномерности заключается в неоднородности структуры как самих волокон, так и сформированного из них войлока. Наиболее простой, но оказавшийся достаточно продуктивным подход, позволяющий количественно учесть влияние этой неравномерности, основывается на представлении, что адсорбционные центры сорбирующего материала делятся на две категории: легкодоступные центры, на которых процесс адсорбции происходит очень быстро, квазиравновесно, и менее доступные центры, на которых адсорбция идет относительно медленно, неравновесно [1].

В развитие этого подхода, при формулировке математической модели динамики сорбции, логично допускать, что различаются не только кинетические характеристики центров двух типов, но и адсорбционное равновесие на этих центрах описывается в общем случае разными изотермами. Такое расширение модели приводит к системе уравнений динамики сорбции следующего вида:

$$\rho \left( \frac{\partial a_1}{\partial t} + \frac{\partial a_2}{\partial t} \right) = -v \frac{\partial c}{\partial x}; \quad a_1 = f_1(c); \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial a_2}{\partial t} = \beta (c - f_2^{-1}(a_2)); \quad (2)$$

$$c(x, t = 0) = c_0; \quad a_2(x, t = 0) = f_2(c_0); \quad (3)$$

$$c(x = 0, t) = c', \quad (4)$$

где  $a_1(x, t)$  – величина адсорбции на легкодоступных центрах, моль/г;  $a_2(x, t)$  – величина неравно-

весной адсорбции на менее доступных центрах;  $c(x, t)$  – объемная концентрация неадсорбированного газа во внешнепоровом пространстве между волокнами адсорбента, моль/см<sup>3</sup>;  $c'$  – концентрация газа на входе в слой адсорбента;  $x$  – расстояние от входной поверхности слоя, см;  $t$  – время, с;  $\rho$  – кажущаяся плотность волокнистого материала (“насыпной вес”), г/см<sup>3</sup>;  $v$  – линейная скорость течения газа, см/с;  $\beta$  – коэффициент массопереноса, с<sup>-1</sup>;  $a_1 = f_1(c)$  и  $a_2 = f_2(c)$  – уравнения изотерм сорбции для двух типов адсорбционных центров. Первое уравнение модели записано в предположении, что величина адсорбции много больше концентрации адсорбтива во внешнепоровом пространстве. Ненулевые начальные условия (3) могут появиться при неполной регенерации адсорбента перед проведением динамического эксперимента.

В данной работе в рамках модели (1) - (4) выполнено теоретическое исследование асимптотических режимов с установившимся, перемещающимся по слою с постоянной скоростью, фронтом сорбции. Использование более простой модели режима параллельного переноса сорбционного фронта особенно удобно при решении обратной задачи по нахождению эффективных параметров модели из экспериментальных выходных кривых, так как это многократно сокращает требуемый объем вычислений.

Для исследования режима стационарного сорбционного фронта перепишем модель (1) - (4) в безразмерной форме:

$$\frac{dF(\theta)}{d\theta} \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = -\frac{\partial \theta}{\partial y}; \quad (5)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \kappa (\theta - G(\varphi)); \quad (6)$$

$$\theta(y, \tau = 0) = 0; \quad \varphi(y, \tau = 0) = 0; \quad (7)$$

$$\theta(y = 1, \tau) = 1, \quad (8)$$

где  $\theta \equiv (c - c_0)/(c' - c_0)$ ;  $\varphi \equiv (a_2 - f_2(c_0))/(f_2(c') - f_2(c_0))$ ;  $y \equiv x/l$ ;  $\tau \equiv \nu(c' - c_0)t/(l\rho(f_2(c') - f_2(c_0)))$ ;  $\kappa \equiv \beta l/\nu$ ;  $F(\theta) \equiv (f_1(c_0 + \theta(c' - c_0)) - f_1(c_0))/(f_2(c') - f_2(c_0))$ ;  $G(\varphi) \equiv (f_2^{-1}(f_2(c_0) + \varphi(f_2(c') - f_2(c_0))) - c_0)/(c' - c_0)$ ;  $l$  – толщина слоя адсорбента, см. Отметим, что  $F(0) = 0$ ;  $F(1) = (f_1(c') - f_1(c_0))/(f_2(c') - f_2(c_0))$ ;  $G(0) = 0$  и  $G(1) = 1$ .

В режиме установившегося фронта сорбции функции  $\theta$  и  $\varphi$  зависят от одной независимой переменной  $\xi = y - u\tau$ , где  $u$  – безразмерная скорость движения фронта [2]:

$$\frac{d\theta}{d\xi} - u \frac{dF(\theta)}{d\xi} = u \frac{d\varphi}{d\xi} = -\kappa (\theta - G(\varphi)). \quad (9)$$

Дополнительные условия стационарной задачи записываются в виде:

$$\theta \rightarrow 0; \quad \varphi \rightarrow 0 \text{ при } \xi \rightarrow +\infty, \quad (10)$$

$$\theta \rightarrow 1; \quad \varphi \rightarrow 1 \text{ при } \xi \rightarrow -\infty. \quad (11)$$

Интегрируя систему (9) – (11), находим

$$u = 1/(1 + b); \quad (12)$$

$$\varphi = (1 + b)\theta - F(\theta), \quad (13)$$

где  $b \equiv F(1)$ . Подставляя (13) в последнее из уравнений (9), получим уравнение для расчета стационарного концентрационного профиля:

$$\frac{d\theta}{d\xi} = \frac{\kappa(1 + b)(G((1 + b)\theta - F(\theta)) - \theta)}{1 + b - F'(\theta)}. \quad (14)$$

В рамках рассматриваемой модели, в силу допущения о частичной квазиравновесности процесса адсорбции, необходимо учитывать возможность образования стационарных фронтов адсорбции с обрывной частью. Такой фронт характеризуется тем, что на некотором полуограниченном участке  $-\infty < \xi < \xi^*$  значений  $\xi$  концентрация  $\varphi$  монотонно изменяется от 1 до 0, а концентрация  $\theta$  – от 1 до некоторого значения  $\theta = \theta^*$ , и происходит скачок концентрации адсорбтива на передней границе рабочей зоны при  $\xi = \xi^*$  (см. рис. 1):

$$\theta = \theta^*, \quad \varphi = 0 \text{ при } \xi = \xi^*; \quad \theta = 0, \quad \varphi = 0 \text{ при } \xi > \xi^*. \quad (15)$$

Таким образом, адсорбтив не способен перенестись газовым потоком вглубь слоя адсорбента дальше подвижной границы  $\xi = \xi^*$ . Фронт с обрывной частью может возникнуть только тогда, когда существуют значения концентрации  $\theta \in (0; 1)$ , при которых функция  $\varphi(\theta) = (1 + b)\theta - F(\theta)$  обращается

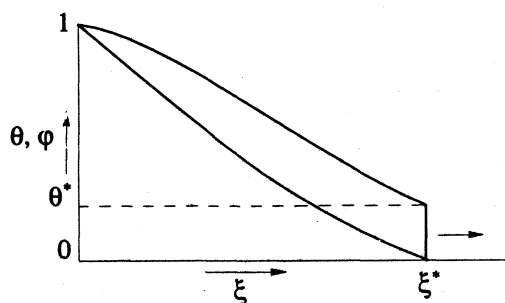


Рис. 1. Типичные профили концентраций  $\theta(\xi)$  и  $\varphi(\xi)$  для стационарного фронта с обрывной частью.

в нуль. Высота “ступеньки”  $\theta^*$  определяется соотношением

$$\theta^* = \max\{\theta \in (0; 1) : (1 + b)\theta = F(\theta)\}, \quad (16)$$

т.е.  $\theta^*$  является максимальным корнем уравнения  $\varphi(\theta) = 0$ . В остальных случаях может образоваться только непрерывный стационарный фронт.

Найдем необходимые условия установления асимптотических режимов параллельного переноса сорбционного фронта. По физическому смыслу модели функция  $\varphi(\theta)$  является возрастающей функцией от  $\theta$ , т.е.  $\varphi'(\theta) > 0$ , и функция  $\theta(\xi)$  – убывающей функцией от  $\xi$ , т.е.  $d\theta/d\xi < 0$  в области непрерывного изменения концентрации адсорбтива. Из уравнений (13), (14) легко вывести, что эти условия монотонности функций  $\varphi(\theta)$  и  $\theta(\xi)$  можно записать в виде следующих неравенств:

$$(1 + b)\theta - G^{-1}(\theta) < F(\theta) < (1 + b)\theta; \quad (17)$$

$$0 < F'(\theta) < 1 + b,$$

где  $\theta \in (0; 1)$  для непрерывного фронта сорбции, и  $\theta \in (\theta^*; 1)$  для разрывного фронта. Эти неравенства и выражают собой необходимые условия существования асимптотических режимов. Отметим, что если  $F(\theta)$  – выпуклая функция от  $\theta$ , т.е. изотерма  $a_1 = f_1(c)$  выпукла, то второе из условий (17) следует из первого условия.

Перейдем к задаче расчета стационарного концентрационного профиля. Проинтегрировав уравнение (14), получим следующее соотношение:

$$\xi - \xi^0 = \int_{\theta^0}^{\theta} H(\theta) d\theta, \quad (18)$$

где

$$H(\theta) = \frac{1 + b - F'(\theta)}{\kappa(1 + b)(G((1 + b)\theta - F(\theta)) - \theta)}, \quad (19)$$

$\xi^0$  и  $\theta^0$  – константы, причем  $\theta^0 = \theta(\xi^0)$ . Выбор этих констант зависит от вида фронта. В случае непрерывного фронта удобно выбрать значение  $\theta^0 = 1/2$ , в случае разрывного –  $\theta^0 = \theta^*$ , которое

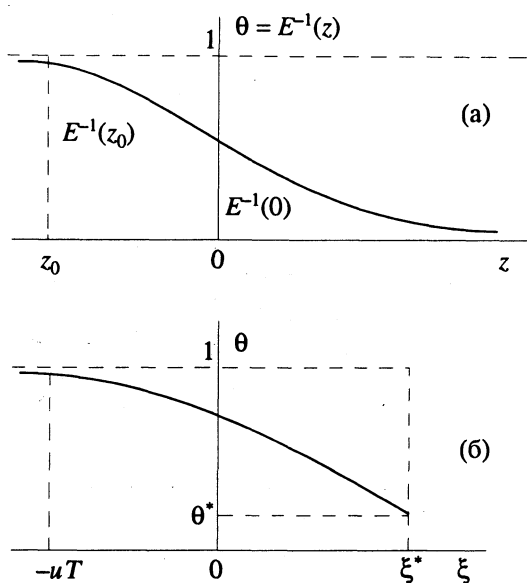


Рис. 2. Графики функций, используемых при выводе формул для  $\xi_0$  и  $\xi^*$ : а  $-\theta = E^{-1}(z)$ ; б  $-\theta = \theta(\xi)$ .

определяется формулой (16). Соответствующую величину константы  $\xi^0$ , которую в случае непрерывного фронта будем обозначать через  $\xi_0$ , в случае разрывного —  $\xi^*$  (см. (15)), найдем методом, описанным в [2].

Напишем интегральное уравнение материального баланса вещества, проинтегрировав уравнение (5) по времени  $\tau$  в пределах от 0 до некоторого  $T$  и по  $y$  в пределах от 0 до  $+\infty$ :

$$\int_0^{+\infty} [F(\theta(y, T)) + \varphi(y, T)] dy = \int_0^T \theta(0, \tau) d\tau = T.$$

При  $T \rightarrow +\infty$ , в режиме установившегося фронта сорбции, последнее уравнение можно переписать, используя (13), в виде следующего предельного соотношения:

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \left[ (1+b) \int_0^{+\infty} \theta(y, T) dy - T \right] = 0. \quad (20)$$

Далее рассмотрим отдельно случаи непрерывного и разрывного фронтов.

В случае непрерывного фронта определим вспомогательную функцию

$$E(\theta) = \int_{1/2}^{\theta} H(\theta) d\theta. \quad (21)$$

Из (18) следует, в согласии с указанным выше выбором  $\theta^0, \xi^0$ , что

$$\theta = E^{-1}(\xi - \xi_0). \quad (22)$$

Преобразуем интеграл в (20) следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \theta(y, T) dy &= \int_0^{+\infty} \theta(y - uT) dy = \\ &= \int_0^{+\infty} E^{-1}(y - uT - \xi_0) dy = \int_{z_0}^{+\infty} E^{-1}(z) dz = \\ &= \int_{z_0}^0 E^{-1}(z) dz + \int_0^{+\infty} E^{-1}(z) dz, \end{aligned}$$

где  $z = y - uT - \xi_0, z_0 = -uT - \xi_0$ . Переходя к переменной интегрирования  $\theta$ , получим (рис. 2а):

$$\begin{aligned} \int_{z_0}^0 E^{-1}(z) dz &= -z_0 E^{-1}(z_0) + \int_{E^{-1}(0)}^{E^{-1}(z_0)} E(\theta) d\theta, \\ \int_0^{+\infty} E^{-1}(z) dz &= \int_0^{E^{-1}(0)} E(\theta) d\theta. \end{aligned}$$

Так как, согласно (22),  $E^{-1}(z_0) = \theta(-uT - \xi_0)$ , то вместо (20) можно записать

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow +\infty} [ (1+b) ( (uT + \xi_0) \theta(-uT - \xi_0) + \\ + \int_0^{\theta(-uT - \xi_0)} E(\theta) d\theta ) - T ] = 0. \end{aligned}$$

Из условия (11) следует, что  $\theta(-uT - \xi_0) \rightarrow 1$  при  $T \rightarrow +\infty$ , поэтому последнее соотношение можно переписать, учитывая (12), в виде:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow +\infty} [ T\theta(-uT - \xi_0) - T ] = \\ = -(1+b) \left( \xi_0 + \int_0^1 E(\theta) d\theta \right). \quad (23) \end{aligned}$$

Чтобы вычислить предел в (23), разложим функцию  $H(\theta)$  в ряд вблизи точки  $\theta = 1$ . Для ее знаменателя имеем:

$$\begin{aligned} G((1+b)\theta - F(\theta)) - \theta &= [G((1+b)\theta - F(\theta)) - 1] - \\ &- (\theta - 1) = (G'(1)(1+b - F'(1)) - 1)(\theta - 1) + \dots, \end{aligned}$$

где точками обозначены члены более высокого порядка относительно  $(\theta - 1)$ . Отсюда следует, что вблизи  $\theta = 1$

$$H(\theta) = A_{-1}/(\theta - 1) + A_0 + A_1(\theta - 1) + \dots, \quad (24)$$

где  $A_{-1}, A_0, A_1, \dots$  — коэффициенты разложения, причем

$$A_{-1} = \frac{1+b - F'(1)}{\kappa(1+b)(G'(1)(1+b - F'(1)) - 1)}.$$

Если изотермы  $a_1 = f_1(c)$  и  $a_2 = f_2(c)$  выпуклы, то нетрудно видеть, что выполняются следующие условия:

$$F'(1) < b; \quad G'(1) > 1. \quad (25)$$

Из (25) следует, что  $G'(1)(1 + b - F'(1)) > 0$  и поэтому  $A_{-1} > 0$ . Подставив разложение (24) в соотношение (18), получим, что вблизи  $\theta = 1$

$$\xi = A_{-1} \ln(1 - \theta) + B(\theta),$$

где  $B(\theta)$  – некоторая ограниченная вблизи значения  $\theta = 1$  функция от  $\theta$ :  $|B(\theta)| < M$ ,  $M$  – константа. Отсюда следует, что

$$\ln(1 - \theta) = (\xi - B(\theta))/A_{-1} < (\xi + M)/A_{-1}$$

или

$$0 < 1 - \theta < \exp((\xi + M)/A_{-1})$$

вблизи  $\theta = 1$ , т.е. при  $\xi \rightarrow -\infty$ . Поэтому имеем:

$$0 \leq \lim_{T \rightarrow +\infty} [T(1 - \theta(-uT - \xi_0))] \leq \lim_{T \rightarrow +\infty} [T \exp((-uT - \xi_0 + M)/A_{-1})] = 0.$$

Таким образом, предел в (23) равен нулю, и для вычисления  $\xi_0$  получим следующую формулу:

$$\xi_0 = - \int_0^1 E(\theta) d\theta. \quad (26)$$

Для преобразования повторного интеграла в (26) применим следующее известное соотношение [3]:

$$\int_a^b dx \int_a^x \psi(y) dy = (b-a)^2 \int_0^1 \mu \psi[b - (b-a)\mu] d\mu. \quad (27)$$

Подставляя (21) в (26) и используя (27), получим:

$$\begin{aligned} \xi_0 &= - \int_0^1 d\theta \int_{1/2}^{\theta} H(\theta) d\theta = - \int_{1/2}^0 d\theta \int_{1/2}^{\theta} H(\theta) d\theta - \\ &- \int_{1/2}^1 d\theta \int_{1/2}^{\theta} H(\theta) d\theta = \frac{1}{4} \int_0^1 \mu H(\mu/2) d\mu - \\ &- \frac{1}{4} \int_0^1 \mu H(1 - \mu/2) d\mu = \frac{1}{4} \int_0^1 \mu [H(\mu/2) - \\ &- H(1 - \mu/2)] d\mu. \end{aligned} \quad (28)$$

В последнем интеграле подынтегральная функция непрерывна на полуинтервале  $(0; 1]$ . При  $\mu \rightarrow 0$  она имеет конечный предел

$$\begin{aligned} \lim_{\mu \rightarrow 0} \{ \mu [H(\mu/2) - H(1 - \mu/2)] \} &= \\ = \frac{2}{\kappa(1+b)} \left[ \frac{1+b-F'(0)}{G'(0)(1+b-F'(0)) - 1} - \right. \\ \left. - \frac{1+b-F'(1)}{G'(1)(1+b-F'(1)) - 1} \right], \end{aligned}$$

который существует, если  $G'(0)(1 + b - F'(0)) \neq 1$  и  $G'(1)(1 + b - F'(1)) \neq 1$ . Эти ограничения в частности выполняются, если имеют место неравенства

$$F'(0) > b; \quad G'(0) < 1 \quad (29)$$

одновременно с неравенствами (25), т.е., например, если изотермы  $a_1 = f_1(c)$  и  $a_2 = f_2(c)$  выпуклы.

В случае разрывного фронта преобразуем интеграл в (20) следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \theta(y, T) dy &= \int_0^{+\infty} \theta(y - uT) dy = \int_{-uT}^{\xi^*} \theta(\xi) d\xi = \\ &= \int_{-uT}^0 \theta(\xi) d\xi + \int_0^{\xi^*} \theta(\xi) d\xi = uT - \\ &- \int_{-uT}^0 (1 - \theta(\xi)) d\xi + \int_0^{\xi^*} \theta(\xi) d\xi. \end{aligned}$$

Подставляя последнее выражение в (20) и используя (12), получим, что

$$\int_0^{\xi^*} \theta(\xi) d\xi = \int_{-\infty}^0 (1 - \theta(\xi)) d\xi.$$

Из последнего равенства следует

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\xi^*} (1 - \theta(\xi)) d\xi &= \int_{-\infty}^0 (1 - \theta(\xi)) d\xi + \\ + \int_0^{\xi^*} (1 - \theta(\xi)) d\xi &= \int_0^{\xi^*} \theta(\xi) d\xi + \int_0^{\xi^*} (1 - \theta(\xi)) d\xi = \\ &= \int_0^{\xi^*} d\xi = \xi^*. \end{aligned}$$

С другой стороны, переходя к переменной интегрирования  $\theta$ , получим, используя (18), что (рис. 2б):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\xi^*} (1 - \theta(\xi)) d\xi &= \int_{\theta^*}^1 (\xi^* - \xi(\theta)) d\theta = \\ &= - \int_{\theta^*}^1 d\theta \int_{\theta^*}^{\theta} H(\theta) d\theta. \end{aligned}$$

Окончательно, применяя равенство (27), имеем:

$$\begin{aligned} \xi^* &= - \int_{\theta^*}^1 d\theta \int_{\theta^*}^{\theta} H(\theta) d\theta = -(1 - \theta^*)^2 \times \\ &\times \int_0^1 \mu H[1 - (1 - \theta^*)\mu] d\mu. \end{aligned} \quad (30)$$

Нетрудно показать, что для существования интеграла в (30) достаточно потребовать выполнения условий (25).

Таким образом, задача расчета стационарного концентрационного профиля в случае непрерывного фронта свелась, согласно соотношению (22), к вычислению константы  $\xi_0$  по формуле (28) и нахождению обратной функции для интеграла (21). Задача имеет решение при выполнении неравенств (17), (25) и (29). В случае разрывного фронта задача сводится к вычислению констант  $\theta^*$ ,  $\xi^*$  по формулам (16), (30) и решению обыкновенного дифференциального уравнения (14) с условием  $\theta(\xi^*) = \theta^*$ . Задача имеет решение при выполнении неравенств (17) и (25).

Для оценки времени защитного действия слоя адсорбента полезной характеристикой является ширина стационарного фронта сорбции. В случае непрерывного фронта ширина фронта  $\Delta\xi$  для заданного малого числа  $\varepsilon > 0$  определяется как расстояние между концентрационными точками  $\theta = \varepsilon$  и  $\theta = 1 - \varepsilon$ :

$$\Delta\xi = \xi(\theta = \varepsilon) - \xi(\theta = 1 - \varepsilon) = \int_{1-\varepsilon}^{\varepsilon} H(\theta) d\theta. \quad (31)$$

Используя технику разложения функции  $H(\theta)$  в ряды для малых  $\theta$  и  $\theta$ , близких к единице [4],

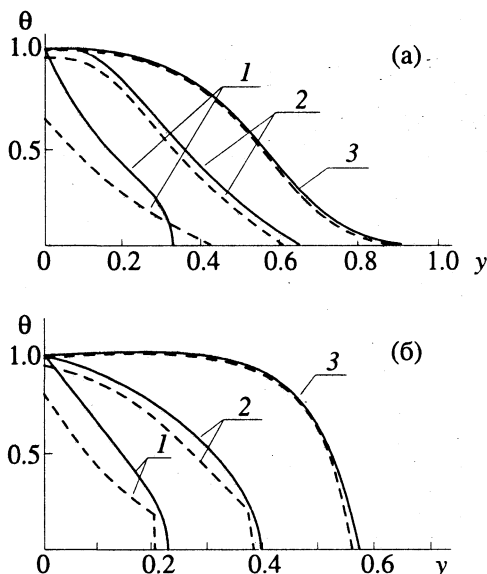


Рис. 3. Профили концентрации  $\theta(y, \tau)$  для модели с постоянным отношением частных изотерм адсорбции, рассчитанные для изотермы Ленгмюра по полной модели (сплошные линии) и приближению стационарного фронта (пунктирные линии) для различных времен  $\tau$  и значений параметров, отвечающих: а) случаю непрерывного фронта:  $\delta = 0.2$ ;  $\kappa = 6.0$ ;  $\eta = 0.3$  ( $1 - \tau = 0.1$ ;  $2 - \tau = 0.3$ ;  $3 - \tau = 0.5$ ); б) случаю разрывного фронта:  $\delta = 0.35$ ;  $\kappa = 6.0$ ;  $\eta = 0.3$  ( $1 - \tau = 0.1$ ;  $2 - \tau = 0.25$ ;  $3 - \tau = 0.4$ ).

можно получить следующую асимптотическую формулу для  $\Delta\xi$ :

$$\Delta\xi = \frac{1}{\kappa(1+b)} \left[ \frac{1+b-F'(1)}{G'(1)(1+b-F'(1))-1} - \frac{1+b-F'(0)}{G'(0)(1+b-F'(0))-1} \right] \ln \frac{1}{\varepsilon}. \quad (32)$$

В случае разрывного фронта ширину фронта определим как расстояние между концентрационными точками  $\theta = \theta^*$  и  $\theta = 1 - \varepsilon$  и имеем следующее асимптотическое выражение:

$$\Delta\xi = \frac{1}{\kappa(1+b)} \frac{1+b-F'(1)}{G'(1)(1+b-F'(1))-1} \ln \frac{1}{\varepsilon}. \quad (33)$$

Рассмотрим два важных частных случая общей модели (1) - (4).

Пусть при любых  $c$  отношение равновесных значений величин адсорбции на центрах двух типов  $f_1(c)/f_2(c) \equiv \alpha$  постоянно. Введем суммарную равновесную величину адсорбции  $f(c) = f_1(c) + f_2(c)$ . Тогда частные изотермы равновесия  $a_1 = f_1(c)$  и  $a_2 = f_2(c)$  можно записать в виде:

$$f_1(c) = \delta f(c); \quad f_2(c) = (1 - \delta)f(c), \quad (34)$$

где  $\delta \equiv \alpha/(1 + \alpha)$ . С точностью до обозначений мы получили модель, рассмотренную в [1]. В этой модели  $\delta$  - доля сорбционной емкости материала, приходящаяся на легкодоступные центры. Функции  $F(\theta)$ ,  $G(\varphi)$  и  $H(\theta)$  принимают следующий вид:

$$F(\theta) = \frac{\delta}{1 - \delta} \frac{f(c_0 + \theta(c' - c_0)) - f(c_0)}{f(c') - f(c_0)};$$

$$G(\varphi) = \frac{f^{-1}(f(c_0) + \varphi(f(c') - f(c_0))) - c_0}{c' - c_0};$$

$$H(\theta) = \frac{1 - (1 - \delta)F'(\theta)}{\kappa \left( G \left( \frac{\theta}{1 - \delta} - F(\theta) \right) - \theta \right)}.$$

Если изотерма  $f(c)$  выпукла, стационарный фронт существует, и будет непрерывным тогда, когда для всех  $\theta \in (0; 1)$  справедливо неравенство  $F(\theta) < \theta/(1 - \delta)$ , и разрывным в противном случае.

Рассмотрим конкретные примеры, когда  $f(c)$  является изотермой Ленгмюра и изотермой Фрейндлиха.

Пусть  $f(c) = a_{\infty}c/(k + c)$ . Тогда функции  $F(\theta)$ ,  $G(\varphi)$  и  $H(\theta)$  имеют вид:

$$F(\theta) = \frac{\delta(1 + \eta)\theta}{(1 - \delta)(\theta + \eta)};$$

$$G(\varphi) = \eta\varphi / (1 + \eta - \varphi);$$

$$H(\theta) = \frac{[\delta\eta(\eta + 1) - (\theta + \eta)^2]}{\kappa\theta(1 - \theta)(\theta + \eta)^3} \times [\eta(\eta + 1)(1 - \delta) + \theta - \theta^2],$$

где  $\eta \equiv (c_0 + k)/(c' - c_0)$ . Если  $\eta/(\eta + 1) > \delta$ , то фронт будет непрерывным, в противном случае – имеет обрывную часть. На рис. 3 сопоставлены профили концентраций  $\theta$  для разных времен  $\tau$ , рассчитанных как для полной модели (5) - (8), так и для приближения стационарного фронта, причем наборы параметров модели для рис. 3а соответствуют случаю непрерывного фронта, для рис. 3б – разрывного.

Пусть  $f(c) = \kappa c^m$ ,  $0 < m < 1$ . Функции  $F(\theta)$ ,  $G(\varphi)$  и  $H(\theta)$  имеют вид:

$$F(\theta) = \frac{\delta[(\eta_1 + \theta)^m - \eta_1^m]}{(1 - \delta)\eta_2};$$

$$G(\varphi) = (\eta_1^m + \varphi\eta_2)^{1/m} - \eta_1;$$

$$H(\theta) = [\eta_2 - \delta m(\eta_1 + \theta)^{m-1}] \times$$

$$\times \left\{ \kappa\eta_2 \left[ \left( \frac{\eta_2\theta - \delta(\eta_1 + \theta)^m + \eta_1^m}{1 - \delta} \right)^{\frac{1}{m}} - \theta - \eta_1 \right] \right\}^{-1},$$

где  $\eta_1 = c_0/(c' - c_0)$ ,  $\eta_2 = (\eta_1 + 1)^m - \eta_1^m$ . Если  $c_0 = 0$ , то образуется обрывный стационарный фронт, если же  $c_0 \neq 0$ , то при  $\eta_2\eta_1^{1-m}/m > \delta$  существует непрерывный стационарный фронт, в противном случае – разрывный.

Другой практически интересный случай общей модели (1) - (4) возникает, когда изотерма  $a_1 = \Gamma c$  линейна. Этот случай соответствует ситуации, когда часть адсорбционных центров принадлежит легкодоступным порам больших размеров (макропорам), сорбция в которых описывается линейной изотермой, а другая часть центров находится в более труднодоступных мезо- или микропорах, сорбция в которых описывается существенно нелинейной изотермой. Для этого случая:

$$F(\theta) = \Gamma\theta(c' - c_0)/(f_2(c') - f_2(c_0));$$

$$G(\varphi) = (f_2^{-1}(f_2(c_0) + \varphi(f_2(c') - f_2(c_0))) - c_0)/(c' - c_0);$$

$$H(\theta) = 1/(\kappa(1 + b)(G(\theta) - \theta)),$$

где  $b \equiv F(1) = \Gamma(c' - c_0)/(f_2(c') - f_2(c_0))$ . Рассматриваемая модель может иметь только непрерывный

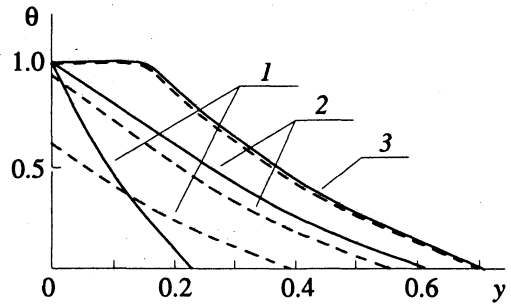


Рис. 4. Профили концентрации  $\theta(y, \tau)$  для модели с линейной изотермой  $a_1 = \Gamma c$ , рассчитанные для изотермы Ленгмюра по полной модели (сплошные линии) и по приближению стационарного фронта (пунктирные линии) для различных времен  $\tau$  (1 –  $\tau = 0.05$ ; 2 –  $\tau = 0.2$ ; 3 –  $\tau = 0.5$ ) и значений параметров  $b = 0.3$ ;  $\kappa = 6.0$ ;  $\eta = 0.05$ .

стационарный фронт, который всегда существует, если изотерма  $a_2 = f_2(c)$  выпукла.

В частности, для изотермы Ленгмюра  $f_2(c) = a_\infty c/(k + c)$ :

$$F(\theta) = \Gamma\theta(k + c)(k + c')/(a_\infty\kappa);$$

$$G(\varphi) = \eta\varphi/(1 + \eta - \varphi);$$

$$H(\theta) = -(1 + \eta - \theta)/(\kappa\theta(1 + b)(1 - \theta)),$$

где  $\eta \equiv (c_0 + k)/(c' - c_0)$ . На рис. 4 изображены профили концентраций для последней модели, рассчитанные как для полной модели (5) - (8), так и для приближения стационарного фронта.

Ширина стационарного фронта в этом случае имеет вид:

$$\Delta\xi = \frac{2\eta + 1}{\kappa(1 + b)} \ln \frac{1}{\varepsilon}.$$

Полученные результаты будут использованы в следующем сообщении для обработки дополнительной серии динамических экспериментов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бельнов В.К., Сафонов М.С., Зюзин А.Ю. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 582.
2. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1966. С. 166 - 173.
3. Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовича, И. Стиган. Пер. с англ. М.: Наука, 1979. С. 688.
4. Горшков В.И., Сафонов М.С., Воскресенский Н.М. Ионный обмен в противоточных колоннах. М.: Наука, 1981. С. 59 - 65.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 532.74

### АССОЦИАЦИЯ Pd-(*n*-СУЛЬФОФЕНИЛ)ЭТИОПОРФИРИНА И ТЕТРА(4-N-МЕТИЛПИРИДИЛ)ПОРФИНА В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ

© 1993 г. В. В. Сапунов, Г. Д. Егорова

*Академия наук Беларуси,  
Институт молекулярной и атомной физики, Минск  
Поступила в редакцию 02.02.93 г.*

Установлено, что мезо-тетра(4-N-метилпиридил)порфин (I) при  $c < 10^{-4}$  моль/л и 293 К не ассоциирует ни в воде, ни в диметилформамиде (ДМФА), ни в их смесях. В то же время обнаружено, что этот порфирин эффективно ассоциирует в смесях ДМФА с водой при наличии в растворе другого порфирина – комплекса мезо-моно(*n*-сульфофенил)этиопорфирина с  $Pd^{2+}$  (II), который в этих растворах не ассоциирует. Этот эффект объяснен изменением структуры раствора при введении II, который связывает растворитель и является высаливателем для I. Изучена ассоциация II в смесях ДМФА с водой. Установлено, что его образующиеся ассоциаты – димеры. Проведено сравнение изменения эффективности ассоциации II при варьировании доли воды в растворе с изменениями макроскопических характеристик растворителя. Сделан вывод о том, что ассоциаты изученных порфиринов образуются в результате сольвофобного взаимодействия молекул порфиринов с молекулами растворителя и взаимодействия молекул растворителя между собой.

Большинство сложных органических соединений образуют в определенных условиях ассоциаты. Ассоциация молекул может существенно влиять на их свойства. Поэтому изучение ассоциации различных классов соединений проводится достаточно широко [1]. Однако многие важные вопросы, относящиеся к ассоциации молекул, остаются до конца невыясненными. К ним относятся механизм ассоциации многих соединений; механизм, обуславливающий спектральные изменения при ассоциации молекул, и другие. В ряде работ показано, что в водных растворах, содержащих два водорастворимых порфирина, имеющих по четыре противоположно заряженные группы (у каждого порфирина ионные группы имеют один знак), эффективно образуются ассоциаты (в основном, гетеродимеры) – вследствие электростатического притяжения [2 - 4].

В данной работе изучено образование ассоциатов из молекул мезо-тетра(4-N-метилпиридил)порфина (I) и комплекса мезо-моно(*n*-сульфофенил)этиопорфирина с  $Pd^{2+}$  (II) в отдельности для каждого порфирина и для их смесей. Эта пара соединений отличается от ранее рассмотренных тем, что в молекуле I имеется четыре группы, несущие положительный заряд, а у молекулы II – одна группа, имеющая отрицательный заряд. Структурные формулы изученных соединений приведены на рис. 1. Предполагалось получить данные об особенностях ассоциации таких порфиринов и о механизме ассоциации тетрапиррольных молекул. Ассоциация изучена при комнатной температуре с помощью регистрации спектров поглощения растворов порфиринов на спектрофотометрах "Unicam SP-700" и СФ-14.

Для максимумов полос поглощения II в диметилформамиде (ДМФА) стандартным методом определены значения молярных коэффициентов экстинкции:  $125.0 \times 10^3$ ;  $7.9 \times 10^3$  и  $17.2 \times 10^3$  л/моль см при 395, 516 и 548 нм соответственно.

Для существования ионных групп в растворе необходимо, чтобы растворитель имел высокую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon$ ). Чем выше  $\epsilon$ , тем, в принципе, больше степень диссоциации ионных групп и противоионов. Большая величина  $\epsilon = 81$  (293 К) – у воды, в которой хорошо растворяется I. Но II в воде не растворяется. Поэтому в качестве растворителя для этой пары порфиринов использовали смесь вода–ДМФА ( $\epsilon = 32$ , 293 К [5]); ДМФА обладает достаточно высокой  $\epsilon$  и хорошо смешивается с водой. Использование подобных растворителей представляет интерес и в связи с тем, что в биологических объектах тетрапиррольные соединения находятся в водосодержащих средах. Поскольку существовала вероятность того, что в воде, ДМФА или их смесях будут образовываться и гомоассоциаты I или II, что может повлиять на образование гетероассоциатов, первоначально изучили эффективность ассоциации порфиринов в отдельности.

Установлено, что в рассмотренном интервале концентраций ( $c < 10^{-4}$  моль/л) соединение I не ассоциирует ни в воде (это отмечено еще в [6, 7]), ни в ДМФА, ни в их смесях при различных соотношениях обоих растворителей. Отсутствие ассоциации I в различных растворителях, очевидно, обусловлено спецификой структуры молекулы. Обычно водорастворимые порфирины склонны к ассоциации в водных растворах и органических



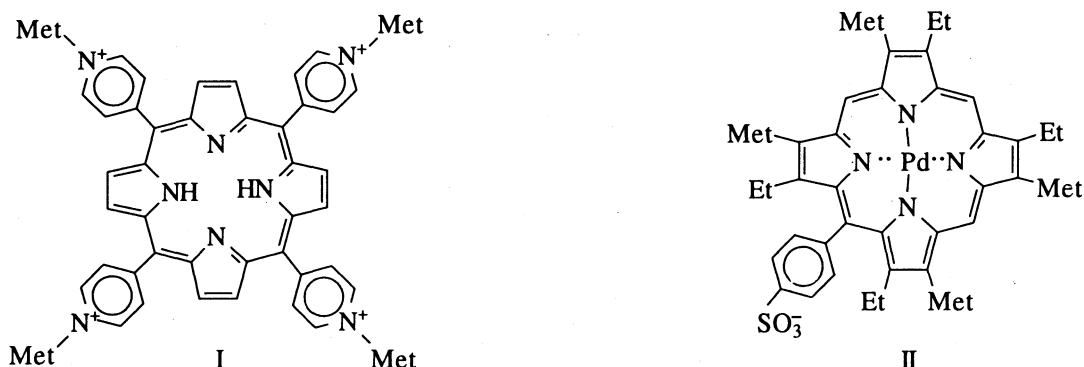


Рис. 1. Структурные формулы соединений I и II.

растворителях. Это можно объяснить тем, что макроцикл порфирина является гидрофобным, а ионные группы на периферии (карбоксо-, сульфо-группы) гидрофильными, для органических растворителей макроцикл – сольвофильный, а ионные группы – сольвофобные. Сочетание двух различных видов взаимодействий макроцикла и периферии молекул порфиринов и растворителей и приводит к ассоциации молекул порфиринов в результате сольвофобного взаимодействия. Для I, как отмечено в [6], положительный заряд более делокализован по молекуле порфирина, чем для вышеописанных ионных групп, в результате чего гидрофобность макроцикла уменьшается и гидрофобное взаимодействие здесь должно быть существенно слабее. Кроме того, возможно, что пиридиниевые группы I достаточно активно взаимодействуют с различными растворителями. Это предположение следует из хорошей смешиваемости их аналога – пиридина с большинством растворителей. Подробнее механизм ассоциации обсуждается ниже.

Молекулы II не ассоциируют в ДМФА ( $c < 10^{-4}$  моль/л), но образуют ассоциаты в смесях ДМФА с водой. Обнаружено, что при постепенном добавлении в раствор II в ДМФА воды первоначально ассоциаты не образуются: спектр поглощения II не изменяется, закон Бера выполняется. Это имеет место, пока мольная доля воды в растворе не достигнет 0.44. При дальнейшем увеличении доли воды в растворе наблюдается отклонение от закона Бера для полос поглощения мономера II, появление и рост новых полос поглощения, расположенных при больших длинах волн по сравнению с полосами мономеров (сдвиг – 10 - 12 нм).

Ряд полученных спектров приведен на рис. 2. Спектры скорректированы для получения изобестических точек. Коррекция обусловлена непостоянством объема раствора и концентрации. Для спектров наблюдали изобестические точки при 495, 534 и 560 нм. Эти данные свидетельствуют в пользу того, что в таких растворах присутствуют два вида молекул: мономеры II и его ассоциаты одного вида. Для определения числа молекул

II в ассоциате применяли метод, предложенный в [8]. Уравнение для константы равновесия  $K_{ac}$  процесса ассоциации  $n(\text{II}) \rightleftharpoons (\text{II})_n$  можно записать в виде

$$K_{ac} = c_{ac} / c_m^n = (c - c_m) / n c_m^n, \quad (1)$$

где  $c_{ac}$ ,  $c_m$  и  $c$  – концентрации ассоциатов, мономеров и полная концентрация вещества в растворе соответственно. Из (1) можно получить следующее выражение:

$$\lg(nK_{ac}) + n \lg c_m = \lg(c - c_m). \quad (2)$$

Используя выражение (2), можно определить  $n$  как тангенс угла наклона зависимости  $\lg(c - c_m)$  от  $\lg c_m$ . Величины  $c_m$  определяли из спектров поглощения растворов с постоянной мольной долей воды 0.47 (чтобы  $K_{ac} = \text{const}$ ) и с разными  $c$  (используя соотношение для оптической плотности раствора  $D_m = \epsilon_m c_m l$ , где  $\epsilon_m$  – молярный коэффициент экстинкции для полосы поглощения мономеров при  $\lambda = 544$  нм, где вклад поглощения ассоциатов мал,  $l$  – длина кюветы).

Величина  $n$ , определенная таким путем, равна  $2.1 \pm 1$ . Следовательно, ассоциаты II в смесях ДМФА с водой являются димерами (спектральные изменения при разной доле воды схожи). По формуле (1) определили величины  $K_{ac}$ . Эти величины зависели от доли воды в растворе и возрастали от  $8.0 \times 10^2$  л/моль при мольной доле воды 0.47 до  $12.4 \times 10^4$  л/моль при мольной доле воды 0.58.

Увеличение констант  $K_{ac}$  при возрастании доли воды в растворе можно сопоставить с изменением ряда важных макроскопических характеристик растворов. Согласно [5], при увеличении мольной доли воды в смеси с ДМФА с 0 до 0.58 плотность раствора ( $\rho$ ) возрастает с 949 до 989 кг/м<sup>3</sup>, динамическая вязкость ( $\eta$ ) с  $0.92 \times 10^{-3}$  до  $2.6 \times 10^{-3}$  Па с, диэлектрическая проницаемость – с 32 до 46, адиабатическая сжимаемость ( $\beta$ ) уменьшается с  $49.8 \times 10^{-11}$  до  $\sim 37 \times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/Н (все при 293 К).

Следует отметить, что увеличение  $\eta$  здесь не того типа, который наблюдается при добавлении к маловязкому растворителю высоковязкого. Для ДМФА и воды в отдельности значения  $\eta$  при

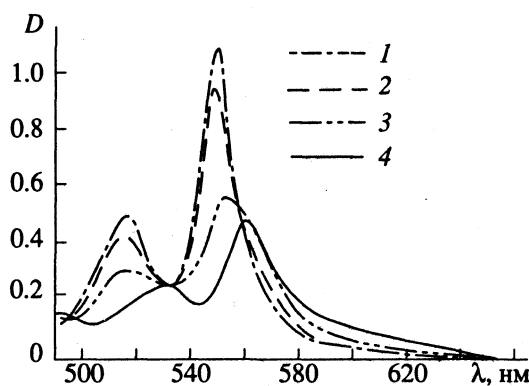


Рис. 2. Спектры поглощения II в ДМФА с водой. Мольные доли воды в растворе равны: 1 – 0; 2 – 0.47; 3 – 0.51; 4 – 0.63. Концентрация II в ДМФА –  $6.3 \times 10^{-5}$  моль/л.

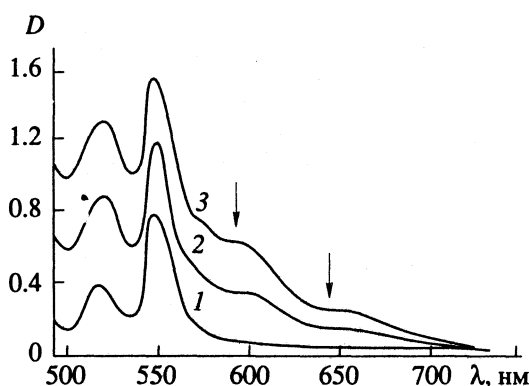


Рис. 3. Спектры поглощения смеси I и II в ДМФА с водой при их концентрациях: 1 –  $2.04 \times 10^{-5}$  и 0; 2 –  $1.94 \times 10^{-5}$  и  $2.7 \times 10^{-5}$ ; 3 –  $1.85 \times 10^{-5}$  и  $5.1 \times 10^{-5}$  моль/л. Мольные доли воды: 1 – 0; 2 – 0.18; 3 – 0.31. Стрелками отмечены положения максимумов полос мономеров I.

293 К близки (для воды  $\eta = 1.00 \times 10^{-3}$  Па с). Очевидно, что значительное возрастание  $\eta$  для смеси ДМФА с водой по сравнению с отдельными растворителями обусловлено существенным возрастанием взаимодействия между молекулами растворителя в смеси ДМФА с водой. Увеличение  $\rho$  и уменьшение  $\beta$ , очевидно, связаны с уменьшением “свободного объема” в растворителе, т.е. объема пространства между молекулами растворителя, в котором могут разместиться молекулы растворенного вещества. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что существенное увеличение эффективности ассоциации II при увеличении доли воды в растворе обусловлено усилением взаимодействия молекул растворителя между собой и молекул растворителя с молекулами растворенного вещества. Последнее – в результате уменьшения расстояния между молекулами растворителя и растворенного вещества. Следовательно, процесс ассоциации II обусловлен взаимодействием его молекул с молекулами

растворителя и молекул растворителя между собой.

С целью достижения условий, благоприятных для образования гетероассоциатов из молекул I и II в смесях ДМФА с водой (такие условия, в частности, мольная доля воды в растворе, относительные и абсолютные концентрации порфиринов не были известны), приготовили две серии образцов. Первая серия образцов приготовлена следующим образом. К раствору II в ДМФА постепенно добавляли небольшие количества раствора I в воде. При этом концентрация II уменьшалась от  $2.05 \times 10^{-5}$  до  $1.85 \times 10^{-5}$  моль/л (за счет увеличения объема раствора). Для I концентрация возрастала с 0 до  $5.1 \times 10^{-5}$  моль/л. Мольная доля воды возрастала от 0 до 0.31.

Ряд полученных таким образом спектров поглощения приведен на рис. 3. Спектры скорректированы для случая постоянного объема (так как он не был постоянным). Обнаружено, что для таких растворов спектры II при добавлении I изменяются мало. Спектры I в растворах с II существенно отличаются от спектров I, наблюдаемых без II в ДМФА, воде или их смесях. Полосы поглощения I в присутствии II сдвигаются в сторону больших длин волн. Их длинноволновые максимумы меняют положение с 591 и 647 нм до 600 и 656 нм соответственно. При этом полосы I уширяются и сильно перекрываются друг с другом. Вид и положение полос I в присутствии II в смесях ДМФА с водой соответствует характеристикам полос поглощения ассоциатов I. Такие ассоциаты удалось получить в виде пленок путем упаривания на кварцевых пластинах растворов I в ДМФА. Этот спектр ассоциатов I приведен на рис. 4.

Таким образом, установлено, что при добавлении к раствору II в ДМФА небольших количеств раствора I в воде (мольная доля воды не превышала 0.31) в смешанном растворе не происходит образование гетероассоциатов из молекул порфиринов, несмотря на наличие у I четырех групп, несущих положительные заряды, а у II – одной группы, несущей отрицательный заряд. Этот результат можно объяснить слабой степенью диссоциации ионных пар (заряженные группы + противоионы) в растворителе с недостаточно большой величиной диэлектрической проницаемости. Как отмечалось выше, для ДМФА значение  $\epsilon = 32$ , а для смеси, где мольная доля воды изменяется от 0 до 0.31, значение  $\epsilon$  изменяется от 32 до 40 [5], что значительно меньше величины  $\epsilon$  для воды ( $\epsilon = 81$ ). Молекулы II остаются в таких растворах в виде мономеров, а молекулы I образуют гомоассоциаты. Последний результат достаточно необычен, поскольку, как отмечено выше, I не ассоциирует ни в воде, ни в ДМФА, ни в их смесях при любых соотношениях растворителей. Следовательно, наблюдаемая ассоциация I в смесях ДМФА с водой обусловлена присутствием в растворе молекул II. Этот факт можно объяснить тем, что в указанных растворах происходит процесс высаливания (ассоциация молекул – на-

чальная стадия высаливания). Высаливатель – II, который взаимодействует с молекулами ДМФА (поскольку хорошо растворяется в нем) и в меньшей степени – с молекулами воды (за счет сульфогрупп), и связывает большое число молекул ДМФА, которые в свою очередь связывают молекулы воды. В результате ослабляется взаимодействие молекул I с молекулами растворителя и порфирин ассоциирует.

Ранее в [9] уже было обнаружено аналогичное явление. А именно, в водных растворах, содержащих палладиевые комплексы мезо-тетра(*n*-сульфофенил)порфина (III) и его хлорина (IV) при увеличении концентрации III наблюдали дополнительное образование димеров IV. Можно сделать вывод о том, что, как в [9], так и в описываемом случае, присутствие порфирина существенно изменяет структуру водного раствора. То, что один порфирин, не образуя ассоциатов или комплексов с другим порфирином, может оказывать существенное влияние на характеристики второго порфирина, представляется важным для анализа процессов с участием тетрапиррольных соединений в биологических объектах.

Вторая серия образцов приготовлена следующим образом. К раствору I в воде постепенно добавляя небольшие количества раствора II в ДМФА. При этом концентрация I уменьшалась с  $2.14 \times 10^{-5}$  до  $1.9 \times 10^{-5}$  моль/л (за счет увеличения объема раствора). Для II концентрация возрастала с 0 до  $5.7 \times 10^{-5}$  моль/л. Мольная доля воды в растворе уменьшалась с 1 до 0.88, т.е. в растворе преобладали молекулы воды над молекулами ДМФА. Для этой серии растворов установлено образование гетероассоциатов – пентамеров, в которые входят одна молекула I и четыре молекулы II. Наблюдаемую высокую эффективность такого процесса можно объяснить высокой степенью диссоциации ионных пар (ионных групп и противоионов) в растворителях с большими значениями  $\epsilon$ . Величина  $\epsilon$  равнялась 81 - 66 в зависимости от доли воды, последнее значение было при мольной доле воды 0.88 (наименьшей для этой серии растворов). Детальное изучение образования указанных пентамеров и ряда их характеристик проведено в отдельной работе.

В литературе нет единого мнения по вопросу о механизме ассоциации сложных органических молекул. В ряде работ ассоциация порфиринов в водных и неводных средах объяснена осуществлением ван-дер-ваальсовских взаимодействий [4, 6] и прежде всего дисперсионного взаимодействия, поскольку у большинства порфиринов нет постоянного дипольного момента. Такое взаимодействие, являясь взаимодействием электрических зарядов, должно существенно зависеть от величины  $\epsilon$ . Представляется, что относительно небольшие изменения  $\epsilon$  при рассмотренном изменении доли воды в растворе не могут объяснить изменения константы  $K_{ac}$  в 100 раз. Поэтому влияние ван-дер-ваальсовского взаимодействия на образование ассоциатов, очевидно, не является

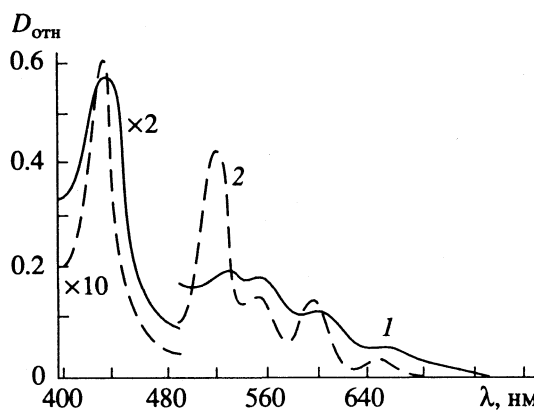


Рис. 4. Спектры поглощения соединения I: 1 – пленка на кварцевой подложке, 2 – в ДМФА с водой (мольная доля воды – 0.25).

основным. Ряд авторов полагает, что в процессе ассоциации сложных органических молекул основную роль играют взаимодействие молекул растворенного вещества с растворителем и молекул растворителя между собой [1, 10].

Полученные в настоящей работе данные – определенная корреляция значений  $K_{ac}$  и ряда макроскопических характеристик растворителя ( $\eta$ ,  $\rho$ ,  $\beta$ ) для растворов с II и решающее влияние на ассоциацию I в смесях ДМФА с водой присутствия в растворе II, свидетельствуют в пользу второй точки зрения. Ассоциаты этих порфиринов образуются в результате сольвофобного взаимодействия молекул порфиринов с молекулами растворителя и взаимодействия молекул растворителя между собой (сюда нужно отнестись и II в случае ассоциации I), последнее приводит к созданию достаточно упругой структуры растворителя, в результате чего сольвофобное взаимодействие усиливается.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Южаков В.И. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 2007.
2. Shimidzu T., Iyoda T. // Chem. Lett. 1981. P. 853.
3. Ojadi E., Selzer R., Linchitz H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 25. P. 7783.
4. Hofstra U., Koeharst R.B.M., Schaafsma T. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 13. № 6. P. 555.
5. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Г.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Ч. I. Иваново, 1988. 216 с.
6. Pasternack R.F., Huber P.R., Boyd P. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 92. № 13. P. 4511.
7. Сапунов В.В., Егорова Г.Д. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 55. № 3. С. 439.
8. Zanker V. // Z. Phys. Chem. 1952. V. 199. № 4. S. 225.
9. Сапунов В.В., Егорова Г.Д. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 471.
10. Левшин Л.В., Рьжиков Б.Д., Савельев В.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 20. № 5. С. 912.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.  
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОНИЦАЕМОСТИ АММИАКА  
ЧЕРЕЗ ПЕРФТОРИРОВАННУЮ СУЛЬФОКАТИОНИТОВУЮ  
МЕМБРАНУ В  $\text{Cu}^{2+}$ -ФОРМЕ**

© 1993 г. С. А. Чижанов, В. В. Валувев, А. В. Воробьев, В. И. Волков  
Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва  
Поступила в редакцию 20.04.93 г.

Исследованы особенности трансмембранного переноса аммиака через перфторированные сульфокатионитовые мембраны в смешанной  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ -форме, заключающиеся в том, что молекулы аммиака диффундируют через мембрану посредством перескока по аксиальным координационным позициям противоиона  $\text{Cu}^{2+}$ . Выявлено, что проницаемость существенным образом зависит от количества образующихся в мембране димеров меди(II), которые лимитируют транспорт аммиака, приводя к резкому уменьшению потока газа через мембрану. Предложена модель в рамках теории протекания для описания зависимости коэффициента проницаемости аммиака от концентрации меди(II), хорошо согласующаяся с экспериментальными данными.

В современных условиях, когда энергетические и экологические проблемы стоят наиболее остро, мембранные методы выделения аммиака из газовых смесей для многих отраслей химической и металлургической промышленности становятся вполне конкурентоспособными наряду с традиционными (криогенным, адсорбционным и т.д.). В последнее время для решения этой задачи наравне с газоразделительными [1] все чаще применяются ионообменные мембраны, в частности перфторированные сульфокатионитовые [2, 3], обладающие высокими эксплуатационными качествами. Использование этих мембран в кислой форме позволяет получать высокие значения коэффициента проницаемости (до  $10^{-7}$  см<sup>3</sup> см/(см<sup>2</sup> с смHg) в условиях низких влажностей) наряду с хорошей селективностью.

С другой стороны, кажется заманчивым использование мембран в формах ионов металлов промежуточных групп, комплексообразование которых с молекулами аммиака [4] может создать хорошие предпосылки для его транспорта через мембрану. На основании исследований методом ЭПР процессов комплексообразования ионов меди(II) с аммиаком в перфторированных сульфокатионитовых мембранах и полых волокнах [5, 6] было высказано предположение о возможности транспорта аммиака через эти мембраны в  $\text{Cu}^{2+}$ -форме, обусловленного особенностями комплексообразования противоионов меди(II) с молекулами аммиака.

Ионы  $\text{Cu}^{2+}$  образуют квадратно-плоские  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  и октаэдрические  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  (или в виде квадратной пирамиды  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$  комплексы, имеющие одну и ту же группу симметрии  $O_{4h}$ , что су-

щественно облегчает их переход друг в друга при изменении концентрации аммиака в ближайшем окружении [5]. Более слабая связь противоиона меди(II) с молекулами аммиака, расположенными в аксиальных позициях, по сравнению с расположенными в экваториальной плоскости координационного октаэдра комплекса  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ , позволяет осуществить механизм транспорта аммиака посредством перескока по аксиальным позициям координационного октаэдра противоиона  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 1). В этом проявляется специфичность переноса  $\text{NH}_3$  через мембраны в медной форме.

Ионы  $\text{Zn}^{2+}$ , имеющие близкие к  $\text{Cu}^{2+}$  ионные радиусы (0.074 и 0.072 нм по Гольдшмидту соответственно), образуют с молекулами аммиака устойчивые тетраэдрические  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  (группа симметрии  $T_d$ ) и октаэдрические  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  комплексы (группа симметрии  $O_{4h}$ ) [4]. Процесс перескока молекул аммиака по комплексам  $\text{Zn}^{2+}$  в мембране будет затруднен перестройкой симметрии (от группы  $O_{4h}$  к группе  $T_d$  и обратно), вследствие чего специфичность переноса аммиака через мембрану в  $\text{Zn}^{2+}$ -форме (в отличие от  $\text{Cu}^{2+}$ -формы) не будет проявляться.

Таким образом, мы получим хорошую возможность изучения особенностей предложенного механизма транспорта аммиака в зависимости от концентрации меди(II), создав смешанную  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ -форму мембраны.

В данной работе обсуждаются особенности переноса аммиака, выявленные при исследовании его проницаемости через перфторированные сульфокатионитовые мембраны в смешанной  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ -форме. Показано, что проницаемость

аммиака существенным образом зависит от количества образующихся в мембране димеров меди(II). Предложена модель для описания зависимости коэффициента проницаемости аммиака от концентрации меди(II), хорошо согласующаяся с экспериментальными данными.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные пленки сульфонилфторидного сополимера гидролизовали в морфолине при комнатной температуре в течение 48 ч [7]. После отмывания в воде в течение 2 ч проводили три цикла кондиционирования (в 1 н. HCl и в 1 н. NaOH), после чего мембраны переводили в H<sup>+</sup>-форму, а затем в смешанную Cu<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup>-форму из 0.1 М водного раствора (CuSO<sub>4</sub> + ZnSO<sub>4</sub>). Заданную мольную долю меди(II) в мембране получали, выдержав ее до установления равновесия в водном растворе солей меди(II) и цинка с заданным соотношением [Cu<sup>2+</sup>] : [Zn<sup>2+</sup>] ([Cu<sup>2+</sup>] и [Zn<sup>2+</sup>] – концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> соответственно) [8]. В полученных образцах концентрацию меди(II) контролировали по спектрам ЭПР [9].

Измерения коэффициента проницаемости аммиака проводили газохроматографическим методом. Мембрану помещали в измерительную ячейку, в одну из полостей которой постоянно подавали сухой газообразный аммиак (при давлении 1 атм), а другую обдували газом-носителем (азотом). Рабочая площадь мембраны составляла 18.85 см<sup>2</sup>. Для уменьшения возможных разбросов изучаемых характеристик все измерения проводили на одном образце, в котором изменяли содержание меди(II): перед каждым последующим измерением мембрану переводили сначала в H<sup>+</sup>-форму (в 1 н. HCl), а затем в заданную Cu<sup>2+</sup>-Zn<sup>2+</sup>-форму.

Долю димеров меди(II) в образцах определяли аналогично методике, описанной в [5], – из отношения интенсивностей сигналов ЭПР в обычных полях (3000 Гс) и в “половинном” поле (1600 Гс). Регистрацию спектров ЭПР проводили на ЭПР-спектрометре ER-420 (Bruker, ФРГ).

Все измерения проводили на сухих мембранах. Для чего мембраны, помещенные в измерительную ячейку (для ЭПР-измерений в кварцевые ампулы), обдували сухими потоками аммиака и азота в течение длительного времени (около 8 ч). Измерения проводили после установления постоянной величины коэффициента проницаемости.

Измерения коэффициента растворимости аммиака проводили на бесах Мак-Бена по методике, описанной в [10].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента проницаемости аммиака (Π) от мольной доли меди(II) в мембране  $x = [Cu^{2+}]/([Cu^{2+}] + [Zn^{2+}])$ . При

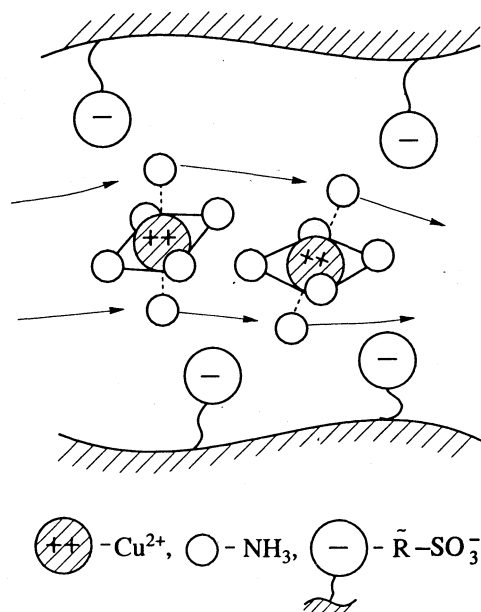


Рис. 1. Схема транспорта аммиака через мембрану в Cu<sup>2+</sup>-форме по координационным сферам ионов меди(II).

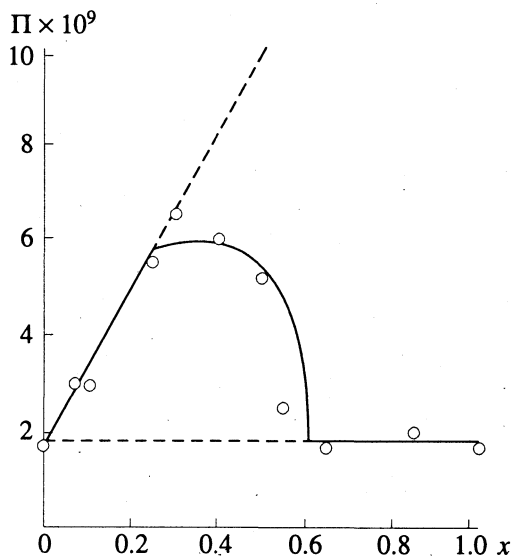


Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости аммиака Π (см<sup>3</sup> см/(см<sup>2</sup> с смHg)) от мольной доли меди(II) в мембране x.

$x < 0.3$  проницаемость линейно возрастает с увеличением  $x$ :

$$\Pi = \Pi_0 + \Pi_1 x, \quad (1)$$

где  $\Pi_0 = 1.7 \times 10^{-8}$  см<sup>3</sup> см/(см<sup>2</sup> с смHg) и  $\Pi_1 = 1.6 \times 10^{-7}$  см<sup>3</sup> см/(см<sup>2</sup> с смHg). При  $x > 0.3$  величина Π достаточно резко падает и при  $x > 0.6$  практически перестает зависеть от  $x$ , выходя на стационарное значение  $\Pi_r = 1.7 \times 10^{-8}$  см<sup>3</sup> см/(см<sup>2</sup> с смHg), которое совпадает с величиной  $\Pi_0$ . Оказалось, что уменьшение величины Π происходит при значе-

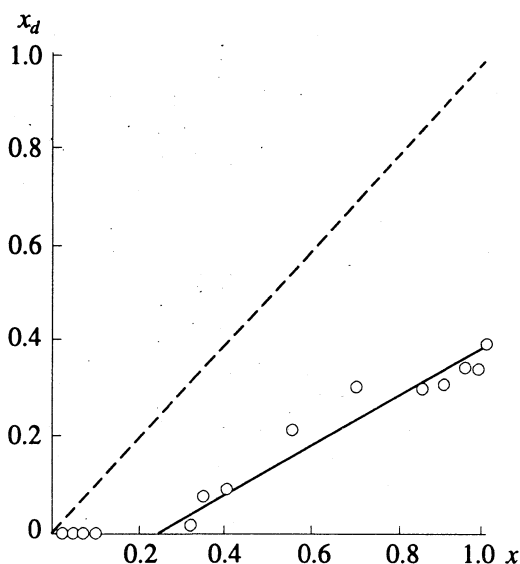


Рис. 3. Зависимость доли ионов меди(II), существующих в мембране в виде димеров,  $x_d$  от мольной доли меди(II) в мембране  $x$ .

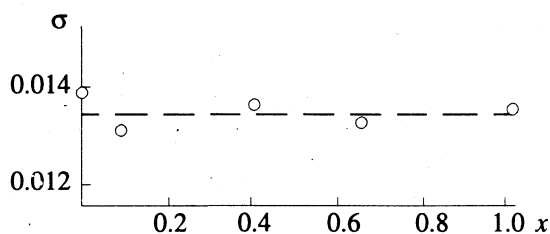


Рис. 4. Зависимость коэффициента растворимости аммиака  $\sigma$  (г/г мембраны) от мольной доли меди(II) в мембране  $x$ .

ниях  $x$ , при которых начинается образование димеров  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$  в мембране (см. рис. 3, где представлена зависимость мольной доли ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , существующих в мембране в виде димеров,  $x_d$  от  $x$ ).

Полученный ход зависимости  $\Pi = \Pi(x)$  может быть понят на основе известных представлений о субмикроструктуре перфторированной сульфокатионообменной мембраны. Согласно [11], в аморфной части таких мембран формируется сеть разветвленных взаимопересекающихся ионных каналов, в которых перенос ионов и молекул воды реализуется при перескоках между ионными группами. В нашем случае в качестве противоионов выступают двухзарядные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , каждый из которых своим зарядом компенсирует заряд двух групп  $\text{SO}_3^-$ .

Константу проницаемости мембраны можно представить в виде:

$$\Pi = \sigma D_{\text{eff}}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  и  $D_{\text{eff}}$  — коэффициенты растворимости и диффузии аммиака в мембране соответственно. В общем случае они оба зависят от ионной

формы мембраны. Для смешанной  $\text{Cu}^{2+}\text{-Zn}^{2+}$ -формы мембраны коэффициент растворимости аммиака оказался не зависящим от мольной доли меди(II) в мембране (рис. 4).

Определим коэффициент  $D_{\text{eff}}$  аналогично [12] для двухфазной среды:

$$D_{\text{eff}} = x D_{\text{Cu}}^* + (1 - x) D_{\text{Zn}}, \quad (3)$$

где  $D_{\text{Zn}}$ ,  $D_{\text{Cu}}^*$  — коэффициенты диффузии аммиака в  $\text{Zn}^{2+}$ - и  $\text{Cu}^{2+}$ -формах мембраны соответственно.

Однако, как следует из рис. 2, выражение (3) хорошо описывает экспериментальные значения только для  $x < 0.3$ , т.е. до начала образования димеров  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$  в мембране. Согласно предложенной структуре димеров меди(II) в перфторированных сульфокатионитовых мембранах [13], аксиальные позиции ионов меди(II) уже заняты атомами кислорода сульфогрупп, в результате чего предложенный механизм транспорта аммиака по димерам  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$  не реализуется. Тогда в выражениях (1) и (3) вместо  $x$  — мольной доли меди(II) в мембране следует поставить  $x_m = x - x_d$  — мольную долю ионов меди(II), существующих в мембране в виде отдельных ионов. Однако такая замена в (1) экспериментально наблюдаемого резкого уменьшения коэффициента проницаемости аммиака не объясняет.

В общей сетке взаимопересекающихся ионных каналов можно выделить участки с характерной протяженностью порядка 10 нм между разветвлениями [11]. Если на таком участке локализован хотя бы один димер, то данный участок становится полностью непроницаемым за счет того, что димеры  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$ , обладая объемной пространственной структурой, в которой участвуют помимо двух ионов меди(II) четыре сульфогруппы, блокируют проникание молекул аммиака по предложенному механизму. Вероятность этого события представим в виде  $\alpha k x_d$ , где коэффициент  $k \geq 1$  есть отношение среднего количества сульфогрупп в участке канала между разветвлениями к количеству сульфогрупп, участвующих в образовании одного димера  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$  (последнее число, согласно [13], равно четырем), а коэффициент  $\alpha \leq 1$  появляется из-за возможности образования в этом участке более чем одного димера ( $\alpha = 1$  отвечает случаю образования одного димера в канале). В этом случае вероятность проницаемости участка канала для молекул аммиака будет определена как

$$p = 1 - \alpha k x_d. \quad (4)$$

Согласно теории протекания (задача связей), вероятность образования бесконечного кластера  $P_\infty$  можно представить как отношение потоков аммиака — экспериментального ( $J_{\text{exp}}^*$ ) и рассчитанного без учета блокирования димерами протекания отдельных фрагментов каналов ( $J_{\text{calc}}^*$ ). От от-

ношения потоков легко перейти к равному ему отношению коэффициентов проницаемости:

$$P_{\infty} = \frac{J_{\text{exp}}^*}{J_{\text{calc}}^*} = \frac{\Pi_{\text{exp}}^*}{\Pi_{\text{calc}}^*} \quad (5)$$

Согласно оценкам, приведенным в [11], на один участок канала между разветвлениями в среднем приходится около десяти сульфогрупп. Тогда  $k = 2.5$  при  $\alpha = 1$ . Предположим, что вероятность разветвления канала более чем на два в одном узле ничтожно мала. Экстраполируя результаты численных расчетов, полученных в [14], на случай, когда число разветвлений в узле равно двум, получим величину порога протекания  $p_c = 0.52$ . Используя асимптотические зависимости [15]:

$$P_{\infty}(p) \sim (p - p_c)^{0.4} \text{ при } p > p_c \text{ и } p \rightarrow p_c \text{ и } P_{\infty}(p) \sim p \text{ при } p \rightarrow 1,$$

представим зависимость  $P_{\infty}$  от  $p = 1 - 2.5x_d$  в виде:

$$P_{\infty} = \begin{cases} 1.37 (p - 0.52)^{0.4} & \text{при } 0.52 < p \leq 0.72 \\ p & \text{при } 0.72 \leq p \leq 1, \end{cases} \quad (6)$$

где числовой коэффициент  $a = 1.37$  получен из пересечения зависимостей  $P_{\infty} = a(p - 0.52)^{0.4}$  и  $P_{\infty} = p$  в точке  $P_{\infty} = 0.72 = p_c + 0.2$  по аналогии с численными расчетами, проведенными для кубической решетки [16]. Зависимость мольной доли димеров от мольной доли меди(II) в мембране аппроксимируем по методу наименьших квадратов линейной зависимостью вида:

$$x_d = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 \leq x < 0.25 \\ 0.53x - 0.13 & \text{при } 0.25 \leq x \leq 1. \end{cases} \quad (7)$$

Выделим в коэффициенте проницаемости часть, обусловленную только специфичностью переноса аммиака по аксиальным позициям комплексов меди(II):

$$\Pi_{\text{exp}}^* = \Pi - \Pi_r, \quad \Pi_{\text{calc}}^* = \Pi_1 x_m \quad (8)$$

При использовании (5) - (8) и (4) для  $k = 2.5$  и  $\alpha = 1$  построена теоретическая зависимость коэффициента проницаемости от мольной доли меди(II) в мембране, представленная на рис. 2 сплошной линией. Сопоставление зависимости коэффициента проницаемости аммиака от концентрации меди(II) в мембране, рассчитанной в предположении о линейной зависимости  $x$  от  $x_d$ , неплохо согласуются с экспериментально полученными значениями, приведенными на рис. 2.

Приведенные результаты показывают, что в перфторированных сульфокатионитовых мембранах в  $\text{Cu}^{2+}$ -форме транспорт аммиака реализуется по механизму перескока молекул аммиака по координационным позициям комплексов ме-

ди(II). Однако образующиеся при больших концентрациях меди(II) димеры лимитируют этот процесс, приводя к резкому уменьшению потока газа через мембрану. В случае, если бы удалось предотвратить образование димеров меди(II), можно получить значительное увеличение потока аммиака через мембрану. В связи с этим можно предложить несколько возможных путей, позволяющих предотвратить димеризацию меди(II) в мембранах. Целенаправленный синтез мембран с варьированием расстояний между сульфогруппами и их взаимного расположения в мембране, в которых роль экваториальных лигандов выполняли бы фрагменты самой мембраны, или использование растворителя, вытесняющего аммиак из экваториальных позиций иона меди(II) и предотвращающего образование димеров меди(II) в мембране.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi Jun, Chen Mingde // Intern. Congress on Membranes and Membrane Processes. Abstr. Tokyo. Japan, 1987. P. 502.
2. Timashev S.F., Vorobiev A.V., Kirichenko V.I. et al. // J. Membr. Sci. 1991. V. 59. № 1. P. 117.
3. Langevin D., Metayer M., Labbe M. et al. // Desalination. 1988. V. 68. P. 131.
4. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
5. Чижанов С.А., Волков В.И., Воробьев А.В., Валуев В.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1483.
6. Чижанов С.А., Волков В.И., Валуев В.В., Воробьев А.В. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. "Спектроскопия координационных соединений". Краснодар, 1990. С. 238.
7. Воробьев А.В., Шифрина Р.Р., Попков Ю.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1989. Т. 31А. № 3. С. 508.
8. Alonso-Amigo M.G., Schlick S. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 23. P. 6353.
9. Молин Ю.Н., Чибрикин В.М., Шабалкин В.А., Шувалов В.Ф. // Завод. лаб. 1966. Т. 32. № 8. С. 933.
10. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
11. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
12. Бекман И.Н. // Взаимодействие водорода с металлами. М.: Наука, 1987. С. 143.
13. Schlick S., Alonso-Amigo M.G., Eaton S.S. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 23. P. 7906.
14. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401.
15. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
16. Gaunt D.S., Sykes M.F. // J. Phys. A. 1983. V. 16. P. 783.

**ФОТОХИМИЯ  
И МАГНЕТОХИМИЯ**

УДК 541.14

**ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ  
КИНЕТИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В РЕАКЦИИ  
БРИГГСА–РАУШЕРА В УСЛОВИЯХ НЕПРОТОЧНОГО РЕАКТОРА**

© 1993 г. В. К. Ваняг, А. О. Айт

*Российская академия наук,  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва*

Поступила в редакцию 29.12.92 г.

В непроточном хорошо перемешиваемом реакторе исследовано влияние перемешивания на фотоиндуцированный кинетический фазовый переход из квазистационарного состояния (I) реакции Бриггса–Раушера (БР) с низкими концентрациями  $I_2$  и  $I$  в квазистационарное состояние (II) с высокими концентрациями  $I_2$  и  $I$ . Показано, что с ростом числа Рейнольдса (Re) время  $T_{III}$  с момента включения света до момента перехода (I)  $\rightarrow$  (II) увеличивается; при некоторых значениях интенсивности света  $I_0$  время  $T_{III}$  при  $Re \approx 2000 - 4000$  в 5 - 10 раз меньше времени  $T_{III}$  при  $Re \approx 10000 - 12000$ . Установлен S-образный характер зависимости времени  $T_{III}$  от числа Re. Показано, что эта зависимость связана с образованием зародышей состояния (II) в состоянии (I) реакции БР. Полученные зависимости обсуждены на основании учета взаимосвязи кинетических характеристик химических реакций с гидродинамическими характеристиками турбулентного движения и массопереноса. Даны оценки характерных размеров зародышей и отклонений неравновесных флуктуаций концентраций иодида и ингибитора от равновесных пуассоновских значений.

Влиянию перемешивания на химические нелинейные динамические системы (в частности, на колебательные реакции) посвящено много работ [1 - 9]. Однако до сих пор нет единого мнения о том, каким образом интенсивность перемешивания влияет на гомогенные химические реакции, обладающие мультистабильными, колебательными и хаотическими режимами.

Влияние скорости перемешивания на неравновесные фазовые переходы и на колебательные химические реакции, проходящие в так называемом проточном реакторе идеального перемешивания (ПРИП), было обнаружено в работах [2 - 6]. Большинство из этих эффектов может быть устранено предсмешиванием и объясняется неидеальностью реактора, который можно представить как сумму небольшого числа ПРИП, связанных друг с другом массообменом.

Работы по влиянию перемешивания в непроточных реакторах [1, 7 - 9] свободны на первый взгляд от такого недостатка, как неидеальность перемешивания и в этой связи более интересны. Однако в некоторых из этих работ влияние перемешивания объяснялось газообменом с атмосферой (в частности, действием атмосферного кислорода). Большинство работ, связанных с эффектами перемешивания, выполнено на реакции Белоусова–Жаботинского, а часть работ – на хлорид-иодидной реакции.

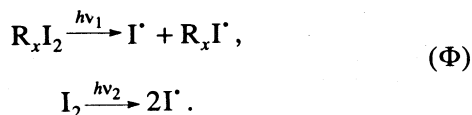
В настоящей работе мы приводим экспериментальные данные по влиянию перемешивания

на химические нестабильности в реакции Бриггса–Раушера (БР) в условиях непроточного хорошо перемешиваемого реактора. Реакция БР представляет собой катализируемое ионами  $Mn^{2+}$  окисление малоновой кислоты (МА) иодатом и перекисью водорода в кислой среде. Этот процесс сопровождается колебаниями концентраций иодида, иода, трииодида и других интермедиатов реакции. Как нами показано в работах [10 - 12], при определенных начальных условиях, когда отношение  $[MA]_0/[KIO_3]_0$  больше некоторого критического значения ( $\approx 2.2$ ), колебания заканчиваются переходом системы в неустойчивое квазистационарное состояние (I) с низкой концентрацией  $I_2$  и  $I$ . Из этого состояния система может совершить скачкообразный переход в состояние (II) с высокой концентрацией  $I_2$  и  $I$ . Этот переход (I)  $\rightarrow$  (II) представляет собой кинетический (неравновесный) фазовый переход и может быть индуцирован или добавками иодида в концентрации  $10^{-6}$  М и более [10], или действием света (как ультрафиолетового, так и видимого диапазонов).

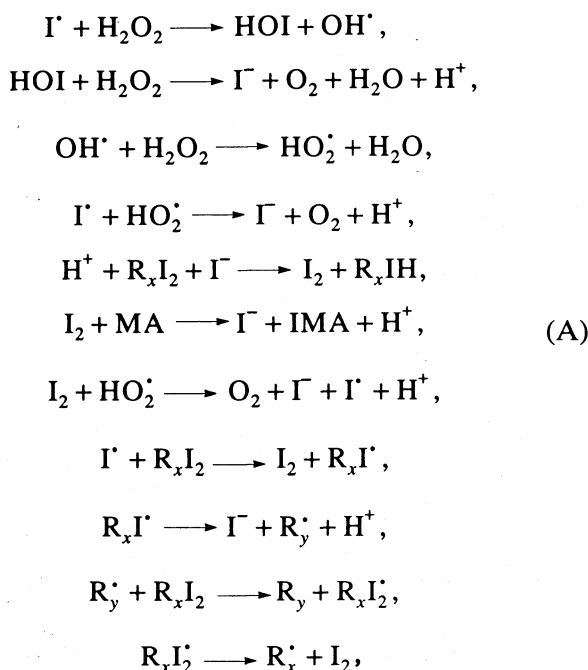
Химический механизм перехода (I)  $\rightarrow$  (II) достаточно сложен и до конца не исследован. В работах [10 - 12] было показано, что переход (I)  $\rightarrow$  (II) протекает с экспоненциальным нарастанием  $[I_2]$  и  $[I]$ . Причем источником  $I_2$  и  $I$  является некое диiodопроизводное малоновой кислоты  $R_xI_2$ , которое медленно образуется на протяжении колебательного режима реакции БР, а во время перехода (I)  $\rightarrow$  (II) соединение  $R_xI_2$  быстро разлагается с образованием в системе  $I_2$  и  $I$ .



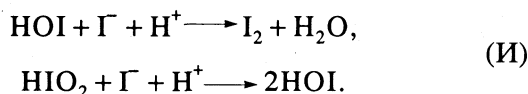
Используя эти факты, в работе [12] мы показали, что совокупность всех химических реакций, ответственных за переход (I)  $\rightarrow$  (II), можно подразделить на три блока. Во-первых, это блок (Ф) фотохимических реакций:



Во-вторых, это блок реакций (А), приводящих к автокаталитическому росту содержания иодида и иода:



и в-третьих, это блок реакций (II), ответственных за ингибирование стадий автокатализа:



Зависимость времени жизни реакции БР в состоянии (I) от дозы облучения, т.е. от произведения интенсивности света  $I_0$  на время облучения, имеет пороговый характер [11, 12]. Это факт указывает на то, что переход (I)  $\rightarrow$  (II) представляет собой бифуркацию типа седло-узел, которая во многом аналогична равновесному фазовому переходу первого рода. Как известно [13, 14], фазовый переход первого рода отличается от перехода второго рода тем, что первый протекает по механизму зародышеобразования. В настоящей работе мы пытаемся определить, изучая зависимости времени облучения, необходимого для осуществления перехода, от интенсивности перемешивания, имеются ли зародыши фазы (II) в состо-

янии (I) системы при переходе (I)  $\rightarrow$  (II), и если да, то какой их характерный размер.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

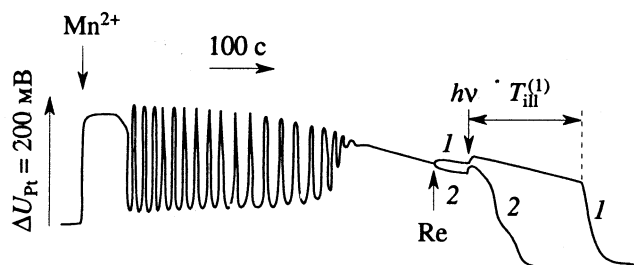
В работе использовали малоновую кислоту,  $KIO_3$ ,  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $KI$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2SO_4$  классификации "х. ч." без дополнительной очистки. За ходом реакции следили, регистрируя  $[I_2]$  по оптической плотности на длине волны  $\lambda = 463$  нм, а также регистрируя потенциал платинового электрода  $U_{Pt}$ .

Эксперименты проводили в непроточной термостатируемой тefлоновой цилиндрической кювете с впрессованными с четырех сторон плоскими кварцевыми окнами. Электроды вставлялись в крышку кюветы. Объем кюветы  $V$  составлял 10 мл, а диаметр 2 см. Перемешивание осуществляли двумя способами. В одной серии экспериментов перемешивали при помощи стеклянной магнитной мешалки, вращающейся на дне сосуда. Диаметр мешалки 2 мм, длина сменных мешалок от 1 до 1.8 см. Частота вращения магнитной мешалки могла изменяться от 5.4 до 11.1 Гц. В другой серии экспериментов перемешивали при помощи механической двухлопастной тefлоновой мешалки, верхний край которой был расположен на 5 нм ниже поверхности раствора. Площадь лопастей мешалки равна  $1 \times 1$  см<sup>2</sup>. Частоту вращения механической мешалки варьировали от 2 до 35 Гц.

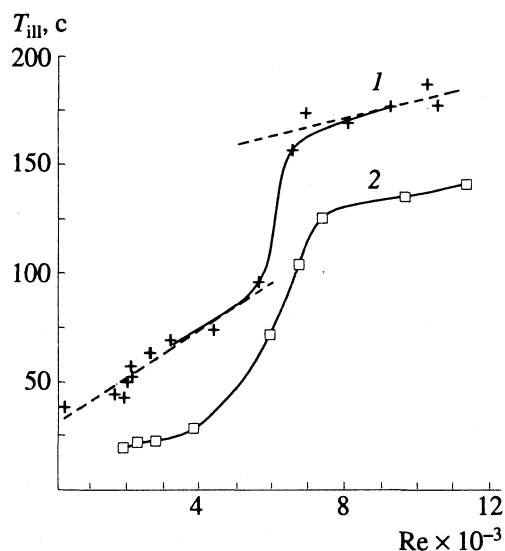
Число Рейнольдса (Re) определяли по формуле:  $Re = ud/\nu$ , где  $u$  – характерная скорость жидкости,  $d$  – длина мешалки,  $u = f_0 \pi d$ ,  $f_0$  – частота вращения мешалки,  $\nu$  – кинематическая вязкость, для воды равная 0.01 см<sup>2</sup>/с. Температуру контролировали с точностью до  $\pm 0.1^\circ C$  в пределах от 20 до 27 $^\circ C$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения состояния (I) реакцию Бриггса-Раушера запускали в колебательном режиме при следующих начальных концентрациях реагентов:  $[H_2SO_4]_0 = 0.1$  М,  $[H_2O_2]_0 = 0.61$  М,  $[Mn^{2+}]_0 = 3.5 \times 10^{-2}$  М,  $[MA]_0 = 6 \times 10^{-2}$  М,  $[KIO_3]_0 = 2.25 \times 10^{-2}$  М. Типичная кинетика реакции, записанная по сигналу Pt-электрода, представлена на рис. 1. После окончания колебаний (переход (0)  $\rightarrow$  (I)) в течение приблизительно 100 с остатки иодата в системе практически полностью исчезают [10] и в это же время происходит интенсивный рост некоего дианоорганического производного малоновой кислоты  $R_x I_2$ , а концентрации  $I_2$  и  $I^\cdot$  не превосходят  $2 \times 10^{-6}$  М и  $10^{-8}$  М соответственно [12]. Состояние (I) системы неустойчиво из-за нестабильности соединения  $R_x I_2$ . Через некоторое время  $\tau$  (время жизни состояния (I)) возможен спонтанный переход системы в состояние (II). Переход (I)  $\rightarrow$  (II) представляет собой распад соедине-



**Рис. 1.** Кинетика реакции Бриггса–Раушера, записанная по потенциалу  $U_{Pt}$  платинового электрода. Реакция начинается при частоте вращения механической мешалки  $f_0 = 21.6$  Гц ( $Re_0 = 6770$ ). В момент времени, отмеченный стрелкой “Re”, частота вращения  $f_0$  изменяется на частоту  $f_1 = 33.1$  Гц для кривой 1 и на частоту  $f_2 = 6.42$  Гц для кривой 2. Освещение системы, начинающееся в момент времени, отмеченный стрелкой “ $h\nu$ ”, проводилось через голубой фильтр СЗС-22 (380 - 540 нм) с интенсивностью падающего на кювету света 12.8 мВ. Концентрации реагентов приведены в тексте.



**Рис. 2.** Зависимости порогового времени освещения  $T_{III}$  от числа Re для случая освещения состояния (I) системы Бриггса–Раушера светом, прошедшим через голубой фильтр СЗС-22, с интенсивностью после фильтра 12.8 мВ. Кривая 1 соответствует случаю перемешивания раствора механической мешалкой, а кривая 2 – стеклянной магнитной мешалкой. Для кривой 1 группы значений  $T_{III}$  по левую и правую стороны от числа  $Re = 6000$  аппроксимированы прямыми линиями по методу наименьших квадратов.

ния  $R_x I_2$  с выделением  $I_2$  и  $\Gamma^-$  [10], причем в начале перехода наблюдается экспоненциальный рост  $[I_2]$  и  $[\Gamma^-]$  с показателем экспоненты  $\gamma = 0.2 - 0.4 \text{ c}^{-1}$  (в зависимости от температуры), а конечные концентрации  $I_2$  и  $\Gamma^-$  достигают величин порядка  $10^{-3}$  М и  $2 \times 10^{-4}$  М соответственно.

Время жизни  $\tau$  весьма существенно зависит от внешних воздействий, в частности, от интенсивности перемешивания и освещенности системы.

Если систему держать в темноте и интенсивно перемешивать, то переход (I)  $\rightarrow$  (II) вообще не происходит ( $\tau = \infty$ ), при этом соединение  $R_x I_2$  медленно, но полностью распадается. Если перемешивание слабое, то происходит спонтанный переход в состояние (II). Облучение системы светом значительно укорачивает  $\tau$ , но мало или совсем не изменяет  $\gamma$  [12]. Состояние (I) системы, облучаемой светом, можно охарактеризовать двумя величинами: показателем  $\gamma$  и временем  $c$  от момента начала освещения до момента начала перехода (I)  $\rightarrow$  (II), которое мы обозначили как  $T_{III}$ .

Для получения зависимостей  $\gamma$  и  $T_{III}$  от интенсивности перемешивания основную группу экспериментов проводили следующим образом. Реакцию запускали при каком-либо фиксированном числе  $Re_0$ . В случае использования механической мешалки  $Re_0 = 6770$ , а в случае использования магнитной мешалки  $Re_0 = 11300$  для  $d = 1.8$  см и  $Re_0 = 3750$  для  $d = 1.05$  см. Через определенное время после окончания колебаний (см. рис. 1) устанавливали новое значение числа Re. Через 50 с, когда новый режим перемешивания полностью устанавливался, систему облучали в полосу поглощения  $I_2$  голубым светом в диапазоне от 380 до 540 нм на полувысоте пропускания светофильтра СЗС-22.

В результате проведенных экспериментов мы обнаружили, что от интенсивности перемешивания величина  $\gamma$  практически не зависит, а время  $T_{III}$  зависит. На рис. 2 представлены зависимости  $T_{III}$  от Re для двух типов мешалок – магнитной и механической. Как видно из рис. 2, общей характерной чертой зависимостей является их S-образный вид.

В результате проведения экспериментов в атмосфере аргона в [15] показано, что газообмен между воздухом и реакционным раствором на эффект перемешивания не влияет. Таким образом, зависимости  $T_{III}$  от Re, представленные на рис. 2, указывают на наличие микрогетерогенностей в растворе, в качестве которых могут быть зародыши новой фазы (II). Объяснение этим зависимостям следует искать во взаимосвязи гидродинамических характеристик перемешиваемой жидкости с кинетическими характеристиками химических реакций.

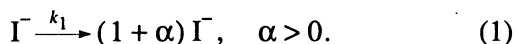
В наших экспериментах наиболее выраженные изменения величины  $T_{III}$  начинают происходить при  $Re > 2000$ . Известно [16], что в длинных трубах переход от ламинарного к турбулентному течению происходит также при критических значениях  $Re_c \approx 2000$ . В реакторах, подобных нашему, величина  $Re_c$  зависит от конкретной формы реактора и мешалки. Поэтому для интерпретации полученных результатов необходимо знать характеристики движения жидкости в реакторе.

В [15] показано, что зависимость характерного времени  $t_{mix}$  размешивания маленькой капли

краски от числа  $Re$  хорошо описываются соотношением  $t_{\text{mix}} = \text{const} \times Re^{-n}$ , где  $n = 1.24$ ,  $\text{const} = 1.42 \times 10^4$  с для механической мешалки и  $n = 2.3$  для магнитных мешалок разной длины. Никаких изломов или особенностей, характерных для перехода от ламинарного к турбулентному течению, зависимости  $t_{\text{mix}}(Re)$  не имеют. Кроме того, методом динамического рассеяния в [15] показано, что начиная с  $Re \cong 2000$  движение жидкости в реакторе подчиняется законам развитой турбулентности.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящем разделе мы остановимся на достаточно общих физических причинах, которые могут приводить к зависимости времени  $T_{\text{III}}$  от интенсивности перемешивания. Для более ясного понимания этих причин выведем прежде всего простую математическую модель, описывающую основные закономерности перехода (I)  $\rightarrow$  (II) при постоянном значении числа  $Re$ . Для этого воспользуемся приведенным в первой части настоящей статьи делением химических реакций, участвующих в переходе (I)  $\rightarrow$  (II), на три блока: (Ф), (А) и (И). Заменяем все реакции блока (А) на одну обобщенную реакцию, описывающую экспоненциальное увеличение количества иодида:



Реакции блока (И) представим в виде:



где  $\text{In}$  – это молекулы  $\text{NOI}$  или  $\text{HIO}_2$ . Реакции же блока (Ф) в совокупности с теми реакциями блока (А), которые переводят радикалы  $\Gamma$  и  $R_x\Gamma$  в молекулы иодида и ингибитора ( $\text{NOI}$ ), запишем как



где  $C_1 = C_1(I_0)$  и  $C_2 = C_2(I_0)$  – константы, зависящие от спектрального состава и интенсивности света  $I_0$ ,  $C_0(I_0) = C_1(I_0) + C_2(I_0)$  – суммарная скорость фотогенерации радикалов  $\Gamma$  и  $R_x\Gamma$ .

Детерминистическая система уравнений для реакций (1) – (3) записывается в виде:

$$\frac{d[\Gamma]}{dt} = \gamma[\Gamma] - k_0[\text{In}][\Gamma] + C_1, \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{In}]}{dt} = -k_0[\text{In}][\Gamma] + C_2, \quad (5)$$

где  $\gamma \equiv k_1\alpha$ . В работе [12] мы показали, что при  $C_2 < C_1$  (в предельном случае  $C_2 = 0$ ) система (4) – (5), начиная с момента включения света, хорошо описывает наблюдаемую кинетику перехода (I)  $\rightarrow$  (II) при фиксированном значении числа  $Re$  и при  $k_0 \cong 10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$ ,  $\gamma = 0.3 \text{ c}^{-1}$  – экспериментально измеренный показатель экспоненциального роста количества иодида (и иода);  $C_0(I_0) = (1 - 5) \times 10^{-8} \text{ M/c}$ ; исходная концен-

трация  $[\text{In}]_0$  не превышает  $10^{-7} \text{ M}$ , а  $[\Gamma]_0 \geq 10^{-10} \text{ M}$ . Согласно этой упрощенной модели, когда  $[\text{In}]$  понижается до критического значения  $[\text{In}]_c \equiv \gamma/k_0 \cong 3 \times 10^{-10} - 3 \times 10^{-11} \text{ M}$ , начинается автокаталитический рост иодида. Сопряженные с иодидом реакции обеспечивают также экспоненциальный рост количества  $I_2$  с тем же показателем экспоненты  $\gamma$  [11, 12].

Влияние перемешивания на кинетику перехода (I)  $\rightarrow$  (II) и приведенный выше экспериментальный материал позволяют предположить существование микрогетерогенностей или зародышей новой фазы (II) в системе БР, находящейся в состоянии (I). Эти зародыши характеризуются тем, что в них протекают автокаталитические реакции задолго до начала перехода (I)  $\rightarrow$  (II), в то время как в остальном объеме эти реакции подавляются ингибитором. Такая картина может реализоваться, если в результате флуктуаций в некоторых спонтанно возникающих и существующих ограниченное время микрообъемах (зародышах) концентрация молекул ингибитора окажется меньше критической  $[\text{In}]_c$ .

Можно указать две причины возникновения таких зародышей. Во-первых, это тепловая неравномерность распределения молекул  $\text{In}$  и  $\Gamma$  по объему. Во-вторых, это быстро протекающая реакция между  $\text{In}$  и  $\Gamma$ , которая приводит к отклонению от пуассоновского распределения и формированию границы для областей с повышенной концентрацией  $\Gamma$  и пониженной концентрацией  $\text{In}$ . Степень отклонения флуктуаций от пуассоновского распределения определяется соотношением скоростей протекающих химических реакций и диффузии, включая турбулентную диффузию, стремящуюся восстановить это распределение.

Известно [13], что образование зародышей можно рассматривать как переход от режима тепловых флуктуаций к макроскопическому когерентному состоянию: когда поведение флуктуаций в объеме носит когерентный характер, так что флуктуации, складываясь, возрастают до значительных размеров (длинноволновые пространственные корреляции) и в дальнейшем изменяют макроскопическую систему. При этом система может оставаться макроскопически однородной.

Размер длинноволновых корреляций  $l_{\text{corr}}$ , а также степень отклонения от пуассоновского распределения можно оценить с помощью корреляционных функций  $S_{12} = \langle \delta[\Gamma]\delta[\text{In}] \rangle$  и  $S_{22} = \langle \delta[\text{In}]\delta[\text{In}] \rangle$  (см. Приложение). Величина длины корреляции определяется средним расстоянием, проходимым ионом  $\Gamma$  или молекулой  $\text{In}$  между двумя последовательными столкновениями, приводящими к реакции. По порядку величины  $l_{\text{corr}} \cong (D/(k_0([\text{In}] + [\Gamma])))^{1/2}$ , где  $D = D_0 + D_{\text{turb}}$ ,  $D_0$  – молекулярный коэффициент диффузии,  $D_{\text{turb}}$  – турбулентный коэффициент диффузии, определяемый формально из соотношения:  $D_{\text{turb}} = r^2/\tau$ , где  $\tau$  – характерное время перемешивания элемен-

жидкости размером  $r$ . Известно [16 - 18], что для  $r < L_k$  выполняется равенство  $D_{\text{турб}} = v(r/L_k)^2$ , а для  $r > L_k$  – равенство  $D_{\text{турб}} = v(r/L_k)^{4/3}$ , где  $L_k = d/\text{Re}^{3/4}$  – размер Колмогорова [16].

По-видимому, в рассматриваемом случае мы имеем дело с ситуацией, когда неравновесные флуктуации влияют на эволюцию средних величин. Влияние перемешивания сводится к уменьшению этих флуктуаций и разрушению корреляций между молекулами иодида и ингибитора. При сильном перемешивании ( $\text{Re} > 12000$ ) микрогетерогенностей практически нет, распределение флуктуаций является равновесным, и динамика поведения средних значений флуктуирующих величин  $[\Gamma]$  и  $[\text{In}]$  определяется детерминистическими уравнениями (4), (5).

При более слабом перемешивании (что в нашем опыте соответствует диапазону чисел  $\text{Re}$  от 2000 до 12000) время жизни зародыша должно возрасти. Соответственно возрастает и длина цепей разветвленных цепных реакций, обеспечивающих экспоненциальный рост количества иодида в зародышах [10, 12], что в свою очередь приводит к увеличению степени отклонения от равновесного пуассоновского распределения.

Действительно, пусть условие для возникновения критической флуктуации (или зародыша), согласно уравнению (4), записывается в виде:

$$\gamma[\Gamma] - k_0[\Gamma]([\text{In}] - 3S_{22}^{1/2}) \geq 0, \quad (6)$$

т.е. в некотором объеме  $V \equiv 4\pi R^3/3$  концентрация ингибитора на уровне, например, трех стандартных отклонений понизилась настолько, что при  $C_0(I_0) = 0$  (свет выключен) скорость роста количества иодида  $d[\Gamma]/dt$  положительна. Из (6) легко получить условие для концентрации ингибитора, при которой возможно образование зародышей:

$$[\text{In}]/[\text{In}]_c \leq 1 + 3S_{22}^{1/2}/[\text{In}]_c \equiv f(R).$$

Как мы уже отмечали, при достаточно интенсивном перемешивании все корреляционные связи исчезают и распределение флуктуаций становится пуассоновским, то есть  $S_{12} = 0$  и  $S_{22} = ([\text{In}]/VN_A)$ . Для этого случая обозначим функцию  $f(R)$  как  $f_p(R)$ . Зависимость  $f(R)/f_p(R)$ , определяющая отклонение  $f(R)$  от пуассоновского распределения, представлена на рис. 3. Из рис. 3 видно, что наиболее сильное отклонение от равновесных флуктуаций достигается при  $R \equiv 20 - 80$  мкм. Исходя из факта влияния перемешивания на  $T_{\text{ш}}$  можно предположить, что этот радиус и соответствует размеру зародыша. При увеличении числа Рейнольдса отношение  $f(R)/f_p(R)$ , как видно из рис. 3, стремится к единице, а максимум смещается в сторону меньших размеров.

Если приращение иодида в зародышах в результате автокатализа становится соразмеримым с приращением иодида за счет фотореакций, идущих во всем объеме, то наличие зародышей будет заметно усложнять рост иодида и гибель ингибитора. Это условие записывается как  $(C_1 - C_2)\tau_n \leq [\Gamma](\exp(\gamma\tau_n) - 1)_p$ , где  $\tau_n$  – это время жизни зародыша,  $p$  – объемная доля зародышей. При  $\gamma\tau_n \ll 1$  получаем оценку  $(C_1 - C_2) \leq p[\Gamma]\gamma$ . Последнее неравенство хорошо согласуется с тем фактом, что при уменьшении значений  $C_0(I_0)$ , а следовательно и разности  $(C_1 - C_2)$ , эффект перемешивания возрастает [12, 15].

Наиболее сильного влияния перемешивания можно ожидать, когда корреляционная длина  $l_{\text{corr}}$  соразмерима с размером Колмогорова, так как для расстояний  $r \ll L_k$  и  $r \gg L_k$  влияние интенсивности перемешивания несущественно. Оценки показывают, что при  $\text{Re} \equiv 3000 - 4000$  выполняется соотношение:  $l_{\text{corr}} \equiv L_k \equiv 20 - 30$  мкм.

В заключение отметим, что при приближении к точке фазового перехода интенсивность флуктуаций должна резко возрастать, и применяемое нами для оценки ковариаций условие  $dS_{ij}/dt = 0$  (см. Приложение) перестает выполняться. Можно ожидать, что в этих условиях влияние перемешивания будет также возрастать.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Для рассматриваемой схемы реакций величины концентраций удовлетворяют следующим уравнениям (гидродинамические потоки формально учитываются в коэффициентах диффузии  $D_1$  и  $D_2$ ):

$$\frac{d\rho_1}{dt} = C_1 + \gamma\rho_1 - k_0\rho_1\rho_2 + D_1\nabla^2\rho_1, \quad (1\Pi)$$

$$\frac{d\rho_2}{dt} = C_2 - k_0\rho_1\rho_2 + D_2\nabla^2\rho_2, \quad (2\Pi)$$

где  $\rho_1 = \rho_1(\mathbf{r}, t)$  – концентрация  $\Gamma$ ,  $\rho_2 = \rho_2(\mathbf{r}, t)$  – концентрация  $\text{In}$ , остальные обозначения такие же, как и в уравнениях (1), (2).

Уравнения для флуктуаций получаем, линеаризуя уравнения (1\Pi), (2\Pi):

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \delta\rho_1 \\ \delta\rho_2 \end{pmatrix} = \hat{H} \begin{pmatrix} \delta\rho_1 \\ \delta\rho_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \tilde{f}_1 \\ \tilde{f}_2 \end{pmatrix},$$

где

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \gamma - k_0\rho_2 + D_1\nabla^2 & -k_0\rho_1 \\ -k_0\rho_2 & -k_0\rho_1 + D_2\nabla^2 \end{pmatrix}.$$

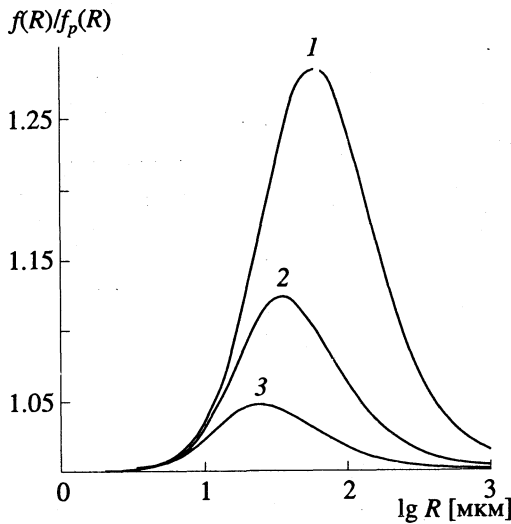


Рис. 3. Вид функций  $f(R)/f_p(R)$  при следующих значениях параметров:  $\gamma = 0.3 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_0 = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ,  $C_1 = 1.55 \times 10^{-8} \text{ M/c}$ ,  $C_2 = 1.45 \times 10^{-8} \text{ M/c}$ ,  $[\Gamma] = 3.1 \times 10^{-10} \text{ M}$ ,  $[\text{In}] = 5 \times 10^{-9} \text{ M}$ ,  $D = D_0 + n (r/L_k)^2$ ,  $D_0 = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$ ,  $n = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{c}$ ,  $L_k = 0.1 \text{ cm}$  (1);  $L_k = 0.03 \text{ cm}$  (2);  $L_k = 0.01 \text{ cm}$  (3).

Ковариационная матрица случайных членов, согласно [19], определяется формулой:

$$\langle \tilde{f}_i(\mathbf{r}, t) \tilde{f}_j(\mathbf{r}', t') \rangle = G_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta(t - t'),$$

где  $i = 1, 2; j = 1, 2$  и

$$G_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{pmatrix} \gamma \rho_1 + k_0 \rho_1 \rho_2 - 2D_1 \nabla \rho_1 \nabla + C_1 & k_0 \rho_1 \rho_2 \\ k_0 \rho_1 \rho_2 & k_0 \rho_1 \rho_2 - 2D_2 \nabla \rho_2 \nabla + C_2 \end{pmatrix} \times \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

Ковариация плотности  $\sigma_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \langle \delta \rho_i \delta \rho_j \rangle$  удовлетворяет флуктуационно-диссипативному соотношению [19]:

$$\frac{d\hat{\sigma}}{dt} = \hat{H}\hat{\sigma} + \hat{\sigma}\hat{H}^T + \hat{G}, \quad (3П)$$

где  $\hat{H}^T$  – транспонированная матрица.

Для оценки ковариаций положим  $d\hat{\sigma}/dt = 0$ , что верно, если система находится вдали от точки перехода и характерное время изменения флуктуаций много меньше характерного времени изменения средних значений соответствующих величин. В этом случае уравнение (3П) переходит в систему линейных уравнений относительно  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{22}$ . В перемешиваемом растворе можно считать, что  $D_1 = D_2 = D$ . Используя метод преобра-

зования Фурье, получаем следующие выражения для ковариаций  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{22}$ :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \delta_{ij} \rho_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') / N_A + \frac{\rho_i}{16\pi R D N_A} \times \\ &\times [(A_{ij} - B_{ij} \{-\beta\}) \exp \{-R\beta^{1/2}\} + \\ &+ \frac{1}{2} B_{ij} \{-\beta(s+1)\} \exp \{-R[\beta(s+1)]^{1/2}\} + \\ &+ \frac{1}{2} B_{ij} \{\beta(s-1)\} \cos \{R[\beta(s-1)]^{1/2}\}], \end{aligned} \quad (4П)$$

где

$$\beta = [k_0(\rho_1 + \rho_2) - \gamma] / (2D),$$

$$s = \left[ 1 + \frac{\gamma k_0 \rho_1}{D^2 \beta^2} \right]^{1/2}, \quad R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|,$$

$$A_{11} = 3\gamma + C_1/\rho_1 - k_0\rho_2, \quad A_{22} = C_2/\rho_2 - k_0\rho_1,$$

$$A_{12} = 2k_0\rho_2, \quad \mu = k_0^2 \rho_1 \rho_2 / D^2,$$

$$\begin{aligned} B_{11}\{X\} &= \{(3\gamma + C_1/\rho_1 - k_0\rho_2) \times \\ &\times (k_0\rho_1/D + X)^2 + \mu(2DX + k_0\rho_1 + \\ &+ C_2/\rho_2)\} / (\beta^2 s^2), \end{aligned} \quad (5П)$$

$$\begin{aligned} B_{22}\{X\} &= \{(C_2/\rho_2 - k_0\rho_1) \times \\ &\times (-\gamma/D + k_0\rho_2/D + X)^2 + \\ &+ \mu(\gamma + 2DX + k_0\rho_2 + C_1/\rho_1)\} / (\beta^2 s^2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_{12}\{X\} &= -k_0\rho_2 \left\{ (C_1 + C_2(1 - \frac{\gamma}{k_0\rho_2})) k_0/D^2 + \right. \\ &+ (6\beta + (2\gamma + C_1/\rho_1 + C_2/\rho_2)/D) X + \\ &\left. + 4X^2 \right\} / (\beta^2 s^2), \end{aligned}$$

$\delta(R)$  – дельта-функция Дирака,  $\delta_{ij}$  – символ Кронеккера.

В формулы (4П) входят три длины корреляции:  $\beta^{-1/2}$ ,  $[\beta(s+1)]^{-1/2}$  и  $[\beta(s-1)]^{-1/2}$ . Так как вдали от точки бифуркации ( $k_0\rho_2 \gg \gamma$ ) величина  $s$  лишь немного превышает единицу, то последняя длина сильно превосходит первые две и по порядку величины равна  $(D/\gamma)^{1/2}$ . Это значение определяет характерный размер возможных пространственных структур в перемешиваемой системе. Величина  $\beta^{-1/2}$  определяет длину корреляции  $l_{\text{corr}}$ .

Функция  $\rho(\mathbf{r}, t)$  описывает так называемую точечную концентрацию вещества, зависящую от радиуса вектора  $\mathbf{r}$ . Для химических реакций более верно, однако, использовать понятие концентрации, усредненной по некоторому объему

$V \equiv 4\pi R^3/3$ . Так, например,  $[In]_V = \frac{1}{V} \int_V \rho_2(r, t) dr$ . Соответственно, ковариации флуктуаций усредненных концентраций определяются равенствами:

$$S_{22} \equiv \langle \delta [In] \delta [In] \rangle = \frac{1}{V^2} \iint_{VV} \sigma_{22} dr dr', \quad (6\Pi)$$

$$S_{12} \equiv \langle \delta [\Gamma] \delta [In] \rangle = \frac{1}{V^2} \iint_{VV} \sigma_{12} dr dr'. \quad (7\Pi)$$

Так, например, для  $S_{22}$ , подставляя (4\Pi) в (6\Pi), получаем:

$$S_{22} = \frac{[In]}{VN_A} \{ 1 + 1/(4D) [ (A_{22} - B_{22} \{-\beta\}) W_1 \{\beta\} + \\ + \frac{1}{2} B_{22} \{-\beta(s+1)\} W_1 \{\beta(s+1)\} + \\ + \frac{1}{2} B_{22} \{\beta(s-1)\} W_2 \{\beta(s-1)\} ] \},$$

где

$$W_1\{Y\} = [1 - \exp(-RY^{1/2})]/Y - R \exp(-RY^{1/2})/Y^{1/2},$$

$$W_2\{Y\} = [-1 + \cos(RY^{1/2})]/Y + R \sin(RY^{1/2})/Y^{1/2}.$$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вавилин В.А., Жаботинский А.М., Заикин А.Н. // Математические модели биологических систем / Под ред. Г.М. Франка. М.: Наука, 1971. С. 25.
2. Györgyi L., Field R.J. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 7. P. 2865.
3. Györgyi L., Rempé S.L., Field R.J. // Ibid. 1991. V. 95. P. 3159.
4. Luo Y., Epstein I.R. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 5733.
5. Menzinger M., Boukalouch M., de Kepper P. et al. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 2. P. 313.
6. Dutt A.K., Menzinger M. // Ibid. 1990. V. 94. P. 4867.
7. Menzinger M., Jankowski P. // Ibid. 1990. V. 94. P. 4123.
8. Niszticzius Z., Bodnar Z., Garamszegi L., Wittmann M. // Ibid. 1991. V. 95. P. 6575.
9. Lopez-Tomas L., Sagues F. // Ibid. 1991. V. 95. № 2. P. 701.
10. Vanag V.K. // J. Chemical and Biochemical Kinetics. 1993. V. 2. № 2. P. 9.
11. Ваняг В.К., Шеляпин А.А., Алфимов М.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 2. С. 388.
12. Vanag V.K., Alfimov M.V. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 9. P. 1878.
13. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. N.Y.; L.: Wiley-Interscience, 1977.
14. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 286 с.
15. Vanag V.K., Alfimov M.V. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 9. P. 1884.
16. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидродинамика. Изд. 4-е, стер. М.: Наука, 1988. 736 с.
17. Dewel G., Borckmans P., Walgraef D. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. № 3. P. 1983.
18. Aronovitz J.A., Nelson D.R. // Ibid. 1984. V. 29. № 4. P. 2012.
19. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990. 608 с.

## ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 543.422.27

### АНИЗОТРОПИЯ СПЕКТРОВ ЭПР ПРИ ФОТОСЕЛЕКЦИИ И ФОТООРИЕНТАЦИИ

© 1993 г. А. Х. Воробьев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 09.02.93 г.

С помощью численного моделирования рассмотрены закономерности изменения спектров ЭПР под действием света при фотоселекции и фотоориентации. Предложен способ количественного измерения степени ориентированности парамагнитных центров. Показана возможность измерения анизотропии поглощения света парамагнитными центрами по кинетике накопления степени ориентированности. Показано, что для получения максимальной наведенной угловой зависимости ЭПР-спектра можно использовать как поляризованное, так и неполяризованное облучение. Обсуждена возможность метода для определения угла между осями  $g$ - и  $g$ -тензоров.

Явление фотоселекции и фотоориентации заключается в появлении при облучении твердого тела макроскопической наведенной светом анизотропии [1, 2]. Чаще всего наведенную анизотропию регистрируют как индуцированный светом линейный дихроизм облученного образца. Явления фотоселекции и фотоориентации используются также для получения твердых стеклообразных образцов с частично ориентированными парамагнитными центрами [3 - 7]. В этом случае наведенная анизотропия проявляется как индуцированная в исходно изотропном образце зависимость спектра ЭПР от угла между направлением магнитного поля и направлением облучающего света (или направлением поляризации). Полученные таким образом образцы могут быть использованы для выяснения строения парамагнитных центров, направления дипольного момента переходов в молекулах и направления осей  $g$ -тензора в радикалах (например, [3]). По релаксации наведенной светом анизотропии с помощью ЭПР можно с высокой чувствительностью измерять вращательную подвижность радикалов вплоть до времен  $10^5$  с [4], а также следить за подвижностью электронных дефектов в твердом теле [5].

Влияние фотоселекции и фотоориентации необходимо учитывать при изучении кинетики фотохимических превращений в твердой фазе с участием радикалов. Между тем до настоящего времени проявление фотоселекции и фотоориентации в спектрах ЭПР систематически не рассматривалось. Неизвестно, каковы условия получения максимальной угловой зависимости спектра ЭПР, как количественно охарактеризовать степень ориентированности парамагнитных центров, как сказывается анизотропия поглощения света на величине наведенной угловой зависимости спектра ЭПР; можно ли по спектрам ЭПР различить процессы фотоселекции и фотоориента-

ции. В связи с этим в данной работе предпринята попытка с помощью численного моделирования спектров ЭПР получить ответы на эти вопросы.

#### МОДЕЛЬ

Рассмотрим твердую изотропную матрицу, в которой на достаточно большом расстоянии друг от друга беспорядочно по ориентации в пространстве жестко закреплены парамагнитные центры с аксиальным  $g$ -тензором. Примем далее, что эти частицы имеют спектр оптического поглощения, характеризующийся аксиальным тензором коэффициента поглощения ( $\epsilon$ -тензором), главные оси которого, вообще говоря, не совпадают с главными осями  $g$ -тензора. Предположим, что при поглощении света парамагнитная частица претерпевает мономолекулярную фотохимическую реакцию, причем спектр продукта реакции не накладывается на спектр ЭПР исходной частицы. В таком случае под действием облучения вследствие реакции нарушится статистическое ориентационное распределение оставшихся парамагнитных центров (это явление принято называть фотоселекцией), и спектр ЭПР приобретет угловую зависимость, т.е. будет зависеть от угла между направлением магнитного поля и направлением (либо плоскостью поляризации) света.

Нарушение равномерного ориентационного распределения может быть получено также по механизму фотоориентации. Этот механизм реализуется, если под действием света парамагнитные центры не исчезают, но изменяют свою ориентацию в пространстве вследствие фотостимулированного вращения, фотодиффузии или фотохимических реакций, приводящих к появлению вновь центра той же природы, но в новой пространственной ориентации. В ходе фотоориентации, таким образом, число парамагнитных

центров в образце не изменяется, однако увеличивается их степень ориентированности. Фотоориентация может протекать по двум предельным механизмам – фотостимулированной вращательной диффузии и посредством инициированных светом некоррелированных скачков. Поскольку в эксперименте, насколько нам известно, стимулированной светом вращательной броуновской диффузии не зарегистрировано, этот механизм в настоящей работе не рассматривался. Таким образом, будем полагать, что фотоориентация протекает, если при поглощении фотона частица “забывает” свою пространственную ориентацию и стабилизируется в матрице в новой случайной ориентации.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Кинетика фотохимической реакции в условиях фотоселекции и фотоориентации была нами рассмотрена ранее [6 - 8]. Решение соответствующих уравнений позволяет получить выражения, описывающие ориентационные функции распределения поглощающих свет частиц в зависимости от времени фотолиза. Отметим, что при облучении светом наведенная макроскопическая анизотропия образца всегда имеет аксиальную симметрию. Ось симметрии образца при этом совпадает с направлением света при неполяризованном облучении параллельным лучом либо с направлением электрического вектора при облучении поляризованным светом. В связи с этим ориентационная функция распределения описывается одним углом  $\beta$  между направлением главной оси  $\epsilon$ -тензора и осью симметрии образца.

Для фотоселекции функция распределения записывается [6]:

$$\rho(\beta) = \sin(\beta) \exp(-\tau \epsilon_{\beta}) / 2, \quad (1)$$

где  $\epsilon_{\beta} = \epsilon_1 \sin^2 \beta + \epsilon_3 \sin^2 \beta$  – коэффициент экстинкции для аксиальной молекулы с данной ориентацией;

$$\epsilon_1 = \epsilon_x / \bar{\epsilon} = \epsilon_y / \bar{\epsilon}; \quad \epsilon_3 = \epsilon_z / \bar{\epsilon}; \quad \bar{\epsilon} = (\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z) / 3;$$

$\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$  – главные значения тензора коэффициента экстинкции;  $\tau$  – безразмерное время фотолиза,  $\tau = \bar{\epsilon} \phi I_0 t$ , где  $\phi$  – квантовый выход,  $I_0$  – интенсивность света, падающего на единицу поверхности,  $t$  – время фотолиза.

В случае фотоориентации функция распределения может быть выражена в виде ряда [7, 8]. Для наших целей наиболее удобным является выражение функции распределения в виде разложения в ряд Фурье по синусам вида:

$$\rho(\beta) = \sum b_k(\tau) \sin(k\beta), \quad (2)$$

коэффициенты которого могут быть получены аналогично [8].

Спектр ЭПР моделировался в соответствии с формулой [9]:

$$F(H) = I \int_0^{\pi} f(H, \vartheta) \rho(\vartheta) d\vartheta, \quad (3)$$

где  $\vartheta$  – угол между главной осью  $g$ -тензора и направлением магнитного поля.

Для моделирования использовались гауссова и лоренцова формы линии ( $f(H, \vartheta)$ ). Отметим сразу, что использование гауссовой или лоренцовой формы линии в расчетах вызывает изменение ширины наблюдаемых компонент и разрешенности спектра в целом, но качественно приводит к одинаковым закономерностям и поэтому отдельно обсуждаться не будет.

Для моделирования спектров ЭПР при различных углах поворота образца относительно направления магнитного поля наиболее удобным оказалось производить интегрирование формулы (3) в собственных координатах анизотропии образца. Пусть угол  $\eta$  связывает направление магнитного поля с осью симметрии образца. При аксиальном  $g$ -тензоре на спектре ЭПР сказывается лишь величина угла  $\vartheta$  между главной осью  $g$  молекулы и направлением магнитного поля. При совпадении главных осей  $g$ -тензора и тензора коэффициента поглощения света, угол  $\vartheta$  определяем в системе координат анизотропии образца как:

$$\cos \vartheta = \sin \beta \sin \gamma \sin \eta + \cos \beta \cos \eta. \quad (4)$$

В этом случае в формуле (3) форма линии задается

$$f(H, \vartheta) = f[H - H_{\perp} / (1 - a \cos^2 \vartheta)^{1/2}],$$

где

$$a = (H_{\perp}^2 - H_{\parallel}^2) / H_{\parallel}^2;$$

$\cos \vartheta$  – задается формулой (4),  $\rho$  задается формулами (1), (2) и интегрирование ведется по  $\beta$  и  $\gamma$ .

Более сложный случай реализуется, если главная ось  $g$ -тензора повернута на угол  $\xi$  относительно главной оси тензора коэффициента экстинкции. В этом случае функция пространственного распределения молекул по направлению  $\epsilon$ -тензора ( $\rho'(\beta')$ ), полученная в (1) и (2), должна быть преобразована в ориентационную функцию распределения молекул по направлению главных осей  $g$ -тензора ( $\rho(\beta)$ ) по формуле:

$$\rho(\beta) = -\frac{\sin \beta}{\pi} \times \int_{\beta-\xi}^{\beta+\xi} \frac{\rho'(\beta') d\beta'}{[\sin^2 \beta \sin^2 \xi - (\cos \beta - \cos \beta' \cos \xi)^2]^{1/2}}.$$

Для приведенных в настоящей работе расчетов были использованы следующие параметры парамагнитного центра, приблизительно соответствующие условиям наблюдения радикалов в



замороженных стеклах:  $H_{\perp} = 3250$  Гс,  $H_{\parallel} = 3300$  Гс,  $\Delta H$  индивидуальной линии 10 Гс.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Моделирование изменения ЭПР-спектров в ходе фотоселекции парамагнитных центров с совпадающими осями  $g$ - и  $\epsilon$ -тензоров демонстрирует увеличение ориентированности парамагнитных центров как в случае поляризованного, так и неполяризованного облучения (рис. 1). Спектры ЭПР при этом постепенно приближаются к тем, которые характерны для монокристаллов. Вид спектров в ходе фотолиза все более зависит от положения образца относительно магнитного поля (рис. 1).

Ориентированность парамагнитных центров зависит от анизотропии  $\epsilon$ -тензора, поляризации света и времени фотолиза. Для характеристики анизотропии образца в подобных случаях в эксперименте используют эмпирические параметры, в которые обычно входят отношения высот различных компонент спектра [4, 5, 10]. Такие параметры, однако, могут меняться в неопределенных границах и применимы лишь для качественного анализа, поскольку они не могут быть однозначно связаны с ориентационной упорядоченностью парамагнитных центров. Наиболее физически оправданной величиной, характеризующей степень ориентированности парамагнитных центров, с нашей точки зрения, является величина, аналогичная оптическому линейному дихроизму, измеренная в области  $g_{\parallel}$ -спектра:

$$A = (h_{\parallel} - h_{\perp}) / (h_{\parallel} + 2h_{\perp}), \tag{5}$$

где  $h_{\parallel}$  и  $h_{\perp}$  измеряются по величине компоненты ЭПР-спектра в области  $g_{\parallel}$  при направлении магнитного поля параллельно и перпендикулярно главной оси анизотропии образца соответственно. Эта величина равна нулю для изотропного образца и единице, если главные оси всех парамагнитных центров ориентированы одинаково.

Недостатком формулы (5) является необходимость регистрации спектров в двух взаимно перпендикулярных ориентациях образца и вычисление величины  $A$  с использованием абсолютных высот компонент спектра. В эксперименте такие вычисления приводят к дополнительным погрешностям, связанным с различиями в условиях регистрации двух спектров. В связи с этим более удобным является расчет этой же величины при использовании одного спектра, зарегистрированного при параллельной ориентации оси образца и магнитного поля:

$$A = \frac{h_1/h_1^{\circ} - h_2/h_2^{\circ}}{h_1 h_1^{\circ} + 2h_2/h_2^{\circ}},$$

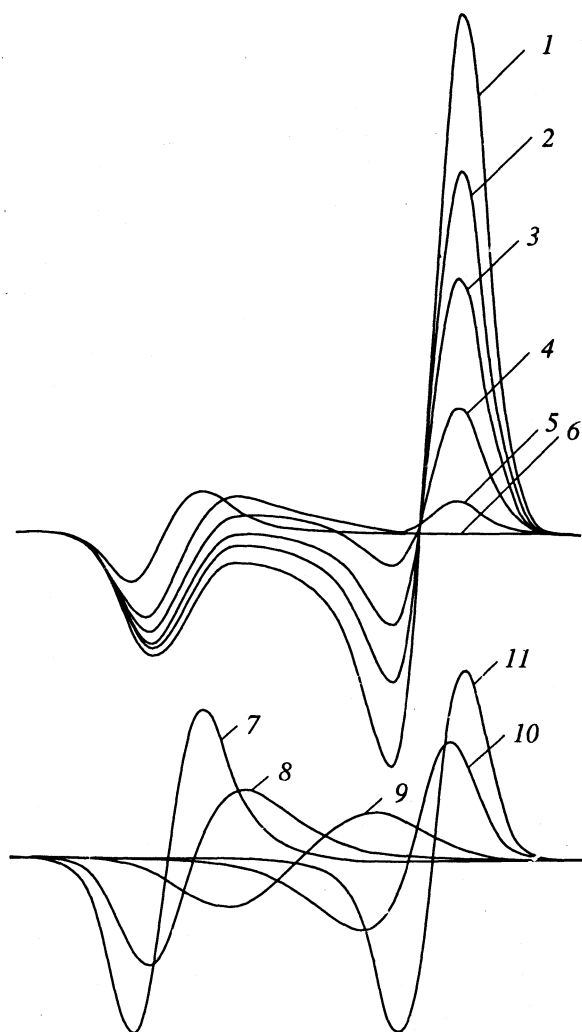


Рис. 1. Модельные спектры ЭПР в ходе фотоселекции при неполяризованном облучении парамагнитного центра с векторным поглощением света ( $\epsilon_3 = 3$ ,  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0$ ) в зависимости от времени фотолиза ( $\tau = 0$  (1); 0.25 (2); 0.5 (3); 1 (4); 2 (5); 8 (6)); и угловая зависимость спектра ( $\tau = 8$ ); угол между направлением света и магнитного поля  $\eta = 0$  (7),  $\pi/8$  (8),  $\pi/4$  (9),  $3\pi/8$  (10),  $\pi/2$  (11).

где  $h_1$  и  $h_2$  – высоты компонент  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  соответственно (рис. 2);  $h_1^{\circ}$  и  $h_2^{\circ}$  – те же величины, зарегистрированные для исходного изотропного образца. Эта формула легко преобразуется в

$$A = \frac{(h_1/h_2) (h_2^{\circ}/h_1^{\circ}) - 1}{(h_1/h_2) (h_2^{\circ}/h_1^{\circ}) + 2}. \tag{6}$$

В полученное выражение не входят абсолютные значения высот, а только их отношения для изотропного и изучаемого анизотропного образца. Моделирование спектров показывает, что по формулам (5) и (6) определяется одна и та же величина.

Зависимость степени ориентированности парамагнитных центров от времени фотолиза непо-

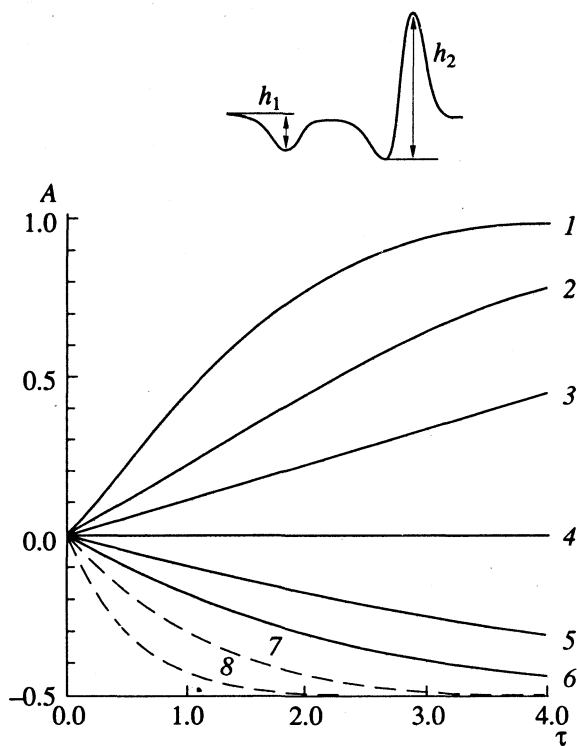


Рис. 2. Степень ориентированности парамагнитных центров в ходе фотоселекции неполяризованным светом при различной анизотропии тензора коэффициента экстинкции:  $\epsilon_3 = 3$  (1), 2 (2), 1.5 (3), 1 (4), 0.5 (5), 0 (6) и поляризованным светом  $\epsilon_3 = 2$  (7) и  $\epsilon_3 = 3$  (8).

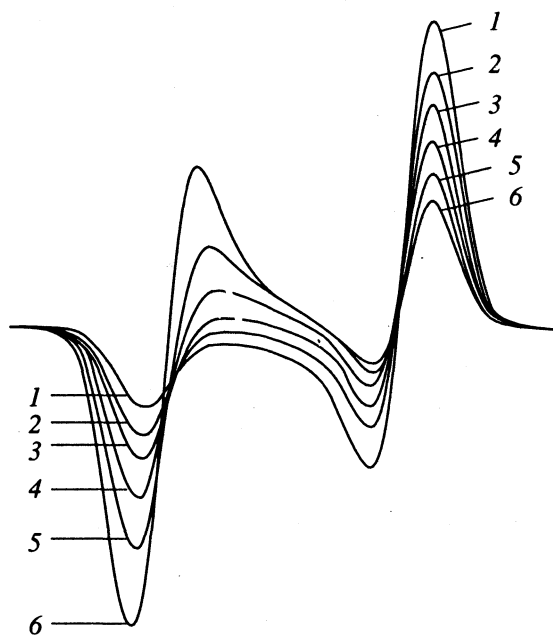


Рис. 3. Модельные спектры ЭПР в ходе фотоориентации при неполяризованном облучении парамагнитного центра с векторным поглощением света ( $\epsilon_3 = 3$ ,  $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0$ ) в зависимости от времени фотолиза:  $\tau = 0$  (1), 0.5 (2), 1 (3), 2 (4), 4 (5), 10 (6).

ляризованным светом для молекул с различной анизотропией  $\epsilon$ -тензора представлена на рис. 2. Максимальная ориентированность, равная единице, достигается, если молекулы поглощают свет в одном направлении (кривая 1,  $\epsilon_3 = 3$ ,  $\epsilon_1 = 0$ ). При поляризованном облучении наблюдаются такие же кривые накопления ориентированности. Например, кривая 1 получается при поляризованном облучении молекул, поглощающих свет в плоскости —  $\epsilon_3 = 0$ ,  $\epsilon_1 = 1.5$ , кривая 2 — при  $\epsilon_3 = 0.5$ ,  $\epsilon_1 = 1.25$ , и т.д. Исключение составляют кривые 7, 8, которые получаются только при поляризованном облучении молекул с наиболее анизотропными  $\epsilon$ -тензорами ( $\epsilon_3 > 1.5$ ,  $\epsilon_1 < 0.75$ ). Таким образом, для получения образцов с максимальной ориентированностью парамагнитных центров следует использовать либо поляризованное, либо неполяризованное облучение в зависимости от анизотропии  $\epsilon$ -тензора реагирующего центра.

Степень ориентированности теоретически при времени фотолиза, стремящемся к бесконечности, всегда стремится к одному из пределов —  $A_\infty = 1$  или  $A_\infty = -0.5$ . Наиболее изотропный образец получается в эксперименте, если проводить фотолиз неполяризованным светом при быстром вращении образца вокруг оси, перпендикулярной направлению света. Но и в этом случае длительный фотолиз должен приводить к нарушению статистического ориентационного распределения парамагнитных центров. Моделирование спектров показывает, что такое нарушение должно проявляться в спектрах ЭПР. Однако наблюдение в эксперименте анизотропии при длительном фотолизе связано со значительными трудностями.

Во-первых, фотохимические реакции в твердой фазе очень редко протекают до степеней превращения, близких к единице. Во-вторых, чем длительней проводится фотоселекция, тем выше требования к параллельности луча света, оптической идеальности образца, точности ориентации образца относительно магнитного поля и луча света и т.п. В связи с этим достижение предельных степеней ориентированности в эксперименте, по-видимому, маловероятно, и количественного совпадения рассчитанных кривых с экспериментальными при больших временах фотолиза не следует ожидать. Начальные же участки рассчитанных кривых (рис. 2) зависят в основном от анизотропии поглощения света парамагнитными центрами. Сравнение экспериментально зарегистрированных начальных участков кривых накопления ориентированности с рассчитанными позволяет определять  $\epsilon$ -тензор поглощающих свет центров.

Особенности спектра ЭПР при фотоориентации значительно отличаются от наблюдаемых при фотоселекции. Из рис. 3 видно, что в соответствии с физической моделью, число парамагнитных частиц в случае фотоориентации не изменя-

ется, изменяется лишь их пространственная ориентация. Степень ориентированности парамагнитных центров в этом случае растет значительно медленнее, чем в случае фотоселекции. Однако, поскольку число парамагнитных центров при этом не изменяется, экспериментально зафиксировать наведенную анизотропию при фотоориентации легче, чем при фотоселекции.

Спектр ЭПР после длительной фотоориентации качественно подобен спектру с наложением двух сигналов, один из которых соответствует ориентированным центрам и демонстрирует сдвиг по полю при повороте образца, а другой – статистически ориентированным центрам, спектр которых не зависит от поворота. В ходе фотоориентации соотношение между этими сигналами меняется. Эта особенность спектра является отражением особенности ориентационной функции распределения, характерной для фотоориентации по механизму некоррелированных скачков.

Степень предельной ориентированности центров при фотоориентации в отличие от фотоселекции однозначно определяется анизотропией  $\epsilon$ -тензора (рис. 4). Однако и в этом случае анизотропию  $\epsilon$ -тензора, по-видимому, более надежно определять из начальных участков накопления ориентированности.

Наиболее сложные закономерности предсказывает расчет как в случае фотоселекции, так и при фотоориентации, если главные оси  $g$ - и  $\epsilon$ -тензоров не совпадают. Если главные оси этих тензоров в молекуле расположены под углом  $\xi$  друг к другу, то при параллельной ориентации оптической оси образца и магнитного поля, при длительном фотолизе должна наблюдаться одна компонента, положение которой не совпадает с  $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$ , а соответствует  $g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \xi + g_{\parallel}^2 \cos^2 \xi$ . Такое поведение спектра можно было бы использовать для измерения угла между осями тензоров. Однако, как было указано выше, получение таких спектров после длительного фотолиза связано с большими экспериментальными трудностями. В связи с этим определение угла между тензорами более перспективно, по-видимому, производить из сравнения угловых зависимостей ЭПР-спектра и оптического поглощения.

Таким образом, анализ модельных спектров ЭПР показал, что вид спектров характерным образом изменяется в ходе фотоселекции и фотоориентации. Правильный выбор измеряемых из спектра параметров позволяет объективно характеризовать степень ориентированности центров в образце. Образцы с максимальной ориентированностью центров и, следовательно, с максимальной угловой зависимостью спектра,

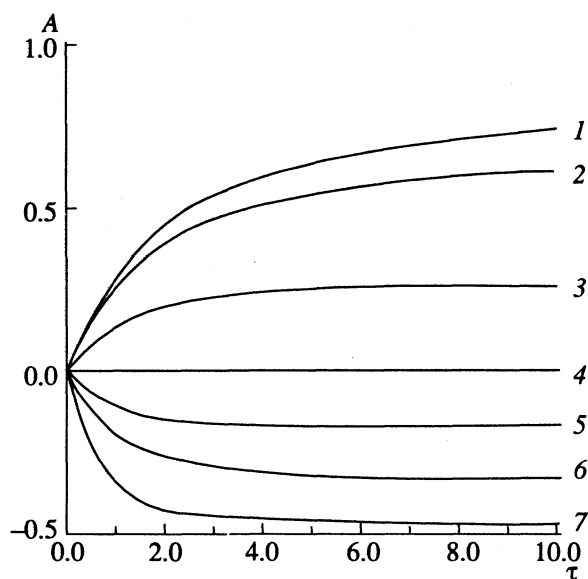


Рис. 4. Степень ориентированности парамагнитных центров в ходе фотоориентации поляризованным светом при различной анизотропии тензора коэффициента экстинкции:  $\epsilon_3 = 0$  (1), 0.1 (2), 0.5 (3), 1 (4), 1.5 (5), 2 (6), 3 (7).

получаются в случае векторного поглощения света центром при облучении неполяризованным светом, а для центров, поглощающих свет в плоскости, при облучении поляризованным светом. По кинетике накопления степени ориентированности можно судить об анизотропии поглощения света радикалами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Albrecht A.C. // Progr. React. Kinet. 1970. V. 5. № 5. P. 301.
2. Michl J., Thulstrup E.W. Spectroscopy with polarised light. WCH Inc., 1986.
3. Chisholm W.P., Yu H.L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 16. P. 4419.
4. Лазарев Г.Г., Лебедев Я.С. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 12. С. 1700.
5. Воробьев А.Х., Гурман В.С. // Там же. 1990. Т. 9. № 6. С. 840.
6. Воробьев А.Х., Гурман В.С. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 319.
7. Воробьев А.Х., Гурман В.С. // Там же. 1987. Т. 28. № 2. С. 325.
8. Воробьев А.Х., Гурман В.С. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 9. С. 1220.
9. Жидомиров Г.М. и др. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975.
10. Лазарев Г.Г., Лебедев Я.С. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 8. С. 1988.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.11

**О ПРОГНОЗИРОВАНИИ ВЕЛИЧИН ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА БАЗЕ ПРИНЦИПА  
ЛИНЕЙНОСТИ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ**

© 1993 г. Н. Н. Андреев, Ю. И. Кузнецов, Т. В. Беликова

Российская академия наук. Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 10.11.92 г.

Проведен анализ возможности прогнозирования величин температур кипения ароматических соединений на базе принципа линейности свободных энергий и шкалы  $\xi_R$ -констант. Показано, что реализация этого принципа в отношении  $T_{\text{кип}}$  вытекает из линейного характера изменения  $\Delta G_{\text{исп}}$  при варьировании заместителей в различных ароматических структурах. Правомерность теоретических выкладок подтверждена при рассмотрении  $T_{\text{кип}}$  замещенных бензолов, нафталинов и тиофенов.

Принцип линейности свободных энергий (ЛСЭ) давно и успешно применяется при прогнозировании реакционной способности органических веществ [1, 2]. Он также реализуется в отношении распределения органических соединений в двух несмешивающихся растворителях и позволяет с помощью специальной шкалы  $\kappa_R$ -констант оценивать вклад природы заместителя в изменение энергии сольватации соединений [3]. Нами использован аналогичный подход для описания другого фазового перехода – испарения и предложена новая шкала  $\xi_R$ -констант заместителей для количественного описания и прогнозирования давления насыщенных паров ( $p$ ) ароматических соединений (АС) [4, 5]. Существуют основания полагать, что использование  $\xi_R$ -констант позволит достаточно точно предсказывать и температуры кипения АС, приблизительная оценка которых на базе величин  $p$  в настоящее время производится с помощью специальных таблиц или номограмм [6].

Действительно, для однокомпонентных систем равновесие жидкость–пар аналитически выражается уравнением Клаузиуса–Клапейрона [7]:

$$d \ln p = \Delta H_{\text{исп}} / RT^2 dT, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{\text{исп}}$  – энтальпия испарения вещества. Пренебрегая ее изменениями в интервале от  $T = 293$  К до  $T_{\text{кип}}$ , проинтегрируем уравнение в пределах указанных температур и от  $p$  до  $p_{\text{атм}}$  соответственно:

$$\lg p = -(1/T - 1/T_{\text{кип}}) \Delta H_{\text{исп}} / 2.303R \quad (2)$$

или, учитывая, что

$$\lg p = -\Delta G_{\text{исп}} / 2.303RT, \quad (3)$$

где  $\Delta G_{\text{исп}}$  – стандартная свободная энергия испарения

$$-\Delta G_{\text{исп}} / 2.303RT = -(1/T - 1/T_{\text{кип}}) \Delta H_{\text{исп}} / 2.303R. \quad (4)$$

Отметим, что подстановка уравнения (3) в (2) снимает ограничения, накладываемые на агрегатное состояние вещества и, если соотношение (2) строго ориентировано на соединения жидкие при данной температуре, то (4) в равной степени распространяется и на твердые вещества.

Математическим выражением линейного характера изменения  $\Delta G_{\text{исп}}$  при варьировании заместителя (R) в различных АС является следующее уравнение [4, 5]:

$$-\Delta G_{\text{исп}}^R / 2.303RT = -\Delta G_{\text{исп}}^H / 2.303RT + \kappa \Sigma \xi_R, \quad (5)$$

где надстрочные индексы R и H относятся к замещенным и незамещенным структурам соответственно, а  $\kappa$  – постоянная, характеризующая серию соединений. Совместное решение (5) и (4) приводит к уравнению вида:

$$\begin{aligned} -(1/T - 1/T_{\text{кип}}^R) \Delta H_{\text{исп}}^R / 2.303R = \\ = -(1/T - 1/T_{\text{кип}}^H) \Delta H_{\text{исп}}^H / 2.303R + \kappa \Sigma \xi_R. \end{aligned} \quad (6)$$

Вместе с тем известно [2], что принцип ЛСЭ реализуется при соблюдении в рамках серии соединений пропорциональности изменений энтропий  $\Delta S$  и энтальпий  $\Delta H$ :

$$\Delta S^R = \Delta S^H + b(\Delta H^H - \Delta H^R), \quad (7)$$

где  $b$  – константа, т.е. при так называемой изоравновесности серии. Граничными вариантами этого условия является постоянство  $\Delta S^R$  ( $b \rightarrow 0$ ,  $\Delta S^R \rightarrow \Delta S^H$ ) – изоэнтропийные серии, или  $\Delta H^R$  ( $b \rightarrow \infty$ ,  $\Delta H^R \rightarrow \Delta H^H$ ) – изоэнтальпийные серии. Легко показать, что при изоравновесности серии (6) преобразуется в уравнение:

$$T_{\text{кип}}^R = T_{\text{кип}}^H (1 + A \Sigma \xi_R) / (1 + B \Sigma \xi_R), \quad (8)$$

где  $A = 2.303RT_{\text{кип}} \kappa / (bT - 1) \Delta H_{\text{исп}}^H$  и  $B = 2.303RT_{\text{кип}} \times T_{\text{кип}}^H \kappa / (bT - 1) \Delta H_{\text{исп}}^H$ , которое позволяет с

использованием  $\xi_R$ -констант и методов регрессионного анализа прогнозировать температуры кипения АС по их структурной формуле и набору данных, необходимых для расчета базовой нелинейной корреляции.

Более удобные формы, допускающие применение традиционного аппарата линейного корреляционного анализа, соотношение (8) приобретает при  $b \rightarrow \infty$  и  $b \rightarrow 0$ . Так, для изоэнтальпийных серий

$$1/T_{\text{кип}}^R = 1/T_{\text{кип}}^H + C\Sigma\xi_R, \quad (9)$$

где  $C = 2.303R\kappa/\Delta H_{\text{исп}}^H$ , а для изоэнтروпийных

$$T_{\text{кип}}^R = T_{\text{кип}}^H + D\Sigma\xi_R, \quad (10)$$

где  $D = -2.303RT\kappa/\Delta S_{\text{исп}}^H$ .

Остается решить вопрос, какое из этих уравнений целесообразно использовать для количественной оценки температур кипения АС. Отметим, что данные по  $T_{\text{кип}}$  ароматических соединений при различном давлении [8, 9], служившие основой для расчетов их  $p$ , позволяют вычислить также значения  $\Delta H_{\text{исп}}$  и  $\Delta S_{\text{исп}}$ . Это дает возможность определить величину  $b$ , являющуюся, по сути, классификационным признаком серии.

Нами были вычислены (табл. 1) величины  $\Delta H_{\text{исп}}$  и  $\Delta S_{\text{исп}}$  монозамещенных бензолов, служивших стандартной серий при создании  $\xi_R$ -шкалы [4, 5]. Для этого данные  $p - T_{\text{кип}}$  аппроксимировались зависимостями

$$\lg p = d + f/T, \quad (11)$$

где  $d$  и  $f$  – постоянные, характеризующие соединение. Расчет параметров  $\Delta H_{\text{кип}}$  и  $\Delta S_{\text{кип}}$  производился по формулам

$$\Delta H_{\text{исп}} = -2.303Rf, \quad (12)$$

$$\Delta S_{\text{исп}} = 2.303Rd \quad (13)$$

для соединений, величины  $p$  которых описывались уравнением (11) с коэффициентом корреляции ( $r$ ) не ниже 0.999.

Рассчитанные значения  $\Delta H_{\text{исп}}$  и  $\Delta S_{\text{исп}}$  хорошо согласуются с литературными данными [9]. Их анализ свидетельствует о тенденции симбатного возрастания величин  $\Delta H_{\text{исп}}$  и  $\Delta S_{\text{исп}}$ . Однако, если диапазон изменения величин  $\Delta H_{\text{исп}}$  в указанном ряду соединений достаточно велик (от 7.99 для бензола до 26.3 ккал/моль для гексатриаконтилбензола), то колебания величин  $\Delta S_{\text{исп}}$  не превышают 20% относительно среднего значения. Полученное методом наименьших квадратов уравнение

$$\Delta S_{\text{исп}} = 18.87 + 5.29 \times 10^{-4} \Delta H_{\text{исп}}, \quad (14)$$

$$n = 136, \quad r = 0.889, \quad s = 1.14,$$

где  $n$  – объем выборки, а  $s$  – среднеквадратичное отклонение, характеризуется весьма низким значением  $b$ . Этот факт, а также сочетание низкого значения  $s$  с “неудовлетворительным” по принятой в корреляционном анализе системой оценок

[10] коэффициентом  $r$  свидетельствуют о близости рассматриваемой изоравновесной серии к условию изоэнтропийности. Такой вывод, с одной стороны, приводит в соответствие несколько противоречивые литературные данные – правило Барклея–Батлера о линейной зависимости  $\Delta S_{\text{исп}}$  и  $\Delta H_{\text{исп}}$  [1] и широко применяющееся на практике эмпирическое правило Траутона, основанное на предположении постоянства величин  $\Delta S_{\text{исп}}$  [7]. С другой – дает основания ориентироваться при прогнозировании температур кипения АС на достаточно простое линейное уравнение типа (10).

Для проверки этого вывода нами оценивалась точность описания уравнением (10) температур кипения трех различных классов АС, применимость шкалы  $\xi_R$ -констант для расчета давления насыщенного пара которых показана в [4]: *моно*-, а также *мета*- и *пара*-дизамещенных бензолов, нафталинов и тиофенов. Объемы выборок ограничивались данными [8] по  $T_{\text{кип}}$  этих соединений. В расчетах использовали величины  $\xi_R$ , табулированные в [4, 5].

Результаты математической обработки экспериментальных данных свидетельствуют, что  $T_{\text{кип}}$  замещенных бензолов, нафталинов и тиофенов количественно описываются линейными корреляционными уравнениями на базе  $\xi_R$ -констант (рис. 1 и 2)

бензолы:

$$T_{\text{кип}} = 375.88 - 40.23\Sigma\xi_R, \\ n = 258, \quad r = 0.984, \quad s = 15.74; \quad (15)$$

нафталины:

$$T_{\text{кип}} = 491.26 - 37.31\Sigma\xi_R, \\ n = 36, \quad r = 0.994, \quad s = 5.98; \quad (16)$$

тиофены:

$$T_{\text{кип}} = 353.71 - 54.38\Sigma\xi_R, \\ n = 14, \quad r = 0.992, \quad s = 4.09. \quad (17)$$

Причем точность (15) определяется на базе  $r$  как “удовлетворительная”, а (16) и (17) – как “превосходная” [10]. Хорошая адекватность описания этими уравнениями экспериментальных данных подтверждается и величинами  $s$ , не превосходящими для бензолов 4.5, нафталинов 1.3 и тиофенов 1.1% значений  $T_{\text{кип}}$  наиболее летучих представителей выборок.

Показательно, что результаты аппроксимации зависимостью (8) температур кипения тех же выборок замещенных бензолов:

$$T_{\text{кип}}^R = 363.41 (1 - 14.40 \times 10^{-2} \Sigma\xi_R) / (1 + 15.02 \times 10^{-3} \Sigma\xi_R), \quad s = 15.25; \quad (18)$$

нафталинов:

$$T_{\text{кип}}^R = 497.93 (1 - 30.64 \times 10^{-3} \Sigma\xi_R) / (1 + 31.57 \times 10^{-3} \Sigma\xi_R), \quad s = 5.39; \quad (19)$$

Таблица 1. Значения  $\Delta H_{\text{исп}}$  и  $\Delta S_{\text{исп}}$  монозамещенных бензолов

№	R	$\Delta H_{\text{исп}}$ , ккал/моль	$\Delta S_{\text{исп}}$ , кал/(моль К)	№	R	$\Delta H_{\text{исп}}$ , ккал/моль	$\Delta S_{\text{исп}}$ , кал/(моль К)
1	-AsCl <sub>2</sub>	12.10	22.76				
2	-Br	10.31	24.18	36	$\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$	12.11	24.94
3	-Cl	9.56	23.73	37	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH	15.40	27.88
4	-CCl <sub>3</sub>	12.18	25.09	38	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	10.51	24.46
5	-CF <sub>3</sub>	8.73	23.30	39	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.32	24.42
6	-CN	11.35	24.53	40	-CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11.35	24.86
7	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{Br}$	12.08	24.62	41	$\text{CH}(\overset{\text{CH}_3}{ })\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})\text{COOH}$	18.17	32.39
8	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{Cl}$	11.46	24.44	42	$\text{CH}(\overset{\text{O}}{\parallel})\text{CHC}-\text{OCH}_3$	13.33	24.97
9	-C-H	11.66	26.04	43	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{OC}_3\text{H}_7$	12.32	24.51
10	-COOH	15.55	29.79	44	$\text{CH}(\overset{\text{O}}{\parallel})\text{CHC}=\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	14.09	25.94
11	-CH <sub>3</sub>	9.12	23.92	45	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{C}_4\text{H}_9$ (изо)	12.89	25.76
12	-CH <sub>2</sub> SiHCl <sub>2</sub>	13.17	28.26	46	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{C}_4\text{H}_9$ (трет)	13.22	26.86
13	-CH <sub>2</sub> OH	13.15	27.61	47	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{OC}_4\text{H}_9$ (изо)	13.10	25.71
14	-CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	11.72	25.70	48	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (изо)	11.70	24.95
15	-C <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	13.75	24.07	49	-CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> $\text{CH}_3$	11.50	24.80
16	-CCl <sub>2</sub> CN	12.84	25.93	50	-CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> $\text{CH}_3$	11.67	25.00
17	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{CN}$	12.28	25.58	51	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> $\text{CH}_3$	11.47	24.87
18	-CH <sub>2</sub> C-Cl	12.63	26.23	52	-CHCHCH <sub>3</sub> $\text{CH}_3$	11.43	24.97
19	-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	10.16	24.42	53	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3$	11.56	25.01
20	-CHBrCH <sub>2</sub> Br	14.87	28.27	54	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{OC}_5\text{H}_{11}$ (изо)	12.80	23.86
21	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{CH}_3$	11.97	25.31	55	-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	12.76	25.71
22	-CH <sub>2</sub> COOH	15.57	28.93	56	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{C}_6\text{H}_5$	15.20	26.40
23	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{OCH}_3$	12.00	25.53	57	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{OC}_6\text{H}_5$	14.17	24.19
24	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	12.20	24.98	58	-CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13.59	25.41
25	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	9.79	24.05	59	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{C}_6\text{H}_{13}$	15.61	28.67
26	-CH(CH <sub>3</sub> )OH	13.04	27.50				
27	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	13.31	27.25				
28	-CHCHC-H $\text{O}$	14.05	27.09				
29	-CHCHCOOH (транс)	17.33	30.23				
30	-CHCHCH <sub>3</sub>	10.85	24.65				
31	-C(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub>	10.65	24.39				
32	-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub>	10.72	23.76				
33	-CHCHCH <sub>2</sub> OH	13.43	25.72				
34	$\text{C}(\overset{\text{O}}{\parallel})-\text{C}_2\text{H}_5$	12.58	25.79				
35	-CH(CH <sub>3</sub> )C(=O)OH	12.68	25.15				

Таблица 1. Продолжение

№	R	$\Delta H_{\text{исп}}$ ккал/моль	$\Delta S_{\text{исп}}$ кал/(моль К)	№	R	$\Delta H_{\text{исп}}$ ккал/моль	$\Delta S_{\text{исп}}$ кал/(моль К)
60	-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	13.30	25.80	97	-H	7.99	22.65
61	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	15.03	24.30	98	-I	11.06	24.09
62	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ -\text{C}-\text{OC}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	16.08	25.46	99	-NO <sub>2</sub>	12.00	24.91
63	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{CH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	15.67	26.42	100	-NH <sub>2</sub>	11.96	26.30
64	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	15.67	26.42	101	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	11.35	24.38
65	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13.40	24.09	102	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11.82	24.76
66	-CH <sub>2</sub> NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	16.27	28.45	103	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	12.52	25.67
67	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	14.01	26.25	104	-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14.91	25.98
68	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	15.45	25.64	105	-N(CH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	15.43	27.84
69	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{CHCHCOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	20.82	33.45	106	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14.58	26.12
70	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{CH}_2\text{OCCHCHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	20.82	33.45	107	-OPCl <sub>2</sub>	13.31	26.08
71	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{CHO}-\text{CHC}_6\text{H}_5 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	14.67	26.53	108	-OH	12.13	26.72
72	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{OC}_{10}\text{H}_{19} \end{array}$	16.84	29.37	109	-OCH <sub>3</sub>	10.45	24.45
73	-C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	17.23	27.36	110	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{OCCH}_3 \end{array}$	12.18	26.02
74	-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	17.69	27.48	111	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11.08	24.95
75	-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	18.24	27.93	112	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}_3 \end{array}$	14.07	26.43
76	-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	19.21	28.84	113	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{OCC}_6\text{H}_5 \end{array}$	14.17	24.19
77	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	19.59	28.93	114	-OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14.18	25.34
78	-C <sub>19</sub> H <sub>37</sub>	19.98	29.02	115	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{OP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$	19.28	28.24
79	-C <sub>20</sub> H <sub>41</sub>	20.29	29.04	116	-SO <sub>2</sub> Cl	12.69	24.28
80	-C <sub>21</sub> H <sub>43</sub>	20.73	29.25	117	-SH	10.23	23.32
81	-C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	21.10	29.40	118	-SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	12.42	26.10
82	-C <sub>23</sub> H <sub>47</sub>	21.47	29.55	119	-SC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	13.16	26.83
83	-C <sub>24</sub> H <sub>49</sub>	21.84	29.69	120	-SCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12.61	26.35
84	-C <sub>25</sub> H <sub>51</sub>	22.15	29.74	121	-SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	13.99	24.79
85	-C <sub>26</sub> H <sub>53</sub>	22.43	29.82	122	-SSC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	17.45	29.91
86	-C <sub>27</sub> H <sub>55</sub>	23.61	31.09	123	-SeC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14.63	25.52
87	-C <sub>28</sub> H <sub>57</sub>	23.91	31.15	124	-SiCl <sub>3</sub>	11.33	23.97
88	-C <sub>29</sub> H <sub>59</sub>	24.29	31.37	125	-SiF <sub>3</sub>	9.17	24.78
89	-C <sub>30</sub> H <sub>61</sub>	24.52	31.37	126	-SiCl <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11.72	23.35
90	-C <sub>31</sub> H <sub>63</sub>	24.88	31.54	127	-SiCl(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	11.39	24.50
91	-C <sub>32</sub> H <sub>65</sub>	25.23	31.75	128	-SiH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.28	23.87
92	-C <sub>33</sub> H <sub>67</sub>	25.46	31.74	129	-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	11.79	25.05
93	-C <sub>34</sub> H <sub>69</sub>	25.77	31.91	130	-Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	13.28	27.19
94	-C <sub>35</sub> H <sub>71</sub>	26.06	32.02	131	-SiCl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14.98	26.07
95	-C <sub>36</sub> H <sub>73</sub>	26.30	32.12	132	-SiF <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	12.88	24.57
96	-F	8.43	23.58	133	-Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	14.13	27.96
				134	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	16.14	29.18
				135	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	15.88	28.19
				136	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	20.20	32.85

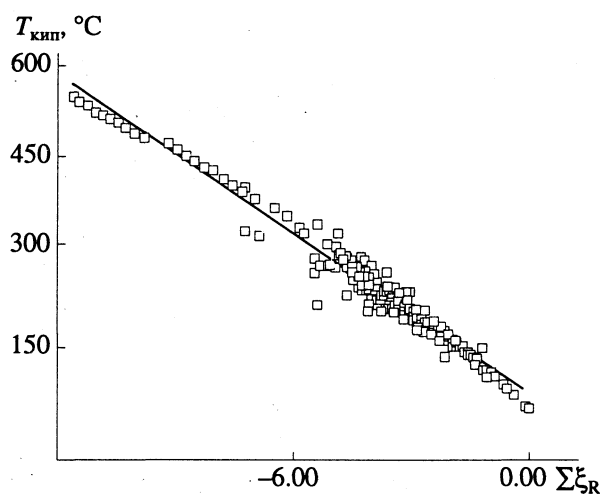


Рис. 1. Зависимость  $T_{\text{кип}}$  моно-, а также *m*- и *p*-дизамещенных бензолов от  $\Sigma\xi_R$ .

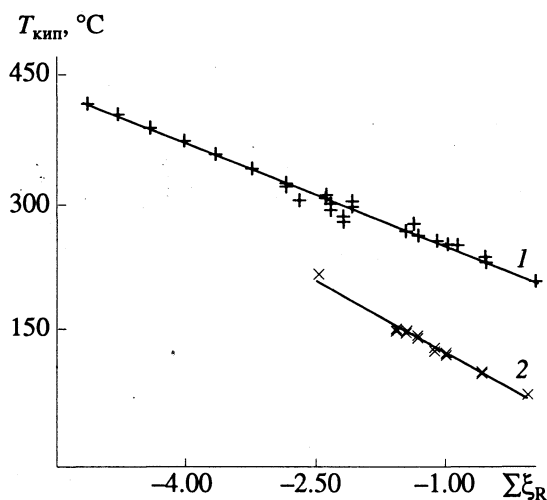


Рис. 2. Зависимости  $T_{\text{кип}}$  моно-, а также *m*- и *p*-дизамещенных нафталинов (1) и тиофенов (2) от  $\Sigma\xi_R$ .

и тиофенов:

$$T_{\text{кип}}^R = 359.77 (1 - 29.97 \times 10^{-3} \Sigma\xi_R) / (1 + 88.97 \times 10^{-3} \Sigma\xi_R), \quad s = 2.72 \quad (20)$$

характеризуются значениями  $s$ , близкими таковым для уравнений (15) - (17). Это свидетельствует о том, что классификация анализируемых серий АС как изоэнтропийных не вносит существенных погрешностей в описание экспериментальных данных, и дает возможность количественной оценки  $T_{\text{кип}}$  ароматических соединений на базе  $\xi_R$ -констант методами линейного корреляционного анализа.

Практическое использование метода требует более детального анализа его точности в области высоких  $T_{\text{кип}}$ . Действительно, при выводе общего уравнения (8) нами использовано справедливое

для узких температурных интервалов допущение постоянства энтальпий  $\Delta H_{\text{исп}}$ . В то же время значения  $\Delta H_{\text{исп}}(293 \text{ К})$  и  $\Delta H_{\text{исп}}(T_{\text{кип}})$  многих АС существенно различаются, причем это различие возрастает симбатно  $T_{\text{кип}}$ . Например,  $\Delta H_{\text{исп}}$  бензола в диапазоне температур от 293 К до  $T_{\text{кип}}$  (353.23 К) снижается на 5, хлорбензола ( $T_{\text{кип}} = 404.83 \text{ К}$ ) – на 12.5, а бензальдегида ( $T_{\text{кип}} = 452.13 \text{ К}$ ) – на 23.5%. Очевидно, такие изменения  $\Delta H_{\text{исп}}$  потенциально являются источником ошибок при описании и количественной оценке температур кипения АС с низкой летучестью.

Однако анализ зависимости (15) (рис. 1) дает основания полагать, что погрешность, вносимая изменениями величин  $\Delta H_{\text{исп}}$ , мала по сравнению с ошибками определения  $T_{\text{кип}}$ . Так, наибольшие отклонения от линейной зависимости наблюдаются для замещенных бензолов с  $T_{\text{кип}}$  в интервале от 500 до 650 К, тогда как АС с высокими  $T_{\text{кип}}$  (до 822 К) описываются корреляционным уравнением (15) достаточно точно. Характерно, что в этом диапазоне лежат значения  $T_{\text{кип}}$  многих замещенных бензолов, не вполне изученных с точки зрения термической стабильности, высокотемпературная же часть выборки представлена в основном алкилзамещенными бензолами, устойчивыми к окислению и деструкции.

О преобладающем вкладе в ошибку (15) неточностей измерения величин  $T_{\text{кип}}$  свидетельствует и анализ причин максимальных отклонений от этой зависимости. Из пяти замещенных бензолов, характеризующихся наибольшей разностью рассчитанных и экспериментальных величин  $T_{\text{кип}}(\Delta T)$ , два – этиловый эфир фенилкарбаминной кислоты ( $\Delta T = 82 \text{ К}$ ) и бензил ( $\Delta T = 48 \text{ К}$ ) по данным [11] могут разлагаться при температурах ниже  $T_{\text{кип}}$ . В связи с этим приведенные в [8] их температуры кипения, видимо, нельзя соотносить индивидуальным веществам и признать истинными значениями. Низкой термической стабильностью отличаются и эфиры коричной кислоты [11, 12], поэтому можно предположить, что в случае бензилциннамата ( $\Delta T = 43 \text{ К}$ ) принятая в расчет величина  $T_{\text{кип}}$  также ошибочна и относится к смеси самого соединения с продуктами его деструкции. Неточностью определения  $T_{\text{кип}}$  можно объяснить и значительные  $\Delta T$  для 4-пентилфенола и фенилбензоата (38 и 39 К соответственно), поскольку приводимые в [8, 11, 12] данные по их температурам кипения различаются на 15 - 20 К.

Итак, анализ зависимостей (15) - (17) свидетельствует о корректности допущений, использованных при выводе уравнения (10) и, в целом, о применимости принципа ЛСЭ и системы  $\xi_R$ -констант для количественной оценки величин  $T_{\text{кип}}$  ароматических соединений, в том числе еще не синтезированных, по их структурной формуле и набору данных, необходимых для расчета базовой корреляции. Существенно, что такая оценка



может быть проведена для температур кипения АС и при давлении, отличном от атмосферного.

Другим важным аспектом работы является возможность вычисления самих  $\xi_R$ -констант на базе более доступных, чем величины  $p$ , данных по  $T_{\text{кип}}$  ароматических соединений. В совокупности это дает в руки исследователя удобный аппарат прогнозирования и открывает новые возможности для направленного синтеза или подбора веществ с заданными свойствами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
2. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1966. 305 с.
3. Hanch C., Leo A. Correlation analysis in chemistry and biology. N.Y.: J. Wiley, 1981. 339 p.
4. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1912.
5. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. // Там же. 1993. Т. 67. № 10. С. 1979.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
7. Герасимов Я.В., Древинг В.П., Еремин Е.Н. и др. Курс физической химии. Т. 1. М; Л.: Химия, 1964. 624 с.
8. Справочник химика Т. 1. М.; Л.: Госхимиздат, 1962. 1231 с.
9. Majer V., Svoboda V. Enthalpies of vapourization of organic compounds: a critical review and data compilation. Oxford: Blackwell scientific publ., 1985. 300 p.
10. Jaffe H. // Chem. Rev. 1953. V. 53. P. 191.
11. Свойства органических соединений. Справочник / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
12. CRC Handbook of chemistry and physics. Cleveland: CRC Press, 51th ed., 1970. 1512 p.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.1

ОБОБЩЕННЫЙ ЗАКОН ФИЛЬТРОВАНИЯ

© 1993 г. **О. Л. Брук**

Институт обогащения твердых горючих ископаемых, Москва

Поступила в редакцию 26.12.92 г.

Уточнены расчетные уравнения и приведена формулировка закона, отражающая сущность его с позиций массопереноса и гидродинамики течения жидкости при фильтровании в пористых средах; рассмотрены экспериментальные характеристики процесса.

Недавно в [1] опубликован обобщенный закон фильтрования, являющийся законом макромассопереноса, согласно которому количество жидкости  $dV$ , протекающей за время  $dt$  через фильтровальную перегородку, пропорционально градиенту давления  $\text{grad } P$  – комплексу фильтруемости  $\bar{K}_\phi$  (Н/м), представляющему собой отношение среднеоперационного значения движущей силы (разности давления  $\bar{P}_i$  (Н/м<sup>2</sup>)) к конечному сопротивлению фильтрующей среды  $R_k$  (м<sup>-1</sup>). Предложенный закон описывается уравнением [2]

$$dV = - \frac{S}{\mu} \bar{K}_\phi(\tau) d\tau, \quad (1)$$

где  $S$  – поверхность фильтрования, м<sup>2</sup>;  $\mu$  – вязкость жидкости, Н с/м<sup>2</sup>; черта над символами обозначает среднеоперационное значение параметра.

По своей структуре этот закон аналогичен закону Фурье, описывающему передачу тепла теплопроводностью, а также закону Фика, описывающему передачу вещества молекулярной диффузией, и, таким образом, он может быть отнесен к законам энергомассопереноса [1, 3] (см. таблицу).

С точки зрения гидродинамики течения жидкости в пористых средах закон может быть сформулирован следующим образом: средняя скорость течения жидкости (отбора фильтрата)  $\bar{W}$  (м<sup>3</sup>/с) пропорциональна комплексу фильтруемости  $R_\phi$  (Н/м) и описывается уравнением [1]

$$\bar{W} = \frac{S \bar{P}_i}{\mu R_k}. \quad (2)$$

В развернутой форме применительно к процессу промышленного фильтрования с образованием осадка уравнение (1) приобретает вид

$$dV = - \frac{S \bar{P}_i(\tau) d\tau}{\mu \alpha I^n + \beta}, \quad (3)$$

где  $I = h_i/h_{\text{ед}}$  – отношение текущей (или конечной) к единичной толщине осадка,  $h$ , мм).

Закон Дарси, лежащий в основе уравнения Сперри–Кармана [1, 2], может рассматриваться как частный случай обобщенного закона при фильтровании суспензии несжимаемого осадка [1], когда в уравнении (3) единичное сопротивление осадка  $\alpha$  тождественно его удельному сопротивлению  $\alpha_{\text{уд}}$ , а степенной показатель сжатия  $I$  осадка  $n = 1$ .

С учетом изменения сопротивления фильтровальной перегородки  $\beta$  в процессе промышленного фильтрования [4] уравнение (3) преобразуется [1]

$$dV = - \frac{S}{\mu} \frac{\bar{P}_i(\tau) d\tau}{[\alpha I^n + \beta_0 \exp(kz)]}, \quad (4)$$

где  $k$  – показатель экспоненциальной зависимости,  $z$  – число циклов процесса промышленного фильтрования. Уравнения (2) и (4) подробно обсуждены в работе [1]. Знаки минус, стоящие перед правой частью уравнений (1), (3) и (4), указывают на то, что жидкость перемещается в сторону уменьшения ее объема до фильтровальной перегородки. Уравнения (3) и (4) имеют следующую форму конечного соотношения соответственно:

$$\tau = \mu h_k (\alpha J_k^n + \beta) / u \bar{P}_i, \quad (5)$$

$$\tau = \mu h_k (\alpha J_k^n + \beta_0 \exp(kz)) / u \bar{P}_i, \quad (6)$$

где  $u$  – отношение объема осадка к объему фильтрата; индексы “к” относятся к конечным параметрам.

В отличие [1] от четырех классических законов энергомассопереноса [3], которые однозначно касаются процессов, сопротивление протеканию которых является независимым от их движущей силы, сопротивление гидродинамическому течению жидкости в деформируемых пористых средах находится в тесной зависимости от движущей силы, причем не только от ее величины, но и от времени ее действия [1]. Рисунок иллюстрирует характер зависимости сопротивления осадка ( $r$ , м<sup>-1</sup>) в процессе промывки при  $P = \text{const}$  и  $h = \text{const}$  [5] (а), в процессе фильтрования при

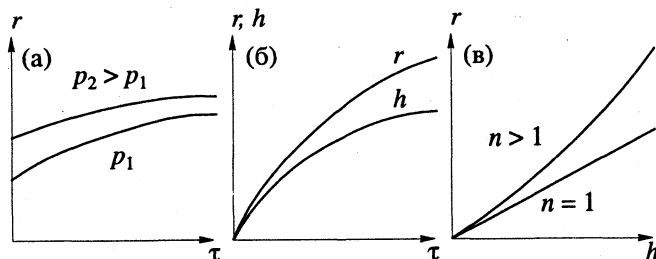
$P = \text{const}$  (б), а также при фильтровании при  $P = \text{const}$  для несжимаемых ( $n = 1$ ) и сжимаемых ( $n > 1$ ) осадков [2] (в).

Аналогично явлениям молекулярного массопереноса в пористых средах [6] рассмотрим экспериментальные характеристики процесса фильтрования и методы их определения.

1) Единичное сопротивление  $\alpha$  ( $\text{м}^{-1}$ ) осадка (при принятой единичной толщине осадка  $h_{ед}$ ) – гипотетическая величина, соответствующая прохождению жидкости вязкостью  $1 \text{ Н с м}^{-2}$  со скоростью  $1 \text{ м/с}$  через слой осадка принятой единичной толщины; в качестве единичной толщины осадка предпочтительно принимать  $1 \text{ мм}$  при обычном фильтровании;  $0.1 \text{ мм}$  при тонкослойном и  $10 \text{ мм}$  при толстослойном фильтровании; величина  $\alpha$  в проведенных опытах [2] составляет от  $2 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$  для сфлокулированных и до  $5 \times 10^{12} \text{ м}^{-1}$  для обычных осадков.

2) Сопротивление фильтровальной перегородки  $\beta$  – величина, необходимая для прохождения жидкости вязкостью  $1 \text{ Н с м}^{-2}$  через фильтровальную перегородку со скоростью  $1 \text{ м/с}$ ; обычно величина  $\beta$  в несколько раз, а часто на несколько порядков меньше сопротивления осадка; она зависит от начального сопротивления  $\beta_0$  новой перегородки и возрастает экспоненциально в зависимости от числа проведенных циклов промышленного фильтрования.

3) Показатель экспоненциальной зависимости  $k$ , составляющий величину  $< 1$ , определяется совместно с величиной  $\beta_0$  по двум уравнениям вида  $\beta = \beta_0 e^{kz}$ , составленным применительно к на-



Характер зависимостей сопротивления осадка ( $r, \text{м}^{-1}$ ) в процессе промывки при  $p = \text{const}$  и  $h = \text{const}$  (а), в процессе фильтрования при  $P = \text{const}$  (б, в); в – результаты для несжимаемых ( $n = 1$ ) и сжимаемых ( $n > 1$ ) осадков.

чальному и конечному моменту процесса промышленного фильтрования.

4) Степенной показатель  $m$  [1] характеризует кривизну линии отбора фильтрата  $V = f(\tau)$ ; принципиально величина  $m$  может колебаться в пределах от 0 до 1, но малоэффективные процессы фильтрования, при которых величина  $m$  составляет менее 0.3 - 0.4, не имеют промышленного значения, а высокоэффективные процессы при  $m > 0.9$  редко встречаются в промышленной практике; в идеализированном процессе при режиме постоянной скорости ( $v = \text{const}, K_\phi = \text{const}$ ) показатель  $m = 1$ .

5) Степенной показатель сжатия  $n$  для тонкокристаллического (обычно уплотняемого) осадка составляет величину  $< 1$ ; для идеализированного монодисперсного несжимаемого осадка  $n = 1$ ; для

Законы энергомассопереноса

Область применения	I	II	III	IV	Основная закономерность
Энергетика	$F$	$v$	$dv/dx$	1680	Ньютон: $\tau = -\mu \frac{dv}{dx}$
Теплотехника	разность температур	$\lambda$	$dt/dx$	1822	Фурье: $q_t = -\lambda \frac{dt}{dx}$
Электротехника	разность потенциалов	$\rho$	$dU/dx$	1826	Ом: $I = U/R$
Физикохимия	разность концентраций	$D$	$dc/dx$	1855	Фик: $q_m = -D \frac{dc}{dx}$
Гидрогеология	гидродинамический уклон	$K_{пр}$	$K$	1856	Дарси: $dV = \frac{K}{\mu} \text{grad } P d\tau$
Гидродинамика (массоперенос в пористых средах)	разность давлений	$\alpha_n$	$\bar{K}_\phi$	1982	$dV = -\frac{S}{\mu} K_\phi(\tau) d\tau$ $dV = -\frac{S P_i(\tau) d\tau}{\mu \alpha I_i^n + \beta}$

Примечание. Конкретные значения факторов зависят от вида трансформируемой энергии; I – движущая сила, II – экспериментальная постоянная, III – основополагающий критерий – градиент, IV – приоритет;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/т К,  $\rho$  – удельное сопротивление, Ом;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\alpha$  – единичное сопротивление,  $\text{м}^{-1}$ ;  $n$  – степенной коэффициент сжатия;  $K_{пр}$  – коэффициент проницаемости,  $\text{м}^2$ ;  $K$  – коэффициент фильтрации,  $\text{м/с}$ .

малосжимаемого осадка  $n = 1 \pm 0.5$ ; для аморфного осадка средней сжимаемости  $n = 2 \pm 0.5$  и для сильносжимаемого (обычно сфлокулированного) осадка  $n > 2.5 - 3$ .

Величины параметров  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $n$  определяются совместно решением системы уравнений вида  $R = \alpha^n + \beta$ . Все экспериментальные величины  $\alpha$ ,  $\beta_0$ ,  $\beta$ ,  $k$ ,  $m$  и  $n$  могут быть вычислены по двум экстремальным и одной срединной точкам с точностью до второго знака и по нескольким точкам методами математической статистики с точностью до третьего знака, т.е. с точностью, достаточной для обеспечения допустимой погрешности расчета.

Отметим, что величины  $\alpha$  и  $n$  не являются неотъемлемыми характеристиками осадка, так же как и величины  $\beta$  и  $k$  не являются неотъемлемыми характеристиками фильтровальной перегородки; все эти параметры в значительной степени зависят от технологических, гидродинамических и физико-химических условий протекания процесса массопереноса. В связи с этим нельзя достоверно рассчитать параметры процесса без, по крайней мере, лабораторной проверки этих величин в условиях, аналогичных протеканию промышленного фильтрования при идентичности комплекса фильтруемости  $\bar{K}_\phi$  (величина  $k$  может быть определена только по данным промышленных опытов).

Закон массопереноса в пористых средах при фильтровании с включением в описывающее его

уравнение комплекса фильтруемости  $\bar{K}_\phi$  дает возможность решить трудную задачу расчета параметров многофакторного процесса промышленного фильтрования, характеризующегося сложными нелинейными зависимостями. Теория фильтрования, основанная на этом законе, открывает новые возможности в области прогнозирования, гидродинамического моделирования и интенсификации со значительным повышением эффективности малопроизводительных процессов промышленного фильтрования [7].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брук О.Л., Дорохов И.Н., Кафаров В.В. // Докл. РАН. 1992. Т. 322. № 5. С. 939.
2. Брук О.Л. // Теорет. основы хим. технологии. 1982. Т. 16. № 4. С. 544; 1989. Т. 23. № 4. С. 495; 1992. Т. 26. № 1. С. 86; 1992. Т. 26. № 6. С. 867.
3. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1968. 380 с.
4. Брук О.Л., Гаинцева Р.А. // Хим. пром-сть, 1970. № 9. С. 701.
5. Брук О.Л. Процессы промывки осадков. М.: Недра, 1973. 216 с.
6. Алексашенко А.А. // Теорет. основы хим. технологии. 1979. Т. 13. № 5. С. 657; 1991. Т. 25. № 5. С. 638.
7. Брук О.Л., Радушкевич В.Л., Якубович И.А. Фильтрование минеральных суспензий. М.: Недра. В печати.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 538.93:539.216.2

**ИЗУЧЕНИЕ МИГРАЦИИ КАТИОНОВ В ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫХ  
КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

© 1993 г. А. А. Остроушко, М. В. Слинкина, Л. И. Волосенцева,  
И. П. Остроушко, Н. В. Миронова, Д. А. Пименов

*Уральский государственный университет, Екатеринбург*

Поступила в редакцию 22.12.92 г.

Рассмотрены возможности использования методов изучения миграции ионов применительно к анализу процессов, происходящих в полимерно-солевых композициях с водорастворимыми полимерами. Авторадиографическим методом измерены коэффициенты диффузии катионов  $^{110}\text{Ag}$  и  $^{147}\text{Pm}$  в чистых пленках поливинилового спирта и пленках, содержащих также соли иттрия, бария, меди, при комнатной температуре. Получены изотермические и политермические кривые электросопротивления полимерно-солевых композиций в процессе пленкообразования, которые позволили выявить некоторые особенности этого процесса. Изучена возможность определения коэффициентов диффузии катионов (в частности, меди) в полимерно-солевых растворах по данным об их электропроводности. Для этого число переноса меди оценено методом движущейся границы.

Полимерно-солевые растворы используются при пиролитическом синтезе сложнооксидных материалов различных функциональных назначений, например, купратных высокотемпературных сверхпроводников [1], ферритов [1], кобальтитов [1 - 3], обладающих катодно-эмиссионными и каталитическими свойствами. При получении порошков и пленок растворы, содержавшие соли неорганических компонентов сложных оксидов и водорастворимый полимер, подвергали сушке, а затем термообработке. При этом полимер, выполняя функцию пленкообразователя, позволял влиять и на кристаллизацию солевых компонентов [1, 4] вплоть до ее полного подавления. Кристаллизационные явления в свою очередь во многом определяли конечные свойства материалов, размер зерна в порошке и пленках, текстуру и др. Подвижность неорганических компонентов в полимерных пленках в данном случае является одной из фундаментальных характеристик этих объектов, так как процессы кристаллизации солей, взаимодействия соль-полимер и пр. относятся к диффузионно контролируемым.

Для изучения миграции неорганических ионов в пленках поливинилового спирта методом авторадиографии использовали обладающие достаточно высокой активностью радионуклиды  $^{110}\text{Ag}$  и  $^{147}\text{Pm}$  в нитратной форме. Для приготовления образцов растворяли в воде отдельно поливиниловый спирт (ПВС) со средней молекулярной массой 55000 и степенью гидролиза 98 - 99%, а также соли, например, формиаты иттрия, бария, меди. Пленки толщиной 5 - 50 мкм получали высушиванием на воздухе при комнатной температуре тонкого слоя раствора чистого поли-

мера или его смеси, содержащей ~10 мас. % ПВС и 3 - 5 мас. % солей. Исследовали образцы пленок на подложках из плавленного кварца или оксида алюминия (поликор) или такие же пленки, отделенные от подложек.

На образцы пленок размером 15 × 20 мм наносили из водного раствора узкую радиоактивную метку нитрата  $^{110}\text{Ag}$  и  $^{147}\text{Pm}$ , которую рассматривали в качестве мгновенного источника радионуклидов. После высыхания меток образцы радиометрировали контактным методом с использованием фотопластинок для ядерных исследований типа МК (микрорентгенографические пластинки) и подвергали изотермической выдержке при комнатной температуре в течение 40 сут. После этого радиометрирование повторяли и оценивали распределение концентраций радионуклидов по длине образцов при помощи измерения оптической плотности зон почернения фотопластинок на микрофотометре с шагом 2 - 10 мкм. При этом расстояние, которое проходил диффузانت по длине пленки, значительно превышало ее толщину. Коэффициент самодиффузии радиоизотопов вычисляли по тангенсу угла наклона ( $\alpha$ ) зависимости логарифма оптической плотности (пропорционального концентрации диффузанта) от квадрата расстояния по длине пленки, начиная с нулевой точки отсчета:

$$D = 1/4\tau \tan^2 \alpha,$$

где  $\tau$  - время изотермической выдержки. Такая методика позволяла получать значения коэффициентов диффузии с неплохой воспроизводимостью для параллельных опытов, которая повыша-

лась при достаточно строгом соблюдении равной толщины исследуемых образцов.

Измерение электросопротивления проводили на образцах полимерных пленок толщиной порядка 100 - 500 мкм на кварцевых подложках с залитыми в растворе перед сушкой двумя платиновыми электродами. Измеряли изотермическую электропроводность в процессе образования пленок ПВС, содержавших нитраты иттрия, бария, меди (3 - 5 мас. % в растворе) при помощи измерителя иммитанса Е7-15 на частоте 1 кГц. Эти же пленки изучали в процессе нагрева и охлаждения со скоростью порядка 2 - 5 К/мин.

Коэффициенты диффузии рассчитывали по уравнению Нернста-Эйнштейна, исходя из значения электропроводности растворов или пленок, содержащих ПВС,

$$D_i = \frac{kT}{c_i(z_i e)^2} \sigma_i,$$

где  $c_i$ ,  $z_i$ ,  $\sigma_i$  - соответственно концентрация, заряд и парциальная электропроводность изучаемого иона. Для более точного расчета, в частности, было определено число переноса меди  $t_{\text{Cu}^{2+}}$  в нитратном растворе с ПВС методом движущейся границы между растворами нитрата меди с концентрацией 0.4 М (нижний) и нитрата магния с ПВС (верхний), обеспечивающими условие устойчивости границы. Растворимым анодом служила донная медная пластина, в индикаторный электролит погружали катод из платиновой фольги. Катод при пропускании тока формировался автоматически в виде электрода с осадком за счет того, что в прикатодной области в ходе выделения водорода появлялся избыток ионов  $\text{OH}^-$ , которые связывали магний в гидроксид. Устойчивости гидроксидной "шубы" такого элек-

трода, пропитанной пузырьками водорода, способствовала вязкость полимерного раствора.

Наблюдение за перемещением границы вели при помощи микрокатетометра В-630. Подбирая оптимальные значения тока, добивались существования весьма устойчивой границы раздела, первоначальное формирование которой оказалось технически весьма простым. В частности, хорошие результаты давало обычное приливание по стенке в рабочий цилиндр с нитратом меди верхнего раствора. Размывание границы за счет самодиффузии в течение времени эксперимента по сравнению с электромиграцией было незначительным.

Прокомментируем полученные результаты. Коэффициенты диффузии  $D$ , определенные по данным радионуклидного метода, приведены в таблице. Их значения для пленок, уже содержащих соли, были выше. Такое явление объясняется тем, что перенос катионов в чистых пленках ПВС был замедлен за счет их взаимодействия с функциональными  $\text{OH}$ -группами полимера  $[-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}}-]_n$ . В присутствии солей эти группы были блокированы вследствие ассоциации с внешними ранее катионами металлов [5]. Кстати, коэффициент диффузии воды через пленку ПВС при 25°C оценен в работе [6] значением  $5.1 \times 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ , которое свидетельствует о том, что вода также в значительной степени связана с макромолекулами.

Коэффициенты диффузии катионов иттрия, бария, меди, оцененные по данным измерений электропроводности, в процессе высушивания пленок ступенчато увеличивались (при изменении толщины пленки) от значений порядка  $5 \times 10^{-6}$  до  $6 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ , т.е. для высушенной пленки

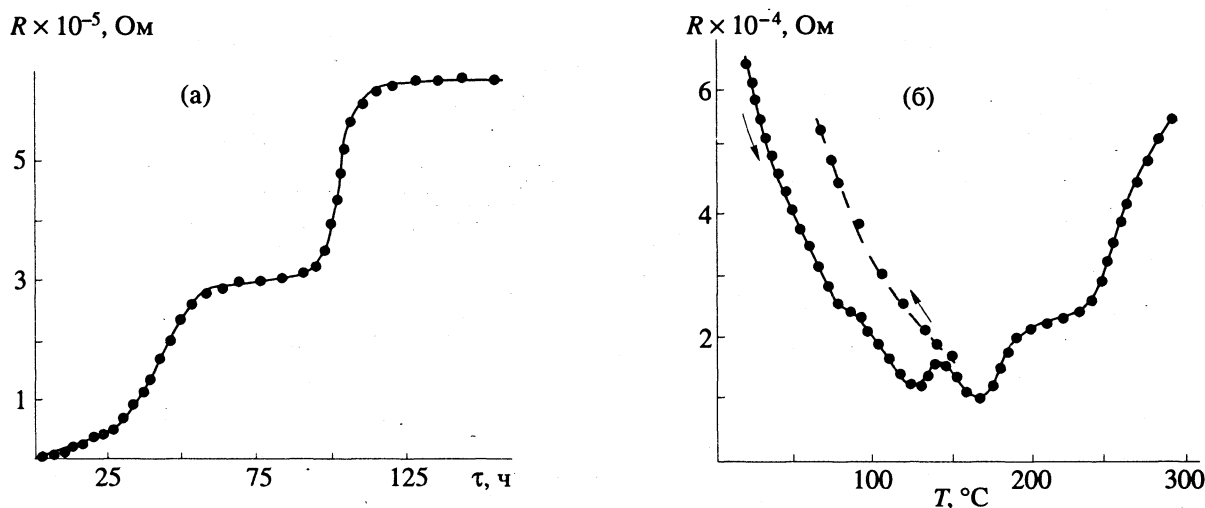


Рис. 1. Электрическое сопротивление полимерно-солевых пленок: а - временная зависимость в процессе сушки; б - температурная зависимость для высушенных пленок.

имели тот же порядок, что и значения, полученные для Ag и Pm радиометрическим методом. Ступенчатый характер (рис. 1а) изменения электросопротивления и подвижности ионов связан с последовательным образованием форм ассоциатов полимер-соль-вода с различной интенсивностью связей [5], а также с удалением свободного растворителя. Состояние пленки с максимально связанными носителями тока при нагревании на воздухе обратимо разрушалось (рис. 1б), чему, вероятно, способствовало и появление локальных солевых расплавов при температуре выше 100°C. Указанный процесс был необратим при дальнейшем нагреве пленок (рис. 1б), связанном с разложением полимерно-солевой композиции и возникновением новых оксидных и оксидно-солевых фаз. Эффективная энергия активации процесса разложения ассоциатов  $E_a$ , вычисленная по методу ван Кревелена [7], составила  $25 \pm 5$  кДж/моль. В данном случае для проведения расчетов исходили из предположения, что степень превращения в этой реакции непосредственно связана с относительным увеличением удельной электропроводности, т.е. с количеством освобождающихся носителей тока. Близкие значения  $E_a$  были получены путем обработки данных (ТГ) термического анализа, проведенного при помощи дериватографа D-1500 Q (скорость нагрева 10 К/мин).

Значение коэффициента диффузии, вычисленное после измерения электропроводности раствора нитрата меди (0.04 М) с использованием стандартной ячейки (электроды – черная платина) в присутствии ПВС (5 мас. %) составило  $(3.12 \pm 0.05) \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (в отсутствие ПВС –  $(4.90 \pm 0.05) \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). Значение числа переноса ионов меди  $t_{Cu^{2+}}$  в растворах с ПВС было 0.30, что несколько ниже обычных значений для чисто водных растворов [8]. Последнее объясняется так же, как и в сформированной пленке, взаимодействием катионов с функциональными группами полимера, замедляющим движение диффузанта. Построенные кривые эквивалентной проводимости для ионов Cu<sup>2+</sup> (рис. 2) показали аномальный ход по сравнению с чисто водными растворами. Такой тип зависимости может наблюдаться в случае образования в растворе сложных ассоциатов, что подтверждает наличие комплексобразования полимер-соль. Аналогичный вид имели зависимости для ионов Y<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>.

Отметим, что собственно повышенная вязкость полимерсодержащих растворов не является в данном случае причиной снижения подвижности катионов и предельной проводимости электролита  $\lambda_{\infty}$ . Соотношение Вальдена  $\lambda = K/\eta$  для совместных растворов электролитов и полимеров не выполняется [9], и в отсутствие взаимодействия полимер-соль электропроводность

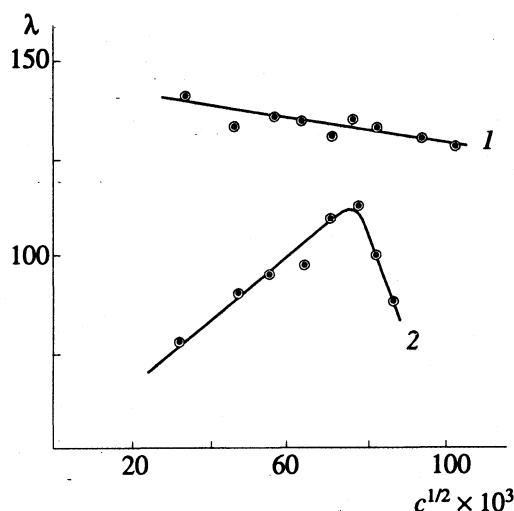


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов ( $\lambda$ , см<sup>2</sup>/Ом г-экв) нитрата меди от  $c^{1/2}$  (моль/л); 1 – чисто водный раствор; 2 – раствор с ПВС.

таких растворов практически соответствует чисто водным.

Следует полагать, что по отношению к макромолекулам полимера закон Стокса выполняется достаточно точно и их миграция в вязкой среде сильно замедлена. Это также служит, в частности, фактором, не позволяющим происходить сильному размыванию границы раздела растворов в опытах по измерению чисел переноса за счет электрофоретического эффекта.

Проведенные эксперименты позволили сделать вывод о том, что использованные методы дают весьма ценную информацию о полимерно-солевых композициях, развитие и совершенствование таких методик перспективно, тем более что круг рассматриваемых объектов может быть значительно расширен. Методики пригодны для исследования широкого круга полимерных материалов, а также в разных сочетаниях с солями. Методика определения чисел переноса подходит для различных солей таких 3d-элементов, как Fe, Co, Ni и др.

Коэффициенты самодиффузии радиоизотопов в различных диффузионных средах (I – чистая пленка ПВС, II – пленка ПВС с солями)

Диффузанта	Среда	$D \times 10^{11}$ , см <sup>2</sup> /с
<sup>110</sup> Ag <sup>+</sup>	I	1.2 ± 0.2
<sup>110</sup> Ag <sup>+</sup>	II	2.7 ± 0.6
<sup>147</sup> Pm <sup>3+</sup>	I	5.0 ± 1.0
<sup>147</sup> Pm <sup>3+</sup>	II	14.0 ± 1.2

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Остроушко А.А.* // Оптико-механическая промышленность. 1990. № 9. С. 58.
2. *Остроушко А.А., Журавлева Л.И., Конончук О.Ф., Петров А.Н.* // Журн. неорганической химии. 1991. Т. 36. № 1. С. 6.
3. *Imai H., Takami K., Naito M.* // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19. № 10. P. 1293.
4. *Остроушко А.А., Квасница К., Видмер Х., Петров А.Н.* // Тез. докл. I Всерос. совещ. по химии и химической технологии высокотемпературных сверхпроводников. 17 - 19 декабря 1991. Москва. С. 20.
5. *Помогайло А.Д.* Полимерные иммобилизованные металлкомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988. 303 с.
6. *Рейтлингер С.А.* Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 269 с.
7. *Фиалко М.Б.* Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск: Изд-во ТГУ, 1991. 110 с.
8. *Гороновский И.Т., Назаренко П.Ю., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1987. 830 с.
9. *Воюцкий С.С.* Растворы высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1960. 140 с.



ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 539.194

РАДИАЦИОННЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ (БАНК ДАННЫХ)

© 1993 г. Л. А. Кузнецова, Е. А. Пазюк, А. В. Столяров

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 09.02.93 г.

Создан банк данных по радиационным и энергетическим (РАДЭН) характеристикам двухатомных молекул, предназначенный для широкого круга пользователей и рассчитанный на применение персональных компьютеров типа IBM. Банк состоит из двух частей: справочно-информационной системы (СИС) и системы рекомендуемых данных (СРД). СИС содержит сведения об исследованиях радиационных и энергетических параметров более чем 1500 электронных состояний и 1700 электронных переходов для ~350 двухатомных молекул и их ионов. Библиография базы насчитывает ~3000 публикаций. СРД хранит и рассчитывает с помощью пакета прикладных программ банка, связанного с базой, рекомендуемые значения радиационных характеристик более чем для 250 систем полос, принадлежащих более чем 100 двухатомным молекулам.

Радиационные и энергетические характеристики атомов и молекул необходимы при решении ряда важнейших задач науки и техники. Для информационного обеспечения специалистов, инженеров и исследователей, работающих в области атомной и молекулярной физики, физики газовых разрядов, радиационной газовой динамики, квантовой электроники, астро- и геофизики, плазменной и фотохимии, химической кинетики и термодинамики, квантовой химии и т.д., необходимо создание соответствующих баз справочных данных, компьютерно доступных и периодически обновляемых.

Имеется большое число баз и банков данных как проблемно-ориентированных, так и широкопрофильных, которые в числе прочей информации содержат данные по радиационным и энергетическим параметрам, например базы данных GARNYOR, HITRAN, СПЕКТР, банк данных GEISA, система АТЛАС.

GARNYOR – широкопрофильная постоянно пополняемая база данных для атомов, молекул и газов [1]. В разделе “Свойства атомов и молекул” она содержит публикуемые результаты исследований уровней энергии, волновых функций, дипольных и мультипольных моментов, потенциальных кривых, вероятностей переходов, радиационных времен жизни.

HITRAN – периодически обновляемая база данных по параметрам молекулярных спектральных линий, необходимых для расчета возникновения и переноса излучения в атмосфере. Версия 1986 г. [2] включает данные для 28 молекул, главным образом двух- и трехатомных. Область спектра 0 - 17000 см<sup>-1</sup>. Собираемые параметры: волновые числа центров линий, интенсивности линий при  $T = 296$  К, вероятности и квантовая

идентификация переходов, энергии нижних уровней.

Аналогичные данные содержатся в банке данных GEISA [3], системе АТЛАС [4]. HITRAN и GEISA содержат результаты наиболее достоверных экспериментальных исследований, а АТЛАС включает и данные квантово-химических расчетов. База данных СПЕКТР включает информацию о длинах волн, вероятностях переходов, энергиях комбинирующих уровней более чем для 350000 спектральных линий атомов и их ионов. Большая часть этой информации имеет экспертную оценку надежности. База непрерывно пополняется.

В НИСТ США ведутся работы по созданию систем справочных данных по спектральным характеристикам атомов [5] и многоатомных молекул [6]. Для целого ряда атомов подготовлены и опубликованы обзоры, включающие таблицы рекомендуемых значений длин волн и вероятностей переходов с оценкой их надежности. Для атомов и ионов восьми переходных элементов от Sc до Ni подготовлены тиражируемые файлы соответствующих данных. Для многоатомных молекул в НИСТ создана база данных VEEL (Vibrational Electronic Energy Levels of Small Polyatomic Transient Molecules), которая содержит значения экспериментально исследованных электронных и колебательных уровней энергии. Версия 2.0 включает данные для 1240 молекул с количеством атомов от 3 до 6.

Настоящая работа посвящена описанию банка данных по радиационным и энергетическим (РАДЭН) характеристикам, созданного на Химическом факультете МГУ, в рамках которого может решаться задача формирования и поддержания периодически обновляемой базы справочных

данных по радиационным и энергетическим параметрам двухатомных молекул.

### НАЗНАЧЕНИЕ БАНКА ДАННЫХ РАДЭН

Проблема выбора достоверных значений радиационных характеристик двухатомных молекул связана с рядом специфических особенностей. Главная трудность состоит в том, что публикуемые данные являются разнородными. Это силы  $S_e(R)$  и моменты  $D(R)$  электронных переходов, осцилляторные силы полос  $f_{v',v''}$  и электронных переходов  $f_e(R)$ , радиационные времена жизни  $\tau_{n,v'}$ , коэффициенты Эйнштейна  $A_{v',v''}$  (в работе приняты стандартные обозначения [7, 8]). Как видно из соотношений для разрешенных электронных переходов:

$$|D(R)|^2 = \frac{S_e(R)}{(2S+1)(2-\delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}, \quad (1)$$

$$A_{v',v''}^{nm} = \frac{64\pi^4(2-\delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{3h(2-\delta_{0,\Lambda'})} \times |\langle v' | D^{nm}(R) | v'' \rangle|^2 (v_{v',v''}^{nm})^3, \quad (2)$$

$$A_{v',v''}^{nn} = \frac{64\pi^4}{3h} |\langle v'(R) | D^{nm}(R) | v''(R) \rangle|^2 (v_{v',v''})^3, \quad (3)$$

$$f_{v',v''}^{mn} = \frac{8\pi^2 mc(2-\delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{3he^2(2-\delta_{0,\Lambda''})} \times |\langle v' | D^{nm}(R) | v'' \rangle|^2 v_{v',v''}^{nm}, \quad (4)$$

$$f_{v',v''}^{nn} = \frac{8\pi^2 mc}{3he^2} |\langle v'(R) | M(R) | v''(R) \rangle|^2 v_{v',v''}, \quad (5)$$

$$f_e^{mn}(R) = \frac{8\pi^2 mc [D(R)]^2 (2-\delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{3he^2(2-\delta_{0,\Lambda'})} \times [U'(R) - U''(R)], \quad (6)$$

$$\tau_{n,v'}^{-1} = \frac{64\pi^4}{3h} \sum_m \sum_{v''} \frac{(2-\delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2-\delta_{0,\Lambda'})} \times |\langle v' | D^{nm}(R) | v'' \rangle|^2 (v_{v',v''}^{nm})^3, \quad (7)$$

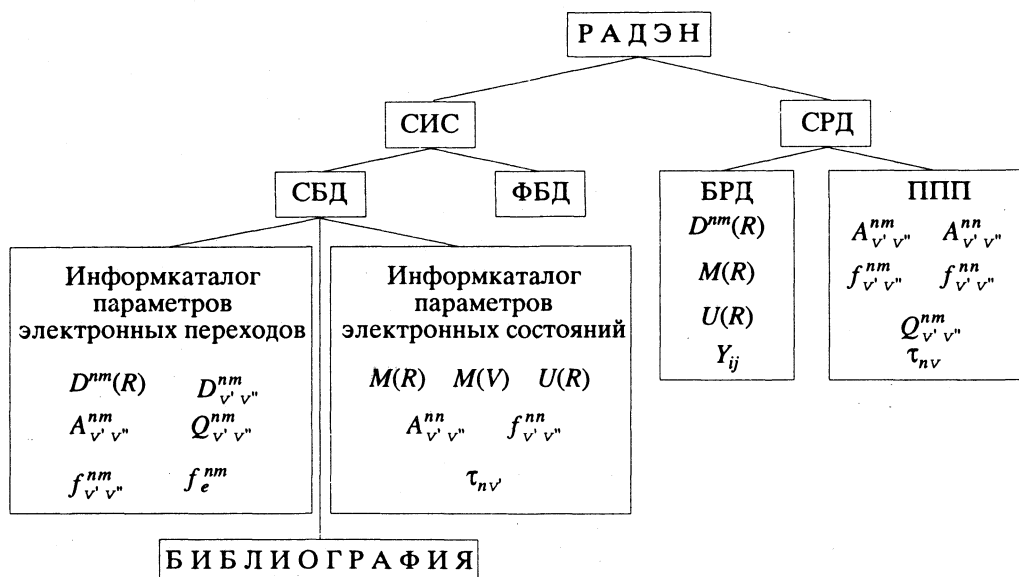
все эти характеристики являются взаимосвязанными, но для пересчета их к одной определенной величине (для возможности сравнения) необходимы обеспечение экспертной оценки результатов оригинальных публикаций и привлечение дополнительной информации по энергетическим характеристикам: внутримолекулярным потенциалам, спектроскопическим константам. Задача осложняется и тем, что вплоть до последнего времени авторы не придеживались единого определения ряда фундаментальных понятий, таких как

электронные осцилляторные силы, силы и моменты электронных переходов [7 - 9]. Более того, зависимости сил и моментов электронных переходов от межъядерного расстояния описываются с использованием различных физических моделей при квантово-химических и экспериментальных методах их определения. Кроме того, экспериментальные данные носят, как правило, фрагментарный характер (известны в узком диапазоне колебательных и вращательных квантовых чисел) и часто искажены вследствие различных внутримолекулярных взаимодействий. И, наконец, следует иметь в виду, что и экспериментальные, и расчетные методы исследования радиационных характеристик достаточно сложны, вследствие чего определяемые данные содержат большие систематические ошибки.

Из изложенного следует, что вопросы рекомендации достоверных радиационных характеристик должны рассматриваться в широком аспекте с привлечением полного набора известных литературных данных (независимо от вида исследованных в работах характеристик). Эффективное решение этой задачи возможно лишь в рамках автоматизированного банка данных, который, с одной стороны, мог бы оперативно отслеживать выполняемые исследования, собирать необходимую информацию, осуществлять требуемые в процессе анализа пересчеты радиационных характеристик, а с другой, — выполнять запросы пользователей, обеспечивая их информацией как хранящейся в банке, так и рассчитываемой с помощью его пакета прикладных программ. Именно эти задачи ставятся перед банком данных РАДЭН, они и определяют его структуру.

### СТРУКТУРА БАНКА РАДЭН

Банк данных РАДЭН рассчитан на использование его на персональных компьютерах типа IBM. Структура банка представлена на рисунке. Банк состоит из двух частей: справочно-информационной системы (СИС) и системы рекомендуемых данных (СРД). Задачей СИС является систематизация экспериментальных исследований и ab initio расчетов радиационных и энергетических параметров двухатомных молекул: потенциальных кривых  $U(R)$ , дипольных моментов  $M(R)$  и  $M(v)$ , дипольных моментов электронных переходов  $D(R)$  и  $D(R_e)$ , осцилляторных сил колебательных  $f_{v',v''}^{nn}$  и электронно-колебательных  $f_{v',v''}^{mn}$  переходов, времен жизни возбужденных состояний  $\tau_{n,v'}$ , коэффициентов Эйнштейна для колебательных  $A_{v',v''}^{nn}$  и электронно-колебательных  $A_{v',v''}^{nm}$  переходов, факторов Франка-Кондона  $Q_{v',v''}$ . Система включает в себя справочную базу данных (СБД) и фактографическую базу (ФБД) исходной информации. В информационной базе содержатся



Структура банка данных РАДЭН, объяснения в тексте.

сведения о том, какие из перечисленных выше параметров изучены для данного электронного состояния молекулы или ее электронного перехода, диапазоне и методах этих исследований, форме представления результатов, библиографии работ. Численные результаты оригинальных публикаций содержатся в фактографической базе исходных данных. Обе базы построены в виде файлов типа *dbf*, с ними может работать любая СУБД, читающая файлы такого типа. Кроме того, в банке РАДЭН имеется интерфейсная программа, которая позволяет пользователю работать с Системой справочной информации в интерактивном режиме.

Структура СРД определяется прежде всего тем фактом, что, как уже упоминалось выше, величины радиационных характеристик двухатомных молекул взаимосвязаны. Поэтому нет необходимости хранить рекомендации для всех этих величин, часть из них может быть рассчитана. Система хранит функции дипольных моментов, дипольных моментов электронных переходов, а также *ab initio* молекулярные потенциалы и спектроскопические параметры (коэффициенты Данхема), необходимые для расчета эмпирических молекулярных потенциалов. Система рассчитывает вероятности колебательных и электронно-колебательных переходов (коэффициенты Эйнштейна), осцилляторные силы колебательных и электронно-колебательных переходов, радиационные времена жизни, факторы Франка-Кондона. Хранимая информация содержится в базе рекомендуемых данных (БРД). Рекомендуемые значения рассчитываемых радиационных параметров вычисляются в соответствии с соотношениями (2) - (7) с помощью пакета прикладных

программ (ППП) банка, связанного с базой рекомендуемых данных.

### ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ БАНКА

В настоящее время полностью сформирована информационная база банка. Она содержит сведения об исследованиях радиационных и энергетических параметров более чем 1500 электронных состояний и 1700 электронных переходов для ~350 двухатомных молекул и их ионов. Библиография базы насчитывает ~3000 публикаций, глубина охвата 1960 - 1992 гг. По мере появления новых работ ведется непрерывное пополнение базы. В настоящее время ФБД заполнена лишь для нескольких десятков молекулярных систем и переходов. Предполагается ее постепенное пополнение, приоритетность этих работ определяется запросами пользователей.

На сегодняшний день БРД содержит функции моментов электронных переходов более чем для 250 систем полос, принадлежащих более чем 100 двухатомным молекулам. Рекомендации выполнены экспертами банка в результате совместного анализа всей совокупности радиационных характеристик соответствующих молекул, известных на конец 1991 г. Общая схема рекомендаций изложена в обзоре [7]. Спектроскопические константы состояний внесены в базу либо из справочников [10, 11], либо из обзоров и оригинальных публикаций.

Пакет прикладных программ (ППП) банка позволяет:

а) на основе экспериментальных данных по колебательно-вращательным постоянным (представленным в виде серии Данхема) рассчитывать параметры следующих эмпирических потенциа-

лов: гармонического, Морзе, Гильберта–Гельсфельдера, Данхема, возмущенного морзевского осциллятора, Ридберга–Клейна–Риса;

б) с учетом центробежного члена численно решить с указанными выше эмпирическими, а также *ab initio* потенциалами радиальное уравнение Шредингера (найти энергии и волновые функции) как для связанных, так и континуальных уровней;

в) рассчитать интегралы перекрытия между колебательными волновыми функциями взаимодействующих электронных состояний, в том числе факторы и плотности Франка–Кондона, величины *R*-центроид;

г) вычислить матричные элементы для колебательных и электронно-колебательных переходов, зная соответствующие эмпирические и/или *ab initio* зависимости от межъядерного расстояния дипольных моментов или дипольных моментов электронных переходов, что позволяет в соответствии с (2) - (7) рассчитывать осцилляторные силы, коэффициенты Эйнштейна, радиационные времена жизни.

Прикладные программы банка позволяют в процессе их работы выдавать основные результаты на дисплей в графической форме.

СРД, так же как и ССД, работает под управлением интерфейсной программы, которая через систему вложенных меню организует запрос пользователя (выбор молекулы, перехода, задание диапазона квантовых чисел), извлекает из БРД, необходимую для расчетов информацию, в случае необходимости выдает пользователю соответствующие предупреждения (например, о предиссоциации, о превышении диссоционного предела и т.д.) и запускает счетные программы. Эта же программа дает возможность пользователю просмотреть рекомендованные радиационные и энергетические параметры, хранящиеся в БРД: спектроскопические константы, графики функций.

Для специалистов, использующих радиационные и энергетические параметры как справочные данные, прежде всего представляет интерес СРД банка, которая позволяет либо получить требуемую информацию из БРД (дипольные моменты, моменты электронных переходов, коэффициенты Данхема), либо рассчитать в автоматическом режиме значения интересующих параметров (коэффициенты Эйнштейна, осцилляторные

силы, факторы Франка–Кондона, радиационные времена жизни).

Для специалистов, работающих в области квантовой химии и молекулярной спектроскопии и занимающихся исследованием радиационных или энергетических параметров двухатомных молекул, наиболее важна СИС, которая содержит информацию о всех экспериментальных исследованиях и теоретических расчетах указанных параметров. Самостоятельный интерес для этих специалистов имеет ППП, позволяющий проводить расчеты радиационных параметров с использованием различных физических моделей и с различной входной информацией, в том числе и пользовательской.

Благодаря возможности получения наглядных графических изображений результатов расчета потенциальных кривых, волновых функций, факторов Франка–Кондона, коэффициентов Эйнштейна СРД может быть использована при подготовке демонстрационного материала в учебном процессе, например в курсах по квантовой химии и строению молекул.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. GAPHYOR Update 1990. 1990.V. 13. № 1.
2. Rothman L.S., Gamache R.R., Goldman A. et al. // *Appl. Opt.* 1987. V. 26. P. 4058.
3. Husson N., Chedin A., Scott N.A. et al. // *Ann. Geophys.* 1986. V. 4. P. 185.
4. Voitsekhovskaya O.K., Makushkin Yu.S., Popkov A.I. et al. // *Computer Enhanced Spectroscopy.* 1984. V. 2. P. 101.
5. Reader J., Corliss Ch. H., Wiese W.L. et al. // *U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Nat. Stand. Ref. Data Ser.* 1980. № 68. 406 p.
6. Jacox M.E. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1990. V. 19. P. 1387.
7. Kuznetsova L.A. // *Spectrosc. Lett.* 1987. V. 20. P. 932.
8. Whiting E.E., Schadee A., Tatum J.B. et al. // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 80. P. 249.
9. Larsson M. // *Astron. Astrophys.* 1983. V. 128. P. 291.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Спр. изд. в 4-х т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978 - 1982.
11. Huber K.P., Herzberg G. // *Molecular Spectra and Molecular Structure of Diatomic Molecules.* N.Y.: Van Nostrand Reinhold Co., 1979.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.183.1

**ЗАВИСИМОСТЬ ДАВЛЕНИЯ ЛАПЛАСА ОТ КРИВИЗНЫ ВЫПУКЛОГО  
МЕНИСКА В УЗКИХ НЕСМАЧИВАЕМЫХ КАПИЛЛЯРАХ**

© 1993 г. Е. Н. Бродская, Е. М. Пиотровская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 09.02.93 г.

Методом Монте-Карло в рамках большого канонического ансамбля исследованы условия двухфазного равновесия жидкость–пар Леннарда-Джонсовского флюида в узких несмачиваемых плоских и цилиндрических капиллярах различной ширины при 90 К. Определено поверхностное натяжение  $\gamma$  для искривленных менисков (соответственно цилиндрического и сферического). Показано, что на зависимость  $\gamma$  простой жидкости от кривизны разделяющей поверхности не влияет форма этой поверхности.

Известно, что свойства систем, заключенных в малый объем, значительно отличаются от свойств соответствующих макроскопических фаз. Заметные изменения происходят и в условиях межфазных равновесий, что необходимо учитывать при рассмотрении дисперсных систем в коллоидной химии. Фазовые превращения в узких порах являются предметом рассмотрения как ряда теоретических работ [1], так и работ, связанных с их исследованием методом численного эксперимента [2, 3]. Аналитические уравнения выведены главным образом для случая достаточно широких пор. В то же время очень большой как практический, так и теоретический интерес представляет изучение поведения флюидов в очень узких порах, ширина которых сравнима с молекулярными размерами. Обзор работ по численному моделированию таких систем можно найти в [1, 4, 5].

В данной работе предполагается рассмотреть фазовые превращения жидкость–пар в порах разной формы и размера при условии полного несмачивания. В несмачиваемых порах формируется выпуклый мениск и при равновесии разность давлений  $\Delta P$  в сосуществующих жидкости и паре должна удовлетворять уравнению Лапласа

$$\Delta P = \gamma C_s, \quad (1)$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение мениска,  $C_s$  – средняя кривизна разделяющей поверхности, а именно поверхности натяжения. Строго говоря, формула (1) справедлива только для сферических поверхностей. Если поверхность имеет заметные различающиеся значения главных радиусов кривизны, то поверхностное натяжение даже в условиях равновесия является тензором с двумя составляющими. Обобщенная формула Лапласа для этого случая предложена в работах [6, 7]. Но для оценок поверхностного натяжения мы, естественно, будем основываться на приближении (1). В очень узких порах кривизна мениска

становится очень большой и поверхностное натяжение оказывается зависящим от кривизны.

Вопрос о зависимости поверхностного натяжения от радиуса кривизны поверхности, впервые сформулированный Гиббсом, давно рассматривается в литературе [8, 9]. В рамках численного эксперимента для микрокапель простой жидкости была получена зависимость  $\gamma$  от радиуса микрокапли [10, 11]. В данной работе предлагается еще один подход к решению этой задачи на основе изучения условий двухфазного равновесия в узких порах. Это позволяет рассмотреть также влияние формы поверхности на поверхностное натяжение. Для этого рассматривались плоские и цилиндрические поры, а соответственно форма мениска была цилиндрической или сферической.

В данной работе методом Монте-Карло (МК) изучалось состояние жидкого флюида в узких плоских и цилиндрических капиллярах с несмачиваемыми твердыми стенками. Парные межмолекулярные взаимодействия описывались потенциалом Леннарда-Джонса  $\Phi(r)$  с конечным радиусом взаимодействия  $r_c$  (при  $r > r_c$  величина  $\Phi(r) = 0$ )

$$\Phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (2)$$

где  $\epsilon$  и  $\sigma$  – параметры потенциала,  $r$  – межмолекулярное расстояние. Все расчеты проводились в приведенной системе единиц, в которой параметры  $\epsilon$  и  $\sigma$  полагались равными единице<sup>1</sup>. При рассмотрении плоской поры несмачиваемые стенки расположены параллельно плоскости  $xy$ . Стенки считались абсолютно жесткими. При расчетах размер основной ячейки МК по осям  $x$  и  $y$  был постоянным  $l_x = l_y = 4.4$ , а по оси  $z$  варьировался  $H = 3.0; 6.0$  и  $12.0$ . По осям  $x$  и  $y$  на систему

<sup>1</sup> Тогда приведенные величины выразятся следующим образом:  $T^* = kT/\epsilon$  – температура,  $p^* = p\sigma^3/\epsilon$  – давление,  $\mu^* = \mu/\epsilon$  – химический потенциал,  $\gamma^* = \gamma\sigma^2/\epsilon$  – поверхностное натяжение и т.д. Так как в дальнейшем будут использоваться только приведенные величины, то в тексте статьи звездочки будут опущены.

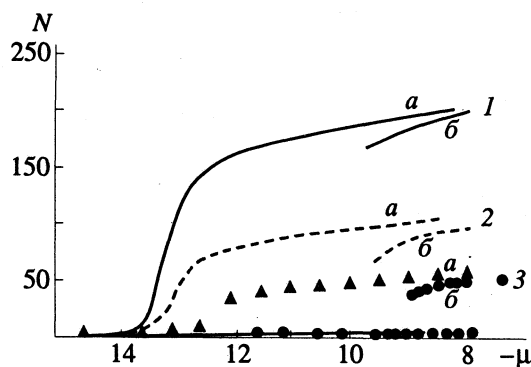


Рис. 1. Изотермы адсорбции для плоских капилляров различной ширины  $H = 12.0$  (1);  $6.0$  (2);  $3.0$  (3) при критической температуре  $T = 1.2$  (1а, 2а, 3а) и температуре исследования  $T = 0.75$  (1б, 2б, 3б).

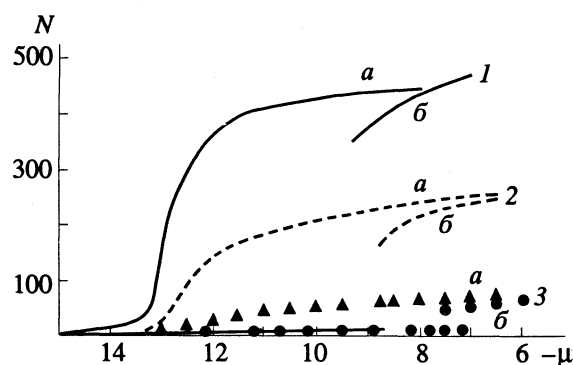


Рис. 2. Изотермы адсорбции для цилиндрических капилляров различных радиусов  $R = 6.0$  (1);  $3.0$  (2);  $1.5$  (3) при критической температуре  $T = 1.2$  (1а, 2а, 3а) и температуре исследования  $T = 0.75$  (1б, 2б, 3б).

накладывались граничные периодические условия (ПГУ). В случае цилиндрических пор ось цилиндра совпадала с осью  $x$  и вдоль нее накладывались ПГУ. Рассматривались поры с радиусами  $6.0$ ;  $3.0$  и  $1.5$ . Размер ячейки вдоль оси  $x - l_x$  был  $8.8$ . Моделирование проводилось в рамках большого канонического ансамбля (т.е. при заданных объеме  $V$ , температуре  $T$  и химическом потенциале  $\mu$ ). Длина цепей конфигураций, используемая для усреднения методом МК, составляла порядка  $10^6$ .

## ДВУХФАЗНЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Основной целью предлагаемой работы является изучение зависимости условий сосуществования системы жидкость–пар в узкой несмачиваемой поре от размера поры. Для этого были проведены расчеты в плоских порах с  $H = 3.0$ ;  $6.0$  и  $12.0$  и цилиндрических порах с  $R = 6.0$ ;  $3.0$  и  $1.5$  при температуре  $T = 0.75$ . Нами использовалась процедура, предложенная в работе [2] для расчета методом численного эксперимента капиллярной конденсации в порах со смачиваемыми стенками. Суть этой процедуры заключается в определении зависимости большого термодинамического потенциала  $\Omega$  от химического потенциала  $\mu$  для газовой и жидкой ветвей изотермы адсорбции. Точка фазового равновесия в поре отвечает точке пересечения двух ветвей  $\Omega$ . Построение зависимости  $\Omega(\mu)$  производится путем пошагового интегрирования фундаментального уравнения Гиббса для  $\Omega$  при постоянных объеме  $V$  и площади поверхности  $A$

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu, \quad (3)$$

где  $S$  – энтропия.

В качестве исходной выбирается точка на закритической изотерме ( $T = 1.2$ ) адсорбции при очень низких давлениях, когда газ можно считать идеальным, т.е.  $\Omega^{\text{ид}}(\mu) = -kTN^{\text{ид}}(\mu)$ . Закритическая изотерма адсорбции является непрерывной, поэтому вдоль нее можно провести интегрирова-

ние вплоть до давления, отвечающего плотному флюиду, согласно уравнению

$$\left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V, A} = -N. \quad (4)$$

Следующий шаг процедуры связан с переходом от закритической к более низкой температуре при постоянном химическом потенциале. Эту зависимость можно получить из уравнения (3), подставляя в него  $S = (U - \Omega - \mu N)/T$  и считая  $\mu$  постоянной величиной. Тогда имеем

$$\left( \frac{\partial \Omega/T}{\partial T} \right)_{\mu, V, A} = U - N\mu, \quad (5)$$

где  $U$  – полная энергия системы. Затем при температуре исследования, согласно уравнению (4), возможен расчет величин  $\Omega$  при любом значении химического потенциала, как в жидкой, так и в газовой фазах. Пересечение жидкой и газовой ветвей зависимости  $\Omega(\mu)$  дает значение химического потенциала  $\mu_{\text{ex}}$ , отвечающее равновесию жидкость–пар в поре.

На рис. 1, 2 представлены изотермы  $\mu(N)$  при  $T = 0.75$  и  $T = 1.2$  для плоских (рис. 1) и цилиндрических (рис. 2) пор. Следует отметить, что в наших системах с несмачиваемыми стенками закритические изотермы при  $T = 1.2$  расположены выше, чем изотермы при  $T = 0.75$  в отличие от данных работы [2] с адсорбционными порами, где закритические изотермы лежат ниже, чем изотермы при более низких температурах. На рис. 1 и 2 при  $T = 0.75$  приведены изотермы адсорбции (нижние ветви кривых 1б, 2б и 3б) и десорбции (верхние участки тех же кривых). На графиках имеются широкие области метастабильности – области гистерезиса. Для фиксирования точки сосуществования жидкость–пар и была использована описанная выше процедура [2]. По непрерывным изотермам мы провели интегрирование до некоторого значения  $\mu$ , отвечающего плотному флюиду, а затем при этом значении

химического потенциала понижали температуру до 1.0, а затем до 0.75 (температуры исследования).

Согласно описанной процедуре, для всех изученных систем рассчитали  $\Omega(\mu)$  для жидкой (рис. 3, отрезок АВ) и газовой (отрезок CD) областей изотерм адсорбции при  $T = 0.75$ , и по пересечению этих кривых находили то значение химического потенциала, при котором происходит переход жидкость-пар (табл. 1). Увеличение  $\mu_{ex}$  с уменьшением размера поры отвечает увеличению давления равновесного пара (табл. 1), но оценки величины  $P^B$  не очень точны из-за экспоненциальной зависимости от  $\mu_{ex}$ . Ранее нами проводилось численное моделирование толстой плоской пленки леннард-джонсовской жидкости, окруженной паром при  $T = 0.75$  [12], полученное при этом значение химического потенциала для плоской поверхности жидкость-пар  $\mu_{ex} = -9.58$  хорошо согласуется с аналогичной величиной из работы [13].

Тот факт, что совпадают значения  $\mu_{ex}$  для плоской поры с  $H = 6.0$  и цилиндрической с  $R = 6.0$  (табл. 1), свидетельствует, во-первых, о том, что в этих порах формируются мениски с одинаковой средней кривизной, а во-вторых, о том, что форма мениска не влияет на условия сосуществования фаз. Это означает, в свою очередь, что либо форма мениска не влияет на зависимость поверхностного натяжения  $\gamma$  от кривизны, либо поверхностное натяжение не зависит от кривизны уже в этом интервале последней. Как мы увидим в дальнейшем, справедливым оказывается первое из этих утверждений.

### ЛАПЛАСОВО ДАВЛЕНИЕ

Полученные данные позволяют оценить давление Лапласа, т.е. разность давлений в сосуществующих фазах, разделенных искривленным мениском (в нашем случае либо цилиндрическим, либо сферическим). Давление в паровой фазе  $P^B$  мы получаем, исходя из значений  $\mu_{ex}$  и предполагая пар идеальным. Давление в жидкой фазе  $P^A$  мы рассчитывали, интегрируя уравнение состояния однородной жидкой фазы  $dP = \rho d\mu$ , где  $\rho$  – плотность жидкости, пренебрегая сжимаемостью жидкости. Таким образом, мы получаем  $P^A = P_1 + \rho(\mu_{ex} - \mu_1)$ . Специальный численный эксперимент потребовался для однородной жидкой

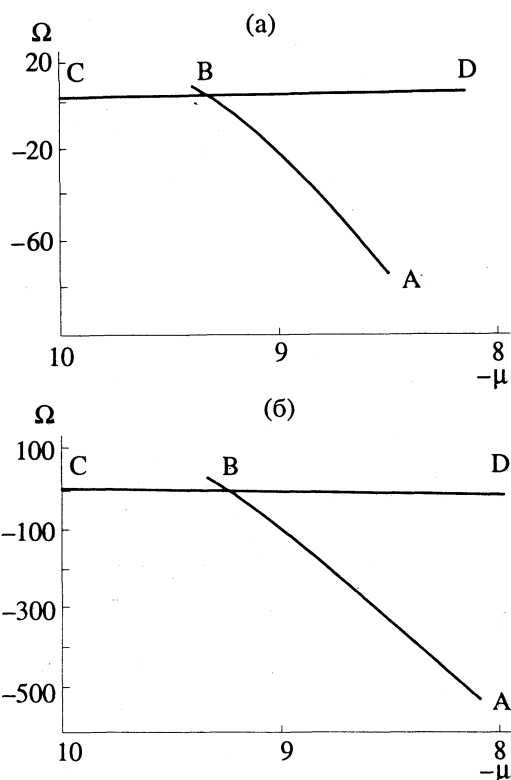


Рис. 3. Зависимости большого термодинамического потенциала  $\Omega$  от химического потенциала  $\mu$  для двух ветвей изотерм адсорбции при  $T = 0.75$  – АВ (ветвь жидкости), CD (ветвь пара): а – плоский капилляр с  $H = 6.0$ ,  $\mu_{ex} = -9.26$ ; б – цилиндрический капилляр с  $R = 6.0$ ,  $\mu_{ex} = -9.26$ .

фазы со значениями  $T$  и  $\mu_1$ , которое выбиралось в области достаточно высоких давлений, чтобы получить надежные данные для  $P_1$  по вириальному уравнению состояния

$$P = \rho kT - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j} r_{ij} \frac{\partial \Phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right\rangle, \quad (6)$$

где  $\langle \dots \rangle$  означают усреднение по ансамблю. Мы выбрали  $\mu_1 = -9.50$  и получили  $P_1 = 0.228 \pm 0.032$ . Средняя плотность жидкости составляла  $\rho^A = 0.838 \pm 0.004$ .

Следует отметить, что точность определения поверхностного натяжения существенно зависит от точности значения  $P_1$ . Поэтому мы провели

Таблица 1

$H$	$-\mu_{ex}$	$P^B/10^{-2}$	$P^A$	$R$	$-\mu_{ex}$	$P^B/10^{-2}$	$P^A$
плоский капилляр				цилиндрический капилляр			
$\infty$		0.34		$\infty$		0.34	
12.0	$9.40 \pm 0.05$	0.43	$0.30 \pm 0.05$	6.0	$9.26 \pm 0.05$	0.52	$0.43 \pm 0.08$
6.0	$9.26 \pm 0.05$	0.52	$0.43 \pm 0.08$	3.0	$8.70 \pm 0.05$	1.10	$0.90 \pm 0.15$
3.0	$8.75 \pm 0.05$	1.02	$0.86 \pm 0.15$	1.5	$7.73 \pm 0.05$	4.00	$1.71 \pm 0.30$

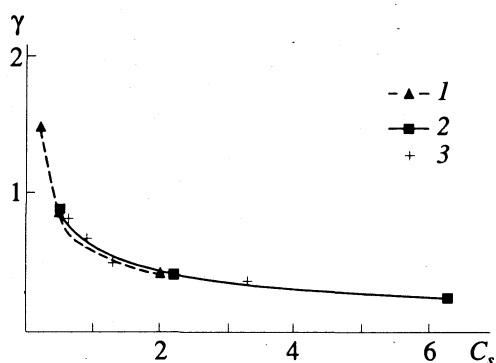


Рис. 4. Зависимости поверхностного натяжения  $\gamma$  от кривизны разделяющей поверхности  $C_s$  при  $T = 0.75$ : 1, 2 – наши результаты для плоских и цилиндрических капилляров; 3 – результаты работы [10] для микрокапель.

исключительно длительный эксперимент, где длина цепи конфигураций составляла  $20 \times 10^6$ . Ранее мы проводили оценки на основании менее точных расчетов для  $P_1$  и, соответственно,  $P^\alpha$ , чем и объясняется расхождение численных значений данных этой работы и уже опубликованных [14].

В табл. 1 приведены полученные значения для  $P^\alpha$ . И снова мы наблюдаем совпадение данных для капилляров различной формы, но с одинаковой средней кривизной мениска: щель с  $H = 6.0$  и цилиндрический капилляр с  $R = 6.0$ . Давление Лапласа  $\Delta P = P^\alpha - P^\beta$  (табл. 2) в силу малости величины  $P^\beta$  практически равно давлению в жидкой фазе  $\alpha$ .

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Имея данные по лапласову давлению  $\Delta P$ , можно попытаться оценить поверхностное натяжение на основании уравнения Лапласа (1) [8]. Из соображений симметрии мы предполагаем, что для плоского капилляра мениск имеет цилиндрическую форму, а для цилиндрического капилляра мениск сферический. Тогда радиус кривизны  $R_s$  и средняя кривизна связаны следующими равенствами:  $C_s = 1/R_s$  – плоский капилляр,  $C_s = 2/R_s$  – цилиндрический капилляр.

Чтобы воспользоваться формулой (1), необходимо знать радиус разделяющей поверхности, которая является поверхностью натяжения. Положение поверхности натяжения из настоящих

расчетов строго не определяется, но оценить величину  $C_s$  для плоских пор оказывается возможным на основании данных, полученных ранее [12], по моделированию поведения леннард-джонсовской жидкости в плоских несмачиваемых порах. На основании вида зависимости локальной плотности жидкости от расстояния до твердой стенки (профиля плотности  $\rho(z)$ ) можно найти положение эквимолекулярной поверхности, которое практически совпадает с положением твердой несмачиваемой стенки. Таким образом, радиус эквимолекулярной поверхности для цилиндрического мениска в этой поре в условиях полного несмачивания оценивается как  $H/2$ . Известно, что расстояние между эквимолекулярной поверхностью и поверхностью натяжения (величина  $\delta$ ) порядка 1.0 [11], тогда, положив  $\delta = 1.0$ , получаем  $R_s = (H - 2.0)/2$ . При этом погрешность в определении  $R_s$  составляет  $\pm 0.5$ . Полученная зависимость  $\gamma(C_s)$  приведена на рис. 4 одновременно с данными для микрокапли [10, 11]. Согласие результатов означает, что для данной кривизны отсутствует зависимость поверхностного натяжения простой жидкости от формы мениска (разделяющей поверхности).

Вообще говоря, совпадение зависимостей  $\gamma(C_s)$  для сферической и цилиндрической поверхностей не является очевидным фактом. Поэтому данный результат, несмотря на все предположения, сделанные в ходе его получения, представляется весьма существенным. Следует отметить, что, по-видимому, было бы полезно найти радиус кривизны эквимолекулярной поверхности для мениска. Это требует дополнительного расчета уже для замкнутой двухфазной системы в капилляре. В отсутствие таких расчетов приходится прибегать к довольно произвольным допущениям. Рассматривая цилиндрическую пору, мы решили оценивать не поверхностное натяжение, а радиус разделяющей поверхности для мениска из уравнения Лапласа, беря при данном давлении  $\Delta P$  те же значения поверхностного натяжения, что и для плоской поры из экстраполяционной зависимости  $\gamma(\Delta P)$ . Результаты этих оценок также приведены в табл. 2 в последнем столбце. Как видно из таблицы, мы снова наблюдаем совпадение значений радиусов кривизны для менисков разной формы в случае  $H = 6.0$  и  $R = 6.0$ , а также  $H = 3.0$  и  $R = 3.0$ , что и следовало ожидать, исходя из полученных ранее результатов.

Таблица 2

$H$	$\Delta P$	$C_s$	$R_s$	$\gamma$	$\gamma_K$	$R$	$\Delta P$	$\gamma$	$\gamma_K$	$C_s$	$R_s$
плоский капилляр						цилиндрический капилляр					
12.0	$0.30 \pm 0.05$	0.2	$5.0 \pm 0.5$	1.47	0.74	6.0	$0.43 \pm 0.08$	0.86	0.53	0.5	4.0
6.0	$0.43 \pm 0.08$	0.5	$2.0 \pm 0.5$	0.86	0.53	3.0	$0.89 \pm 0.15$	0.41	0.34	2.2	0.91
3.0	$0.85 \pm 0.15$	2.0	$0.5 \pm 0.5$	0.43	0.24	1.5	$1.67 \pm 0.30$	0.27	0.24	6.3	0.32



Известно, что для искривленных менисков давление пара над мениском связано с поверхностным натяжением формулой Кельвина

$$kT\rho^{\alpha}\ln\frac{P^{\beta}}{P_{\infty}^{\beta}} = \gamma C_s, \quad (7)$$

где  $P_{\infty}^{\beta}$  – давление пара на плоской поверхности. Часто в литературе эту формулу относят к эквимолекулярной поверхности, хотя строго она справедлива только для поверхности натяжения. Зная давление пара в системах, мы можем применить и эту формулу для расчета поверхностного натяжения ( $\gamma_K$ ). Для оценки радиуса разделяющей поверхности мы, естественно, использовали те же рассуждения, что и выше. Полученные результаты для  $\gamma_K$  приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, наблюдается удовлетворительное согласие поверхностного натяжения, рассчитанного двумя методами, как для цилиндрических, так и для плоских капилляров, причем согласие оказывается лучше для более узких капилляров. Это связано с более точной оценкой давления  $P^{\beta}$  в этих случаях. Эти два метода определения зависимости  $\gamma(C_s)$  отличаются друг от друга только выбором давления сравнения  $P_1$  или  $P_{\infty}^{\beta}$ . Как уже упоминалось выше, погрешность в определении величины  $P_{\infty}^{\beta}$  из-за ее экспоненциальной зависимости от  $\mu_{ex}$  довольно высока, поэтому, с нашей точки зрения, первый способ расчета величин  $\gamma$  оказывается более точным.

Сравнивая метод, предложенный в данной работе, с методами, использованными в [10, 11], как недостаток настоящего метода следует указать невозможность точного определения радиуса поверхности натяжения. Достоинством же метода является прямой расчет лапласова давления без определения давления пара, которое рассчитывается с большой погрешностью. В целом предложенный метод оценки поверхностного

натяжения жидкости для сильно искривленных поверхностей можно считать достаточно перспективным.

В заключение следует отметить, что наиболее существенным результатом данной работы является то, что на зависимость поверхностного натяжения простой жидкости от кривизны разделяющей поверхности не влияет форма этой поверхности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ball P.C., Evans R. // Mol. Phys. 1988. V. 63. P. 195.
2. Peterson B.K., Gubbins K.E. // Ibid. 1987. V. 62. P. 215.
3. Heffelfinger G.S., van Swol F., Gubbins K.E. et al. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 5202; Int. J. Thermophys. 1988. V. 9. P. 1051.
4. Бродская Е.Н., Пиотровская Е.М. // Химия и термодинамика растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. Вып. 6: С. 54.
5. Nicholson D., Parsonage N.G. Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption. L.; N.Y.: Acad. Press, 1982. 398 p.
6. Кротов В.В., Русанов А.И., Блиновский А. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. С. 471.
7. Stuke B. // Chem. Ing. Techn. 1961. V. 33. P. 173.
8. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1982. 584 с.
9. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
10. Бродская Е.Н., Русанов А.И. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. С. 646.
11. Thompson S.M., Gubbins K.E., Walton J.P.R.B. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 530.
12. Бродская Е.Н., Пиотровская Е.М. // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. 1989. Вып. 1 (№ 4). С. 43.
13. Adams D.J. // Mol. Phys. 1975. V. 29. P. 307.
14. Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Коллоид. журн. 1991. Т. 53. С. 673; 1992. Т. 54. С. 51.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 548.734.842.6:541.48

**О ТЕМПЕРАТУРЕ ДЕБАЯ КУБИЧЕСКОГО БИНАРНОГО  
ИОННОГО КРИСТАЛЛА**

© 1993 г. М. Н. Магомедов

*Российская академия наук, Дагестанский научный центр,  
Институт проблем геотермии, Махачкала*

Поступила в редакцию 11.03.93 г.

Предложен метод вычисления температуры Дебая на основании параметров межоионного потенциала взаимодействия бинарного ионного кристалла с кубической структурой. Показано хорошее согласие результатов расчетов, проведенных для 30 ионных кристаллов, с экспериментальными данными. По предложенной методике оценены температуры Дебая, параметры Грюнайзена, температуры плавления и ряд других термодинамических параметров для галогенидов франция и астатидов щелочных металлов.

Температура Дебая ( $\Theta$ ) – одна из важнейших характеристик кристалла, ибо она входит как в термическое, так и в калорическое уравнения состояния. Известно [1], что термодинамические параметры бинарных ионных кристаллов можно рассчитать, зная “парциальные” характеристические температуры Дебая для катионной ( $\Theta_k$ ) и анионной ( $\Theta_a$ ) подрешеток. Однако способы определения  $\Theta$ ,  $\Theta_k$ ,  $\Theta_a$ , описанные в [1], носят приближенный характер и основаны на феноменологических закономерностях. В данной работе предложен метод расчета как “парциальных” значений, так и общей температуры Дебая, на основании закона межоионного взаимодействия и структуры кристалла.

Рассмотрим трехчастичную модель кристалла, предложенную еще Я.И. Френкелем [2]. Пусть крайние ионы фиксированы на расстоянии  $2c$  друг от друга, а центральный ион колеблется, взаимодействуя с крайними посредством парного потенциала Ми–Леннарда–Джонса ( $a - b$ )

$$\varphi(r) = [D/(b - a)][a(r_c/r)^b - b(r_0/r)^a], \quad (1)$$

где  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала,  $a$  и  $b$  – степени дальнего действия и жесткости потенциала. Все эти параметры полагаем независимыми от температуры и давления в кристалле.

Так как при плотностях, характерных для твердого тела, главную роль играет “отталкивательная ветвь” потенциала (1), то можно полагать, что центральный ион колеблется в потенциальной яме, образованной “отталкивательными ветвями” парных потенциалов взаимодействия центрального иона с двумя крайними, причем для

формы этой “эффективной” потенциальной ямы можно принять выражение [3]

$$v_i(r) = [D^* a/2(b - a)] \{ [r_0/(c - r)]^b - 4(r_0/c)^b + [r_0/(c + r)]^b \}, \quad (2)$$

где  $D^*$  – “эффективная” глубина потенциальной ямы, которую для случая нулевой температуры ( $T = 0$  К) можно представить в виде

$$D^* = D - k_B \Theta_i^0/4.$$

Здесь второе слагаемое обусловлено энергией “нулевых колебаний” в линейной трехчастичной модели, индекс  $i$  относится к центральному иону:  $i = k$  для катиона,  $i = a$  для аниона.

Учитывая взаимодействие только ближайших ионов противоположного знака и то, что  $v_i(r)$  есть потенциал взаимодействия центрального иона сразу с двумя соседними ионами (т.е.  $k_n \varphi(r) = (k_n/2)v_i(r)$ ), можно, аналогично тому, как это сделано в [3], получить выражение для “парциальной” температуры Дебая  $i$ -й ионной подрешетки в виде

$$\Theta_i = A_i [-1 + (1 + 8D/k_B A_i)^{1/2}], \quad (3)$$

где

$$A_i = (5k_n/144)(\hbar^2/k_B r_0^2 m_i)(ab(b + 1)/(b - a))X^{b+2},$$

$k_B$  и  $\hbar$  – постоянные Больцмана и Планка,  $k_n$  – первое координационное число,  $m_i$  – масса  $i$ -го иона,  $X = r_0/c$ ,  $c$  – расстояние между центрами ближайших ионов противоположного знака при данных значениях температуры ( $T$ ) и давления ( $p$ ).

Как и для одноатомной системы [3], для зависимости  $\Theta_i$  от температуры (при  $T \ll \Theta_i$ ) можно получить

$$\Theta_i(T) = \Theta_i^0 [1 - (4/3)(\pi T/\Theta_i^0)^2]. \quad (4)$$

“Парциальный” параметр Грюнайзена, определенный из (3) и (4), будет равен

$$\gamma_i(T) = \gamma_i^0 [1 + (4/3)(\pi T/\Theta_i^0)^2] / (1 - (4/3)(\pi T/\Theta_i^0)^2),$$

где  $\Theta_i^0$  и  $\gamma_i^0$  – температура Дебая и параметр Грюнайзена  $i$ -й подрешетки кристалла при  $T = 0$  К

$$\gamma_i^0 = [(b + 2)/6][\Theta_i^0/(\Theta_i^0 + A_i)]. \quad (5)$$

Отметим, что в случае пренебрежения “нулевыми колебаниями” (т.е. при  $A_i \ll \Theta_i^0$ ) параметр Грюнайзена становится одинаковым для анионной и катионной подрешеток и выражение (5) переходит в известную формулу Грюнайзена для ионных кристаллов [4, с. 261]:

$$\gamma = (b + 2)/6.$$

В данной работе будут рассчитаны и сопоставлены с экспериментом величины температуры Дебая и параметра Грюнайзена, соответствующие случаю  $T = 0$  К. Заметим, что приводимые в различных работах (см. например [4 - 6]) “полученные из эксперимента зависимости  $\Theta(T)$  и  $\gamma(T)$ ” не вполне корректны. Дело в том, что зависимость  $\Theta(T)$  обычно получают из сопоставления экспериментально определенной зависимости теплоемкости (или энтропии) от температуры с функциональной зависимостью, которая следует из теории Дебая ( $C_D(\Theta/T)$ ). Но если имеется зависимость  $\Theta(T)$ , то в функцию  $C_D$  должны войти как первые, так и вторые производные  $\Theta$  по температуре (т.е.  $\Theta'(T)$  и  $\Theta''(T)$ ), причем роль этих членов будет тем заметнее, чем сильнее зависимость  $\Theta(T)$ . Поэтому определенные указанным способом  $\Theta(T)$  и  $\gamma(T)$  (без учета  $\Theta'(T)$  и  $\Theta''(T)$ ) не вполне корректны. В связи с этим, следуя основам модели Дебая, положим, что температура Дебая не зависит от температуры (по крайней мере для области  $T > \Theta$ ), и для расчетов будем использовать формулы (3) и (5). Отметим, что применительно к одноатомным кристаллам формулы (3) и (5) показали хорошие результаты практически для всех 48 элементов таблицы Менделеева, которые были исследованы в работе [3].

Расчет температуры Дебая всего бинарного кристалла будем осуществлять по формуле (3), но вместо  $m_i$  будем использовать среднее гармоническое значение ( $m_g$ ) масс аниона и катиона

$$m_g = 2m_a m_k / (m_k + m_a). \quad (6)$$

Это связано с тем, что, как указано в [5, 6], колебания бинарной кубической решетки состава АВ можно рассматривать как колебания одночастичной кубической решетки с массой частиц равной  $m_g$ .

Исходя из гипотезы Линдемманна [5], неопределенность положения  $i$ -го иона в решетке  $(\Delta r)_i^2$  при температуре плавления ( $T_m$ ) составляет некоторую долю от межионного расстояния:

$$Z_i = [(\Delta r)_i^2]^{1/2}/c = (3\hbar/c\Theta_i^0)(T_m/m_i k_B)^{1/2}. \quad (7)$$

Таким образом, исходя из рассчитанных значений  $\Theta_i^0$ , можно проверить применимость гипотезы Линдемманна к плавлению ионных кристаллов.

Для проведения конкретных расчетов необходимо определить параметры потенциала (1). В случае чисто ионных кристаллов для одного из параметров в силу кулоновского характера притяжения разноименных ионов можно принять  $a = 1$ . Очевидно, что параметр  $r_0$  ввиду использования приближения “взаимодействия только ближайших соседей” будет совпадать с расстоянием между центрами ближайших ионов разного знака при  $T = 0$  К и  $p = 0$  [3 - 6], и его можно определить из параметра решетки  $l_0$ :  $r_0 = K_r l_0$ , где структурный коэффициент  $K_r$  для бинарных кубических решеток равен  $\sqrt{3}/2$ ,  $1/2$  и  $\sqrt{3}/4$  для структур типа CsCl, NaCl,  $\alpha$ -ZnS соответственно.

Особенностью ионной связи является то, что энергия электростатического взаимодействия много больше, чем энергия “нулевых колебаний” молекул в решетках [6, с. 40]. Например, для наиболее “квантового” среди ионных кристаллов LiH имеем  $\Theta \approx 11 \times 10^2$  К, а энергия решетки равна  $L_0/k_B N_A \approx 11 \times 10^4$  К [7]. Таким образом, энергия “нулевых колебаний” (равная  $9k_B \Theta/8$ ) даже для LiH на два порядка меньше энергии решетки ( $L_0$  – энергия, необходимая для разложения решетки ионного кристалла на свободные ионы,  $N_A$  – число Авогадро). Поэтому, пренебрегая энергией “нулевых колебаний”, параметры потенциала (1) для бинарного ионного кристалла можно найти из выражений [3, 4, 6, 8]

$$D = L_0/k_r N_A, \quad b = 9B_0 V_0/L_0, \quad (8)$$

где  $L_0$ ,  $B_0$  и  $V_0$  – соответственно энергия кристаллической решетки, модуль всестороннего сжатия и объем моля кристалла при  $T = 0$  К и  $p = 0$ :  $V_0 = N_A K_V r_0^3$ , где структурный коэффициент  $K_V$  равен  $8/27^{1/2}$ ,  $2$  и  $16/27^{1/2}$  для структур типа CsCl, NaCl и  $\alpha$ -ZnS соответственно [6, 8].

Так как степень ионности химической связи из всех бинарных ионных кристаллов максимальна у щелочно-галогенных кристаллов (ЩГК), то и потенциал типа (1), имеющий “кулоновскую ветвь притяжения”, наиболее обоснован для ЩГК. Поэтому конкретные расчеты будут вначале произведены именно для ЩГК. Отметим, что “кулоновская ветвь” является дальнедействующей. С другой стороны, здесь используется приближение взаимодействия “только ближайших соседей”. Данное

Таблица 1. Экспериментальные данные для ЩГК

ЩГК	$r_0$ , Å [9]	$B_0$ , кбар [10]	$L_0$ , кДж/моль [11]	$\Theta$ , К		$\gamma$			$B'_0$		$T_m$ , К [15]
				[11]	[12]	[1]	[11]	[6]	[12]	[14]	
LiF	2.015	698.0	1033	437	700	1.6	1.63	1.99	5.14	5.30	1122
LiCl	2.565	315.3	851	294	390	1.73	1.81	1.54	5.42	5.63	883
LiBr	2.750	256.6	813	198	247	1.81	1.94		5.39	5.68	823
LiI	3.000	188.3	755	207	175	2.05	2.19		5.79	6.15	742
NaF	2.310	485.7	915	354	473	1.54	1.51	1.57	5.18	5.30	1269
NaCl	2.820	257.0	783	236	305.6	1.57	1.62	1.46 - 1.9 [13]	5.27	5.63	1074
NaBr	2.985	210.7	747	194	209	1.65	1.65	1.14 - 2.65 [13]		5.68	1020
NaI	3.235	178.0	699	169	153	1.71	1.71	1.59	5.48	6.15	934
KF	2.675	318.7	813	278	317	1.43	1.74	1.48		5.38	1131
KCl	3.145	197.0	713	207	224	1.47	1.61	1.18 - 1.65 [13]	5.34	5.46	1044
KBr	3.300	155.0	683	167	165.6	1.45	1.58	1.23 - 1.71 [13]	5.36	5.47	1007
KI	3.535	127.0	643	145	126	1.6	1.73	1.58	5.10	5.56	954
RbF	2.820	273.3	778	230	224	1.95	1.42	1.28		5.69	1068
RbCl	3.290	162.0	685	171	162	1.52	1.56	1.25	5.35	5.62	996
RbBr	3.425	138.1	658	130	130	1.49	1.51	1.14 - 1.95 [13]	5.30	5.59	965
RbI	3.670	112.0	622	108	102	1.51	1.74	1.5	5.41	5.60	929
CsF	3.005	235.3 [11]	741	157.71		2.05	2.76	1.49		5.09	976
CsCl*	3.568	168.7 [11]	669	143	160.6	2.1	1.97	1.8 - 2.31 [13]	5.64	5.09 [11]	918
CsBr*	3.715	180.0	645	106	149	2.02	1.93	1.82 - 2.4 [13]	5.38	5.32 [11]	911
CsI*	3.958	124.0	612	89	115.5	2.03	2.00	2.00	5.46	4.50 [11]	905

Примечание. Звездочкой отмечены ЩГК, имеющие структуру типа CsCl, остальные ЩГК имеют структуру типа NaCl.

противоречие удается устранить тем, что и входные параметры потенциала из (8) и конечные формулы определяются в рамках одних и тех же "аксиом модели". Если бы при выводе полученных формул учитывалось взаимодействие со всеми соседями, то и в (8) появились бы структурные суммы и коэффициенты типа постоянной Маделунга.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные ( $r_0$ ,  $L_0$ ,  $B_0$ ), которые были использованы для расчета параметров потенциала (1), а также экспериментальные значения температуры Дебая и параметра Грюнайзена, необходимые для сравнения с результатами расчета. Кроме того, в табл. 1 помещены экспериментальные значения производной модуля всестороннего сжатия по давлению при  $p = 0$ :  $B'_0 = (dB/dp)_{p=0}$ . Как показано в [8, с. 297], для  $B'_0$  в рамках аксиом нашей модели можно принять

$$B'_0 = (a + b + 6)/3. \quad (9)$$

Расчет параметра  $B'_0$  при  $a = 1$  был произведен как для выяснения обоснованности значения  $a = 1$ , так и для оценки корректности использования (9) для ЩГК, а также для определения реальности применения приближения "только ближайших

соседей" для ЩГК в рамках описанного метода. Значения температуры плавления ЩГК, определенные экспериментально (табл. 1), будут использованы для расчета параметра Линдемманна по формуле (7).

В табл. 2 представлены результаты расчета параметра жесткости ( $b$ ) потенциала (1), а также значения "парциальных" и общих температур Дебая, параметра Грюнайзена, Линдемманна и результаты расчета величины  $B'_0$  по формуле (9). При расчетах величину  $X = r_0/c$  считали равной единице, что соответствует случаю  $p = 0$ .

Из сопоставления рассчитанных значений  $\Theta_k$  и  $\Theta_a$  с приведенными в табл. 2 оценками из [1], а также величин  $\Theta$  и  $\gamma$  с данными из табл. 1, легко видеть, что предложенный метод может быть использован для расчета параметров  $\Theta_i$ ,  $\Theta$  и  $\gamma$  для бинарных ионных кристаллов. Результаты расчета  $Z_i$  показали, что гипотеза Линдемманна выполняется не только для всего ЩГК, но и для каждой из подрешеток ионов. Среднее арифметическое значение параметра Линдемманна по данным табл. 2 получилось равным  $\bar{Z} = 0.182$ . Это достаточно хорошо согласуется со значением  $\bar{Z} = 0.16$  [5]. Расчеты  $B'_0$  показали хорошее согласие с экспери-

Таблица 2. Параметры, рассчитанные для ЩГК по формулам (3), (5) - (9)

ЩГК	$b$ (8)	$\Theta_k, K$ (3)	$\Theta_a, K$ (3)	$\Theta, K$ (3), (6)	$\gamma_k$ (5)	$\gamma_a$ (5)	$\gamma$ (5)	$Z_k$ (7)	$Z_a$ (7)	$Z$ (7)	$B'_0$ (9)
LiF	6.00	703.7 (751)	426.1 (453)	581.9	1.328	1.330	1.329	0.1874	0.1870	0.1872	4.33
LiCl	6.78	523.1	232.0	404.9	1.458	1.461	1.459	0.1756	0.1753	0.1755	4.59
LiBr	7.12	485.2	143.4	358.1	1.514	1.518	1.516	0.1705	0.1701	0.1703	4.71
LiI	7.30	432.6	101.5	314.5	1.544	1.549	1.546	0.1665	0.1660	0.1663	4.77
NaF	7.06	337.0	370.7	354.2	1.507	1.506	1.506	0.1994	0.1994	0.1994	4.69
NaCl	7.98	266.4 (290)	214.6 (233)	241.9	1.660	1.661	1.660	0.1901	0.1900	0.1901	4.99
NaBr	8.13	247.6	132.9	198.8	1.685	1.687	1.686	0.1883	0.1881	0.1882	5.04
NaI	9.35	233.2	99.4	179.7	1.888	1.890	1.889	0.1766	0.1764	0.1765	5.45
KF	8.13	221.1	316.9	273.3	1.686	1.684	1.685	0.1900	0.1902	0.1901	5.04
KCl	9.32	185.6 (253)	194.9 (266)	190.3	1.884	1.883	1.884	0.1850	0.1850	0.1850	5.44
KBr	8.84	169.7 (232)	118.7 (162)	146.4	1.804	1.805	1.804	0.1894	0.1893	0.1894	5.28
KI	9.46	157.7	87.6	127.6	1.907	1.908	1.908	0.1851	0.1850	0.1851	5.49
RbF	8.54	141.5	299.7	234.4	1.755	1.752	1.753	0.1851	0.1854	0.1853	5.18
RbCl	9.13	116.8	181.2	152.4	1.853	1.852	1.852	0.1857	0.1858	0.1858	5.38
RbBr	9.14	110.0	113.7	111.8	1.855	1.855	1.855	0.1864	0.1865	0.1864	5.38
RbI	9.65	101.9	83.7	93.2	1.940	1.940	1.940	0.1842	0.1841	0.1842	5.55
CsF	9.34	107.6	284.1	214.9	1.888	1.886	1.887	0.1751	0.1754	0.1753	5.45
CsCl*	9.56	86.9	168.0	133.8	1.925	1.923	1.924	0.1772	0.1774	0.1773	5.52
CsBr*	11.94	89.6	115.6	103.4	2.321	2.320	2.320	0.1643	0.1643	0.1643	6.31
CsI*	10.48	77.7	79.5	78.6	2.078	2.078	2.078	0.1773	0.1774	0.1773	5.83

Примечание. Значения "парциальных" температур Дебая, рассчитанные в [1], приведены в скобках. При расчетах полагали:  $a = 1$ ,  $X = 1$ ,  $p = 0$ ; ЩГК, отмеченные звездочкой, имеют структуру типа CsCl.

ментальными оценками из табл. 1, за исключением данных для литевых ЩГК. Вероятно, что для литевых ЩГК формула (9) слишком груба в силу заметного вклада в  $B'_0$  члена, обусловленного энергией "нулевых колебаний" ионов лития (которым пренебрегают при выводе (9) [8, с. 297]). И хотя, как показано выше, для ЩГК энергия "нулевых колебаний" много меньше энергии меж-ионного взаимодействия, но при дифференцировании свободной энергии по объему этот член может давать заметный вклад в величину  $B'_0$ .

Аналогичным образом были рассчитаны  $\Theta$ ,  $\gamma$ ,  $Z$  для галогенидов меди, серебра и монооксидов щелочно-земельных металлов (МЩЗМ). Результаты, приведенные в табл. 3, показали хорошее согласие с экспериментальными оценками  $\Theta$  и  $\gamma$ . Среднее значение параметра Линдемманна для галогенидов меди равно  $\bar{Z} = 0.134$ , для галогени-

дов серебра  $\bar{Z} = 0.125$ , для МЩЗМ  $\bar{Z} = 0.174$ , причем значение  $Z$  мало изменяется для однотипных ионных кристаллов.

Предложенную методику можно применить и для прогнозирования свойств веществ. Продемонстрируем это на примере галогенидов франция и астатидов щелочных металлов.

Параметр потенциала  $r_0$  можно найти из соотношения [16, с. 146]

$$r_0 = r_a + r_k + Q, \quad (10)$$

где  $r_i$  – радиус  $i$ -го иона в свободном состоянии,  $Q$  – поправка Захариазена

$$Q = \begin{cases} +0.08 \text{ \AA} & \text{для } k_n = 8, \\ 0 & \text{для } k_n = 6, \\ -0.11 \text{ \AA} & \text{для } k_n = 4. \end{cases}$$

**Таблица 3.** Сопоставление расчетных значений температуры Дебая и параметра Грюнайзена с экспериментальными данными для галогенидов меди, серебра и монооксидов щелочно-земельных металлов

Вещество	$r_0, \text{Å}$ [9]	$B_0,$ кбар	$L_0,$ кДж/моль	$b$ (8)	$T_m, \text{K}$ [15]	$\Theta, \text{K}$ (3), (6)	$\Theta$ (опыт), К	$\gamma$ (5)	$\gamma$ (опыт)	$Z$ (7)
CuCl	2.338	393.0 [25]	971 [25]	8.63	697	262.3		1.770	2.40 [26]	0.1333
CuBr	2.464	389.0 [25]	954 [25]	10.18	762	211.1		2.028	2.40 [26]	0.1318
CuI	2.615	355.0 [25]	945 [25]	11.21	873	188.2		2.200	2.20 [26]	0.1363
AgF	2.460	641.0 [27]	943 [8]	10.97	708	320.3	330 [27]	2.157	1.00 [27]	0.1241
AgCl	2.775	441.0 [10]	890 [8]	11.48	728	218.8	112 - 145 [12]	2.243	1.98 [1]	0.1271
AgBr	2.885	407.0 [10]	877 [8]	12.08	697	162.7	135 [12]	2.344	2.36 [1]	0.1226
MgO	2.105	1660.0 [10]	3902 [11]	4.30	3097	714.1	941 [12], 743 [29], 750 - 775 [31]	1.049	1.53 [1]	0.1761
									1.68 [11]	
									1.50 [31]	
									1.53 [32]	
CaO	2.405	1120.0 [11]	3512 [11]	4.81	2900	561.4	605 [30]	1.134	1.18 [1]	0.1743
									1.14 [11], 1.60 [32]	
SrO	2.580	859.5 [11]	3332 [11]	4.80	2923	468.5	401 - 446 [30]	1.132	1.69 [1]	0.1797
									1.11 [11], 1.72 [32]	
BaO	2.760	613.0 [28]	3124 [28]	4.47	2290	404.1	232 - 370 [30]	1.078	1.48 [32]	0.1675

Примечание. Галогениды меди имеют структуру типа  $\alpha$ -ZnS, остальные вещества – типа NaCl.

Глубину потенциальной ямы оценим по формуле А.Ф. Капустинского [17, с. 80; 18, с. 21] в виде

$$D = [25.18/k_n(r_a + r_k)][1 - 0.345/(r_a + r_k)], \quad (11)$$

где  $D$  выражается в эВ, а  $r_i$  – в Å.

Параметр жесткости потенциала (1) определим по методу Полинга [18, с. 17; 19, с. 155], согласно которому для ионов с электронной конфигурацией инертных газов величина  $b$  имеет следующие значения: 5 (He), 7 (Ne), 9 (Ar), 10 (Kr), 12 (Xe), 14 (Rn). В случае соединений, состоящих из ионов с различными электронными конфигурациями, например из  $K^+$  (конфигурация Ar) и  $I^-$  (конфигурация Xe), принимают среднее арифметическое значение  $\bar{b}$  (KI) = 10.5. Заметим, что оцененные таким методом значения  $b$  для ЩГК неплохо согласуются со значениями из табл. 2.

Для ионных кристаллов энергия “нулевых колебаний” много меньше энергии анион-катионного взаимодействия (т.е.  $A_i \ll 8D/k_B$ ). Поэтому из выражения (3) можно получить

$$\Theta^2 m_g = (5/18)(\hbar/k_B r_0)^2 k_n D X^{b+2} ab(b+1)/(b-a). \quad (12)$$

Используя (12), формулу (7) преобразуем к виду

$$T_m = Z^2(5/162)(k_n D/k_B) X^b ab(b+1)/(b-a). \quad (13)$$

Подставляя в (12) и (13) выражение (11) и полагая  $a = 1$  и  $X = 1$ , получаем формулы для оценки температуры Дебая и температуры плавления (К)

$$\Theta = (808.5/r_0)(F/m_g)^{1/2}, \quad (14)$$

$$T_m = 9018.2Z^2 F, \quad (15)$$

где

$$F = [b(b+1)/(b-1)][1 - 0.345/(r_a + r_k)]/(r_a + r_k).$$

Здесь  $m_g$  выражается в  $10^{-26}$  кг, радиусы ионов – в Å.

Так как для ЩГК между  $T_m$  и коэффициентом теплового расширения ( $\alpha_p$ ) выполняется соотношение [18, с. 241; 20]

$$T_m \alpha_p = 0.12, \quad (16)$$

то, исходя из него, можно оценить значения  $\alpha_p$  для области высоких температур ( $T > \Theta$ ).

Параметр Грюнайзена и производную модуля сжатия при  $p = 0$  легко оценить, зная величину  $b$  для ЩГК из выражений

$$\gamma = (b+2)/6, \quad B'_0 = (b+7)/3. \quad (17)$$

Модуль сжатия при  $T = 0$  К и  $p = 0$  можно оценить из (8) и (11) по формуле

$$B_0 = [4483b/K_V r_0^3(r_a + r_k)][1 - 0.345/(r_a + r_k)], \quad (18)$$

где радиусы ионов выражаются в Å, а  $B_0$  – в киллобарах.

Отметим, что если функции  $D$  и  $B_0$  зависят от структуры ЩГК явно, то величины  $r_0$  и  $\Theta$  – неявно (через поправку Захариазена). Зависимости  $T_m$  и

**Таблица 4.** Параметры галогенидов франция и астатидов щелочных металлов, оцененные по предлагаемой методике

ЩГК	$b$	$r_k, \text{Å}$ [16]	$r_a, \text{Å}$ [16, 23]	Структура (19)	$r_0, \text{Å}$ (10)	$D, \text{эВ}$ (11)	$\Theta, \text{K}$ (14)	$\gamma$ (17)	$T_m, \text{K}$ (15)	$\alpha_p \times 10^{-4}, \text{K}^{-1}$ (16)	$B_0, \text{кбар}$ (18)	$B'_0$ (17)
FrF	10.5	1.75	1.33	CsCl	3.16	0.907	203.1 (158)	2.08	1094.7 (918)	1.096 (1.26)	279.3	5.83
FrCl	11.5	1.75	1.81	CsCl	3.64	0.798	129.9 (140)	2.25	1037.4 (893)	1.157 (1.44)	176.1	6.17
FrBr	12.0	1.75	1.95	CsCl	3.78	0.771	90.2 (111)	2.33	1038.2 (878)	1.156 (1.50)	158.5	6.33
FrI	13.0	1.75	2.16	CsCl	3.99	0.734	73.5 (90)	2.50	1056.5 (858)	1.136 (1.56)	139.0	6.67
FrAt	14.0	1.75	2.32	CsCl	4.15	0.708	62.0	2.67	1085.1 (853)	1.106 (1.62)	128.3	7.00
CsAt	13.0	1.67	2.32	NaCl	3.99	0.961	72.6	2.50	1037.3 (880)	1.157 (1.56)	105.0	6.67
RbAt	12.0	1.48	2.32	NaCl	3.80	1.004	87.3	2.33	1013.6 (886)	1.184 (1.53)	117.3	6.33
KAt	11.5	1.33	2.32	NaCl	3.65	1.041	123.4	2.25	1014.5 (910)	1.183 (1.47)	131.5	6.17
NaAt	10.5	0.98	2.32	NaCl	3.30	1.139	173.5	2.08	1030.3 (898)	1.165 (1.35)	177.7	5.83
LiAt	9.5	0.68	2.32	$\alpha$ -ZnS	2.89	1.857	348.5	1.92	1034.1 (708)	1.160	169.0	5.50

Примечание. При расчетах полагали  $a = 1, X = 1, p = 0$ . При расчете  $T_m$  по формуле (15) величину параметра Линдемманна брали равной  $\bar{Z} = 0.182$ . В скобках приведены значения  $\Theta, T_m$  и  $\alpha_p$ , оцененные в работах [24], [15] и [33] соответственно.

$Z$  от структуры ЩГК в наших расчетах не обнаружено; параметры  $\gamma$  и  $B'_0$ , как видно из формул (17), от структуры ЩГК также не зависят.

В табл. 4 представлены результаты расчета по описанной выше методике значений  $b, r_0, D, \Theta, \gamma, T_m, \alpha_p, B_0, B'_0$  для галогенидов франция и астатидов щелочных металлов. Так как франций и астат – нестабильные элементы (имеют период полураспада: астат – 8.1 ч, франций – 21 мин), то получение экспериментальных данных для их соединений является довольно сложной задачей. Указание на то, что галогениды франция и астатиды щелочных металлов должны иметь структуры типа NaCl либо CsCl, следует из рассмотрения конфигурации внешней электронной оболочки данных веществ [21, с. 167]. Если же исходить из соотношения ионных радиусов, то должны реализовываться следующие структуры [17, с. 75; 22. с. 191]:

$$\frac{r_k}{r_a} = \begin{cases} 1.000 - 0.732 & \text{структура типа CsCl,} \\ 0.732 - 0.414 & \text{структура типа NaCl,} \\ 0.414 - 0.225 & \text{структура типа } \alpha\text{-ZnS.} \end{cases} \quad (19)$$

И поэтому (несмотря на то, что, как указано в [22, с. 191], правило (19) не всегда выполняется), структура галогенидов франция и астатидов щелочных металлов определялась исходя из (19). Величина радиуса аниона астата была взята из [23], а значения радиусов других ионов – из [16]. В табл. 4 в скобках приведены теоретические оценки значений  $T_m$  и  $\Theta$  из работ [15, 24]. При расчетах  $T_m$  параметр Линдемманна в (15) брали равным  $\bar{Z} = 0.182$ . Может быть, из-за этого наши данные для  $T_m$  несколько выше, чем значения  $T_m$  из [15]. Отметим, что если использовать  $\bar{Z} = 0.16$  из [5], то рассчитанные по (15) значения  $T_m$  будут несколько ниже данных [15]. Видимо, вследствие несколько больших величин  $T_m$  наши оценки  $\alpha_p$  несколько меньше, чем полученные в работе [33].

Таким образом, предложенная методика расчета температуры Дебая может быть использована для прогнозирования свойств бинарных кубических кристаллов состава АВ по значениям масс и радиусов аниона и катиона.

В заключение автор выражает благодарность А.П. Дибировой за всестороннюю помощь в работе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977. 256 с.
2. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: ГИФМЛ, 1958. 368 с.
3. Магомедов М.Н. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 4. С. 1003.
4. Цянь Сюэ-Сень. Физическая механика. М.: Мир, 1965. 544 с.
5. Rabinovich S., Berrebi D., Voronel A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. № 38. P. 6881.
6. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Из-во иностр. лит., 1958. 490 с.
7. Луцик Ч.Б., Гаврилов Ф.Ф., Завт Г.С. и др. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидролития. М.: Наука, 1985. 214 с.
8. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит. 1962. Т. 1. 519 с.
9. Келли А., Гровс Г. Кристаллография и дефекты в кристаллах. М.: Мир, 1974. 496 с.
10. Андерсон О. // Физическая акустика. Динамика решетки / Под ред. У. Мезона. М.: Мир, 1968. Т. 3. Ч. Б. С. 62 - 121.
11. Gupta V.I., Agrawal C.P. // Phys. Stat. Sol. (b). 1982. V. 114. № 1. P. 265.
12. Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наук. думка, 1982. 286 с.
13. White G.K. // High Temp.-High Press. 1989. V. 21. № 2. P. 233.
14. Sipani S.K., Gupta V.P. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 12. P. 9924.
15. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. Вып. 1 - 10. М.: ВИНТИ, 1965 - 1981.
16. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
17. Барнард А. Теоретические основы неорганической химии. М.: Мир, 1968. 364 с.
18. Воробьев А.А. Механические и тепловые свойства щелочно-галогидных монокристаллов. М.: Высш. шк., 1968. 272 с.
19. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. Т. 1. 824 с.
20. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 292 с.
21. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. 288 с.
22. Жданов Г.С. Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1961. 501 с.
23. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца и др. М.: Сов. энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 211.
24. Беляева В.А., Холпанов Л.П. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 1. С. 170.
25. Singh R.K., Gupta D.C. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. № 16. P. 11278.
26. Kremer J.W., Weyrich K.H. // Ibid. 1989. V. 40. № 14. P. 9900.
27. Halleck P.M., Jamieson J.C., Pistorius C.W. // J. Phys. Chem. Solids. 1972. V. 33. № 4. P. 769.
28. Mackrodt W.C., Stewart R.F. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1979. V. 12. № 3. P. 431.
29. Chang K.J., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. № 8. P. 4774.
30. Чеховской В.Я., Иргашов Х. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 1. С. 2.
31. Дорошев А.М., Кузнецов Г.Н., Галкин В.М. // Там же. 1988. Т. 62. № 3. С. 823.
32. Agnon A., Bukowinski M.S.T. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 11. P. 7755.
33. Крестов Г.А., Крестова Н.В. // Радиохимия. 1968. Т. 10. № 3. С. 344.



УДК 543.422.25

## ЯДЕРНАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ АЛКАНОВ

© 1993 г. Г. А. Козлов\*, А. Г. Козлов\*\*

\*Межотраслевой научно-технический комплекс "Нефтеотдача", Москва

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 27.06.91 г.

Импульсным методом ЯМР исследованы алканы от гексана до додекана. Установлено, что времена продольной и поперечной релаксации уменьшаются с увеличением длины алифатической цепочки.

Исследования органических соединений импульсным методом ЯМР в настоящее время не приобрели пока существенного распространения. Между тем релаксационные параметры твердых и жидких органических соединений дают дополнительную информацию не только об их структуре, но и о подвижности как молекулы в целом, так и ее молекулярных групп, прочности межмолекулярных связей и т.д.

Цель данной работы – исследование релаксационных процессов в алканах и поиск закономерностей в полученных характеристиках. Необходимо отметить, что некоторые из алканов изучались ранее [1]. Однако авторы [1] не искали каких-либо эмпирических закономерностей, а ставили перед собой задачу чисто теоретического плана, а именно вычисление времен корреляции для вращательного движения молекулы в соответствии с различного вида моделями. Кроме того, использовались только растворы алканов в четыреххлористом углероде, хотя в этом случае времена продольной релаксации зависят от разбавления. Время поперечной релаксации вообще

не измерялось. В настоящей работе авторы, как упоминалось, попытались выявить чисто эмпирические некоторые закономерности.

Релаксационные параметры измерялись на приборе Миниспек РС-140. Для измерения продольного времени релаксации использовалась 90–90-градусная импульсная последовательность; для измерения поперечного времени релаксации – импульсная последовательность Карра–Парселла–Мейбума–Гилла. Полученные данные приведены в таблице.

Анализ экспериментальных данных показывает, что с увеличением длины алифатической цепочки алканов продольное время релаксации уменьшается, так же как и поперечное. При этом добавление каждой  $\text{CH}_2$ -группы ведет к закономерному и существенному понижению времени продольной релаксации, но очень малому понижению времени поперечной релаксации.

Из полученных данных можно сделать следующие выводы. Подвижностью обладает вся молекула в целом, и следовательно, ее вращательное движение может быть определено одним временем релаксации. Подвижность же метильных групп на концах цепочки не вносит существенного вклада в подвижность молекулы в целом, по крайней мере, при 40°C. Именно при этой температуре термостатируется держатель проб.

Времена продольной ( $T_1$ ) и поперечной ( $T_2$ ) релаксации алканов, с

Соединение	$T_1$	$T_2$	Соединение	$T_1$	$T_2$
Гексан	2.96	1.22	Нонан	2.07	1.08
Гептан	2.56	–	Декан	1.86	1.14
Октан	2.21	1.24	Додекан	1.51	1.02

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агшиев А.Ш. // ЖЭТФ. 1964. Т. 4. № 1. С. 3.

**КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ**

УДК 536.7

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КЕТОНОВ  
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 273 - 473 К И ДАВЛЕНИЙ 0.1 - 156.8 МПа**

© 1993 г. В. А. Атоян

Поступила в редакцию 22.08.90 г.

Определены энергии активации вязкого течения и термодинамические характеристики процесса распространения звука в некоторых жидких кетонах.

Важным молекулярно-кинетическим параметром жидкостей служит энергия активации вязкого течения. В данной работе по формуле Френкеля [1]

$$\eta = \eta_0 \exp(E_a/kT) \quad (1)$$

были вычислены энергии активации для различных кетонов при изобарическом (табл. 1, рис. 1) и изохорическом процессах (табл. 2, рис. 2). Были исследованы следующие соединения: I – диметил-, II – метилэтил-, III – диэтил-, IV – метилбутил-, V – метилгексилкетон. Характерно, что значения энергии активации, полученные из данных по изохорам, ниже значений, полученных из изобар вязкости. Эта особенность связана с влиянием расширения жидкости при изобарическом исследовании вязкости, которое вносит вклад в значение энергии активации. Важно отметить, что в данных исследованных кетонах значение  $E_a$  растет с ростом плотности (рис. 2). Из этого факта следует однозначный вывод, что с ростом плотности среды вероятность активационного движения молекул в исследованных кетонах уменьшается.

Согласно [2], классический коэффициент поглощения звука в жидкостях пропорционален сдвиговой вязкости

$$(\alpha/f^2)_{\text{кл}} = 8\pi^2\eta_s/3\rho c^3. \quad (2)$$

Здесь  $\eta_s$  и  $\rho$  – сдвиговая вязкость и плотность жидкости,  $c$  – скорость распространения звука в ней. По экспериментальным значениям скорости звука в исследованных кетонах, плотности и вязкости были рассчитаны значения классического коэффициента поглощения звука (табл. 3). Из табл. 3 следует, что рассчитанные значения во много раз меньше экспериментальных при тех же температурах и давлениях: для диметилкетона в 4 раза, для метилэтил-, диэтил- и метилгексилкетонов соответственно в 3.44; 3 и 2.6 раза. Анализ полученных данных для различных кетонов показывает, что в зависимости от параметров состояния данный коэффициент меняется по нелинейному закону.

Таким образом, можно заключить, что с увеличением молекулярной массы в группе кетонов минимум классического коэффициента поглощения, определенного при постоянном давлении, меняется немонотонно (рис. 3).

Эксперимент показал, что коэффициент поглощения ультразвука в исследованных кетонах при различных температурах и давлениях не зависит от частоты в интервале исследования 4.08 - 200 МГц. Поэтому при исследовании акустической релаксации в кетонах представляет особый интерес проанализировать температурную зависимость отношения вычисленных значений

**Таблица 1.** Зависимость энергии активации вязкого течения ( $E_a \times 10^{-23}$ , Дж), вычисленной по формуле Френкеля, от давления для различных кетонов

$p \times 10^{-5}$ , Па	I	II	III	IV	V
100	918	1011	1056	1126	1288
400	827	973	1036	1142	1290
800	751	938	1035	1120	1312
1200	706	932	1070	1188	1372
1600	623	945	1101	1220	1453

**Таблица 2.** Зависимость энергии активации ( $E_a \times 10^{-23}$ , Дж) от плотности ( $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>) для различных кетонов

$\rho$	I	II	III	V
740	–	120	–	–
750	134	–	–	–
760	–	140	–	–
775	116	–	130	516
780	–	163	–	–
800	190	204	187	556
825	200	–	234	632
850	–	–	319	680

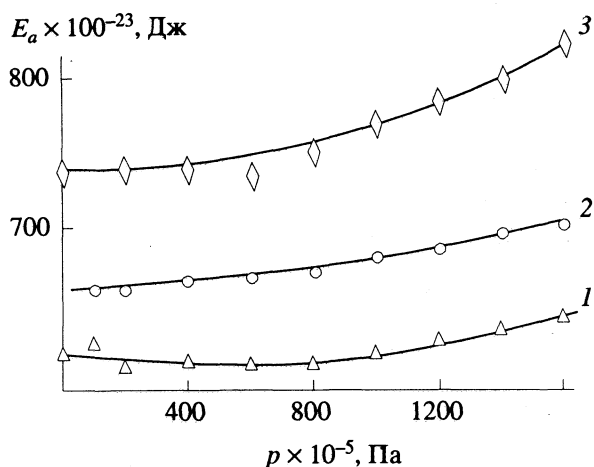


Рис. 1. Зависимости величин энергии активации по Френкелю от давления: 1 – III, 2 – IV, 3 – V.

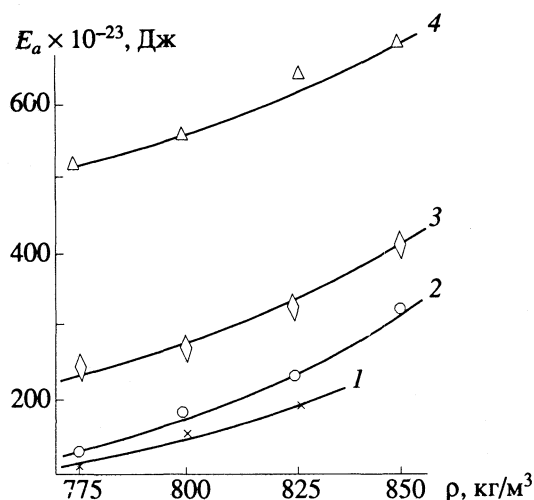


Рис. 2. Зависимости величин энергии активации по Френкелю от плотности: 1 – I, 2 – III, 3 – IV, 4 – V.

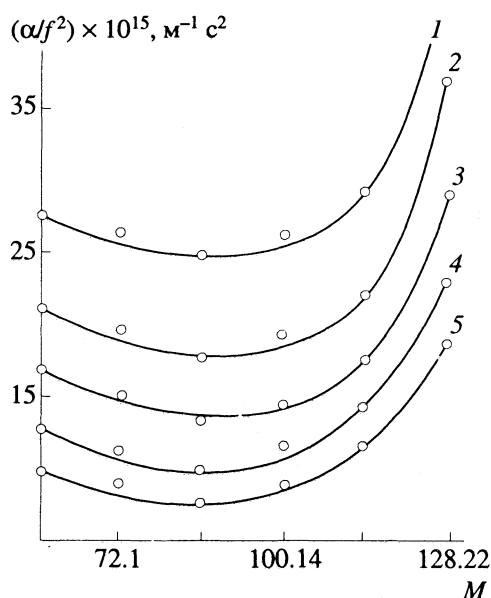


Рис. 3. Изобары коэффициента поглощения звука в исследованных кетонах ( $M$  – молекулярная масса) при различных давлениях: 1 –  $10^5$ , 2 –  $4 \times 10^7$ , 3 –  $8 \times 10^7$ , 4 –  $1.2 \times 10^8$ , 5 –  $1.6 \times 10^8$  Па.

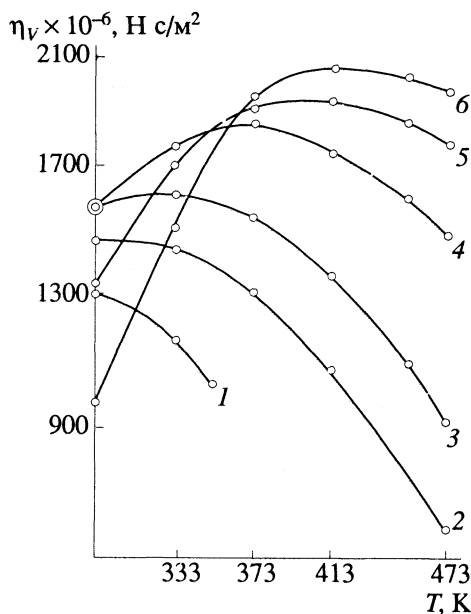


Рис. 4. Изобары объемной вязкости метилэтилкетона при различных давлениях: 1 –  $10^5$ , 2 –  $2 \times 10^7$ , 3 –  $4 \times 10^7$ , 4 –  $8 \times 10^7$ , 5 –  $1.2 \times 10^8$ , 6 –  $1.6 \times 10^8$  Па.

объемной и сдвиговой вязкостей. Объемную вязкость вычислили по формуле

$$\eta_v = (\rho c^3 / 2\pi^2)(\alpha / f^2) - 4\eta_s / 3. \quad (3)$$

Результаты вычислений показывают, что изобары объемной вязкости имеют максимум, который смещается в сторону высоких температур при увеличении давления.

Экспериментально установлено, что с ростом температуры коэффициент поглощения звука растет, скорость звука в кетонах, их плотность и вязкость уменьшаются. Причем последний параметр при малых давлениях уменьшается медленно,

при высоких – резко, а скорость звука и плотность – наоборот. Таким образом, объемная вязкость меняется сложно: с ростом температуры сначала растет, затем – уменьшается, проходя через максимум (рис. 4).

Результаты вычислений отношения объемной и сдвиговой вязкостей  $\eta_v / \eta_s$  приведены в табл. 4, из которой следует, что с ростом температуры эта величина для исследованных кетонов (в пределах погрешности измерений) увеличивается. Как известно, такое поведение данного параметра свидетельствует о том, что в системе протекает ко-

**Таблица 3.** Зависимость коэффициента поглощения звука  $(\alpha/f^2) \times 10^{-18}, \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$  от температуры в диметилкетоне в широком интервале давлений

T, К	$p \times 10^{-5}, \text{ Па}$								
	1	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600
293	6361	5530	4963	4572	4276	4092	3966	3855	3156
313	6964	5755	5050	4586	4238	4019	3854	3738	3620
353		6700	5531	4828	4366	4044	3788	3614	3538
373		7501	5983	5919	4531	4134	3886	3608	3411
393		8649	6603	5476	4775	4261	3915	3649	3411
413		10210	7022	5952	5081	4472	4042	3735	3461
433		12680	8628	6612	5529	4750	4226	3847	3544
473		21600	12450	8676	6741	5571	4764	4211	3751

лебательная релаксация. Можно предположить, что в кетонах область колебательной релаксации находится в интервале частот, лежащих за верхним пределом использованного нами диапазона. С другой стороны, наличие колебательной релаксации в кетонах подтверждает известный факт, что эти жидкости слабо ассоциированы.

**Таблица 4.** Зависимость отношений объемной и сдвиговой вязкостей  $(\eta_v / \eta_s) \times 10^3$  от температуры в метилгексилкетоне в широком интервале давлений

T, К	$p \times 10^{-5}, \text{ Па}$								
	1	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600
293	2191	2710	2426	2111	1775	1442	1110	829	160
313	2544	3616	3415	3089	2690	2333	1916	1545	1164
353	4983	5330	5558	5107	4718	4339	3865	3400	2906
373	5533	6060	6344	6116	5807	5407	4903	4418	3859
393	5932	6676	7274	7142	6949	6496	5958	5442	4880
413	6086	7225	8185	8096	8088	7600	7145	6596	5917
433	5973	7428	8859	8873	9021	8727	8275	7661	6927
473		7297	9700	10420	11260	11130	10681	9859	9140

**Таблица 5.** Зависимость внутреннего давления диметилкетона от температуры и давления

T, К	$p \times 10^{-5}, \text{ Па}$								
	1	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600
293	1068	1068	1068	1068	1068	1542	1542	1542	1542
313	923	923	923	923	923	1264	1264	1264	1264
353	650	650	650	650	650	650	857	857	857
373	531	531	531	531	531	531	531	697	697
393	420	420	420	420	420	420	420	521	521
413	326	326	326	326	326	326	326	326	326
433	237	237	237	237	237	212	212	212	212
473	87	87	87	87	87	18	18	18	18

Значения внутреннего давления  $p_i$  и объема "дырки"  $\Delta V_h$  вычислены по формулам Б.А. Беллинского [3]

$$p_i = (\rho c^2 - \Gamma_s p) / \Gamma_s, \quad (4)$$

где  $\rho$ ,  $c$  – соответственно плотность и скорость звука в данных условиях,  $p$  – внешнее давление,  $\Gamma$  – адиабатический коэффициент, который вычисляется по соотношению  $(\partial(\rho c^2)/\partial p)$ ;

$$\Delta V_h = 3RT/2N(p_i + p). \quad (5)$$

Здесь  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $N$  – число Авогадро. Результаты расчетов для диметилкетона приведены в табл. 5 и 6.

Следует обратить внимание на то, что скачок внутреннего давления  $p_i$  диметилкетона при повышении температуры в интервале 293 - 473 К и при температуре инверсии изотермы  $\rho c^2 \Delta p_i = 0$  уменьшается, а затем меняет свой знак.

Из табл. 6 следует, что с увеличением внешнего давления объем "дырки" монотонно уменьшается, а с ростом температуры сравнительно быстрее увеличивается. Следовательно, можно сделать вывод, что влияние температуры на внутреннее давление и объем дырки более значительно, чем влияние внешнего давления.

**Таблица 6.** Зависимость объема "дырок"  $(\Delta V_h \times 10^{32}, \text{ м}^3)$  от температуры и давления для диметилкетона

T, К	$p \times 10^{-5}, \text{ Па}$								
	1	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600
293	58	50	43	38	35	32	29	28	26
313	74	73	72	72	72	50	50	50	50
333		92	90	88	83	63	63	62	63
353		114	119	110	109	111	86	85	85
373		149	146	142	142	143	115	115	114
393		200	196	190	189	189	161	161	159
413		272	265	256	252	249	244	247	241
433		406	404	392	383	371	363	365	344
453		670	716	705	680	647	605	583	515
473		1530	2129	2449	2647	2389	1920	1689	1194

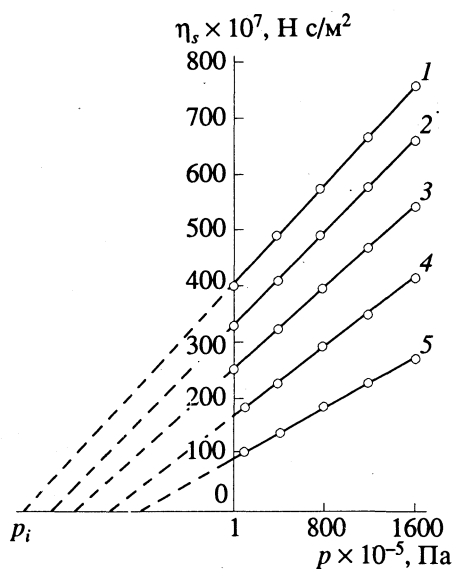


Рис. 5. Изотермы вязкости диметилкетона: 1 - 273, 2 - 293, 3 - 323, 4 - 373, 5 - 473 К.

В работе [4] показано, что коэффициент вязкости жидкостей линейно зависит от давления и имеет общий полюс для изотерм этих зависимостей практически для всех жидкостей, он находится

на оси давлений в отрицательной области  $p = -p_i = -12 \times 10^7$  Па.

Для исследованных нами кетонов величина сдвиговой вязкости с повышением давления (например, для диметилкетона, рис. 4) возрастает. Полученные изотермы не дают общего полюса при  $h_s = 0$  (что согласуется с данными работ [5, 6]), они пересекаются в области оси давлений  $p = -p_i$  (для диметилкетона  $p_i = -(8 - 19) \times 10^7$  Па).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945.
2. Stoks // Trans. camb. philsec. 1851. № 9. P. 481.
3. Белинский Б.А. // Применение ультразвуки к исследованию вещества. Вып. 29. М.: Изд. ВЗМИ, 1977. С. 75.
4. Irany E.P. // J. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 2106.
5. Атоян В.А., Мамедов И.А. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2976.
6. Атоян В.А., Мамедов И.А., Багдасарян И.А. // Нефть и газ. 1976. № 6. С. 65.

УДК 541.544.6

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ ИЗ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ И СЕРНОЙ КИСЛОТ НА ИОНИТАХ

© 1993 г. М. Х. Умарахунов, У. А. Мухамедгалиева, Н. У. Ризаев

*Академия наук Республики Узбекистан,  
Институт водных проблем, Ташкент*

Поступила в редакцию 05.10.92 г.

Изучена сорбция ионов кадмия из 0.001 - 5.0 н. растворов азотной и серной кислот на ионитах КУ-2 × 8 и АВ-17 × 8. Доказано комплексообразование кадмия в азотнокислых и сернокислых растворах. Найденны условия образования изоэлектрической точки кадмия в растворах азотной и серной кислот.

Многие свойства водных растворов электролитов зависят от состояния металлов, т.е. от формы и устойчивости образующихся комплексных соединений (простых, смешанных и полиядерных гидрокомплексов). Несомненно, что проблема определения многообразия этих форм, их термодинамических характеристик и механизма реакций комплексообразования и полимеризации в настоящее время очень актуальна. Одним из путей решения этой проблемы является изучение комплексообразования при различных условиях ионообменным способом.

В литературе встречаются противоречивые данные о комплексообразовании кадмия в азотнокислых растворах. Для разделения кадмия от цинка или алюминия применяется анионит Дауэкс-1 [1], а в другой работе показано отсутствие сорбции кадмия анионитом Дауэкс-1 из 0.1 - 14.0 н. растворов азотной кислоты [2]. На ионите AG 50W-X8, сульфированной полистирольной смоле, измерен коэффициент равновесного распределения кадмия из 0.1 - 4 н. растворов азотной и серной кислот [3]. С увеличением концентрации растворов кислот от 0.1 до 4 н. идет уменьшение распределения кадмия в фазе смолы. В работе [4] приведены данные о комплексообразовании кадмия из азотнокислых и сернокислых растворов. Изучено также образование смешанных хлоридно-сульфатных комплексов кадмия в растворах [5, 6].

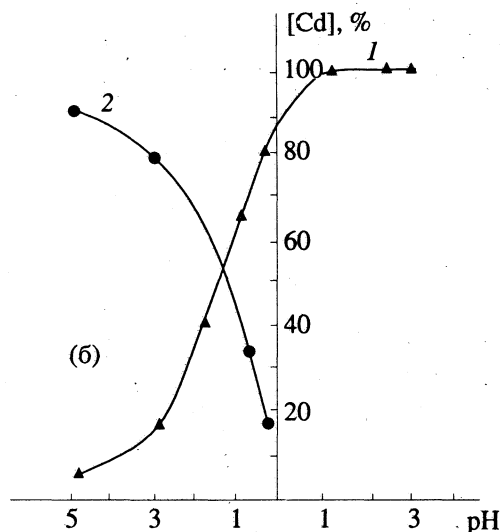
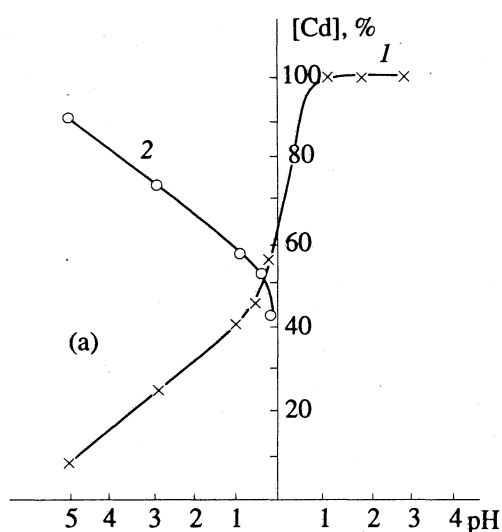
Цель данной работы – исследование ионообменным способом изменения ионных форм кадмия и условий его комплексообразования в азотнокислых и сернокислых растворах.

Сорбцию кадмия из растворов азотной и серной кислот проводили в статических условиях. В работе были использованы монофункциональные высококислотные и высокоосновные

иониты КУ-2 × 8 и АВ-17 × 8. Иониты, КУ-2 × 8 в Н-форме и АВ-17 × 8 в NO<sub>3</sub>-форме, обладают высокой химической стойкостью к кислотам и щелочам. В них отсутствуют побочные процессы (комплексообразование, окислительно-восстановительные процессы и др.), идет только процесс ионообмена, поэтому для получения достоверных и надежных результатов по сорбции кадмия из растворов были выбраны иониты КУ-2 × 8 и АВ-17 × 8.

Известно, что кислотность растворов оказывает существенное влияние на сорбцию. Нами изучено влияние кислотности на сорбцию кадмия из 0.001 - 5.0 н. растворов азотной и серной кислот. Концентрация кадмия во всех опытах оставалась неизменной и составляла 0.04 г-экв/л. Содержание кадмия до и после сорбции в растворах определяли комплексонометрическим титрованием [7]. Измерение рН проводили на приборе рН-340, а кислотность устанавливали титрованием щелочью, продолжительность опыта 5 ч, объем раствора во всех опытах составлял 50 мл, навеска ионитов – 1г. В работе использовали фракции смол с размерами зерен 0.4 - 0.63 мм.

Полученные данные по сорбции кадмия из растворов азотной кислоты представлены на рисунке (а). Как видно из рисунка, в интервале значений рН среды от 3 до 1 сорбция кадмия составляет 100%, а увеличение концентрации азотной кислоты приводит к резкому снижению сорбции кадмия катионитом. При дальнейшем росте концентрации кислоты до 5 н. сорбция кадмия уменьшается до 7% на катионите. Начиная с концентрации азотной кислоты 0.25 н., появляются анионные комплексы кадмия. Полученные результаты по сорбции кадмия анионитом приведены на рисунке (а). При концентрации раствора



Распределение ионной формы кадмия в зависимости от концентрации азотной (а) и серной (б) кислот на ионитах: 1 – КУ-2 × 8 в Н-форме; 2 – АВ-17 × 8 в NO<sub>3</sub>-форме.

азотной кислоты 5 н. сорбция кадмия в анионите достигает 93%. Изоэлектрическая точка сорбции кадмия из растворов азотной кислоты составляет 0.25 н.

Данные по сорбции кадмия из растворов серной кислоты представлены на рисунке (б). В пределах рН от 1 до 3 сорбция кадмия на катионите составляет 100%, при дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты сорбция кадмия плавно уменьшается и достигает 6%. Анионная форма кадмия появляется при концентрации раствора серной кислоты 0.5 н. и составляет ~18%. В пределах концентрации серной кислоты 0.5 - 5.0 н. сорбция кадмия анионитом плавно увеличивается. Максимальная сорбция кадмия анионитом (93%) наблюдается в 5 н. растворе серной

кислоты. Обнаружена изоэлектрическая точка сорбции кадмия в 1.5 н. растворе серной кислоты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. М.: Наука, 1973. С. 157.
2. Ионный обмен. М.: Мир, 1968. С. 246.
3. Strelow F.W.E., Rethemeyer R., Bothma C.J.C. // *Analyt. chem.* 1965. V. 37. № 1. P. 106.
4. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 101, 108.
5. Федоров В.А., Черникова Г.Е., Калаш Т.Н., Миropов В.Е. // *Журн. неорган. химии.* 1971. Т. 16. С. 325.
6. Федоров В.А., Черникова Г.Е., Кузнечихина М.А., Кузнецова Т.И. // Там же. 1975. Т. 20. № 11. С. 2912.
7. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.

---

**КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ**


---

УДК 541.8

## ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАТИОНОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИКОМПЛЕКСОНАМИ

© 1993 г. А. Н. Амелин, Л. П. Ряскова, В. М. Перельгин, В. М. Балакин

*Воронежский технологический институт*

Поступила в редакцию 15.10.92 г.

Описаны термодинамические параметры взаимодействия переходных металлов (меди, никеля, цинка) с метилфосфорилированными фракциями полиэтиленполиаминов (ПЭАФ), определенные с использованием метода калориметрии. Рассчитаны константы устойчивости комплексов по методу Бьеррума–Грегора. Установлено сродство двухвалентных катионов к исследуемым поликомплексонам и изучен ряд избирательности ПЭАФ с увеличивающейся молекулярной массой к ионам металлов. Обнаружено, что максимальная величина теплового эффекта комплексообразования определяет процесс взаимодействия катионов с высокомолекулярными ПЭАФ; особой избирательностью к исследуемым поликомплексонам обладает медь.

Широкое применение могут получить поликомплексоны, которые координируются с катионами металлов, окружая их сразу несколькими донорными атомами. Благодаря их полидентантности такие вещества проявляют высокую избирательность. Однако в связи с тем, что данный класс соединений синтезирован сравнительно недавно, их термодинамические параметры и комплексообразующие свойства исследованы недостаточно.

В данной работе были исследованы полиэтиленаминометилфосфоновые кислоты (ПЭАФ), синтез которых проводили по методу, описанному в [1]. Очистку кислот от возможных низкомолекулярных примесей осуществляли на диализаторе с целлофановой мембраной. Чистоту образца контролировали методами кондуктометрии и ИК-спектроскопии. Фракции ПЭАФ, состоящие из этилендиаминтетраметилфосфоновой кислоты (ЭДТФ), диэтилентриаминпентаметилфосфоновой кислоты (ДТПФ), содержат четыре и пять ионогенных группировок, а также триэтилентетраамингексаметилфосфоновой кислоты (ТТГФ) и тетраэтиленпентаамингептаметилфосфоновой кислоты (ТПГФ) – шесть и семь метилфосфоновых групп соответственно.

Исследование теплового эффекта реакции комплексообразования вышеперечисленных кислот с ионами меди(II), цинка(II) и никеля(II) проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре МИД-200 [2, 3]. Теплоты реакции ( $\Delta H$ ) рассчитывали с учетом теплот

разбавления всех составляющих системы в условиях, соответствующих процессу комплексообразования, прочие тепловые эффекты в силу своей незначительности в дальнейшем не учитывались. Величины  $\Delta H$  взаимодействия катионов металлов с ПЭАФ определяли в нитратных растворах солей. Данное обстоятельство связано с тем, что изучаемые поликомплексоны в водном растворе существуют в виде цвиттер-ионов и необходимо исключить возможное взаимодействие протонированного азота с анионами. Данному условию соответствуют нитрат-ионы [4], с которыми и была продолжена работа.

Расчет средних констант устойчивости ( $K_y$ ) образующихся комплексных соединений состава металл–лиганд (MeL) проводили методом Бьеррума–Грегора с использованием потенциометрического титрования поликомплексонов в присутствии ионов металлов и без них [5, 6]. Выбиралось эквивалентное соотношение Me : L при титровании, чтобы вероятность образования биядерных и билигандных комплексов была минимальной.

В итоге, определив величины  $K_y$  и  $\Delta H$  при одной и той же температуре 298 К, имеем возможность рассчитать термодинамические характеристики комплексообразования ионов металлов с ПЭАФ, следуя известным уравнениям:

$$\Delta G = -RT \ln K_y \text{ и } \Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T.$$

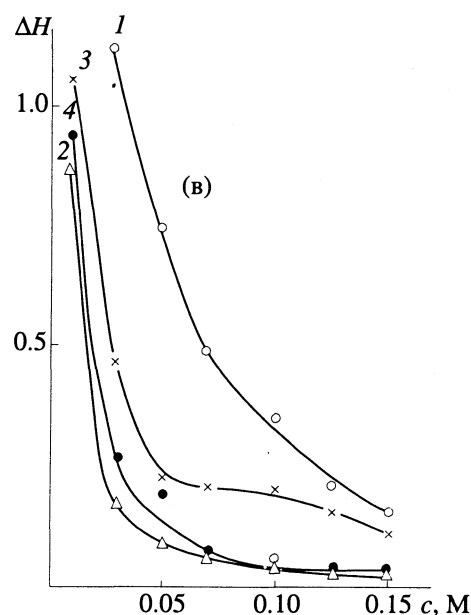
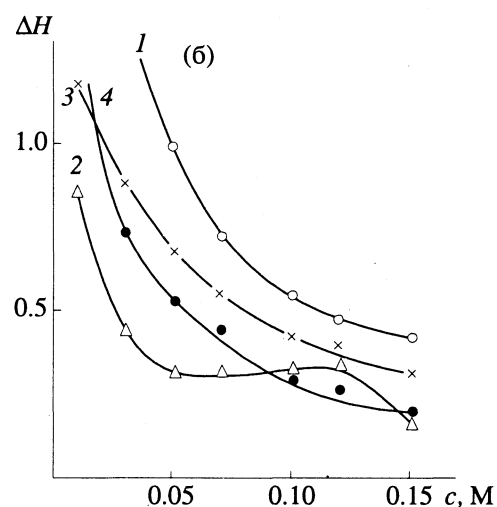
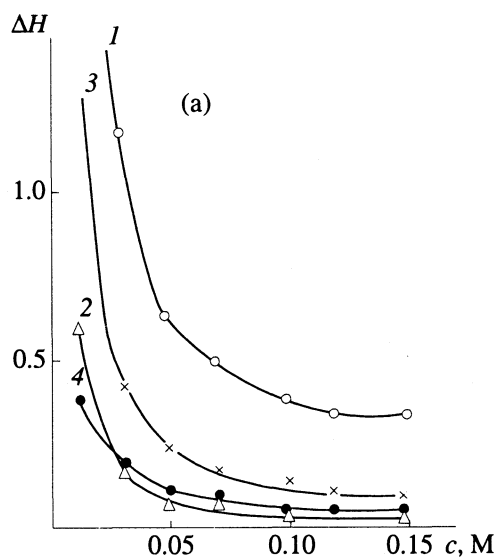
Относительное увеличение концентрации катиона в растворе по сравнению с количеством ПЭАФ может привести к образованию би- и по-



лиядерных комплексов [7]. На рисунке представлены значения  $\Delta H$  при изменении соотношения  $Me : L$ , а следовательно, и при возможном изменении состава комплексного соединения (уточнение последнего предположения не входило в задачи исследования). Отмечено, что для изученных ионов двухвалентных металлов реакция комплексообразования носит эндотермический характер. В работе [8] проводилось калориметрическое изучение сорбции ионов меди на аминофосфорнокислом полиамфолите АНКФ-1, содержащем те же функциональные группы, что и исследуемые в предлагаемой работе поликомплексоны. Обнаружен экзотермический эффект, равный 118.5 Дж/мг-ион. Данное отличие можно отнести к присутствию сшивающего агента в ионите и к различию природы соседних к функциональным группировкам в ПЭАФ и АНКФ-1. Порядок увеличения значений  $\Delta H$  для фракций ПЭАФ не соответствует порядку изменения количества метилфосфоновых функциональных группировок. Замечено, что для поликомплексонов с четным числом метилфосфоновых групп  $\Delta H$  имеют более высокие значения, чем для ПЭАФ с нечетным количеством функциональных групп. В данном случае речь может идти об эффекте, наблюдаемом для олигомерных веществ с повторяющейся структурной составляющей [9]. В [10] было показано, что этилендиаминовый фрагмент у ЭДТФ имеет *транс*-конформацию и комплексон обладает "свернутой" конфигурацией. Подобное же строение может иметь другая симметричная молекула ТТГФ, а две другие молекулы ДТПФ и ТПГФ содержат несимметричную функциональную группировку. Очевидным становится, что несмотря на то, что все ПЭАФ имеют одинаковые ионогенные группы, разделенные этиленовыми "мостиками", существенную роль в комплексообразовании играет количество и стехиометрия метилфосфоновых групп.

В связи с тем, что тепловая характеристика реакции не дает полной информации о термодинамическом состоянии комплексообразования, были рассчитаны константы устойчивости медных, никелевых и цинковых комплексов с ПЭАФ. В работах [5, 7] приведены значения  $\lg K_y$  при 25°C и ионной силе 0.1 для ЭДТФ и ДТПФ. Полученные в настоящей работе величины  $K_y$  несколько отличаются от приведенных в работах [5, 6]. Это может быть связано с тем, что приводимые в данном исследовании значения  $K_y$  определены для ионной силы, равной единице. Отмечено, как и в упомянутых работах, особое сродство ПЭАФ к ионам двухвалентной меди для всех фракций изучаемых поликомплексонов.

При использовании результатов термохимических исследований и данных потенциометрического титрования были рассчитаны термоди-



Влияние концентрации ионов никеля (а), цинка (б) и меди (в) на изменение энтальпии комплексообразования с ПЭАФ при 25°C ( $\Delta H$ , кДж/моль): 1 – ЭДТФ, 2 – ДТПФ, 3 – ТТГФ, 4 – ТПГФ.

Термодинамические функции комплексообразования ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , кДж/моль;  $\Delta S$ , Дж/(моль К)) двухвалентных ионов с ПЭАФ

Кислота	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$\Delta S$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$\Delta S$	$-\Delta H$	$-\Delta G$	$\Delta S$
	никель			цинк			медь		
ЭДТФ	34.26	85.76	172.80	52.24	97.85	153.08	43.60	108.81	218.83
ДТПФ	11.34	87.70	256.23	37.33	96.83	199.66	9.39	110.86	340.52
ТТГФ	39.10	87.24	161.55	64.22	98.82	116.12	46.27	111.21	217.91
ТПГФ	18.92	89.75	237.69	107.03	101.79	17.59	17.46	114.34	325.11

намические функции комплексообразования двухвалентных ионов меди, цинка и никеля с четырьмя фракциями ПЭАФ, результаты представлены в таблице. Из этих данных следует, что по мере увеличения сродства катионов к поликомплексонам металлы можно расположить в следующий ряд:  $Ni^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$ , который не нарушается для всех ПЭАФ. Обнаруженный ряд избирательности ионов укладывается в порядок изменения устойчивости комплексов, предложенный в [11].

Металлы образуют стабильные соединения с ТПГФ, комплексом с максимальным числом ионогенных групп, а минимальная устойчивость комплексов обнаружена с ЭДТФ для меди и никеля и с ДТПФ – для цинка. Наибольшее значение  $\Delta S$  отмечено для ПЭАФ с нечетным количеством митилфосфоновых групп (ДТПФ, ТПГФ). Ряд по величинам  $\Delta S$  отличен от порядка  $Ni^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$ ; определено, что для всех соответствующих цинковых комплексов значение  $\Delta S$  минимально, в связи с этим и нарушен ряд сродства.

Таким образом, при совмещении метода потенциометрического титрования с прямыми измерениями тепловых эффектов связывания двухвалентных катионов металлов с ПЭАФ описаны термодинамические функции процесса комплек-

сообразования и определено сродство ионов металла к фракциям ПЭАФ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвинцев Ю.И. Синтез и свойства новых поликомплексонов на основе полиаминов (К вопросу синтеза эффективных детоксицирующих и ингибирующих средств): Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: УЛТИ, 1974. 188 с.
2. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Калориметрия ионообменных процессов. Воронеж: Изд. ВГУ, 1991. 102 с.
3. Перегудов Ю.С., Амелин А.Н., Перельгин В.М. // Высокомолекуляр. соединения. 1991. Т. 33Б. № 2. С. 99.
4. Копырин А.А., Пяртман А.К., Кескинов В.А. и др. // Химия и технология редкоземельных и рассеянных элементов. Л.: Изд. ЛТИ, 1990. С. 5 - 9.
5. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова М.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. С. 164 - 188.
6. Тэслер А.Г. Синтез и исследование свойств новых азотфосфорсодержащих комплексообразующих полимеров: Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: УПИ, УЛТИ, 1981. 150 с.
7. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. С. 198 - 204.
8. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Бойко Э.Т. и др. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 4. С. 899.
9. Залукаев Л.П. Обменные взаимодействия в органической химии. Воронеж: Изд. ВГУ, 1974. С. 49 - 128.
10. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А., Дятлова Н.М. // Проблемы кристаллохимии. М.: Наука, 1986. С. 32 - 87.
11. Martell A.E., Smith R.M., Critical Stability Constants. N.Y.; L.: Plenum Press, 1974. V. 1; 1982. V. 5.

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 621.315.592

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  $A^3B^5$

© 1993 г. В. А. Елюхин\*, Л. П. Сорокина\*, Ю. П. Хапачев\*\*

\* Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург

\*\* Кабардино-Балкарский государственный университет

Поступила в редакцию 10.11.92 г.

Предложен метод расчета степени отклонения от термодинамического равновесия в процессах жидкостной эпитаксии соединений  $A^3B^5$ . По предложенному методу оценена степень отклонения от равновесия при кристаллизации фосфидов галлия и индия, арсенидов галлия и индия и антимонида галлия при различном переохлаждении жидкой фазы.

Любой процесс кристаллизации происходит в термодинамически неравновесных условиях. Обычно в литературе, описывающей условия процессов жидкостной эпитаксии, в качестве характеристики неравновесности этих процессов используется величина переохлаждения жидкой фазы в градусах [1, 2]. Такая характеристика является феноменологической и в непосредственном виде не может быть использована для сравнения степени отклонения от равновесия при кристаллизации различных веществ. В термодинамике необратимых процессов для характеристики степени отклонения реакции от термодинамического равновесия принят следующий критерий [3]:

$$|A/RT|, \quad (1)$$

где  $A$  – химическое сродство реакции,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. При этом условием незначительного отклонения от термодинамического равновесия является выполнение условия [2]:

$$|A/RT| \ll 1. \quad (2)$$

Оценка критерия (1) для процессов жидкостной эпитаксии соединений  $A^3B^5$  может быть проведена следующим образом. Преобразуем выражение для химического сродства реакции образования бинарного соединения к виду, удобному для вычислений. При этом используем выражения для химических потенциалов соединения в твердой и элементов в жидкой фазах, а также константы равновесия реакции образования соединения [3]:

$$A = \mu_{ij}^s - \mu_i^l - \mu_j^l, \quad (3)$$

$$\mu_{ij}^s = \mu_{ij}^o, \quad (4)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^o + RT \ln(\gamma_i^l x_i^l), \quad (5)$$

$$K_{ij} = \exp\{(\mu_{ij}^o - \mu_i^o - \mu_j^o)/RT\}, \quad (6)$$

где  $\mu_{ij}^s$  и  $\mu_i^l$  – химические потенциалы соединения  $i^3j^5$  в твердой и элемента  $i^3$  в жидкой фазах,  $\mu_{ij}^o$  и  $\mu_i^o$  – стандартные химические потенциалы соединения  $i^3j^5$  и элемента  $i^3$ ,  $\gamma_i^l$  и  $x_i^l$  – коэффициент активности и концентрация элемента  $i^3$  в жидкой фазе,

$$\begin{aligned} \mu_{ij}^s - \mu_i^l - \mu_j^l &= \mu_{ij}^o - \mu_i^o - \mu_j^o - RT \ln(\gamma_i^* x_i^* \gamma_j^* x_j^*) = \\ &= RT \ln K_{ij} - RT \ln(\gamma_i^* x_i^* \gamma_j^* x_j^*) = \\ &= RT \ln\{[\gamma_i^o (1 - x_j^o) \gamma_j^o x_j^o] / [\gamma_i^* (1 - x_j^*) \gamma_j^* x_j^*]\}, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\gamma_j^o$ ,  $\gamma_j^*$  и  $x_j^o$ ,  $x_j^*$  – коэффициенты активности и концентрации элемента  $j^5$  в равновесном и переохлажденном растворах-расплавах. В выражении (7) присутствуют коэффициенты активности и концентрации только элементов в жидкой фазе, поскольку рассматривается реакция образования соединения, и соответствующие члены для твердой фазы равны нулю. Растворы-расплавы будем считать разбавленными, что обосновано в [4]. Вследствие этого можно считать, что

$$\gamma_i^o (1 - x_j^o) / \gamma_i^* (1 - x_j^*) \cong 1. \quad (8)$$

Поэтому в результате необходимо оценить величину

$$\left| \ln [(\gamma_j^o x_j^o) / (\gamma_j^* x_j^*)] \right|. \quad (9)$$

Коэффициенты активности элементов  $j^5$  в металлах-растворителях обычно описываются в приближении квазирегулярных растворов [5]:

$$RT \ln \gamma_j^l = \alpha_{i-j}^l (1 - x_j^l)^2, \quad (10)$$

где  $\alpha_{i-j}^l = a - bT$  – параметр взаимодействия между элементами  $i^3$  и  $j^5$  в жидкой фазе,  $a$  и  $b$  – постоянные.

С учетом того, что  $x_j^{\circ} \ll 1$  и  $x_j^* \ll 1$ , а растворитель один и тот же, получим, что  $\gamma_j^{\circ}/\gamma_j^* \cong 1$ . Следовательно,

$$|A/RT| \cong \left| \ln(x_j^{\circ}/x_j^*) \right|. \quad (11)$$

При выращивании соединений  $A^3B^5$  из галлиевого или индиевого растворов-расплавов критическая величина переохлаждения жидкой фазы составляет 20°C. Таким образом, величина  $|A/RT|$  может достигать следующих значений при переохлаждении жидкой фазы на критическую величину: для фосфида галлия – 0.213 (1173 К), для арсенида галлия – 0.336 (873 К), антимонида галлия – 0.405 (673 К), фосфида индия – 0.269 (923 К) и арсенида индия – 0.212 (853 К). Для вычисления значений величины  $|A/RT|$  использовались следующие выражения для растворимости элементов  $B^5$  в галлии и индии [6 - 9]:

$$x_{P(Ga)}^{\circ} = 2320 \exp\{-14927/T\}, \quad (12)$$

$$x_{As(Ga)}^{\circ} = 4779 \exp\{-13112/T\}, \quad (13)$$

$$x_{Sb(Ga)}^{\circ} = 5742 \exp\{-9451/T\}, \quad (14)$$

$$x_{P(In)}^{\circ} = 2059 \exp\{-11570/T\}, \quad (15)$$

$$x_{As(In)}^{\circ} = 404 \exp\{-7877/T\}. \quad (16)$$

Полученные значения показывают, что при переохлаждении жидкой фазы, близком к крити-

ческому, кристаллизация происходит при существенном отклонении от термодинамического равновесия и, следовательно, не может быть описана с помощью равновесных фазовых диаграмм состояния. Однако в большинстве случаев переохлаждение раствора-расплава не превышает нескольких градусов, что соответствует состоянию, близкому к термодинамическому равновесию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chyuan-Wei Chen, Meng-Chyi Wu* // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. № 9. P. 5040.
2. *Meng-Chyi Wu, Eu Hsing Chen, Tsung-Chin Shune* // Jap. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. № 11A. P. 2679.
3. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. С. 51 - 52.
4. *Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н.* Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. М.: Сов. Радио, 1975. С. 36.
5. *Thurmond C.D.* // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. № 5. P. 785.
6. *Елюхин В.А., Карпов С.Ю., Конников С.Г.* // Письма в ЖТФ. 1980. Т. 6. № 1. С. 23.
7. *Елюхин В.А., Карпов С.Ю., Портной Е.Л., Третьяков Д.Н.* // Там же. 1978. Т. 4. № 11. С. 629.
8. *Елюхин В.А., Карпов С.Ю., Портной Е.Л. и др.* // ЖТФ. 1980. Т. 50. № 4. С. 888.
9. *Perea E.H., Fonstad C.G.* // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 2. P. 313.

УДК 541.135:536-36:541.123.28

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОПИЕСТИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЭКСТРАПОЛЯЦИЕЙ В ОБЛАСТЬ  
ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

© 1993 г. Д. А. Денисов, Ю. Г. Фролов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 08.12.92 г.

Рассмотрены растворы, содержащие смесь 1-1-электролитов без общих ионов в случае, когда изопиестический бинарный раствор одного из указанных растворенных компонентов не существует, поскольку его изопиестическая концентрация  $m_1^*$  превосходит его растворимость. Предложены способы оценки интервалов, в которых может находиться значение  $m_1^*$ , а также уравнения для расчета  $m_1^*$  и гипотетической активности растворенного компонента в изопиестическом бинарном растворе.

Расчет свойств смешанных растворов требует знания моляльностей растворенных компонентов в изопиестических бинарных растворах. Очевидно, такая возможность имеется, если изоактиваты растворов находятся внутри области, ограниченной осями координат и изоактиватой, проходящей через концентрацию бинарного насыщенного раствора, того растворенного компонента, который обладает меньшей растворимостью [1 - 3].

Для остальных смешанных растворов изоактивата попадает в область физически нереальных сверхпересыщенных растворов наименее растворимого компонента. В дальнейшем будем называть его первым. Определить экспериментальным путем значение  $m_1^*$  в последнем случае не представляется возможным.

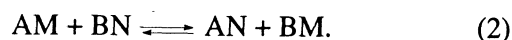
Для расчета гипотетических значений  $m_1^*$  для раствора, содержащего два электролита с общим ионом, авторы [3] предложили метод, основанный на допущении, что рассматриваемый смешанный раствор подчиняется правилу Здановского [4]

$$\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{m_i^*} = 1, \quad (1)$$

где  $m_i$ ,  $m_i^*$  – моляльности  $i$ -го растворенного компонента в изопиестическом смешанном и бинарном растворах соответственно,  $n$  – число растворенных компонентов.

Более сложная ситуация возникает при рассмотрении смеси двух электролитов типа 1-1 без общих ионов. Обозначим их AM и BN, где A и B катионы, а M и N – анионы, следует учитывать присутствие в системе электролитов AN и BM [5, 6]. Связь между концентрациями всех четырех

электролитов вытекает из реакции ионообменного равновесия [5, 6]



Для указанной системы правило Здановского может быть записано в виде

$$\frac{1}{m} = \frac{x^2}{m_1^*} + x(1-x) \left( \frac{1}{m_2^*} + \frac{1}{m_3^*} \right) + \frac{(1-x)^2}{m_4^*}, \quad (3)$$

где  $x$  – доля катиона A среди катионов, которая при условии, что смешанный раствор образован смешением бинарных растворов AM и BN, равна доле аниона M среди анионов [5]. Индексы 1, 2, 3, 4 относятся к солям AM, AN, BM, BN соответственно.

Преобразуя (2) к виду

$$\frac{1}{m} = x^2 \left[ \frac{1}{m_1^*} + \frac{1}{m_4^*} - \frac{1}{m_2^*} - \frac{1}{m_3^*} \right] + x \left( \frac{1}{m_2^*} + \frac{1}{m_3^*} - \frac{2}{m_4^*} \right) + \frac{1}{m_4^*}, \quad (4)$$

можем заметить, что  $m^{-1}$  линейно зависит от  $x$  лишь при условии [7]

$$(m_1^*)^{-1} + (m_4^*)^{-1} = (m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1}. \quad (5)$$

Таким образом, в общем случае для нахождения  $m_1^*$  нам придется строить параболическую зависимость в координатах  $x$ ,  $m^{-1}$ . Очевидно, что указанная кривая  $m^{-1}(x)$  пересечет ось ординат в точке  $(m_4^*)^{-1}$  и должна пересечь вертикаль, проведенную через точку  $(x = 1, m^{-1} = 0)$  при  $m^{-1} = (m_1^*)^{-1}$ . Значение  $(m_1^*)^{-1}$  требуется найти.

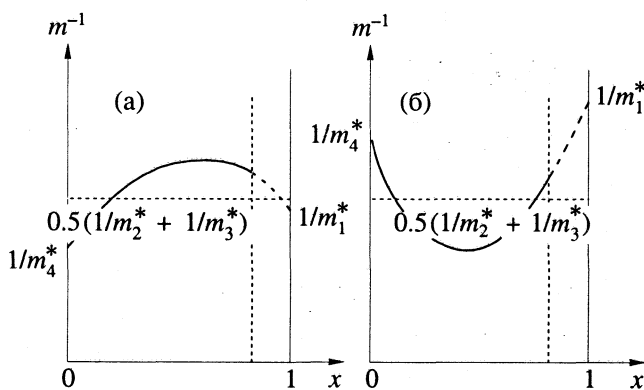


Рис. 1. Экспериментально наблюдаемые участки изоактиваты (сплошная линия) с экстремумами (а – максимум, б – минимум). Область левее вертикальной штриховой линии есть область гомогенного раствора, когда изоактивата находится внутри области растворимости. Правый участок параболы, изображенный штриховой линией, получен экстраполяцией параболы на область концентраций, не принадлежащих области растворимости.

Рассмотрим некоторые соотношения, связывающие значения  $m_1$  и  $m_1^*$  с видом кривой  $m^{-1}(x)$ , которые позволят нам, учитывая часть последней, найденную из эксперимента, сузить область, в которой может содержаться значение  $m_1^*$ .

Из (4) следует соотношение

$$\left(\frac{\partial m^{-1}}{\partial x}\right)_a = 2x \left( \frac{1}{m_1^*} + \frac{1}{m_4^*} - \frac{1}{m_2^*} - \frac{1}{m_3^*} \right) + \frac{1}{m_2^*} + \frac{1}{m_3^*} - \frac{2}{m_4^*}. \quad (6)$$

Если зависимость  $m^{-1}(x)$  при  $0 < x < 1$  имеет экстремум, т.е. если в этом интервале производная  $\left(\frac{\partial m^{-1}}{\partial x}\right)_a = 0$ , то

$$0 < \frac{(m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1} - 2(m_4^*)^{-1}}{(m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1} - (m_1^*)^{-1} - (m_4^*)^{-1}} < 2. \quad (7)$$

Из (6) следует выражение для  $\left(\frac{\partial^2 m^{-1}}{\partial x^2}\right)_a$ ,

$$\left(\frac{\partial^2 m^{-1}}{\partial x^2}\right)_a = 2 \left( \frac{1}{m_1^*} + \frac{1}{m_4^*} - \frac{1}{m_2^*} - \frac{1}{m_3^*} \right). \quad (8)$$

Если зависимость  $m^{-1}(x)$  выпукла (рис. 1а), т.е.  $\left(\frac{\partial^2 m^{-1}}{\partial x^2}\right)_a < 0$ , имеет место неравенство

$$(m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1} - (m_1^*)^{-1} - (m_4^*)^{-1} > 0, \quad (9)$$

тогда из (7) следует неравенство

$$(m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1} - 2(m_4^*)^{-1} > 0. \quad (10)$$

При значениях  $x$ , превышающих значение  $x$ , при котором зависимость  $m^{-1}(x)$  имеет экстремум, производная  $\left(\frac{\partial m^{-1}}{\partial x}\right)_a$  отрицательна.

Очевидно, эта производная отрицательна и при  $x = 1$ , т.е. в точке пересечения кривой  $m^{-1}(x)$  с вертикалью, проходящей через точку  $(x = 1, m^{-1} = 0)$ . Тогда имеем неравенство

$$2 \left( \frac{1}{m_1^*} + \frac{1}{m_4^*} - \frac{1}{m_2^*} - \frac{1}{m_3^*} \right) + \frac{1}{m_2^*} + \frac{1}{m_3^*} - \frac{2}{m_4^*} < 0, \quad (11)$$

из которого следует

$$(m_1^*)^{-1} < \frac{1}{2} \left[ (m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1} \right]. \quad (12)$$

Если же зависимость  $m^{-1}(x)$  вогнута (рис. 1б) и  $\left(\frac{\partial^2 m^{-1}}{\partial x^2}\right)_a > 0$ , т.е. имеет место неравенство

$$(m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1} - (m_1^*)^{-1} - (m_4^*)^{-1} < 0, \quad (13)$$

тогда из (7) следует неравенство

$$(m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1} - 2(m_4^*)^{-1} < 0, \quad (14)$$

которое означает, что производная  $\left(\frac{\partial m^{-1}}{\partial x}\right)_a$  при  $x = 0$  отрицательна.

Тогда производная  $\left(\frac{\partial m^{-1}}{\partial x}\right)_a$  при значениях  $x$ , превышающих значение  $x$ , отвечающее минимуму зависимости  $m^{-1}(x)$ , положительна и при  $x = 1$ , что приводит к неравенству

$$2 \left( \frac{1}{m_1^*} + \frac{1}{m_4^*} - \frac{1}{m_2^*} - \frac{1}{m_3^*} \right) + \frac{1}{m_2^*} + \frac{1}{m_3^*} - \frac{2}{m_4^*} > 0, \quad (15)$$

из которого следует

$$(m_1^*)^{-1} > \frac{1}{2} \left[ (m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1} \right]. \quad (16)$$

Если  $m^{-1}$  возрастает с  $x$  и мы допускаем, что монотонная зависимость имеет место на всем отрезке  $0 \leq x \leq 1$ , то производная  $\left(\frac{\partial m^{-1}}{\partial x}\right)_a$  положительна и при  $x = 0$ , и при  $x = 1$ . Таким образом, имеют место неравенства (10) и (16), т.е.  $(m_1^*)^{-1}$  пре-

вышает полусумму  $\frac{1}{2} [(m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1}]$ , тогда как  $(m_4^*)^{-1}$  меньше этой величины (рис. 2а).

Если же  $m^{-1}$  убывает с  $x$ , то при допущении о сохранении монотонности этой зависимости на всем отрезке  $0 \leq x \leq 1$  следует, что производная  $\left(\frac{\partial m^{-1}}{\partial x}\right)_a$  отрицательна и при  $x = 0$ , и при  $x = 1$ , что приводит к неравенствам (12) и (14), т.е. меньше полусуммы  $\frac{1}{2} [(m_2^*)^{-1} + (m_3^*)^{-1}]$ , а  $(m_4^*)^{-1}$  превышает эту величину (рис. 2б).

Для точного нахождения значения  $m_1^*$  следует учесть выражение [5]

$$\ln \frac{m\gamma_1}{m_1^*\gamma_1^*} = -\frac{10^3}{2M_s} (1-x)^2 \ln \frac{a_1^* a_4^*}{a_2^* a_3^*}, \quad (17)$$

где  $M_s$  – масса растворителя,  $\gamma_i, \gamma_i^*$  – коэффициенты активности  $i$ -го растворенного компонента в смешанном и бинарном изопиестических растворах,  $a_i^*$  – активность  $i$ -го растворенного электролита в бинарном растворе, имеющем то же значение активности растворителя  $a_s$ , что и смешанный раствор.

Наиболее простой случай имеет место при выполнении (6).

Тогда имеем

$$\ln(m\gamma_1) = \ln a_1^*. \quad (18)$$

При соблюдении (5) величины  $\gamma_1$  и  $\gamma_1^*$  связаны соотношением [5]

$$\gamma_1 = m_1^* \gamma_1^* (m_1 + m_2 + m_3 + m_4)^{-1}. \quad (19)$$

Учитывая соотношения [5]

$$m_1 = mx^2, \quad (20)$$

$$m_2 = m_3 = mx(1-x), \quad (21)$$

$$m_4 = m(1-x)^2, \quad (22)$$

преобразуем (19) к виду

$$\gamma_1 = m_1^* \gamma_1^* m^{-1}. \quad (23)$$

Выразим  $m_1^*$  через активность первого электролита в смешанном растворе, насыщенном по первому электролиту  $a_1^s$ . Запишем выражение для активности первого электролита

$$a_1 = [(m_1 + m_2)(m_1 + m_3)]^{1/2} \gamma_1. \quad (24)$$

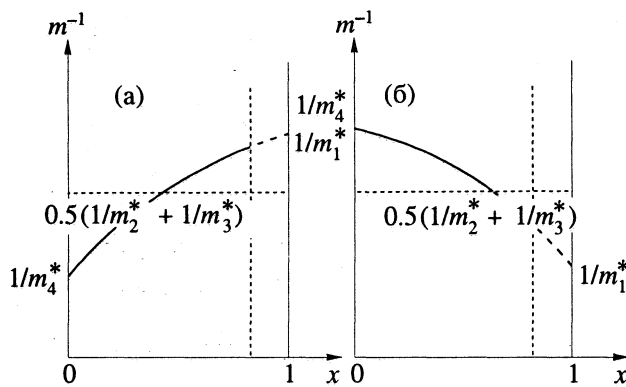


Рис. 2. Экспериментально наблюдаемый участок изоактиваты (монотонная кривая) при допущении, что монотонность сохраняется и вне области растворимости: а – зависимость  $m^{-1}$  от  $x$  возрастающая, б – убывающая.

Учитывая (21) - (22), найдем

$$a_1 = mx\gamma_1. \quad (25)$$

Таким образом, имеем

$$a_1^* = m\gamma_1 = a_1^s x^{-1}. \quad (26)$$

Если равенство (5) не выполняется, то вместо соотношения (18) получим

$$x(2-x) \ln a_1^* = \ln a_1^s - \ln x + (1-x)^2 \ln \frac{a_4^*}{a_2^* a_3^*}. \quad (27)$$

Отметим, что мы рассматриваем смешанные растворы, насыщенные лишь по первому растворенному компоненту, и значения  $m_i^*$  и  $\gamma_i^*$  для AN, BM, BN могут быть найдены из таблиц, приведенных, например, в работе [7].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киргинцев А.Н. Очерки о термодинамике водно-солевых систем. Новосибирск: Наука, 1976.
2. Фролов Ю.Г. // Успехи химии. 1971. Т. 50. № 3. С. 429.
3. Микулин И.Г., Вознесенская И.Е. // Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 256.
4. Здановский А.Б. Труды соляной лаборатории АН СССР. Л., 1936. Вып. 6. С. 5.
5. Микулин И.Г., Вознесенская И.Е. // Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 346.
6. Герц Г. Электрохимия. Новые воззрения. М., 1983.
7. Вознесенская И.Е. Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 172.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11

### К ТЕРМОДИНАМИКЕ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ

© 1993 г. Е. Д. Солдатова

Днепропетровский государственный университет

Поступила в редакцию 24.12.92 г.

На основе введенного конструктивного определения критического состояния и анализа его термодинамической устойчивости рассмотрены известные неопределенности термодинамики критического состояния, в частности поведение изохорной теплоемкости, скорости звука, правило Планка–Гиббса. Сделан вывод, что эти неопределенности связаны с многообразием природы критического состояния, приводящим к альтернативным типам критического поведения термодинамических величин. Обсуждены случаи полного или частичного выполнения правила Планка–Гиббса и возможности его невыполнимости.

В термодинамике критического состояния существует ряд вопросов, на которые не получено однозначного ответа. Они связаны, прежде всего, с неопределенностью в критическом поведении некоторых величин, например теплоемкости  $C_V$  или скорости звука. Различные попытки установить в рамках термодинамики их конечное или расходящееся значение в критической точке либо основываются на произвольных допущениях, либо построены на ошибочном доказательстве что отмечалось в работах [1, 2]. Таким же образом обстоит дело с некоторыми нераскрывающимися неопределенностями в дифференциальных уравнениях термодинамики применительно к критической точке (в частности, в уравнении Планка–Гиббса) [1, 3, 4]. Последний факт заслуживает особого внимания. Несмотря на то что экспериментальные данные для ряда веществ не вызывают сомнения в справедливости правила Планка–Гиббса, разнообразные попытки доказать его в общем виде сталкиваются с неизбежными трудностями, приводящими к выводу, что аналитического доказательства его в настоящее время не существует [1]. Характерно, что к неопределенностям в этом вопросе приходят всегда, когда решают проблему в общем случае на основе традиционного определения критической точки:  $(\partial p / \partial V)_T = 0$ ,  $(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0$ ,  $(\partial^3 p / \partial V^3)_T < 0$ .

Очевидно, что мы сталкиваемся здесь с фундаментальными задачами термодинамики критического состояния. Возникают вопросы: какова первопричина этих неопределенностей, какие величины определяют критическое состояние прежде всего, не являются ли рассматриваемые неопределенности следствием многообразия проявления природы критического состояния, которое обнаруживается экспериментальными и модельными исследованиями. Поэтому актуальна задача о введении конструктивного определения критического состояния, которое позволило бы

описать это многообразие и ответить на поставленные вопросы.

В основу исследований естественно положить требования термодинамической устойчивости, поскольку система находится в экстремальных условиях, на пределе своей устойчивости. В общей теории термодинамической устойчивости [5, 6] основными характеристиками являются де-

терминант устойчивости  $D = \frac{\partial(T, -p)}{\partial(S, V)}$ , адиабатические коэффициенты устойчивости (АКУ) –  $(\partial T / \partial S)_V = T / C_V$ ,  $(-\partial p / \partial V)_S$ , и изодинамические ко-

эффициенты устойчивости (ИКУ) –  $\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{C_p}$ ,

$\left( -\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ . В критическом состоянии поведение  $D$

и ИКУ не вызывает сомнений, относительно поведения АКУ существует известная неопределенность, отмеченная выше. Поэтому представляет интерес описать критическое состояние посредством адиабатических величин (АВ) – АКУ и

$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ . Такое описание проведено в [7, 8] для

обобщенной однокомпонентной гомогенной системы, находящейся под воздействием термодинамической силы  $X$  ( $x$  – соответствующая обобщенная термокоордината). В конкретных случаях в качестве  $X$  может выступать давление  $p$ , напряженности магнитного  $H$  или электрического  $E$  полей. В качестве  $x$  выступают соответственно объем  $V$ , намагниченность  $M$ , электрическая поляризация  $\mathcal{P}$ . Критическое состояние рассматривается как такое, в котором непротиворечиво сочетаются предельные свойства бинодали и гомогенного состояния.



Определение критического состояния сводится к системе линейных однородных уравнений и записывается в следующей матричной форме:

$$\begin{bmatrix} dT \\ dX \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x & \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s \\ \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_x & \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} dS \\ dx \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (1)$$

$$\begin{bmatrix} dS \\ dx \end{bmatrix} \neq \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \left(\frac{dX}{dT}\right)_{\text{кр}} = -\frac{dS}{dx}.$$

Оно получено как свойство фазового перехода в пределе критического гомогенного состояния, когда приращения вдоль конноды (изотермы и изосилы  $X$ ) переходят в дифференциалы. Для существования ненулевых решений этой системы необходимо, чтобы выполнялось условие

$$D = \det \begin{bmatrix} (\partial T/\partial S)_x & (\partial T/\partial x)_s \\ (\partial T/\partial x)_s & (\partial X/\partial x)_s \end{bmatrix} = 0,$$

которое совпадает с известным условием критического состояния и выполняется, вообще говоря, на всей спинодали. Решение же этой системы  $-dS/dx$ , представляющее собой предельное значение наклона линии фазового равновесия в критической точке ( $K_c$ ), позволяет выделить на спинодали именно критическую точку. С другой стороны оно выражается через АВ, а при использовании условия  $D = 0$  через АКУ:

$$-\frac{dS}{dx} = K_c = \left[ \text{sign} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_s \right] \left[ \frac{\left( \frac{\partial X}{\partial x} \right)_s}{\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_x} \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Определения (1), (2) описывают критическое состояние посредством АВ через систему линейных однородных уравнений и показывают, что основными величинами, определяющими критическое состояние, являются АКУ и связанный с ними наклон линии фазового равновесия в критической точке  $K_c$ . Это определение успешно описывает критическое состояние системы жидкость-пар, перехода  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  в металлическом цери, ферромагнетиков, сегнетоэлектриков и других систем.

Для изучения критического поведения системы определения (1), (2) должны быть совмещены с условиями устойчивости критического состояния. Это дало возможность установить четыре основных типа поведения термодинамических систем, соответствующих условиям устойчивости критического состояния, и классифицировать их

по критическому поведению АКУ и связанному с ними значению  $K_c$  [7, 8]:

- $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \neq 0, \quad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_s \neq 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s \neq 0,$   
 $K_c \neq \{0, \infty\}, \quad K_c = -\frac{dS}{dx} = \frac{(\partial T/\partial x)_s}{(\partial T/\partial S)_x} =$   
 $= \frac{(\partial X/\partial x)_s}{(\partial T/\partial x)_s} = \left[ \text{sign} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_s \right] \left[ \frac{(\partial X/\partial x)_s}{(\partial T/\partial S)_x} \right]^{1/2} =$   
 $= \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_s = \lim_{D \rightarrow 0} \frac{(\partial X/\partial x)_T}{(-\partial T/\partial x)_x} =$   
 $= \lim_{D \rightarrow 0} \frac{(-\partial T/\partial x)_x}{(\partial T/\partial S)_x};$
- $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \neq 0, \quad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_s = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s = 0,$   
 $K_c = 0, \quad K_c = -\frac{dS}{dx} = \frac{(\partial T/\partial x)_s}{(\partial T/\partial S)_x} =$   
 $= \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x = \lim_{D \rightarrow 0} \frac{(\partial X/\partial x)_T}{(-\partial T/\partial x)_x}; \quad (3)$
- $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x = 0, \quad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_s \neq 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s = 0,$   
 $K_c = \infty, \quad K_c = -\frac{dS}{dx} = \frac{(\partial X/\partial x)_s}{(\partial T/\partial x)_s} =$   
 $= \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_s = \lim_{D \rightarrow 0} \frac{(-\partial T/\partial x)_x}{(\partial T/\partial S)_x};$
- $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x = 0, \quad \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_s = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s = 0,$   
 $K_c = ?$

В последнем случае не только все АВ, но и все ИВ обращаются в нуль.

Таким образом, поведение термодинамических величин в критическом состоянии не единообразно: существует четыре основных типа критического поведения. Анализ экспериментального материала в окрестности критических точек системы жидкость-газ, перехода  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  в металлическом цери, ферромагнитных, сегнетоэлектрических переходов и моделей, в том числе точно решаемых двумерных [9], показывает реализацию всех этих типов [8].

Обсудим эти результаты в соответствии с поставленными в начале статьи вопросами. Первопричиной наблюдаемых неопределенностей является, прежде всего, многообразие проявления природы критического состояния. Рассмотрим в связи с этим следующие пункты.

I. Установление четырех типов критического поведения снимает неопределенность в поведении АВ. В каждом конкретном типе устанавливается поведение всего комплекса термодинамических величин (АВ и ИВ). При этом в двух типах поведения конкретный АКУ конечен и отличен от нуля, в двух других – равен нулю. В четвертом типе, когда все АВ и ИВ обращаются в нуль и появляется неопределенность в значении  $K_c$ , метод дает возможность раскрыть ее и установить поведение частных производных АКУ [8].

II. Более подробно обсудим вопрос о выполнении правила Планка–Гиббса. Основное соотношение его имеет вид

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_L^{(c)} = K_c = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Часто этим правилом охватывается ряд однотипных соотношений, среди которых особо принято

$$\text{выделять следующие: } K_c = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S$$

Для рассматриваемой нами обобщенной системы правило Планка–Гиббса принимает вид:

$$K_c = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_s \quad (4)$$

Анализ (3) показывает, что для первого типа критического поведения оно выполняется безусловно, для второго и третьего типа выполняются части этого соотношения. К первому типу критического поведения относятся системы, для которых  $K_c \neq \{0, \infty\}$  и конечны АКУ.

Такое поведение наблюдается, например, у некоторых систем жидкость–газ, при критическом переходе  $\gamma \leftrightarrow \alpha$  в металлическом цери. Но при нулевых АКУ будет выполняться уже четвертый тип, для которого  $K_c$  может принимать любые значения, в том числе и  $K_c \neq \{0, \infty\}$ . С нашей точки зрения трудность аналитического доказательства правила Планка–Гиббса связана, прежде всего, с существованием четвертого типа, выступающего в качестве альтернативного другим типам. С другой стороны, появившаяся неопределенность значения  $K_c$  свидетельствует о его неоднозначности. В нашем методе имеется возможность раскрыть эту неопределенность, переходя от линейной системы однородных уравнений (1) к нелинейной (кубической) системе  $[d^3T, d^3X] = [0, 0]$  при  $[dS, dx] \neq [0, 0]$  с учетом условий устойчивости

критического состояния. В силу громоздкости математических преобразований мы не будем здесь их проводить. Отметим только, что, как показали исследования [8], в четвертом типе критического поведения помимо обычной критической точки, в которой оканчивается одна линия фазового равновесия, могут быть описаны изолированные критические точки (не являющиеся концом линии фазового равновесия) и точки, в которых сходятся две различные линии фазового равновесия.

Наши исследования показали, что термодинамически устойчивая тройная критическая точка может быть описана в рамках однородной системы уравнений пятого порядка, что находится в соответствии с правилом фаз Гиббса. Очевидно, что для таких критических точек правило Планка–Гиббса выполняться не будет. В настоящее время этот вопрос может обсуждаться только на теоретическом уровне. Можно привести пример классической критической точки, которая удовлетворяет всем известным определениям, в том числе (1), но соотношения (4) выполняются лишь частично. Это критическая точка Кюри магнетика

( $X = H, x = M$ ). Для нее  $K_c = 0$ ,  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_M = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H \neq 0$ , что позволяет отнести ее ко второму типу критического поведения, для которого, согласно

$$(3), \text{ выполняется только условие } K_c = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M$$

Таким образом, мы обсудили случаи, когда правило Планка–Гиббса выполняется полностью или частично и когда оно не может выполняться вообще. Становится также ясно, почему попытки обоснования правила в общем случае, на основе только традиционного определения критической точки, приводили к неопределенностям. Правило Планка–Гиббса является одним из тех свойств критического состояния, которое наследуется из предшествующего докритического, гетерогенного состояния, что не учитывается в традиционном определении. Введенное нами определение (1), сочетающее предельные свойства и гомогенного, и гетерогенного состояний, включает в себя все свойства критического состояния, выделяет те величины, которые определяют его прежде всего. Развиваемый нами метод, основанный на применении этого определения и рассмотрении его совместно с условиями устойчивости критического состояния, без привлечения каких-либо гипотез, раскрывает многообразие проявления природы критического состояния и возможность раскрытия существующих неопределенностей термодинамики критического состояния.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сычев В.В.* Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Наука, 1981. 195 с.
2. *Базаров И.П.* Термодинамика. М.: Высш. шк., 1983. 344 с.
3. *Скрипов В.П.* Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
4. *Новиков И.И.* Термодинамика. М.: Машиностроение, 1984. 592 с.
5. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. М.: Гостехиздат, 1950. 473 с.
6. *Семенченко В.К.* Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966. 395 с.
7. *Солдатова Е.Д., Мажаров М.В.* // Изв. вузов. Физика. 1988. Т. 11. № 6. С. 93.
8. *Солдатова Е.Д.* Термодинамическая устойчивость в области критического состояния: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Киев: КГУ, 1991. 31 с.
9. *Бэкстер Р.* Точно решаемые модели в статистической механике. М.: Мир, 1985. 486 с.

УДК 536.63

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ИОНОВ Tb<sup>4+</sup>, Am<sup>4+</sup> И Pu<sup>4+</sup>  
ИЗ КУБИЧЕСКОЙ В ОКТАЭДРИЧЕСКУЮ КООРДИНАЦИЮ  
В КИСЛОРОДНОМ ОКРУЖЕНИИ

© 1993 г. Л. А. Резницкий

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

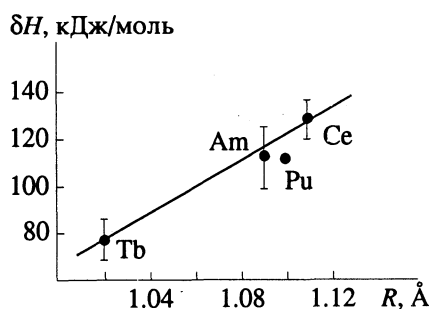
Поступила в редакцию 19.01.93 г.

Энтальпии изменения координационного числа ионов M<sup>4+</sup> (M = Tb, Am, Pu) при переходе из кубического в октаэдрическое окружение ионов кислорода вычислены с использованием энтальпий образования перовскитов ABO<sub>3</sub> (A = Sr, Ba; B = Tb, Am, Pu) из простых оксидов.

В работе [1] энтальпии образования соединений со структурой типа перовскита ABO<sub>3</sub> (A = Sr, Ba; B = Tb, Am, Pu) из простых оксидов АО и BO<sub>2</sub> определены методом калориметрии растворения. Полученные данные позволяют вычислить энтальпии изменения координации катионов B<sup>4+</sup> при переходе из кубического окружения ионами кислорода в простых оксидах BO<sub>2</sub> (структурный тип CaF<sub>2</sub>, координационное число (КЧ) равно 8) в октаэдрическое окружение в перовскитах. Эти данные в дальнейшем могут использоваться для приближенной оценки энтальпий образования сложных оксидов, содержащих катионы B<sup>4+</sup> в октаэдрической координации.

Энтальпии образования перовскитов из простых оксидов ( $\Delta_f H$ , кДж/моль), энтальпии изменения КЧ катионов B<sup>4+</sup> ( $\delta H(B^{4+})$ , (кДж/моль) и ионные радиусы катионов B<sup>4+</sup> ( $R(B^{4+})$ , Å) для КЧ = 8

Перовскит	$-\Delta_f H$ [1]	$\delta H(B^{4+})$	$\delta H_{cp}$	$R(B^{4+})$
BaTbO <sub>3</sub>	89 ± 10	67		
SrTbO <sub>3</sub>	49 ± 10	89	78 ± 11	1.02(Tb)
BaAmO <sub>3</sub>	64 ± 5	97		
SrAmO <sub>3</sub>	16 ± 5	128	112 ± 15	1.09(Am)
BaPuO <sub>3</sub>	52 ± 6	111	111	1.10(Pu)
BaCeO <sub>3</sub>	—	—	128 ± 8 [3]	1.11(Ce)



Зависимость энтальпии изменения КЧ ( $B^{4+}$ ) (B = Tb, Am, Pu, Ce) от ионного радиуса для КЧ = 8.

Энтальпии изменения КЧ ( $B^{4+}$ ) вычислены с использованием уравнения; описывающего энтальпию образования перовскитов ABO<sub>3</sub> из простых оксидов [2]

$$\Delta_f H, \text{ кДж/моль} = -31.3 + 0.84 \sum \delta H,$$

где  $\sum \delta H$  – сумма энтальпий изменения КЧ катионов. Энтальпии изменения КЧ катионов Sr и Ba при переходе из октаэдрической координации в кубоктаэдры в перовскитах равны –110 и –136 кДж/моль [2].

В таблице приведены величины  $\Delta_f H$  по данным [1], радиусы ионов B<sup>4+</sup> для КЧ = 8, вычисленные значения  $\delta H$  при переходе BO<sub>8</sub> → BO<sub>6</sub>, а также вычисленная ранее в работе [3] величина  $\delta H(\text{Ce}^{4+})$ . На рисунке представлена линейная зависимость величин  $\delta H(B^{4+})$  от ионного радиуса. С увеличением ионного радиуса четырехвалентных катионов  $\delta H$  сдвигаются в сторону более положительных значений, что приводит к понижению термодинамической устойчивости образующихся перовскитов относительно простых оксидов.

В [1] отмечено выпадение значения  $\Delta_f H(\text{BaPrO}_3)$  из общей линейной зависимости  $\Delta_f H$  от толерантного фактора  $t$  для перовскитов различного состава (17 соединений). Вычисление  $\delta H(\text{Pr}^{4+})$  из данных по  $\Delta_f H(\text{BaPrO}_3) = -147$  кДж/моль приводит к значению  $\delta H = -1.7$  кДж/моль. Ионные радиусы Pr<sup>4+</sup> и Pu<sup>4+</sup> совпадают и следовало ожидать  $\delta H(\text{Pr}^{4+}) \approx 110$  кДж/моль. Вероятно, приводимое в литературе значение  $\Delta_f H(\text{BaPrO}_3)$  является ошибочным.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Goudiukas J., Haire R.G., Fuger J. // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. № 6. P. 577.
- Резницкий Л.А. Химическая связь и превращения оксидов. М.: Изд-во МГУ, 1991.
- Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 4. С. 987.

УДК 541.8

РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ЭНТРОПИЙ СОЛЬВАТАЦИИ КАТИОНОВ  
НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ЦИКЛА

© 1993 г. А. И. Мишустин, В. Ф. Столыпин

Московский институт химического машиностроения

Поступила в редакцию 03.02.93 г.

С помощью термодинамического цикла Ван Аркеля рассчитаны стандартные энтропии сольватации протонов, катионов щелочных металлов и аммония в различных растворителях.

Энтропийные характеристики сольватации ионов относятся к числу важнейших термодинамических свойств ионных растворов [1]. В работах [2, 3] разработанная нами методика расчета термодинамических функций сольватации индивидуальных ионов в неводных растворах была применена для расчета стандартных энергий Гиббса и энтальпий сольватации ряда катионов в некоторых растворителях. Методика расчета использует термодинамический цикл Ван Аркеля, в котором образование первичного ионного сольватного комплекса иона происходит в газовой фазе. Применение такого цикла позволяет использовать имеющиеся экспериментальные (масс-спектрометрические) данные по термодинамическим функциям образования ионных сольватов в газовой фазе [4] и рассчитать на основе справочных данных вклады других ступеней цикла в удовлетворительном приближении, что подтверждается согласием рассчитанных нами и экспериментальных значений стандартных энергий Гиббса и энтальпий сольватации [2, 3]. В настоящем сообщении представлены результаты распространения этой методики на стандартные энтропии сольватации катионов, для которых имеются литературные масс-спектрометрические данные.

Стандартная энтропия сольватации иона, т.е. результата переноса иона из газовой фазы в жидкий раствор, заменяется последовательностью процессов, замыкающих цикл, рассчитывалась как сумма отдельных вкладов:

$$\Delta S_{\text{сол}}^{\circ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7, \quad (1)$$

где  $\Delta S_1$  – вклад от испарения  $n$  молекул растворителя ( $n$  – координационное число иона в жидкой фазе, взятое нами как наиболее вероятное из набора экспериментальных дифракционных данных, т.е. 4 для ионов  $\text{H}^+$ , лития и натрия и 6 для  $\text{Na}^+$  и остальных катионов [5]); стандартная энтропия испарения взята из [6]. Вклады  $\Delta S_2$ , характеризующие энтропию образования первичного ионно-

го сольватного комплекса в газовой фазе, взяты из [7 - 13], как суммы энтропий последовательного присоединения молекул к иону. Вклад  $\Delta S_3$  характеризует изменение энтропии при образовании полости соответствующего размера, способной вместить сольватный комплекс. Величину этого вклада можно рассчитать с помощью нескольких методов, один из которых заключается в расчете работы, совершаемой против сил поверхностного натяжения. Однако мы полагаем, что при введении сольватного комплекса в полость соответствующий вклад  $\Delta S_4$  полностью компенсирует предыдущий вклад  $\Delta S_3$ , поскольку наружная поверхность сольватного комплекса и поверхность полости образованы одинаковыми молекулами, и при занятии полости сольватным комплексом поверхностное натяжение исчезает. Таким образом, мы принимаем, что  $\Delta S_3 = -\Delta S_4$ .

Ограничение подвижности сольватного комплекса при введении его в раствор учитывается последующими членами. Вклад  $\Delta S_5$  учитывает “включение” электростатического взаимодействия сольватного комплекса с окружающим растворителем и рассчитывается на основе уравнения Борна:

$$\Delta S_5 = - \frac{N_A z^2 e^2}{\sigma_s} \frac{\partial (1/\epsilon)}{\partial T}. \quad (2)$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $z$  – заряд иона,  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость растворителя,  $\sigma_s$  – диаметр сольватного комплекса, который аппроксимирован сферой и рассчитан по формуле

$$\sigma_s = 2\sigma_L + \sigma_{\text{ион}}, \quad (3)$$

где  $\sigma_L$  и  $\sigma_{\text{ион}}$  – диаметры молекулы растворителя и иона. Все микро- и макроскопические параметры растворителей взяты из [6].

Вклад  $\Delta S_6$  учитывает “включение” неэлектростатических взаимодействий между сольватным комплексом и окружающим растворителем, описываемых суммой дисперсионного и индукционного вкладов. Последние рассчитывались по формулам, полученным дифференцированием по

Энтропийные характеристики сольватации ионов (Дж/(моль К))

Ион	Растворитель	$\Delta S_1$	$-\Delta S_2$	$-\Delta S_5$	$-\Delta S_6$	$-\Delta S_7$	$-\Delta S_{\text{сол}}$	
							расчет	опыт
H <sup>+</sup>	ацетонитрил	336	405	15	28	55	167	137
Na <sup>+</sup>	ацетонитрил	336	396	12	15	55	142	244
Na <sup>+</sup>	ацетонитрил	504	651	12	22	55	236	244
K <sup>+</sup>	ацетонитрил	504	644	12	19	55	236	223
Rb <sup>+</sup>	ацетонитрил	504	603	11	18	55	183	211
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ацетонитрил	504	560	11	18	55	140	—
Cs <sup>+</sup>	ацетонитрил	504	619	11	17	55	198	205
K <sup>+</sup>	диметилсульфоксид	559	837	9	19	55	361	188
K <sup>+</sup>	диметилформамид	539	615	15	25	53	169	218
K <sup>+</sup>	диметилацетамид	594	590	14	22	52	84	—
K <sup>+</sup>	ацетон	529	610	24	29	53	187	230
K <sup>+</sup>	метанол	629	629	27	22	59	108	176
Na <sup>+</sup>	ацетон	352	452	26	21	53	200	251
Na <sup>+</sup>	метанол	419	423	28	16	59	107	197

\* Для координационного числа, равного 4.

\*\* Для координационного числа, равного 6.

температуре соответствующих выражений для энергий Гиббса:

$$\Delta S_{\text{дисп}} = \frac{16\pi N_A^2 E \alpha_L \alpha_s \rho}{3V^0 \sigma_{12}^3 (\alpha_L/\chi_L + \alpha_s/\chi_s)}, \quad (4)$$

$$\Delta S_{\text{инд}} = 4\pi N_A^2 \mu_L^2 \alpha_s \rho / 3V^0 \sigma_{12}^3, \quad (5)$$

где  $E$  – энергия электрона,  $\rho$  – коэффициент объемного расширения растворителя,  $\alpha_L$  и  $\chi_L$  – электрическая поляризуемость и магнитная восприимчивость растворителя,  $\alpha_s$  и  $\chi_s$  – то же для сольватного комплекса иона. Как и ранее, принята аддитивность поляризуемости и магнитной восприимчивости сольватного комплекса иона;  $\mu_L$  – электрический дипольный момент молекулы,  $V^0$  – молярный объем растворителя, величина  $\sigma_{12}$  равна  $(\sigma_L + \sigma_s)/2$ .

Изменение объема, в котором движутся ионы, при переходе от газофазного стандартного состояния в жидкофазное стандартное состояние учитывается так называемым концентрационным членом  $\Delta S_7$ :

$$\Delta S_7 = -R[\ln(RT/V^0) + 1 - \rho T]. \quad (6)$$

Эта формула соответствует концентрационной шкале мольных долей.

Таким образом, стандартная энтропия сольватации рассчитывалась в виде суммы:

$$\Delta S_{\text{сол}}^0 = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7. \quad (7)$$

Результаты расчетов приведены в таблице, где суммарные вклады сопоставлены с экспериментальными значениями, взятыми из [6] и [14]. Абсолютная погрешность рассчитанных значений  $\Delta S_{\text{сол}}^0$  складывается из абсолютных погрешностей отдельных вкладов и в сумме составляет величину порядка 50 Дж/(моль К). Относительная погрешность рассчитанной величины  $\Delta S_{\text{сол}}^0$  составляет в среднем 30%. Погрешность экспериментальных значений оценивается авторами [6] и [14] величиной порядка 5%. Следовательно, рассчитанные значения  $\Delta S_{\text{сол}}^0$  удовлетворительно согласуются с экспериментальными для всех ионов, за исключением K<sup>+</sup> в диметилсульфоксиде (как и при расчетах величин  $\Delta G_{\text{сол}}^0$  и  $\Delta H_{\text{сол}}^0$  [2, 3]), а также K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> в метаноле.

Расчеты для водных растворов дали значения  $\Delta S_{\text{сол}}^0$ , плохо согласующиеся с экспериментальными, что неудивительно, так как используемая нами модель содержит ряд допущений, не учитывающих способность молекул воды образовывать водородные связи с соседними молекулами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. 276 с.
2. Мишустин А.И., Столыпин В.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 9. С. 2329.
3. Мишустин А.И., Столыпин В.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1345.
4. Кебарле П. // Ионы и ионные пары в органических реакциях. М.: Наука, 1986. С. 41.
5. Дорош А.К. Структура конденсированных систем. Львов: Вища школа, 1981. 176 с.
6. Marcus Y. Ion Solvation. N.Y.: J. Wiley, 1985. 306 p.
7. Dzidic I., Kebarle P. // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. № 7. P. 1466.
8. Davidson R., Kebarle P. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 20. P. 6125.
9. Sunner J., Kebarle P. // Ibid. 1984. V. 106. № 21. P. 6135.
10. Guo B.S., Conklin B.J., Castleman A.W. // Ibid. 1989. V. 111. № 17. P. 6506.
11. Meot-Ner M., Speller C.W. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 25. P. 6616.
12. Liebman J.F., Romm M.J., Meot-Ner (Mautner) M. et al. // Ibid. 1991. V. 95. № 3. P. 1112.
13. Evans D.H., Keese R.G., Castleman A.W. // Ibid. 1991. V. 95. № 9. P. 3558.
14. Abraham M.H., Lisci J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74. № 12. P. 2858.

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 621.039

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ЛИТИЯ И КАЛЬЦИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ  
ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ  
С ФОСФОРИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОДАНДАМИ

© 1993 г. А. В. Левкин\*, С. В. Бондарева\*, В. Е. Баулин\*\*, В. И. Жилов\*, А. Ю. Цивадзе\*

Российская академия наук

\*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

\*\*Институт физиологически активных веществ, Черноголовка

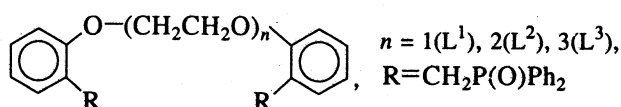
Поступила в редакцию 08.02.93 г.

Изучена экстракция ряда солей лития и кальция моноподандами L с 2-(дифенилфосфинилметил)фенильными концевыми группами с общей формулой  $R-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_n-C_6H_4-R$ , где  $R = CH_2P(O)Ph_2$ ,  $n = 1 - 3$ . Проведено экстракционно-хроматографическое разделение изотопов лития и кальция в системах аквакомплекс металла-сольватоконкомплекс с L в органической фазе (разбавители –  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ). Установлено, что коэффициенты разделения изотопов  ${}^6Li/{}^7Li$  находятся в интервале от  $1.003 \pm 0.001$  до  $1.017 \pm 0.002$  при максимальной степени разделения 1.60. Разделение изотопов  ${}^{40}Ca/{}^{44}Ca$  не зафиксировано.

Как известно [1, 2], ациклические аналоги краун-соединений – поданды – образуют прочные комплексные соединения с катионами металлов, проявляют по отношению к ним экстракционные свойства [3]. Остается открытым вопрос о возможности их использования как компонентов двухфазных систем экстракционного типа, в которых реализуется химический изотопный обмен между аквакомплексом металла в водной фазе и его сольватоконкомплексом в органическом растворе. Эффективность подобных систем в случае использования в качестве экстрагентов краун-эфиров и криптанов показана на примере разделения изотопов лития [4], кальция [5], магния [6] и ряда других металлов.

В данной работе представлены результаты исследования экстракции ряда солей лития и кальция моноподандами с 2-(дифенилфосфинилметил)фенильными концевыми группами и разделения изотопов этих металлов в некоторых изученных системах. Синтез подандов описан ранее [7]. Указанная последовательность работы – изучение собственно экстракции катионов, а затем измерение изотопных эффектов в отдельных системах – обусловлена тем, что на первом этапе представлялось необходимым определить круг систем, в которых достигаются существенные концентрации лития или кальция в противопоставляемых фазах. В данном аспекте лимитирующей является, как правило, концентрация в экстракте, поскольку содержание металла в рафинате, имеющее верхним пределом растворимость соответствующей соли в воде, находится обычно на уровне нескольких моль/л. Кроме того, изучение изотерм экстракции предопределяет методику измерения (на следующем этапе) коэффициен-

тов разделения изотопов – при использовании экстракционной хроматографии в зависимости от вида изотерм применяют вариант либо прямого, либо обратного фронтального анализа [8]. Формулы подандов приведены ниже:



Экстракцию проводили при  $20^\circ C$  в делительных воронках при равных объемах фаз (по 5 мл). В качестве разбавителей подандов, являющихся твердыми веществами, использовали дихлорметан  $CH_2Cl_2$  и хлороформ  $CHCl_3$ . После экстракционного уравнивания и разделения фаз проводили их анализ в воздушно-ацетиленовом пла-

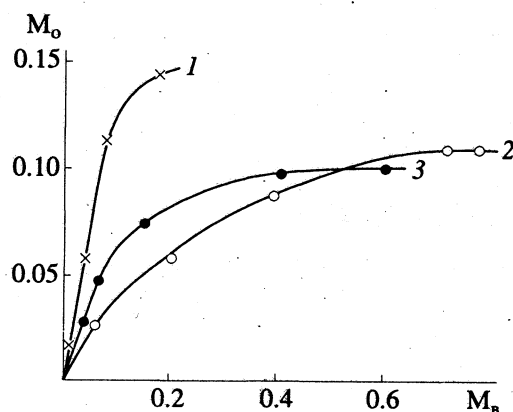


Рис. 1. Экстракция ( $M_o$  и  $M_b$  – концентрация в органической и водной фазах, моль/л) пикрата лития (LiPic) подандами  $L^1$  (1),  $L^2$  (2) и  $L^3$  (3);  $c_L = 0.3$  моль/л, растворитель –  $CH_2Cl_2$ .

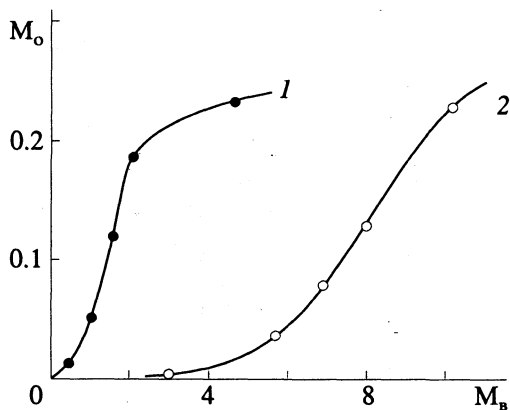


Рис. 2. Экстракция LiSCN (1) и LiCl (2) подандом  $L^3$ ;  $c_L = 0.3$  моль/л, растворитель –  $CH_2Cl_2$ .

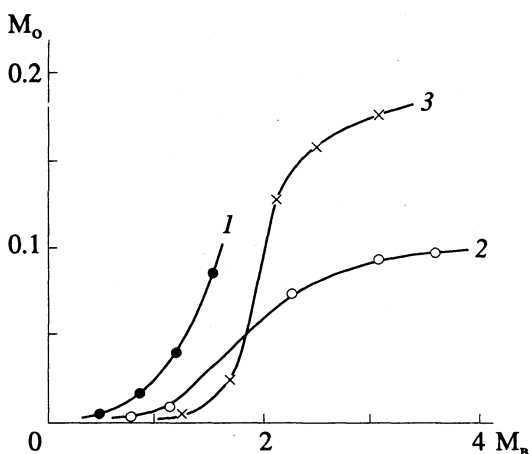


Рис. 3. Экстракция трихлорацетата (1), роданида (2) и иодида (3) кальция подандом  $L^3$ ;  $c_L = 0.1$  моль/л, растворитель –  $CH_2Cl_2$ .

мени (при этом металл из экстракта предварительно реэкстрагировали водой) на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-3 в эмиссионном (Li) и абсорбционном (Ca) режимах на длинах волн 670.8 и 422.7 нм соответственно.

Концентрации подандов L находились в интервале 0.1 - 0.3 моль/л.

Из числа солей, экстракция которых была изучена на данном этапе, наиболее эффективно экстрагируются роданид, пикрат и хлорид лития, а в случае кальция – роданид, трихлорацетат и иодид. Соответствующие изотермы представлены на рис. 1 - 3.

Разделение изотопов изучено в четырех системах:  $LiSCN(aq)$ ,  $[Li \cdot L^3]SCN(CH_2Cl_2)$  (I);  $LiPic(aq)$ ,  $[Li \cdot L^{2,3}]Pic(CH_2Cl_2)$  (II, III);  $Ca(SCN)_2(aq)$ ,  $[Ca \cdot L^3](SCN)_2(CHCl_3)$  (IV). Для умножения единичного изотопного эффекта использовали экстракционную хроматографию в прямом (системы I и IV) и обратном (системы II и III) фронтальных режимах, что предопределяется различием форм изотерм экстракции (рис. 1 - 3).

Методика проведения экстракционно-хроматографических экспериментов описана ранее [6, 8, 9]. Использовали хроматографические колонны (носитель – силикагель L-100/400, фракция 100 - 250 мкм) с внутренним диаметром 0.65 см и высотой 158 см. При работе с системой II применяли колонну высотой 70 см. Длительность разделительных экспериментов (от момента ввода подвижной фазы в колонну до выхода хроматографической зоны металла из колонны) составляла от 24 (система II) до 90 ч (система IV). На рис. 4 представлены выходные кривые, характерные для прямого (рис. 4а) и обратного (рис. 4б) фронтального разделения. Итоговые данные приведены в таблице. В системах I - III, в которых надежно измерены величины коэффициента разделения изотопов  $\alpha$ , легкий изотоп  $^6Li$  концентрируется в фазе сольватоконплеса с подандом.

Анализ приведенных в таблице результатов позволяет сделать некоторые выводы. Очевидно, что по величинам  $\alpha$  изученные системы существенно уступают аналогичным с краун-эффирами и криптандами. Так, при экстракции LiSCN хлороформным раствором бензо-15-краун-5 коэффициент  $\alpha$  составляет  $1.032 \pm 0.002$  [10], что значительно выше, чем в подобной системе I с подан-

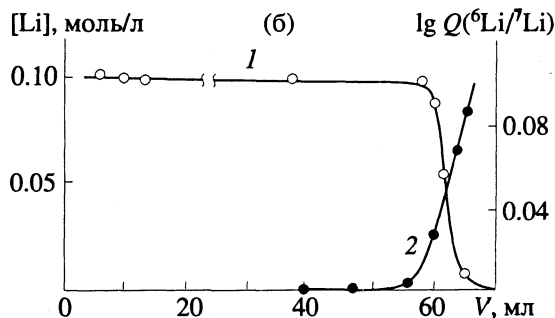
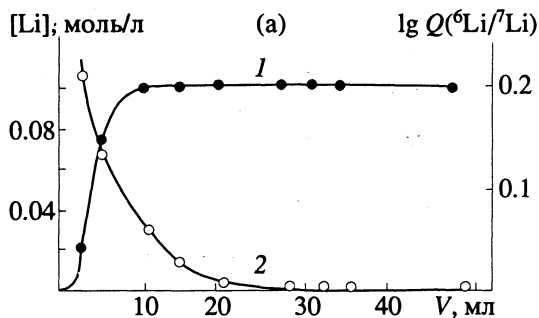


Рис. 4. Выходные кривые металла (1) и изотопное накопление (2) при экстракционно-хроматографическом разделении изотопов в системах I (а) и III (б);  $Q$  – степень разделения изотопов,  $V$  – объем отбираемого на анализ раствора, выходящего из колонны.



Разделение изотопов в экстракционных системах с подандами,  $t = 20^\circ\text{C}$

Система	Равновесная концентрация, моль/л			$Q_{\text{макс}}$	$\alpha$
	$\text{Me}_o$	$\text{Me}_b$	L		
I	0.10	0.87	0.3	1.60	$1.017 \pm 0.002$
II	0.10	0.50	0.3	1.05	$1.006 \pm 0.001$
III	0.10	0.53	0.3	1.22	$1.003 \pm 0.001$
IV	0.07	2.10	0.1	1.00	$1.000 \pm 0.001$

Примечание. Для систем I - III разделяемые изотопы -  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ , для системы IV -  ${}^{40}\text{Ca}/{}^{44}\text{Ca}$ ;  $\text{Me}_o$  и  $\text{Me}_b$  - равновесные концентрации металла в органической и водной фазах;  $Q_{\text{макс}}$  - максимальная степень разделения изотопов.

дом  $L^3$ . Разделение изотопов кальция (система IV) вообще не зафиксировано, в то время как в аналогичной системе с дициклогексано-18-краун-6 коэффициент  $\alpha$  найден равным  $1.0024 \pm 0.002$  [11].

Имеет место достаточно резкая анионная зависимость  $\alpha$  при сравнении систем I (LiSCN) и III (LiPic) с подандом  $L^3$ , что, как известно [4, 10], в целом характерно для экстракционных систем. Существование какой-либо зависимости  $\alpha$  от длины полиэфирной цепи поданда (системы II, III) нельзя однозначно подтвердить или опровергнуть из-за недостаточности исходных данных; кроме того, в этих системах величины  $\epsilon = \alpha - 1$  слишком малы, чтобы в них могло отчетливо проявиться какое-либо заметное отличие.

Незначительность величин  $\alpha$  при разделении изотопов подандами по сравнению с краун-соединениями качественно объясняется, очевидно,

незначительной жесткостью структуры подандов, отсутствием у них априори сформированной макроциклической полости, в отличие от краун-эфиров и криптандов, что предопределяет недостаточную изотопную селективность. В целом изученные системы по значениям  $\alpha$  близки к системам с экстрагентами немакроциклической природы - ТБФ, ДЭГФК, ТОФО и др. [12].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сняевская Э.И. // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 9. С. 1155.
2. Евреинов В.И., Вострокнутова З.Н., Баулин В.Е. и др. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 1. С. 73.
3. Цивадзе А.Ю., Левкин А.В., Бондарева С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 9. С. 2445.
4. Symons E.A. // Separ. Sci. and Technol. 1985. V. 20. № 9/10. P. 633.
5. Jepson B.E., de Witt R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. V. 38. № 6. P. 1175.
6. Левкин А.В., Басманов В.В., Демин С.В., Цивадзе А.Ю. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1376.
7. Евреинов В.И., Баулин В.Е., Вострокнутова З.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 9. С. 1990.
8. Левкин А.В. // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по экстракции. Адлер, 1991. С. 57.
9. Левкин А.В., Басманов В.В., Цивадзе А.Ю. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3133.
10. Nishizawa K., Ishino S., Watanabe H., Shinagawa M. // J. Nucl. Sci. Technol. 1984. V. 21. № 9. P. 694.
11. Левкин А.В., Басманов В.В., Демин С.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2809.
12. Розен А.М., Михайличенко А.И., Мамонтова Е.П., Хромов Ю.Ф. // Там же. 1970. Т. 44. № 7. С. 1742.

УДК 541.124

## СЕЛЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОС ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ В МЕМБРАНАХ ИЗ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ

© 1993 г. Ю. Э. Кириш, И. М. Малкина, Ю. А. Федотов, С. Ф. Тимашев

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 09.02.93 г.

Изучены закономерности переноса ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  через гомогенные сульфонатсодержащие мембраны на основе ароматических полиамидов. Показано, что такие мембраны обладают высокой зарядовой селективностью и могут использоваться для электродиализной сепарации солей жесткости и однозарядных катионов.

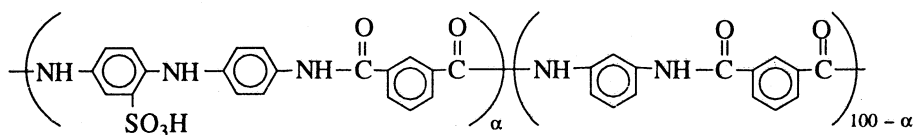
Выпускаемые для использования в промышленном электродиализе катионообменные мембраны (КОМ), как правило, обладают относительно низкой селективностью для переноса ионов  $\text{Na}^+$  по сравнению с переносом ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Модифицирование поверхности КОМ путем сорбционной прививки ионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) [1, 2] или нанесением слоя полиэлектролита (например, поликатионов [2] или при поликонденсации сульфофенолов формальдегидом [2, 3]) несколько увеличивает селективность мембран для переноса ионов  $\text{Na}^+$ . Однако эти и другие используемые подходы пока не в состоянии существенно повысить селективность переноса ионов  $\text{Na}^+$  над ионами  $\text{Ca}^{2+}$ . При наличии в растворе карбонат- или сульфатионов проникающие через мембрану ионы  $\text{Ca}^{2+}$  в условиях электродиализа накапливаются на поверхности или внутри мембраны и образуют нерастворимые осадки  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{CaSO}_4$ , что резко снижает эффективность электродиализа. Поэтому задача состоит в создании ионообменных полимерных материалов, практически полностью ис-

ключающих проникновение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в объем мембраны.

Мы полагаем, что необходимым условием для этого является высокая жесткость полимерной матрицы с ионообменными группами при относительно малых размерах "каналов" для проникающих ионов [4]. Весьма перспективным здесь оказывается использование гомогенных ионообменных мембран типа "Каспион" на основе ароматических полиамидов [5]. Ранее была продемонстрирована высокая избирательность мембран на основе этих материалов для проницаемости однозарядных ионов различной химической природы:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  [5]. В данной работе показано, что такие мембраны могут обладать высокой селективностью для переноса иона  $\text{Na}^+$  относительно двух валентных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерного материала как основы КОМ типа "Каспион" были использованы ароматические полиамиды с варьируемым содержанием фрагментов с сульфонатной группой:



Мольное содержание изофталомидного фрагмента ( $\alpha$ ) из 4,4'-диаминодифениламин 2-сульфокислоты в исследуемых материалах составляло от 30 до 100 мол. %.

Пленки готовили из полимерного раствора в диметилформамиде поливом на зеркальную поверхность стеклянной пластинки, сушили на воз-

духе при комнатной температуре и под вакуумом при 100 - 110°C в течение суток. Толщина получаемых пленок лежит в интервале 50 - 70 мкм. Измерения удельной электропроводности проводили известным способом [5]. Число  $N$  молекул воды, приходящееся на среднее звено полимерного материала в 0.1 моль/л растворах  $\text{NaCl}$ ,

CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, вычисляли гравиметрически из данных по влагосодержанию с учетом химического строения звена.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена зависимость удельной электропроводности  $\kappa$  (Ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>) КОМ в растворах NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> от состава полимера, т.е. от мольной доли фрагмента с -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-группой. Видно, что значения  $\kappa$  в растворе с одно- и двухзарядными ионами для одного и того же состава полимера отличаются весьма значительно. Для больших  $\alpha$  (80 - 100 мол. %) электропроводность мембран в Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>-формах меньше в 10 - 15 раз, чем электропроводность в Na<sup>+</sup>-форме, тогда как для  $\alpha = 30 - 40$  мол. % это различие достигает уже 250 раз, т.е. исследуемые КОМ обладают высокой селективностью по проницаемости к однозарядным ионам по сравнению к двухзарядным.

Для понимания электрохимического поведения изучаемых КОМ было определено среднее число  $N$  молекул воды, приходящихся на среднее звено сополимера. Последний содержит две амидные группы, которые, как было показано [5], взаимодействуют с молекулами воды наряду с ионом Na<sup>+</sup> и сульфогруппой. На рис. 2 представлено влияние состава сополимера на величину  $N$ . Видно, что она существенно зависит от природы противоиона, уменьшаясь при переходе от Na<sup>+</sup> к Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup>.

Такой результат не является общим для известных КОМ: в большинстве из практически используемых мембран с двухзарядными ионами связано большое влагосодержание [6]. Принципиальное отличие гомогенных ионообменных мембран типа "Каспион" от большинства мембран других типов состоит в большей жесткости полимерной матрицы при относительно малых характерных размерах ионных каналов в области умеренных значений  $\alpha$ , когда может быть реализована высокая избирательность по ионам и не только разного заряда, но и разной химической природы при одинаковом заряде [4, 5].

На каждую из карбонильных групп сополимера приходится не меньше одной молекулы воды, так что при  $\alpha = 50$  мол. % на ион натрия и сульфогруппу приходится около 5 молекул воды, а на двухзарядный ион кальция и нейтрализующие его две сульфогруппы не более 6 молекул (рис. 2). При этом электрическая подвижность ионов Ca<sup>2+</sup> в мембранах, как следует из рис. 1, на два порядка меньше соответствующей величины для ионов Na<sup>+</sup> (в условиях измерения электропроводности учет необменно поглощенного электролита в мембране а priori не изменяет этого вывода). Это дает основание считать, что при координации ионов Ca<sup>2+</sup> около смежных ионообменных групп атомы кислорода этих сульфо-

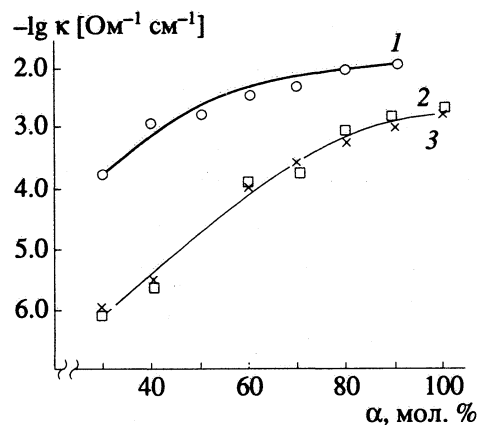


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности от состава сополимера в растворах солей: 1 - NaCl, 2 - MgCl<sub>2</sub>, 3 - CaCl<sub>2</sub>.

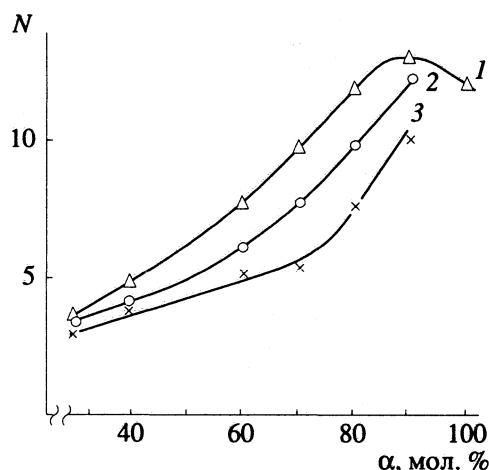


Рис. 2. Зависимости среднего числа молекул воды, приходящегося на среднее звено сополимера, от состава сополимера в Na- (1), Mg- (2) и Ca-формах (3).

групп входят в состав первой координационной сферы иона Ca<sup>2+</sup> и обуславливают жесткую фиксацию ионов кальция в матрице, а следовательно, их малую электрическую подвижность. При этом не исключено, что на долю карбонильных групп может приходиться больше молекул воды, чем для мембран в Na<sup>+</sup>-форме при том же влагосодержании. Такая координация ионов Ca<sup>2+</sup> должна обуславливать и малый коэффициент распределения их по сравнению с соответствующей величиной для ионов Na<sup>+</sup> в растворах, в которых присутствуют одновременно ионы Na<sup>+</sup> с Ca<sup>2+</sup>. Мембраны практически не будут впускать ионы Ca<sup>2+</sup> внутрь мембраны.

Сопоставительный анализ рис. 2 и 1 показывает, что хотя ионы Mg<sup>2+</sup> оказываются более гидратированными при координации около смежных сульфонатных групп, нежели ионы Ca<sup>2+</sup>, электрическая подвижность ионов Mg<sup>2+</sup> оказывается

столь же малой, как и подвижность ионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Это может быть связано с общей геометрией ионных каналов в мембранах "Каспион" – жесткой, незначительно перестраивающейся структурой при относительно малом характерном поперечном размере канала [5], ограничивающим число молекул воды около иона при его перескоке между смежными группами. По-видимому, это значительно затрудняет одновременные перестройки канала, связанные с перескоком двухзарядного иона и затрагивающие в то же время фрагменты трех-четырех сульфонатных групп. Аналогичные кинетические трудности возникают для гидратированных в растворе ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  при их вхождении в ионные каналы мембран. Для иона  $\text{Na}^+$  при вхождении в ионный канал требуется меньшая регидратация и подстройка фрагментов лишь одной-двух сульфонатных групп.

Все это показывает в соответствии с полученными результатами перспективность использования мембран "Каспион" в процессах водоподготовки и водопереработки для электродиализной сепарации солей жесткости и однозарядных катионов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тимашев С.Ф.* Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
2. *Sata T.* // J. Pol. Sci. Pol. Chem. V. 16. P. 1063.
3. *Nishihata A., Oda J.* Пат. США 3276989. 1986.
4. *Кирш Ю.Э., Тимашев С.Ф.* // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 9. С. 2469.
5. *Кирш Ю.Э., Малкина И.М., Федотов Ю.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1993. Т. 35. № 3. С. 320.
6. *Березина Н.П.* Дис. ... докт. хим. наук. Краснодар: КГУ, 1990.

УДК 541.183

## О ПРИМЕНИМОСТИ МЕТОДА СЛОЯ КОНЕЧНОЙ ТОЛЩИНЫ ДЛЯ ОПИСАНИЯ АДсорбЦИИ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 1993 г. А. А. Лопаткин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 13.04.93 г.

Рассмотрена широко распространенная адсорбционная модель слоя конечной толщины с точки зрения ее термодинамической непротиворечивости. Показано, что во всех работах, посвященных применению этой модели к адсорбции газа на твердом адсорбенте, содержится некорректность в выборе числа независимых переменных и, как результат, в применении теоремы Эйлера об однородных функциях. Предложен вариант устранения указанного несоответствия.

Метод слоя конечной толщины для описания явлений на межфазных границах возник как альтернатива методу Гиббса, который был признан излишне формальным вследствие использования избыточных величин, не имеющих, как считалось, наглядного физического смысла. Первоначально оба метода применялись к межфазным границам флюид–флюид, т.е. границам жидкость–газ (пар) и жидкость–жидкость, и лишь позднее они были распространены на границы твердое тело–флюид. Следует сразу подчеркнуть, что метод Гиббса – это “безмодельный”, чисто феноменологический подход, непосредственно связанный с экспериментом. Метод же слоя конечной толщины предполагает определенную модель межфазной области, а именно в этой переходной, неоднородной по плотности, граничной области с помощью *математических* поверхностей выделяется *слой*, имеющий реальный объем и рассматриваемый как третья “фаза”, с которой в дальнейшем обращаются как с обычной фазой. Поверхности, ее выделяющие, должны лежать внутри однородных граничащих фаз, где плотности уже практически равны соответствующим плотностям вдали от неоднородной межфазной области. Термодинамика граничной фазы строится по аналогии с термодинамикой объемных однородных фаз. И тут сразу возникли специфические трудности, которые можно называть формальными, но которые очень существенны, если ставить целью внутреннюю непротиворечивость термодинамического подхода. Главная трудность связана с появлением члена  $pdV^{(\sigma)}$  в фундаментальном уравнении для межфазного слоя (см. ниже), где  $p$  – давление,  $V^{(\sigma)}$  – объем слоя. В дальнейшем индексом ( $\sigma$ ) будем обозначать величины, относящиеся к слою.

В методе Гиббса вследствие *специального* выбора системы сравнения [1] аналогичный член отсутствует, что имеет, как показано ниже, принципиальное значение. Наряду с членом  $pdV^{(\sigma)}$ , в

фундаментальном уравнении имеется также член  $\sigma dA$ , где  $\sigma$  – межфазное (поверхностное) натяжение, а  $A$  – площадь поверхности межфазной границы. Оба этих слагаемых рассматриваются как два вида работы, производимой над системой, т.е. межфазным слоем, – работы объемного расширения (сжатия) и работы увеличения (растяжения) поверхности раздела фаз.

С самого начала развивавшие термодинамику межфазного слоя авторы чувствовали неблагополучие в этом пункте, а именно, наличие “лишней” переменной. Смыслу понятия “лишний” и будет в основном посвящена данная работа. Гуггенгейм, который одним из первых попытался дать строгую и подробную термодинамическую трактовку метода слоя конечной толщины, претерпел определенную эволюцию взглядов. Он принял [2], что  $V^{(\sigma)} = \text{const}$  (слой постоянной толщины), а изменению подлежит только величина поверхности  $A$ . Поэтому член  $pdV^{(\sigma)}$  выпал вообще. Но в дальнейшем [3, 4] он включил работу  $pdV^{(\sigma)}$  в фундаментальное уравнение, отметив, что объемная работа производится также за счет изменения величины поверхности раздела, но (в отличие от  $\sigma dA$ ) включает только изотропную часть давления (напомним, что в неоднородной по плотности межфазной области давление представляет собой тензор [5]). Термодинамика межфазного слоя подробно рассматривалась для границы флюид–флюид и позднее (см., например, [6, 7]), но никаких принципиальных уточнений внесено не было. Кроме главной трудности, описанной выше, отметим еще другие допущения, неизбежно связанные с модельным характером метода слоя конечной толщины.

1. Предполагается, что математические поверхности, выделяющие слой, расположены в однородных частях граничащих фаз. Однако действительный профиль плотности в неоднородной области неизвестен. Поэтому никогда нет гарантии, что при заданной толщине слоя (а ее необхо-

димо задавать при количественных расчетах) границы, выделяющие слой, лежат в области однородности фаз. Это особенно сомнительно, когда используется модель мономолекулярного слоя (критику см., например, в [6]). Если же границы слоя находятся в неоднородной области, то величина  $\sigma$  в такой модели не будет равна реальному межфазному натяжению, что сразу следует из "механического" определения  $\sigma$  (см., например, [5], а также ниже).

2. В отличие от подхода Гиббса, в случаях искривленных межфазных границ применение метода слоя конечной толщины встречает непреодолимые трудности [5].

3. Остается неясным вопрос о воздействии внешнего давления  $p$  на *математические*, а не физические границы слоя и о возможности совершения соответствующей работы. К этому вопросу мы вернемся ниже.

4. Существенные формальные трудности возникают при определении *дифференциальных* термодинамических величин как раз при использовании метода слоя конечной толщины, а не метода Гиббса, как утверждает в [7]. Данный вопрос также будет рассмотрен.

5. Очевидно, распределение плотности у межфазной границы флюид-флюид должно существенно зависеть от температуры и концентраций компонентов, а также от общего давления  $p$ , которое может включать давление инертного "неадсорбирующегося" газа. Таким образом, принятая почти всеми неизменность  $V^{(\sigma)}$  — это довольно "жесткое" ограничение применимости модели слоя конечной толщины.

Все логические трудности, с которыми встречается метод слоя конечной толщины в случае флюидных границ, сохраняются и при переходе к системам с границей флюид-твердое тело. Но появляются и некоторые дополнительные осложнения.

*Метод слоя конечной толщины применительно к границам флюид-твердое тело.* Для простоты и наглядности мы ограничим рассмотрение адсорбцией из однокомпонентного газа на плоской поверхности твердого тела. Все основные выводы будут справедливы и для адсорбции из жидких растворов и для адсорбции на пористых, в том числе микропористых адсорбентах.

В настоящее время при термодинамическом описании адсорбции на твердых адсорбентах из двух методов — модифицированного метода Гиббса, в дальнейшем называемого "методом избытков" (см., например, [8 - 10]), и метода слоя конечной толщины — преимущество почти неизменно отдается второму, несмотря на критику самых основ его. Поэтому представляется целесообразным еще раз вернуться к рассмотрению модели слоя конечной толщины и ее термодинамической трактовке. Эта модель описана с разной

степенью аккуратности и понимания и с большими или меньшими подробностями во многих работах. Мы будем пользоваться в основном двумя источниками: известной статьей Хилла [11] и, наоборот, не менее известной книгой Стила [12]<sup>1</sup>.

В рассматриваемом случае из двух границ поверхностного слоя одна является *физической* (поверхность адсорбента), а другая — *математической*. Последняя проведена внутри газовой фазы, находящейся в равновесии с адсорбционной фазой, причем предположительно в области, где газ становится уже практически однородным. Адсорбент в [12] предполагается "инертным", т.е. он является только источником "адсорбционного поля", но это допущение фактически никак не формализовано. Поэтому неоднородный слой газа вблизи поверхности рассматривается как *однокомпонентная* фаза, аналогичная по определению обычным объемным фазам. Следовательно, ее вариантность при таком подходе в соответствии с обычным правилом фаз равна 2. Фундаментальное уравнение для слоя как отдельной фазы имеет вид [12]

$$dU^{(\sigma)} = TdS^{(\sigma)} - \phi^{(\sigma)}dA - pdV^{(\sigma)} + \mu_a dm^{(\sigma)}. \quad (1)$$

Уравнение (1) по форме аналогично соответствующему уравнению для границы флюид-флюид (см., например, [3, 5, 7]). Здесь  $U^{(\sigma)}$  и  $S^{(\sigma)}$  — внутренняя энергия и энтропия слоя,  $m^{(\sigma)}$  — число молей адсорбата в слое,  $\phi^{(\sigma)}$  — аналог "поверхностного давления",  $\mu_a$  — химический потенциал адсорбата. По определению *фундаментальности* уравнения [1, 13] величины  $V^{(\sigma)}$  и  $A$  в (1) выступают как *независимые* переменные.

Отметим, что в случае микропористых адсорбентов можно написать аналогичное уравнение, но вместо  $\phi^{(\sigma)}dA$  будет фигурировать, например,  $\mu_a dm_A$ , где  $\mu_a$  — химический потенциал адсорбента, а  $m_A$  — его масса, или другое подобное выражение, в которое не входит  $A$ , поскольку поверхность для микропористых адсорбентов (цеолиты, активные угли и т.п.) — величина, не имеющая достаточно ясного физического смысла. Уравнение типа (1) приводится во многих работах. И, как правило, дальше допускается принципиальная ошибка — производится "интегрирование" (1), точнее, применение к этому уравнению теоремы Эйлера об однородных функциях [13], в результате чего приходят к соотношению

$$U^{(\sigma)} = TS^{(\sigma)} - \phi^{(\sigma)}A - pV^{(\sigma)} + \mu_a m^{(\sigma)}. \quad (2)$$

Иногда при этом делаются оговорки. Например, принимают постоянство состава системы в случае границ флюид-флюид [4] или дают какое-нибудь пояснение. В работе [12], например, написано: "Так как  $U^{(\sigma)}$  является однородной функцией

<sup>1</sup> Выбор именно этих работ по термодинамике адсорбции не является принципиальным, но они достаточно характерны и представительны, что позволяет избиваться от ссылок на различные компилятивные источники.

первого порядка относительно экстенсивных переменных  $S^{(\sigma)}$ ,  $A$ ,  $V^{(\sigma)}$  и  $n_a^{(\sigma)}$ , уравнение (1) можно проинтегрировать и получить (2)". Здесь содержится явная некорректность. В случае однородных объемных фаз имеется только один параметр, который определяет однородность функции  $U$  (и других экстенсивных термодинамических функций), — объем, остальные характеристические переменные — энтропия и числа молей компонентов — просто пропорциональны объему. В уравнении (1) оказываются два таких "геометрических" параметра:  $V^{(\sigma)}$  и  $A$  (а не четыре, как написано в [12]). Но и два — это слишком много, поскольку из физических соображений в данном случае, как и для однородной фазы, должен быть только один параметр, определяющий однородность  $U^{(\sigma)}$ . Чтобы свести задачу к одному параметру, необходимо постулировать линейную связь между  $V^{(\sigma)}$  и  $A$ . Если поверхность адсорбента плоская, то для этого достаточно принять, что  $\tau = \text{const}$ , где  $\tau$  — толщина адсорбционного слоя, т.е.  $V^{(\sigma)} = A\tau$ . В таком случае "параметром однородности" становится площадь поверхности  $A$ , что понятно и из физических, и из геометрических соображений. Более наглядно наличие лишней переменной обнаруживается, если от экстенсивных характеристических переменных перейти к интенсивным. Обычным способом из (1) и (2) получают

$$S^{(\sigma)}dT - V^{(\sigma)}dp - Ad\phi^{(\sigma)} + m^{(\sigma)}d\mu_a = 0 \quad (3)$$

или

$$S_s^{(\sigma)}dT - \tau dp - d\phi^{(\sigma)} + \Gamma^{(\sigma)}d\mu_a = 0, \quad (3a)$$

где  $S_s^{(\sigma)} = S^{(\sigma)}/A$ , а  $\Gamma^{(\sigma)} = m^{(\sigma)}/A$  — величина адсорбции в методе слоя конечной толщины. Формально в уравнении (3a) три независимых переменных. Но, как указано выше, однокомпонентная адсорбционная фаза имеет две степени свободы, т.е. только две интенсивные переменные могут рассматриваться как независимые. Это понятно и с физической точки зрения, так как адсорбция  $\Gamma^{(\sigma)}$  полностью и однозначно определяется заданием двух переменных, например  $p$  и  $T$  (или  $\phi^{(\sigma)}$  и  $T$ ), так как, в частности, внешнее давление  $p$  совпадает с собственным давлением адсорбата. Иногда считают, что давление может создаваться независимо инертным "неадсорбирующимся" газом (см., например, [11]). Но такая ситуация (в принципе возможная) совершенно нереалистична, поскольку подобные эксперименты никогда не проводятся. Таким образом, можно утверждать, что все недоразумения и разногласия, связанные с дальнейшими выводами, в частности с дифференциальным объемом  $\bar{V}^{(\sigma)}$ , обусловлены некорректностью перехода от (1) к (3)

и (3a). Если мы с самого начала примем, что  $V^{(\sigma)} = \tau A$  ( $\tau = \text{const}$ ), то вместо (1) получим

$$dU^{(\sigma)} = TdS^{(\sigma)} - \hat{\phi}dA + \mu_a dm^{(\sigma)}, \quad (1a)$$

где

$$\hat{\phi} = \phi^{(\sigma)} + p\tau. \quad (4)$$

По виду уравнение (1a) совпадает с соответствующим фундаментальным уравнением в методе избытков [9, 10], только вместо избыточных экстенсивных величин стоят величины, относящиеся к выбранному слою, а вместо "двумерного давления"  $\phi$  — новая величина  $\hat{\phi}$ .

Рассмотрим подробнее уравнение (4). В принципе, можно считать  $\hat{\phi}$  некоторой обобщенной формальной величиной, включающей в себя, как и  $\phi$  в методе избытков, например, все отклонения адсорбента от инертности. Но поскольку метод слоя конечной толщины с самого начала подразумевает некоторую модель, то следует распространить эту модель и на уравнение (4), в частности, представить  $\phi^{(\sigma)}$  следующим образом [12]:

$$\phi^{(\sigma)} = \int_0^{\tau} [p_{||}(z) - p_{\perp}] dz,$$

где  $p_{||}(z)$  и  $p_{\perp}$  — соответственно тангенциальная и нормальная составляющие тензора давления;  $p_{||}(z)$  зависит от  $z$  — координаты, перпендикулярной к плоской однородной поверхности, а  $p_{\perp} = p$ , где  $p$  — равновесное изотропное давление вдали от поверхности. Таким образом,

$$\phi^{(\sigma)} = \int_0^{\tau} p_{||}(z) dz - p\tau. \quad (*)$$

Если толщина  $\tau$  достаточно велика, то

$$\phi^{(\sigma)} \cong \int_0^{\infty} [p_{||}(z) - p_{\perp}] dz \cong \phi, \quad (**)$$

где  $\phi$  — "двумерное давление" в методе избытков [14]. В противном случае, когда граница проведения в неоднородной области, величина  $\phi^{(\sigma)} \neq \phi$  и является чисто формальной. С учетом (\*) формулу (4) можно записать в виде

$$\hat{\phi} = \int_0^{\tau} p_{||}(z) dz. \quad (4a)$$

Следовательно,  $\hat{\phi}$  включает в себя всю работу, производимую движением воображаемого поршня вдоль плоской поверхности — и обусловленную изотропным вкладом в давление ( $p_{\perp}$ ), и произведенную избыточным тангенциальным вкладом ( $p_{||} - p_{\perp}$ ), возникающим вследствие наличия

адсорбционного поля. Такая детализация и физическая интерпретация в общем случае (неоднородная, искривленная поверхность), конечно, невозможны.

*Интегральные характеристики адсорбции.* Из уравнений (2) и (3) с учетом (4) получаем

$$\mu_a = \tilde{U}^{(\sigma)} - T\tilde{S}^{(\sigma)} + \hat{\phi}\tilde{A} \quad (5)$$

и

$$d\mu_a = -\tilde{S}^{(\sigma)} dT + \tilde{A}d\hat{\phi}, \quad (6)$$

а из формулы (3а) находим

$$d\hat{\phi} = S_s^{(\sigma)} dT + \Gamma^{(\sigma)} d\mu_a. \quad (3б)$$

Здесь  $\tilde{U}^{(\sigma)} = U^{(\sigma)}/m^{(\sigma)}$ ;  $\tilde{S}^{(\sigma)} = S^{(\sigma)}/m^{(\sigma)}$ ;  $\tilde{A} = A/m^{(\sigma)} = 1/\Gamma^{(\sigma)}$ . Используя выражения для  $\mu_g$  и  $d\mu_g$  ( $\mu_g$  – химический потенциал газа) и учитывая условия равновесия адсорбционной фазы с газом:

$$\mu_a = \mu_g \text{ и } d\mu_a = d\mu_g,$$

а также соотношения:

$$d\hat{\phi} = d\phi^{(\sigma)} + \tau dp, \quad \tilde{A}\tau = \tilde{V}^{(\sigma)} = V^{(\sigma)}/m^{(\sigma)},$$

получаем

$$d\mu_a = -\tilde{S}^{(\sigma)} dT + \tilde{A}d\phi^{(\sigma)} + \tilde{A}\tau dp = d\mu_g = -\tilde{S}_g dT + \tilde{V}_g dp. \quad (7)$$

При  $\phi^{(\sigma)} = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\phi^{(\sigma)}} = \frac{\tilde{S}_g - \tilde{S}^{(\sigma)}}{\tilde{V}_g - \tilde{V}^{(\sigma)}} = \frac{\tilde{S}_g - \tilde{S}^{(\sigma)}}{\tilde{V}_g - \tilde{A}\tau} = \frac{\tilde{S}_g - \tilde{S}^{(\sigma)}}{\tilde{V}_g(1 - \tilde{V}^{(\sigma)}/\tilde{V}_g)}. \quad (8)$$

Если равновесный газ идеальный, то

$$\left(1 - \frac{\tilde{V}^{(\sigma)}}{\tilde{V}_g}\right) RT \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\phi^{(\sigma)}} = \tilde{S}_g - \tilde{S}^{(\sigma)} \quad (9)$$

Из условия  $\mu_a = \mu_g$  находим ( $\mu_g = \tilde{H}_g - T\tilde{S}_g$ )

$$\begin{aligned} \tilde{S}_g - \tilde{S}^{(\sigma)} &= \frac{\tilde{H}_g - (\tilde{U}^{(\sigma)} + \tilde{A}\hat{\phi})}{T} = \\ &= \frac{\tilde{H}_g - (\tilde{U}^{(\sigma)} + \tilde{A}\phi^{(\sigma)} + p\tilde{V}^{(\sigma)})}{T} = \\ &= \frac{\tilde{H}_g - \tilde{\mathcal{H}}^{(\sigma)}}{T} \equiv \frac{q_{\text{int}}^{(\sigma)}}{T}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\tilde{\mathcal{H}}^{(\sigma)} = \tilde{U}^{(\sigma)} + \tilde{A}\phi^{(\sigma)} + p\tilde{V}^{(\sigma)}$ ;  $\tilde{H}_g = \tilde{U}_g + p\tilde{V}_g$ .

Теперь (9) можно записать в виде

$$\left(1 - \frac{\tilde{V}^{(\sigma)}}{\tilde{V}_g}\right) RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\phi^{(\sigma)}} = q_{\text{int}}^{(\sigma)}. \quad (11)$$

В приведенных выше формулах  $\tilde{U}_g$ ,  $\tilde{V}_g$  и  $\tilde{S}_g$  – мольная внутренняя энергия, мольный объем и мольная энтропия газа. Если  $\tilde{V}_g \gg \tilde{V}^{(\sigma)}$ , то левая часть (11) при  $\phi^{(\sigma)} = \phi$  (см. формулу (\*\*)) совпадает с формулой, которая получается в методе избытков, где в правой части стоит  $q_{\text{int}}$ . Это использовано в [14] при выводе соотношений между  $\tilde{U}^{(\sigma)}$  и  $\tilde{U}^s$  и между  $\tilde{S}^{(\sigma)}$  и  $\tilde{S}^s$  ( $\tilde{U}^s$  и  $\tilde{S}^s$  – соответствующие величины в методе избытков).

*Дифференциальные характеристики адсорбции* вызывают наибольшее количество разногласий. В этом случае химический потенциал рассматривается как функция  $T$  и  $\Gamma^{(\sigma)}$ , т.е.

$$d\mu_a = \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right)_{\Gamma^{(\sigma)}} dT + \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial \Gamma^{(\sigma)}}\right)_T d\Gamma^{(\sigma)}. \quad (12)$$

Из (2) следует, что

$$U_s^{(\sigma)} - TS_s^{(\sigma)} \equiv F_s^{(\sigma)} = -\hat{\phi} + \mu_a \Gamma^{(\sigma)}, \quad (13)$$

где  $U_s^{(\sigma)} = U^{(\sigma)}/A$ . Дифференцируя (13) и подставляя вместо  $d\hat{\phi}$  формулу (3б), получаем

$$dF_s^{(\sigma)} = -S_s^{(\sigma)} dT + \mu_a d\Gamma^{(\sigma)}. \quad (14)$$

Поскольку  $\mu_a = (\partial F_s^{(\sigma)} / \partial \Gamma^{(\sigma)})_T$ , то

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial T}\right)_{\Gamma^{(\sigma)}} &= -\left(\frac{\partial S_s^{(\sigma)}}{\partial \Gamma^{(\sigma)}}\right)_T = -\left(\frac{\partial S^{(\sigma)}}{\partial m^{(\sigma)}}\right)_{T,A} \equiv \\ &\equiv -\tilde{S}^{(\sigma)}, \end{aligned} \quad (15)$$

где  $\tilde{S}^{(\sigma)}$  по определению представляет собой дифференциальную энтропию. Подставляя (15) в (12) и приравнявая  $d\mu_a$  и  $d\mu_g$ , получаем при  $\Gamma^{(\sigma)} = \text{const}$

$$(\tilde{S}_g - \tilde{S}^{(\sigma)}) dT = \tilde{V}_g dp. \quad (16)$$

В случае идеального газа (16) переходит в выражение

$$RT \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{\Gamma^{(\sigma)}} = \tilde{S}_g - \tilde{S}^{(\sigma)}. \quad (17)$$

Из условия  $\mu_a = \mu_g$ , учитывая, что в данном случае  $\mu_a = \bar{U}^{(\sigma)} - T\bar{S}^{(\sigma)}$ , где  $\bar{U}^{(\sigma)} = (\partial U^{(\sigma)} / \partial m^{(\sigma)})_{T,A}$  – дифференциальная внутренняя энергия, получаем

$$\tilde{S}_g - \tilde{S}^{(\sigma)} = \frac{\tilde{H}_g - \bar{U}^{(\sigma)}}{T} \equiv \frac{q_{\text{st}}^{(\sigma)}}{T}. \quad (18)$$



Таким образом,

$$RT^2 \left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\Gamma^{(\sigma)}} = q_{st}^{(\sigma)}. \quad (19)$$

Из вывода видно, что в формуле (19) для  $q_{st}^{(\sigma)}$  не должен присутствовать множитель  $(1 - \bar{V}^{(\sigma)}/\bar{V}_g)$ , который встречается в ряде работ (см., например, [15, 16]). Здесь  $\bar{V}^{(\sigma)}$  – дифференциальный мольный объем слоя конечной толщины, который можно было бы по аналогии с  $\bar{S}^{(\sigma)}$  и  $\bar{U}^{(\sigma)}$  определить следующим образом:

$$\bar{V}^{(\sigma)} = \left( \frac{\partial V^{(\sigma)}}{\partial m^{(\sigma)}} \right)_{T,A} \Rightarrow \left( \frac{\partial \tau}{\partial \Gamma^{(\sigma)}} \right)_T. \quad (20)$$

В литературе, однако, и  $\bar{V}^{(\sigma)}$ , и другие дифференциальные величины определяются несколько иначе (см., например, [11, 12, 15, 16]), а именно, у производной в (20) пишут лишний индекс:

$$\bar{V}^{(\sigma)} = \left( \frac{\partial V^{(\sigma)}}{\partial m^{(\sigma)}} \right)_{T,p,A} \Rightarrow \left( \frac{\partial \tau}{\partial \Gamma^{(\sigma)}} \right)_{T,p}. \quad (20a)$$

Из изложенного выше следует, что подобное определение некорректно, поскольку условия  $p, T = \text{const}$  (где  $p$  – равновесное давление адсорбата) полностью фиксируют состояние адсорбционной системы и величину  $\Gamma^{(\sigma)}$ . Для рассматриваемой модели  $\tau = \text{const}$ , так что вообще  $\bar{V}^{(\sigma)} = 0$  (в отличие от  $\bar{V}^{(\sigma)}$ ). Условие  $\tau = \text{const}$  является, как уже отмечалось, необходимым для возможности “интегрирования” уравнения (1), а следствие такого “интегрирования” (формула (36)) использовалось при выводе (19). Поэтому неоднократно возникавшие дискуссии о способах экспериментальной оценки величины  $\bar{V}^{(\sigma)}$ , определяемой формулой (20a), представляются необоснованными. Отметим также, что при выводе  $q_{st}^{(\sigma)}$ , приводящем к определению (20a), величина  $\bar{V}^{(\sigma)}$  входит не только в указанный множитель  $(1 - \bar{V}^{(\sigma)}/\bar{V}_g)$ , но и в “энтальпию”  $\bar{H}^{(\sigma)} = \bar{U}^{(\sigma)} + p\bar{V}^{(\sigma)}$  (см., например, [11, 12]), которая в этих работах заменяет  $\bar{U}^{(\sigma)}$  в уравнении (18)<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> В работе [14], где выводится общее соотношение между  $q_{st}^{(\sigma)}$  и  $q_{st}$  (метод избытков), в формулу для  $q_{st}^{(\sigma)}$  включен множитель  $(1 - \bar{V}^{(\sigma)}/\bar{V}_g)$ , так как она была взята из работы [15]. А если использовать соотношение (19), то из окончательного уравнения связи  $q_{st}^{(\sigma)}$  и  $q_{st}$  из [14] этот множитель должен быть исключен.

Работа [11] сыграла большую роль в развитии термодинамики адсорбции на твердых адсорбентах. На первый взгляд, предложенная в ней модель адсорбции является более общей, чем описанная выше, но она менее конкретна. Система, состоящая из адсорбента и однокомпонентного адсорбата, представлена как некоторая “конденсированная двухкомпонентная фаза”, подобная однородному объемному раствору с реальной, а не с математической внешней поверхностью, отделяющей ее от газа. При этом, однако, ей не придается никакой определенной геометрической образ, в частности не уточняется, что представляет собой *объем* этой фазы и соответственно дифференциальный объем адсорбата (отмечается только, что последний в некоторых случаях нелегко определить). Главное же, нигде не указывается, как можно найти из экспериментальных данных количество адсорбированного вещества в “конденсированной фазе”. Кроме того, с физической точки зрения, только с очень большой долей условности можно рассматривать, например, пористый адсорбент с находящимся в поре адсорбатом как единую “конденсированную” систему. Но далее автор [11] постепенно упрощает модель. Введением предположения об “инертности” адсорбента и определением “избыточных” величин (но не таких, как в [8, 9]) он избавляется от адсорбента, и адсорбционная “конденсированная” фаза превращается в однокомпонентную. Так что уравнение (61) в [11] с точностью до обозначений практически полностью эквивалентно уравнению (1), и относительно его “интегрирования”, проводимого в [11], можно сделать все те замечания, которые приведены выше. Это же относится и к дифференциальному объему.

Отметим также следующее. Раздел “Термодинамика адсорбции” в [11] привел, наверное, к наибольшому количеству недоразумений. Его обычно противопоставляют (совершенно неосновательно) разделу “Термодинамика растворов”, считая, что это *два разных подхода*, тогда как по существу рассматриваются лишь разные наборы независимых переменных. Как видно из изложенного выше (см. также 10), разные наборы переменных у химического потенциала  $\mu_a$  приводят соответственно либо к интегральным, либо к дифференциальным термодинамическим характеристикам адсорбции, чему и соответствуют указанные разделы.

Таким образом, большая часть проблем, физических и формальных, с которыми встречается метод слоя конечной толщины и которые отмечались выше, в методе избытков не возникает вообще. В связи с этим следует отметить еще одну проблему, которой мы пока почти не касались: выбор толщины  $\tau$  адсорбционного слоя. Весь приведенный нами вывод подразумевал, что мы выбрали  $\tau$  подходящим образом, т.е. провели границу в области однородности газа. В [14]

показано, что происходит своего рода “перенормировка” экстенсивных величин в том случае, если граница попадает в область неоднородности. При этом, с одной стороны, сохраняется весь приведенный выше формализм, но, с другой стороны, экстенсивные величины, относящиеся к слою, лишаются того физического смысла, который им обычно приписывается, т.е. их нельзя считать *физическими* характеристиками выбранного слоя, и они превращаются в величины условные (но которые можно определить из эксперимента).

Наконец, последнее замечание. По-видимому, нередки случаи, когда авторы работ используют экспериментальные, т.е. избыточные величины адсорбции, *не пересчитывая* их в величины, относящиеся к адсорбционному слою (формула для пересчета приведена, например, в [8, 14]), а при интерпретации рассчитанных с помощью первичных данных теплот, энтропий и т.п. пользуются представлениями модели слоя конечной толщины, приписывая этому слою определенную толщину  $\tau$ , чаще всего ограничивающую адсорбцию монослоем. В таких случаях речь может идти лишь о недоразумении. Однако, если используются микропористые адсорбенты, то измеряемую адсорбцию действительно можно с очень хорошим приближением интерпретировать как *полное содержание* вещества адсорбата внутри пор, имеющих общий объем  $V^{(o)}$ , а адсорбцией на внешней поверхности зерен пренебречь. Объем  $V^{(o)}$ , очевидно, будет пропорционален  $m_A$ , так что при соответствующей замене обозначений весь описанный в данной работе формализм останется в силе.

Обманчивая физическая наглядность модели адсорбционного слоя, благодаря которой модель имеет большое число сторонников, достигается, как мы пытались показать, ценой целого ряда допущений и приближений. Кроме того, при

развитии термодинамики адсорбции она приводит к формальным сложностям, на которые, к сожалению, обычно не обращают внимания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Гуггенгейм Е. Современная термодинамика. М.: ГНТИ хим. лит-ры, 1941. 188 с.
3. Guggenheim E. // Trans. Faraday Soc. 1940. V. 36. P. 397.
4. Адам Н.К. Физика и химия поверхностей. М.: Гостехиздат, 1947. 552 с. (Приложение).
5. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
6. Defai R., Prigogine I., Bellemans A., Everett D.H. Surface Tension and Adsorption. L.: Longmans, 1966. 432 p.
7. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
8. Tikody R.J. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 10. P. 1647.
9. Вернов А.В., Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 9. С. 2327.
10. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
11. Хилл Т. // Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 276 - 327.
12. Steele W.A. The Interaction of Gases with Solid Surfaces. L.; N.Y.: Pergamon Press, 1974. 349 p.
13. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971. 295 с.
14. Лопаткин А.А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2433.
15. Фомкин А.А., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 3. С. 507.
16. Гусев В.Ю., Фомкин А.А., Серпинский В.В. и др. // Там же. 1991. № 1. С. 223.

УДК 541.1

**Комментарий к статье Н.Д. Гудкова**  
**“К ВОПРОСУ О ПРЕДЕЛЬНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ**  
**ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЛУЧИСТОЙ ЭНЕРГИИ В РАБОТУ”**

© 1993 г. В. Н. Пармон

*Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск*  
 Поступила в редакцию 05.05.93 г.

Ровно десять лет назад в “Журнале физической химии” была опубликована статья “Предельный коэффициент полезного действия термохимического преобразования солнечной энергии” [1], ставшая предметом критического рассмотрения Н.Д. Гудкова [2]. Автор настоящих строк с удовлетворением может констатировать, что на протяжении всех этих лет наблюдался постоянный интерес к теоретическому прогнозу [1] о большом практическом потенциале термохимических видов преобразования солнечной энергии, ранее почти не обсуждавшихся даже в специальной литературе. В частности, выводы работы [1] послужили основным стимулом к постановке широких исследований в Институте катализа СО РАН в области создания и экспериментального испытания новых действующих устройств для термокаталитического преобразования солнечной энергии. Проведенные исследования полностью подтвердили предсказание о высокой эффективности создаваемых устройств и, как следствие, привели к заметному концептуальному, химико-технологическому и конструкторскому прогрессу в этой ранее мало обсуждавшейся области нетрадиционной энергетики (см., например, [3 - 8]). Более того, в настоящее время можно уверенно утверждать, что термокаталитический метод преобразования солнечной энергии стал рассматриваться в качестве одного из наиболее перспективных методов преобразования солнечной энергии вообще, причем интерес к нему прогрессирует в большом числе стран (см., например, [9]).

К настоящему времени уже созданы и успешно опробованы в полевых условиях солнечные энергоустройства с полезной мощностью в несколько кВт, основанные на использовании обратимой каталитической реакции паровой конверсии метана при 600 - 700°C. Экспериментально зафиксированные к. п. д. этих энергоустройств (по запасанию энтальпии) превышают 40% [3 - 7]. В лабораторных условиях зафиксированы к. п. д. выше 70% [8].

Приближенное выражение для предельного к. п. д. ( $\eta$ ) термохимического преобразования

солнечной энергии в энергию продуктов химических превращений

$$\eta = \eta_T \eta_{\text{хим}} \approx (1 - \alpha T/T_c)(1 - T_0/T), \quad (1)$$

впервые приведенное в работе [1], естественно, многократно пересматривалось и уточнялось, особенно первый его сомножитель  $\eta_T$ , аппроксимирующий предельную эффективность преобразования лучистой солнечной энергии в тепло с температурой  $T$  и ставший основным предметом критического пересмотра в работе [2]. (Здесь  $T_c$  и  $T_0$  – температуры соответственно поверхности Солнца и среды, окружающей приемник солнечного излучения;  $\alpha$  – безразмерный коэффициент,  $\alpha \approx 1$ .) В частности, достаточно подробно рассмотрение этого сомножителя и его внутренней структуры дано в обзорной статье [7], выпавшей, к сожалению, из поля зрения автора работы [2]. Н.Д. Гудков [2] совершенно справедливо отмечает слишком грубый характер выражения

$$\eta_T = 1 - \alpha T/T_c \quad (2)$$

и пытается найти более корректное выражение путем рассуждений, близких к рассуждениям в [7].

Очевидность утверждения о грубости выражения (2) была хорошо известна автору настоящих строк в момент публикации работы [1]. Тем не менее, развитие событий в обсуждаемой области подтвердило разумность отказа от соблазна детализировать выражение для  $\eta_T$ , которое в конкретных условиях определяется, как и указывалось в [1], конструкцией приемника солнечного излучения. Основой для принятия такого решения был очень простой характер выражения (2), отражающий в то же время главные особенности любых корректных выражений для величины  $\eta_T$ : близость  $\eta_T$  к 1 при  $T \ll T_c$  и хорошо известный фундаментальный запрет на возможность нагрева любого тела с помощью теплового излучения до температуры излучающего тела даже при использовании сконцентрированного излучения. Более того, дальнейшие исследования в этой области показали, что выражение типа (2) хорошо аппроксимирует наиболее часто встречающееся и наиболее практически интересное *конвективное* охлаждение приемника сконцентрированного

излучения, когда теплотери являются линейной функцией температуры приемника [7].

Учет *теплового* излучения приемника введением в формулу (2) членов типа  $(T/T_c)^4$  [10] необходимо в том случае, если теплотери излучением доминируют над конвективными [7]. Важно, однако, чтобы эти корректирующие члены вводились в (2) таким образом, чтобы не допустить возможности получения положительных к. п. д. при  $T \rightarrow T_c$ .

Таким образом, наиболее простая аргументированная аппроксимация реального выражения для  $\eta_T$  действительно может иметь вид, предложенный еще в работе [10]:

$$\eta_T = 1 - \alpha T/T_c - \beta (T/T_c)^4,$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – безразмерные коэффициенты, причем хотя бы один из них должен быть больше единицы. Значения  $\alpha$  и  $\beta$  и их соотношение определяются конкретной конструкцией реактора и могут быть найдены, например, с учетом соображений, предложенных в [2, 7]. Очевидно, однако, что предельное значение  $\eta$  будет лишь в небольшой степени зависеть от конкретного вида аппроксимации  $\eta_T$ , поскольку в выражение для  $\eta$  входит еще и полностью корректный множитель  $\eta_{\text{хим}} = (1 - T_0/T)$ , определяющий предельный к. п. д. преобразования тепла с температурой  $T$  в химическую “работу” (увеличение потенциала Гиббса химической системы). Этим и обусловлена достаточная корректность всех окончательных выводов [1], что подтверждено и автором [2].

Автор настоящих строк в целом очень положительно относится к вычислениям предельного

к. п. д., предложенным в работе [2]. Однако хотелось бы обратить внимание на то, что и к ним необходимо подходить как к аппроксимирующим и со значительной степенью осторожности, поскольку они предсказывают положительные значения к. п. д., даже в случае  $T = T_c$  (или в обозначениях [2]  $T_1 = T_s$  – см. выражение (6) в [2]). Как отмечено выше, это нарушает фундаментальные запреты термодинамики.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пармон В.Н. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 4. С. 993.
2. Гудков Н.Д. // Там же. 1993. Т. 67. № 8. С. 1746.
3. Аникеев В.И., Пармон В.Н., Аристов Ю.И. и др. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 1. С. 158.
4. Аникеев В.И., Кузьмин В.А., Кириллов В.А. и др. // Там же. 1987. Т. 293. № 6. С. 1427.
5. Anikeev V.I., Parmon V.N., Kirillov V.A., Zamaraev K.I. // Int. J. Hydrogen Energy. 1990. V. 15. № 4. P. 275.
6. Anikeev V.I., Kirillov V.A. // Solar Energy Materials. 1991. V. 24. P. 633.
7. Аристов Ю.И., Пармон В.Н. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Под ред. В.Н. Пармона и К.И. Замаараева. Наука: Новосибирск, 1991. С. 315.
8. Аристов Ю.И., Пармон В.Н. // Журн. Всерос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. В печати.
9. Solar Energy Materials. 1991. V. 24.
10. Пармон В.Н. // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Ч. 1 / Под ред. К.И. Замаараева. Новосибирск: Наука, 1985. С. 42.

УДК 541.183

## К ОПИСАНИЮ ИЗОТЕРМЫ ПОЛИСЛОЙНОЙ АДсорбЦИИ

© 1993 г. Г. Л. Аранович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 05.11.92 г.

Рассмотрены некоторые проблемы описания изотермы полислойной адсорбции. Проведено критическое сопоставление результатов.

Проблема описания изотермы полислойной адсорбции является очень важной, и нами был выполнен ряд работ по этому вопросу [1 - 5]. В последнее время появилась серия статей [6 - 10], которые в той или иной мере касаются полученных нами результатов, в связи с чем хотелось бы сделать несколько замечаний.

Нами впервые [1] была получена изотерма полислойной адсорбции, отвечающая фундаментальным условиям Касселя-Хилла-Хелси (при малых давлениях переходит в изотерму Генри, а интеграл Гиббса является сходящимся) и соответствующая множеству экспериментальных данных в широком диапазоне концентраций [2 - 5]. В наиболее простом варианте эта изотерма имеет вид:

$$a = \frac{a_m C p / p_s}{(1 + C p / p_s) (1 - p / p_s)^{1/2}}, \quad (1)$$

где  $a$  – величина адсорбции,  $a_m$  – емкость моно-слоя;  $p$  – давление;  $p_s$  – давление насыщенного пара. Для величины  $C$  имеет место соотношение:

$$C = \frac{\rho_n}{\rho_{ж}} [\exp(q/kT) - 1], \quad (2)$$

где  $\rho_n$  и  $\rho_{ж}$  – плотности насыщенного пара и жидкого адсорбтива;  $q$  – энергия связи “адсорбат-адсорбент”;  $T$  – абсолютная температура;  $k$  – постоянная Больцмана.

Кроме указанных принципиальных преимуществ, изотерма (1) обладает также существенной особенностью: она содержит те же параметры, что и изотерма БЭТ, допускает такую же процедуру обработки данных, но лишена главных недостатков изотермы БЭТ (в частности, интеграл Гиббса сходится; интервал значений  $p/p_s$ , в котором изотерма соответствует экспериментальным данным, в 2 - 3 раза шире, чем в случае БЭТ).

Нами получены также более сложные варианты новой изотермы, в частности [2]:

$$a = \left( \frac{a_m C p / p_s}{1 + C p / p_s} \right) \left( \frac{1 - \sigma p / p_s}{1 - p / p_s} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

а также [3]:

$$a = \frac{a_m C p / p_s}{(1 + C p / p_s) (1 - p / p_s)^{\nu}}, \quad (4)$$

где  $\sigma$ ,  $\nu$  – дополнительные параметры. Из приближений (3) и (4) можно получить

$$a = \left( \frac{a_m C p / p_s}{1 + C p / p_s} \right) \left( \frac{1 - \sigma p / p_s}{1 - p / p_s} \right)^{\nu}. \quad (5)$$

Отметим, что полученные соотношения относятся к описанию изотерм типа II и IV (до капиллярной конденсации) по международной классификации.

В работах [6 - 8] предпринята попытка уточнить полученные нами результаты путем учета фазовых переходов в сорбционных слоях. Такая постановка задачи представляет существенный интерес, так как позволяет расширить круг описываемых изотерм (в частности, включить в описание ступенчатые изотермы типа VI). Одна из проблем здесь в том, чтобы найти удачные аппроксимационные уравнения изотерм со ступенями.

Авторы [6 - 8] пошли по другому пути: выполнили численные решения нелинейных уравнений равновесия. Подобные расчеты уже делались (см., например, [11 - 13]), хотя область фазовых переходов в слоях изучена недостаточно. Здесь возникают дополнительные трудности в определении исходных параметров, так как нет удобной процедуры их подгонки по экспериментальным данным (типа процедуры БЭТ).

К сожалению, авторы [6 - 8] не попытались сопоставить полученные изотермы с экспериментом. Между тем это можно сделать, если на рис. 1 работы [8] нанести экспериментальные точки, например, по адсорбции азота на различных адсорбентах. Тогда указанные точки оказываются практически на кривой, соответствующей уравнению (1) (это проделано по нашему уравнению, в частности, в работе [14]). В случае ступен-

чатых изотерм (криптон и др.) экспериментальные точки достаточно далеки от соответствующих кривых рис. 1 работы [8], так как "теоретические" ступени оказываются смещенными в сторону более высоких значений  $p/p_s$  (более 0.8).

В работе [7] по поводу корня  $\omega$  характеристического уравнения утверждается, что точка  $\omega = 1$  не соответствует  $p/p_s = 1$ . Это утверждение ошибочно, так как при  $\omega = 1$  характеристическое уравнение переходит в известное условие расслоения регулярных растворов (см., например, [15]). Расслоению же вакансионного раствора соответствует  $p/p_s = 1$ . Интересно, что в работе [10] также поднимается указанный вопрос, однако в отличие от [7] он решен правильно (с. 2167).

В связи с изложенным в рамках используемого приближения представляется неверной трактовка авторов [7] участка изотермы, близкого к  $p/p_s = 1$ . В работах [9, 10] решается практически та же задача, что и в [6 - 8]. Выполнены расчеты в приближении молекулярного поля (ПМП) и в квазихимическом приближении (КХП). Однако ряд утверждений вызывает возражения. В [10] на с. 2162 читаем: "В работах [15 - 17] показано, что на базе уравнений в ПМП можно получить упрощенные уравнения, описывающие распределение молекул адсорбата вблизи поверхности адсорбента, решение которых дает аппроксимационные выражения для концентрационного профиля и изотермы адсорбции" (см. работу Ю.К. Товбина [15] 1990 г., по библиографии данного сообщения [16], а также – наши статьи 1987 и 1988 гг. [1, 2]). Если "это" было показано нами в 1987 - 1988 гг., то что же было показано в работе [16]?

Внимательное ознакомление с работой [16] несколько удивляет. В конце статьи приведена наша изотерма типа (3) практически без всякой связи с остальным текстом. Однако ссылка указана ошибочно – не на нашу работу, а на другую работу Ю.К. Товбина, не имеющую к приведенной изотерме никакого отношения.

Теперь собственно о результатах [9, 10]. Если рассмотреть аппроксимационные изотермы, то они сводятся к уже полученным нами ранее соотношениям типа (1) - (5); численные же расчеты стандартны (на основе ПМП и КХП они выполнялись, например, еще в [17]).

Рассмотрим некоторые детали расчета. Для анализа исходных нелинейных уравнений в работе [10] используется прием, предложенный нами в [17], – разложение в ряд по  $E/kT$  ( $E$  – энергия взаимодействия "адсорбат-адсорбат"). Можно сравнить, например, уравнения (8), (9), соответствующие решению работы [10] и уравнения (7) - (10) работы [18]. Они просто совпадают. При сравнении уравнения (32) из работы [10] с уравнением (10) работы [19] наблюдается та же картина. В таких случаях принято делать ссылки.

На с. 2168 работы [10] ошибочно утверждается, что коэффициент  $S$  раскрывается нами как  $\exp(q/kT) - 1$ , далее из этого делается вывод о неучете различия внутренних степеней свободы в адсорбате и в газе. Однако обратим внимание на

формулу для коэффициента  $S$  – соотношение (2). Здесь имеется сомножитель  $\rho_n/\rho_g$ , который Ю.К. Товбиным в силу каких-то причин оказывается "незамеченным". На этой же странице работы [10] утверждается, что предложенная нами изотерма в области монослойного заполнения не переходит в изотерму Ленгмюра. Здесь необходимо отметить, что в работе [8, с. 2152] написано прямо противоположное и даже получена формула (24) – изотерма Ленгмюра, соответствующая нашей изотерме в области монослоя. Очевидно, предпочтение следует отдать работе [8].

Какие же аппроксимационные уравнения в настоящее время могут быть рекомендованы для расчета полислойной адсорбции? Ответ на этот вопрос дают соотношения (1) - (5). Необходимо подчеркнуть, что соотношение (1) имеет всего два подгоночных параметра ( $a_n$  и  $C$ ), но позволяет расширить (по сравнению с БЭТ) диапазон работоспособности изотермы без увеличения числа параметров. Уравнения (3), (4) – трехпараметрические, уравнение (5) содержит четыре подгоночных параметра и поэтому представляется менее полезным.

Еще раз подчеркнем, что применимость соотношений (1) - (5) ограничивается изотермами типа II и IV (до капиллярной конденсации). Для ступенчатых изотерм (типа VI) таких простых аппроксимационных соотношений пока нет.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3251; № 1. С. 86.
2. Аранович Г.Л. // Там же. 1988. Т. 62. № 11. С. 3000.
3. Аранович Г.Л. // Там же. 1989. Т. 63. № 3. С. 719.
4. Aranovich G.L. // J. Coll. and Int. Sci. 1991. V. 141. № 1. P. 30.
5. Aranovich G.L. // Langmuir. 1992. V. 8. № 2. P. 736.
6. Мамлеев В.Ш., Астапенко Л.В., Гладышев П.П. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1572.
7. Мамлеев В.Ш., Астапенко Л.В., Гладышев П.П. // Там же. 1992. Т. 66. № 7. С. 1836.
8. Мамлеев В.Ш., Астапенко Л.В., Гладышев П.П. // Там же. 1992. Т. 66. № 8. С. 2148.
9. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Там же. 1992. Т. 66. № 6. С. 1597.
10. Товбин Ю.К. // Там же. 1992. Т. 66. № 8. С. 2162.
11. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 291 с.
12. Wagner P., Binder K. // Surf. Sci. 1986. V. 175. P. 421.
13. Retter U. // J. Electroanal. Chem. 1987. V. 236. P. 21.
14. Robens E. // Powder & Bulk Magazine. 1991. V. 115. № 7/8. P. 300.
15. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982. С. 423.
16. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 917.
17. Lane J.E. // Austr. J. Chem. 1968. V. 24. P. 827.
18. Аранович Г.Л., Жуховицкий А.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 5. С. 1116.
19. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1330.
20. Аранович Г.Л. // Там же. 1990. Т. 64. № 11. С. 3124.

УДК 541.183

## ПОЛИСЛОЙНАЯ АДсорбция И АППРОКСИМАЦИОННЫЕ ИЗОТЕРМЫ

© 1993 г. Ю. К. Товбин

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва

Поступила в редакцию 22.02.93 г.

Показано, что в работах Г.Л. Арановича нет учета различия внутренних степеней свободы молекул в газе и адсорбированном состоянии и в области монослойного заполнения изотермы адсорбции не переходят в изотерму Ленгмюра.

Автор [1] не согласен с утверждением [2, 3], что в работе [1] нет учета внутренних степеней свободы, и в области монослойного заполнения изотермы не переходят в уравнение Ленгмюра.

Рассмотрим, как получаются формулы [1], и сопоставим их с другими, приведя все формулы к одним обозначениям. Для сравнения адсорбционных констант приведем формулу БЭТ [4]:

$$\begin{aligned} n/n_m &= Cx / [(1-x)(1+(C-1)x)], \\ C &= a_1/a_2 = t \exp[\beta(q_1 - q_2)], \\ \beta &= (k_B T)^{-1}, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $n$  – величина адсорбции,  $n_m$  – емкость монослоя,  $x = p/p_s$ ,  $p$  – давление,  $p_s$  – давление насыщенного пара,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $t = B_1/B_2$ ,  $a_i = B_i \exp(\beta q_i)$  – константа уравнения Ленгмюра (или Генри, если речь идет о полном содержании молекул, а не избыточном) для молекул первого ( $i = 1$ ) или второго ( $i = 2$ ) слоя;  $q_i$  – энергия связи молекулы в слое  $i$ . В модели БЭТ свойства молекул второго слоя полагаются равными свойствам молекул в жидкой пленке. Величина  $t$  в кинетическом и статико-механическом подходах имеет согласованные между собой трактовки [5]. Величины  $t$  зависят от внутренних степеней свободы, их явный вид указан в [3, 5], их численные значения могут меняться от 0.02 до 20 [4] или от  $10^{-5}$  до 10 [6]. Формула Ленгмюра может быть представлена в двух эквивалентных видах [5]:

$$\theta_1 = n/n_m = a_1 p / (1 + a_1 p) = Cx / (1 + Cx), \quad (2)$$

где константы  $a_1$  и  $C$  – те же, что и в формуле (1). При малых  $x$  уравнения (1), (2) переходят в уравнение Генри:  $\theta_1 = a_1 p = Cx$ .

Наиболее последовательный вывод обсуждаемых формул [1] дан в работе [7]. Проследим за

преобразованиями с того места, которое не вызывает сомнений (абзац с формулами (18) – (22) [7]):

$$\Gamma = n_m \delta_1 \gamma,$$

$$\gamma = [(1 - \sigma N_\infty / N_\infty^*) / (1 - N_\infty / N_\infty^*)]^{1/2}, \quad (3)$$

$$\delta_1 = N(1) - N_\infty,$$

$$N(1) = N_\infty / [N_\infty + (1 - N_\infty) \exp(\beta \Delta q)],$$

где  $N(1)$  – мольная доля компонента пара в первом слое,  $N_\infty$  – его значение в объеме пара,  $\Delta q$  – чистая теплота адсорбции. Ранее в тексте [7] вместо  $\Delta q$  фигурирует изменение свободной энергии молекулы при ее адсорбции  $\Delta H(1)$ . В [7] не указывается, какая связь существует между  $\Delta H(1)$  и внутренними степенями свободы молекулы, а в более ранней работе [8] величина  $\Delta H(1)$  определялась только через энергетические вклады взаимодействий адсорбент–адсорбат и адсорбат–адсорбат;  $\sigma$  – параметр теории (его вид зависит от структуры приповерхностной области, приближения учета взаимодействия адсорбат–адсорбат и радиуса потенциала этого взаимодействия [3], для данного анализа конкретный его вид несущественен).

Подставляя  $N(1)$  в  $\delta_1$  и полагая, что  $N_\infty \ll 1$ , после преобразования получим (здесь в отличие от [7] параметр  $\sigma \neq 0$ )

$$\Gamma = \frac{n_m C_A N_\infty / N_\infty^*}{(1 + C_A N_\infty / N_\infty^*)} \gamma, \quad (4)$$

$$C_A = N_\infty^* [\exp(-\beta \Delta q) - 1],$$

где  $N_\infty^*$  – значение  $N_\infty$  в точке расслаивания (конденсации),  $N_\infty^* \ll 1$ . “В обозначениях, принятых в

теории адсорбции паров, изотерма (23) (здесь (4)) принимает вид

$$\theta = n/n_m = \frac{C_A x (1 - \sigma x)^{1/2}}{(1 + C_A x) (1 - x)^{1/2}}, \quad (5)$$

где вместо  $N_\infty/N_\infty^*$  поставлено  $p/p_s(=x)$  [7]. Далее на с. 3008: "Значение  $N_\infty^*$  равно отношению плотности насыщенного пара ( $\rho_n$ ) к плотности жидкости ( $\rho_{ж}$ ) при данной температуре..." [7], т.е.  $N_\infty^* = \rho_n/\rho_{ж}$ .

Проанализируем этот вывод. В выражении для  $N(1)$  (3) уже отсутствуют вклады внутренних степеней свободы, поэтому их не может быть и дальше в формуле (5), т.е.  $m = 1$  в формуле (1). Тем не менее в работе [1] это отрицается. Фактически в работе [1] утверждается, что любой множитель перед экспонентой называется предэкспонентой и, как следствие, он должен учитывать внутренние степени свободы.

Переход от формулы (4) к формуле (5) осуществляется заменой  $\Gamma$  на  $n$  (избыточная величина начинает называться полной) и  $N_\infty/N_\infty^*$  на  $p/p_s$ . Обоснование таких замен одно – в реальных газах плотность паровой фазы мала и ею можно пренебречь. Строго говоря, в числителе (4) при переходе от формулы (3) уже отсутствует сомножитель  $(1 - N_\infty)$  по той же причине. Логичность данного обоснования и сделанных переходов вроде бы не вызывает сомнения. Но тогда тот же самый результат должен получиться, если условие  $N_\infty \ll 1$  использовать непосредственно в формуле (3). Это приводит к  $\delta_1 = N_\infty \exp(-\beta \Delta q)$ , т.е. формула годится только для области Генри. Поэтому переход с условием  $N_\infty \neq 0$  должен быть выполнен последовательно на всех этапах расчета величины полного заполнения

$$\theta = \Gamma/n_m + \kappa N_\infty, \quad (6)$$

и лишь в конечных выражениях можно положить  $N_\infty \sim 0$  ( $\kappa$  – ширина приповерхностной области). Сделаем этот переход более подробно, чем в [3], для случая однородной поверхности. Выражение для  $\delta_1$  в формуле (3) в обозначениях [3] ( $N(1) = \theta_1$ ,  $N_\infty = \theta_g$ ) имеет вид

$$\delta_1 = \theta_g (1 - \theta_g) \times \\ \times (a_1/a_g - 1) / [1 + \theta_g (a_1/a_g - 1)]. \quad (7)$$

Здесь дополнительно учтены вклады внутренних степеней свободы, в формуле (1)  $m \neq 1$ . Выражение для  $\gamma$  будем считать таким же, как в формуле (3). Для перехода к полному содержанию молекул необходимо иметь выражение для  $\theta_g$ . Для решеточной модели его вид определен в [3], здесь ограничимся формулой  $\theta_g = a_g p / (1 + a_g p)$ . Проверим, совпадает ли эта формула с определе-

нием величины  $\delta_1$  в (3). Для этого подставим ее в формулу (7):

$$\delta_1 = \frac{\theta_g (1 - \theta_g) (a_1 - a_g)}{a_g + \theta_g (a_1 - a_g)} = \\ = \frac{a_g p (a_1 - a_g)}{(1 + a_g p) [a_g (1 + a_g p) + a_g p (a_1 - a_g)]} = \\ = \frac{p (a_1 - a_g)}{(1 + a_1 p) (1 + a_g p)} = \theta_1 - \theta_g, \quad (8) \\ \theta_1 = a_1 p / (1 + a_1 p),$$

где  $\theta_1$  дается формулой Ленгмюра (2). Теперь подставим в формулу (6) ее составляющие

$$\theta = \theta_1 \gamma + \theta_g (\kappa - \gamma). \quad (9)$$

При малых  $x$  разность  $(\kappa - \gamma)$  порядка единицы. С увеличением  $x$  величины  $\gamma$  и  $\kappa$  согласованно монотонно с одинаковой скоростью увеличиваются. Если исключить окрестность точки  $x \sim 1$ , то главный вклад в формулу (9) дает первое слагаемое. В итоге, аппроксимационное уравнение полислоистой изотермы адсорбции на однородной поверхности имеет вид

$$\theta = B \gamma, \quad B = Cx / (1 + Cx), \quad (10)$$

где константа  $C$  определена в (1). Она имеет мало общего с константой  $C_A$  (4). Если даже положить  $m = 1$  в (1) и  $\exp(-\beta \Delta q) \gg 1$ , то наличие сомножителя  $N_\infty^*$  приводит к перенормировке величин  $\Delta q$ , определенных из экспериментальных данных. Так, если  $N_\infty^* \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ , то найденные по формулам [1] величины  $\Delta q$  должны быть изменены на (4.6 - 6.9)RT.

Формула (10) в отличие от формулы (1) дает более корректное описание изотермы полислоистой адсорбции, так как основана на более строгой модели и в отличие от формул [1, 7, 8] коэффициент  $C$  в (10) и работе [3] имеет строгое статистико-механическое обоснование. Таким образом, формулы [1] не учитывают внутренние степени свободы молекул и в области монослойного заполнения не переходят в изотерму Ленгмюра.

В заключение хочу отметить, что не согласен с претензиями автора [1] на формулу работы [2]. Полученная в [2] аппроксимационная изотерма полислоистой избыточной адсорбции относится к неоднородной поверхности<sup>1</sup>. В частном случае однородной поверхности из нее получаются формулы [7], если  $m = 1$ .

Прием разложения по параметру  $\beta \epsilon$  (где  $\epsilon$  – энергия взаимодействия адсорбат–адсорбат) не предложен автором [1], а используется в различных научных исследованиях со времени получения Больцманом своего знаменитого распре-

<sup>1</sup> К сожалению, в работе [2] ссылки [11] и [12] были переставлены (в данной статье ссылки [7] и [10] соответственно).



деления – именно из него следует этот параметр. Кроме того, некорректно цитирование работ Г.Л. Арановича при использовании формулы (8) [3] (представляющей общую структуру линейного разностного уравнения второго порядка, так как общая структура таких нелинейных уравнений указана еще в работе [9]), формулы (9) [3] (представляющей формулу решения квадратного уравнения, известную из школьного курса алгебры), а также формулы (32) [3] (структура уравнений полислоистой адсорбции в зависимости от радиуса потенциала взаимодействия адсорбат–адсорбат была исследована в работе [10] и ссылка на нее должна была быть в работе [11], к тому же в [11] ошибочно указано, что разностные уравнения четвертого порядка получаются при учете взаимодействий во второй координационной сфере).

Далее, результаты [3] не содержат формул типа (1), (2), (4) [1]; полученные в [3] формулы являются лишь формулами “типа” (3) [1] (на самом деле, как показано выше, это разные формулы); наконец, в предыдущих работах автора [1] нет формулы типа (5) [1] – данный тип формул появился впервые в [1] после работы [3].

---

*Примечание.* Публикацией статей Г.Л. Арановича и Ю.К. Товбина, в которых отражена личная позиция каждого из авторов, редколлегия завершает дискуссию между ними.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2323.
2. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. С. 917.
3. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2162.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
6. Kemball C., Schreiner G.D.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 5605.
7. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3000.
8. Аранович Г.Л. // Там же. 1987. Т. 61. С. 86.
9. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
10. Товбин Ю.К. // Поверхность. 1985. № 6. С. 33.
11. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 3124.

МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО  
СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ,  
АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ\*

УДК 541.183-546.92

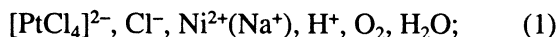
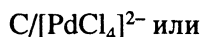
СЕЛЕКТИВНОСТЬ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ  
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ

© 1993 г. Ю. А. Тарасенко, А. А. Багреев, В. В. Яценко

Академия наук Украины,  
Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев

С помощью сорбционных измерений, методов проточной микрокалориметрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены причины селективного поглощения благородных металлов (платины, палладия и золота) активными углями (АУ) из минерализованных солянокислых и цианидных растворов. Показана роль ионообменного, комплексообразующего и электрохимического факторов в сорбции благородных металлов на АУ из растворов с большим фоновым содержанием никеля. Установлено, что селективность сорбции определяется восстановительным механизмом поглощения ионов благородных металлов активными углями.

Активные угли (АУ) давно и успешно применяются для извлечения благородных металлов из минерализованных растворов [1]. Но лишь в последние годы началось всестороннее изучение причин селективного действия АУ при сорбции благородных металлов из растворов сложного солевого состава [2 - 4]. В данной работе для выяснения особенностей взаимодействия ионов благородных металлов и сопутствующих им ионов-примесей с АУ были изучены модельные системы:



Выбор этих систем был обусловлен рядом причин. Палладий, платина и никель в кислых средах, золото и никель в щелочных средах всегда входят в составы производственных растворов гидрометаллургического передела. Поглощение ионов палладия и платины на АУ из солянокислых растворов может сопровождаться восстановлением их до металлического состояния. Катионы  $Ni^{2+}$ , как катионы электроотрицательного металла, на АУ восстанавливаться не могут. Сопоставление потенциалов восстановления ионов  $[Au(CN)_2]^-$  с исходным и стационарным потенциалами АУ [5] отвергает возможность восстановления ионов золота до металла в цианидном растворе, в отличие, например, от хлоридного (рис. 1). Действительно, если при контакте АУ с золотосодержащим хлоридным раствором поверхность угля мгновенно покрывается металлом, то в цианидных растворах результаты рентгенофазового анализа и электронно-микро-

скопических исследований показывают, что новая фаза на поверхности АУ не обнаруживается. Тем более не могут восстанавливаться углем ионы комплексных цианидов неблагородных металлов, потенциалы восстановления которых лежат отрицательнее  $-1В$ .

Известно [6], что ионы благородных металлов легко вступают во взаимодействие с различными ненасыщенными органическими соединениями. Эти процессы экзотермичны и приводят к образованию достаточно стабильных  $\pi$ -комплексов, на состояние равновесия которых влияет концентрация в растворе свободных ионов лиганда. Поэтому логично, что АУ, имеющие на поверхности большое количество валентно-ненасыщенных и, соответственно, весьма реакционноспособных атомов углерода, также могут взаимодействовать с соединениями благородных металлов.

Таким образом, возможность селективного извлечения благородных металлов связана с особенностями поведения АУ как сорбционной матрицы, для которой характерны:

– анионный обмен, за счет которого следует ожидать более предпочтительного поглощения анионов благородных металлов по сравнению с катионами;

– поверхностное комплексообразование с формированием связей металл–углерод;

– возможность самопроизвольного восстановления ионов благородных металлов за счет электронодонорных свойств АУ.

Поэтому с целью выяснения действия возможных механизмов сорбции – ионообменного, комплексообразующего и электрохимического были изучены сорбционные характеристики углей различной природы, тепловые эффекты, сопровож-

\* г. Москва, 29 июня - 3 июля 1992 г., см. "Журнал физической химии" № 10 за 1993 г.

дающие сорбцию и десорбцию благородных металлов на поверхности углеродной матрицы.

В качестве сорбентов использовали синтетические АУ сферической грануляции марок СКН и СКС [7 - 9], полученные путем карбонизации сополимеров стирола и дивинилбензола (СКС) и винилпиридиновых смол (СКН), с последующим активированием карбонизата парами воды. Эти угли, как было показано ранее [7, 8], обладают повышенными в сравнении с техническими углями анионообменными и восстановительными свойствами. Характеристики углей приведены в табл. 1, где приняты следующие обозначения:  $\Sigma V$  – суммарный объем пор,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $V_{\text{ми}}$  и  $V_{\text{ме}}$  – объемы микро- и мезопор,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $S_{\text{уд}}(\text{Ar})$  и  $S_{\text{уд}}^{\text{ме}}$  – удельные поверхности по аргону и мезопор,  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Адсорбционные измерения проводили методом отдельных навесок в статических условиях при  $20^\circ\text{C}$ . Сорбцию золота, серебра и никеля осуществляли из цианидных ( $\text{pH } 10$ ) [5, 10], а платины, палладия и никеля – из хлоридных ( $\text{pH } 0 - 2$ ) [4, 8] растворов, причем используемые системы моделировали составы растворов гидрометаллургических переделов. После установления практически неизменного распределения металлов между жидкой и твердой фазами (1 - 3 сут) уголь отделяли от раствора. Содержание металлов в растворах определяли атомно-абсорбционным и спектрофотометрическим методами. Величины сорбции ( $A$ ,  $\text{мг}/\text{г}$ ) рассчитывали по убыли концентрации металлов в растворе до и после контакта угля с раствором.

Тепловые эффекты, которыми сопровождалась сорбция ионов благородных металлов и никеля на АУ, измерены на проточном сорбционном микрокалориметре ЛКВ-2107. Методика экспериментов изложена в работах [3, 4]. Предварительная последовательная фиксация тепловых эффектов взаимодействия угольной матрицы с дистиллированной водой (смачивание) и фоновым раствором (ионный обмен) позволила выделить количество тепла, связанное только с процессом взаимодействия ионов металлов с углеродным сорбентом.

Состояние адсорбированных на поверхности АУ металлов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе IEE-15 (Varian). Подготовку образцов и съемку спектров проводили по методике, описанной в [11, 12].

Сопоставление количеств поглощенных благородных металлов (Pd, Pt, Au) и неблагородных примесей (Ni) от равновесной концентрации ионов металлов в растворе показывает [4, 10] (рис. 2), что в индивидуальных растворах предельная сорбция углем благородных металлов в 10 - 20 раз превышает эти показатели для ионов примесей. Кроме того, присутствие в системах

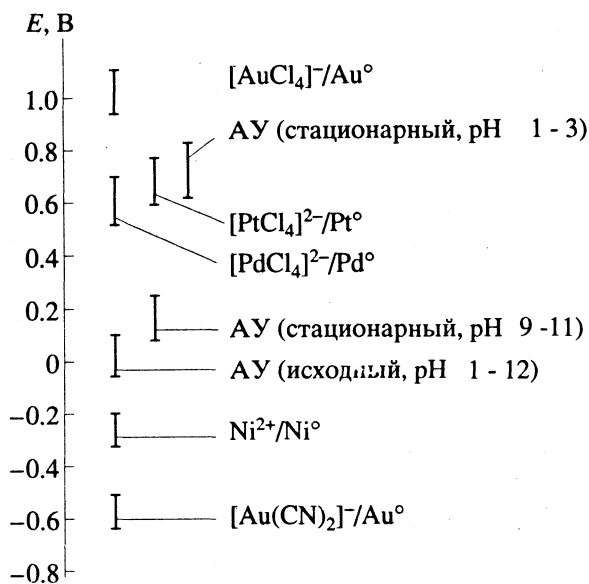


Рис. 1. Схема рабочих потенциалов в системе (1).

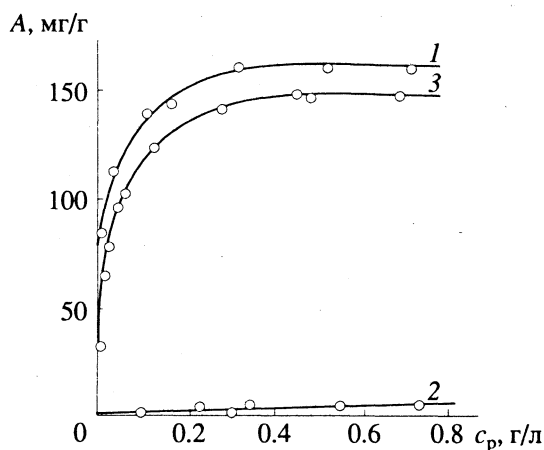


Рис. 2. Зависимости сорбционной емкости угля СКН от концентрации ионов палладия (1) и никеля (2), а также палладия на фоне 20 г/л никеля (3) из солянокислых растворов.

вместе с благородным металлом большого избытка ионов никеля лишь незначительно снижает сорбцию благородных металлов.

При адсорбции цианидов золота и никеля из щелочных растворов было установлено, что количество поглощенного углем золота намного превышает сорбцию сопутствующего никеля [3]. Исследована селективность действия углей СКС и анионообменной смолы АМ-2Б при извлечении золота и серебра из цианидного раствора выщелачивания гравиконцентрата [10]. Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что угли СКС значительно превосходят по селективности анионит АМ-2Б. Кроме того, обращает на себя внимание возможность достижения на углях СКС почти 100%-ной селективности извлечения

**Таблица 1.** Характеристики пористой структуры активных углей

Уголь	$\Sigma V$	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	$S_{\text{уд}}(\text{Ar})$	$S_{\text{уд}}^{\text{ме}}$
СКН	1.17	0.45	0.58	960	100
СКС-2	0.85	0.32	0.42	780	54
СКС-4	0.96	0.30	0.47	880	90
СКС-6	1.24	0.46	0.46	1000	172

**Таблица 2.** Селективность сорбции золота и серебра из многокомпонентного цианидного раствора

Образец	$c_p$		$A$		$K_{\text{сел}}^{\%}$
	золото		серебро		
Исходный раствор	60.3		23.7		180.5
СКС-2	0.3	12.0	1.3	4.5	171.2
СКС-4	0.5	12.0	2.1	4.3	180.6
СКС-6	0.1	12.0	0.9	4.6	168.9
АМ-2Б	0.9	11.9	3.3	4.1	89.6

золота и серебра из многокомпонентных растворов. В табл. 2:  $c_p$  – равновесная концентрация металла в растворе, мг/л;  $A$  – емкость сорбента, мг/г;  $K_{\text{сел}}$  – коэффициент селективности, отношение суммарной емкости по золоту и серебру к общей сумме сорбированных металлов, %; ПМ – примесные металлы (Cu, Zn, Fe, Ni, Co).

Сравнительный анализ дифференциальных тепловых эффектов при сорбции и десорбции палладия, платины и никеля (рис. 3) показывает, что сорбция анионов палладия и платины и катионов никеля из кислых хлоридных растворов на АУ сопровождается экзотермическими эффектами, однако величина последнего для анионов Pd и Pt приблизительно в 15 - 20 раз больше, чем для катиона никеля. Рассчитанные энтальпии сорбции палладия, платины и никеля составляют соответственно  $-\Delta H([\text{PdCl}_4]^{2-}) = 30.7$ ,  $-\Delta H([\text{PtCl}_4]^{2-}) = 31.8$  и  $-\Delta H(\text{Ni}^{2+}) = 4.5$  кДж/моль. Характерным является также различие в обратимости процессов сорбции сопоставляемых ионов. Если для палладия и платины тепловой эффект десорбции не наблюдается, то для никеля величины экзотермического эффекта сорбции и эндотермического эффекта десорбции практически совпадают. Это свидетельствует о полной обратимости сорбции никеля и практически необратимой сорбции палладия и платины в условиях эксперимента.

Измерения тепловых эффектов, сопровождающих поглощение комплексных цианидов золота и никеля, показали, что тепловой эффект, наблюдаемый при сорбции золота, значительно (в 20 раз) превышает тепловой эффект, сопро-

вождающий сорбцию никеля, в расчете на 1 моль сорбированного металла [3].

Изучение методом РФЭС состояния палладия, сорбированного на АУ (рис. 4), свидетельствует, что основное состояние его характеризуется полосой 337.0 эВ. Кроме того, имеется слабое проявление полос 339.6<sup>1</sup> и 335.7 эВ, отвечающих энергиям связи Pd 3d(5/2). По отношению к линиям палладия в индивидуальных соединениях  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  (338.4 эВ) и  $\text{PdCl}_2$  (337.5 - 337.9 эВ) [12] для адсорбированного состояния наблюдается смещение в область более низких энергий, что свидетельствует о значительном взаимодействии иона с углеродной матрицей с образованием прочного поверхностного комплекса, характеризующегося переносом заряда с матрицы на палладий.

Возможность образования таких комплексов отмечалась в работе [13], где изучались закономерности адсорбции  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  на различных углеродных носителях. Интересно отметить, что состояние Pd с энергией связи 337.0 эВ, фиксируемое как основное на синтетическом активном угле СКН, близко к состоянию Pd(I) в комплексе<sup>1</sup>  $\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ -графит [14]. Спектральная линия 335.7 эВ оказывается практически совпадающей с линией металлического палладия 335.7 - 335.8 эВ.

На рис. 4 приведены штрих-диаграммы РФЭС-спектров, определяющие химическое состояние платины на АУ. Для платины, адсорбированной на АУ из сильноокислых растворов, основное состояние отвечает энергии связи  $E_{\text{св}}$  платины  $4f(7/2) = 73.6$  эВ, т.е. по сравнению с энергией связи платины в  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (73.1 - 73.2 эВ) происходит смещение в область более высоких энергий. Для платины, адсорбированной на АУ из слабоокислых растворов, основным состоянием становится полоса 71.6 эВ, соответствующая дисперсной металлической платине. Следует отметить, что в обоих случаях в спектрах проявляются полосы с энергией 74.5 - 74.7 эВ, отвечающие состоянию платины в комплексах Pt-C [12].

Сопоставительный анализ РФЭС-спектров адсорбированных цианидов золота и никеля показал принципиальное отличие адсорбированных состояний этих металлов на АУ [3, 11]. Энергия связи электронов  $4f(7/2)$  – золота и 2p- никеля в металлическом состоянии, в простых и комплексных цианидах, в цианидах металлов, сорбированных на АУ, приведены на штрих-диаграмме (рис. 4). Из рис. 4 следует, что сдвиг энергии  $4f(7/2)$ -электронов золота соответствует значительному (на 1.5 эВ) переносу электронной плот-

<sup>1</sup> Состояние с  $E_{\text{св}} = 339.6$  эВ идентифицировано в [13], как отвечающее взаимодействию иона  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  с электронодефицитными участками АУ.

ности с поверхности АУ на атом золота в сорбированном комплексе. Это свидетельствует, что адсорбированные анионы золота вступают во взаимодействие с АУ.

Данные РФЭС показывают, что перенос электронной плотности с поверхности АУ на сорбированный ион ауроцианида столь значительный (формальная степень окисления золота 0.3), что создаются условия для кластерообразования, т.е. объединения 6 - 13 единичных атомов в поверхностное кластерное соединение с многоцентровой связью металл-металл: Au<sub>6</sub>, Au<sub>8</sub>, Au<sub>9</sub>, Au<sub>11</sub>, Au<sub>13</sub>. С учетом наличия необходимых условий для образования кластеров (поверхность АУ выступает как комплексообразователь, электродонорный лиганд, стабилизирующий поверхностный комплекс) результатом взаимодействия цианида золота с АУ следует считать образование именно поверхностных кластерных соединений.

Химические сдвиги, наблюдаемые в РФЭ-спектрах при сорбции цианида никеля, позволяют констатировать донорно-акцепторный характер взаимодействия центрального атома этого комплекса с поверхностью АУ, причем поверхность АУ является акцептором.

Таким образом, изучение методом РФЭС химического состояния благородных металлов, сорбированных на АУ, свидетельствует о взаимодействии ионов палладия, платины и золота с углеродной матрицей с образованием поверхностного комплекса, характеризующегося переносом заряда с матрицы АУ на ион благородного металла. При этом в случае адсорбции золота происходит поверхностная химическая реакция образования на АУ кластерного соединения с многоцентровой связью металл-металл. В случае сорбции ионов палладия и платины в зависимости от состава раствора может происходить их электрохимическое восстановление с формированием металлической фазы или поверхностных комплексов со связью металл-углерод, тогда как при сорбции никеля происходит лишь донорно-акцепторное взаимодействие.

Анализ причин селективного поглощения благородных металлов активными углями может быть проведен лишь с учетом их ионообменной и восстановительной функций, а также реакционной способности углеродной матрицы.

Рассмотрим действие ионообменного механизма на примере сорбции палладия и никеля из солянокислых растворов [4].

Прежде всего, в рамках представлений А.Н. Фрумкина [15], при контакте с атмосферой

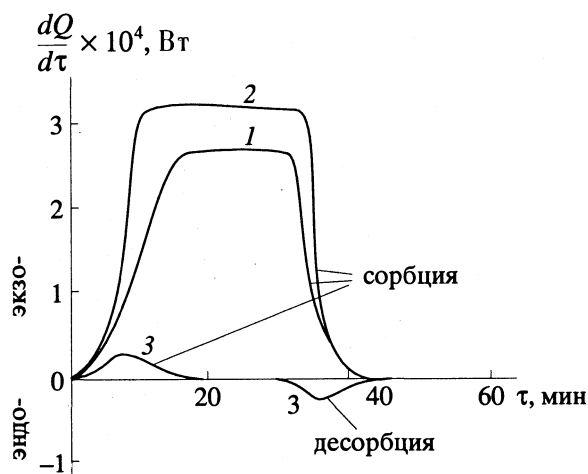
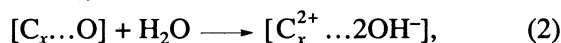
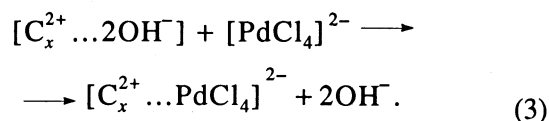


Рис. 3. Дифференциальные тепловые эффекты сорбции и десорбции ионов палладия (1), платины (2) и никеля (3) из солянокислых растворов.

и раствором АУ функционируют в качестве кислородного газового электрода:



где  $[C_x^{2+} \dots 2OH^-]$  — положительно заряженная поверхность АУ с ионами  $OH^-$  в наружной обкладке двойного электрического слоя. В солянокислых растворах  $PdCl_2$  при избыточной концентрации  $HCl$  доминирующей является форма  $[PdCl_4]^{2-}$ , тогда как никель в соляно- и сернокислых растворах находится в катионной форме. Поэтому при контакте АУ с раствором, содержащим ионы  $[PdCl_4]^{2-}$  и  $Ni^{2+}$ , на первом этапе будет происходить анионный обмен по схеме:



В то же время, обмен ионов  $OH^-$  на катионы никеля не происходит, хотя небольшое количество катионов никеля может сорбироваться за счет наличия на поверхности АУ, находящегося в контакте с воздухом, катионообменных функциональных групп (в основном карбоксильных) [16]. Таким образом, при наличии лишь ионообменного механизма сорбции в случае совместного присутствия в растворе ионов  $[PdCl_4]^{2-}$  и  $Ni^{2+}$  сорбция палладия предпочтительнее на фоне большого избытка никеля.

Как было показано результатами по калориметрии и РФЭС, сорбция благородных металлов на АУ сопровождается образованием поверхностного комплекса. Учет известной закономерности возрастания стабильности связи "металл-углерод" в металлокомплексных соединениях по мере

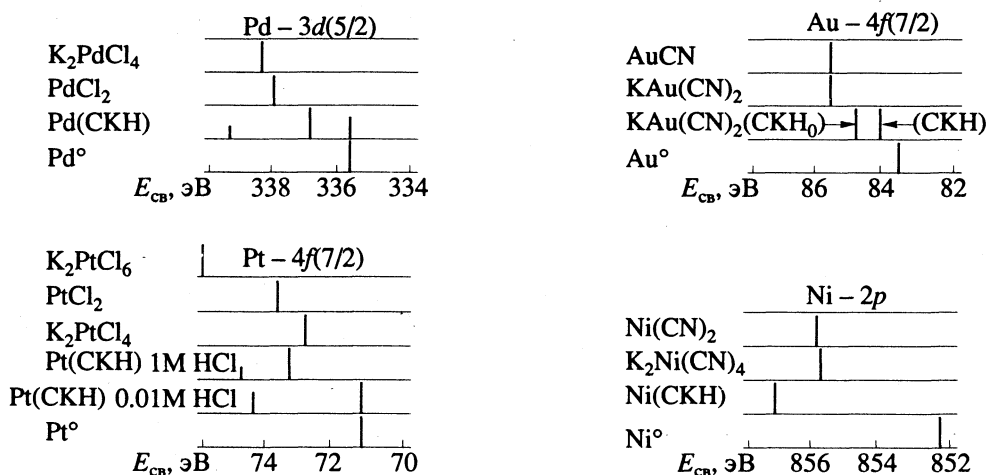


Рис. 4. Штрих-диаграммы РФЭ-спектров адсорбированных на АУ палладия и платины из солянокислых растворов и золота и никеля из цианидных растворов.

роста порядкового номера металла [6] позволяет предположить, что в случае взаимодействия рассматриваемых ионов с ароматической системой угля комплексы палладия, платины и золота будут более прочными, чем комплексы никеля.

Поэтому протекание поверхностной реакции в случае палладия и платины, как и при сорбции золота, является второй причиной селективности поглощения благородных металлов на фоне высоких концентраций никеля.

И наконец, электрохимическое восстановление ионов палладия и платины углем в системе (1) возможно, когда потенциал АУ, который он приобретает при формировании кислородного электрода, будет отрицательнее потенциала пары  $[\text{MeCl}_4]^{2-}/\text{Me}^\circ$ .

$$\Delta E = E([\text{MeCl}_4]^{2-}/\text{Me}^\circ) - E(\text{АУ}) > 0, \text{Me} = \text{Pt}, \text{Pd}. \quad (4)$$

Действительно (рис. 1), рабочий потенциал процесса восстановления ионов палладия и платины в растворе выбранного для эксперимента состава лежит в области значений стационарного потенциала АУ. Поэтому сорбция палладия и платины сопровождается восстановлением их ионов до металла; никель же, как электроотрицательный элемент, в данных условиях электрохимически восстанавливаться не может. Таким образом, электрохимическое восстановление ионов углем в случае палладия и платины является третьим фактором, обуславливающим селективность сорбции в системе (1) за счет различия в потенциалах восстановления.

В заключение следует отметить, что при сорбции на АУ палладия и платины из хлоридных растворов, как и золота из цианидных растворов, в основе селективности лежат единые по своей природе процессы образования поверхностных комплексов с переносом заряда и последующим формированием кластероподобных состояний в

случае золота или восстановлением до металлической фазы в случае палладия и платины.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их применение. Л.: Химия, 1984. 216 с.
2. Грабовский А.И., Иванова Л.С., Сторожук Р.К. и др. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. № 4. С. 801.
3. Стрелко В.В., Дударенко В.В., Тарасенко Ю.А. и др. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 11. С. 1157.
4. Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А., Багреев А.А. и др. // Там же. 1991. Т. 57. № 9. С. 920.
5. Дударенко В.В., Каздобин К.А. // Там же. 1986. Т. 53. № 1. С. 42.
6. Губин С.П., Шульпин Г.Б. Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука, 1984. 282 с.
7. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. Киев: Наук. думка, 1979. 286 с.
8. Стрелко В.В., Тарасенко Ю.А., Лавриненко-Омецинская Е.Д. и др. // Укр. хим. журн. 1991. Т. 57. № 10. С. 1065.
9. Стрелко В.В., Коровин Ю.Ф., Картель Н.Т. и др. // Там же. 1984. Т. 50. № 11. С. 1157.
10. Тарасенко Ю.А., Дударенко В.В., Марданенко В.К. и др. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 61. № 7. С. 1489.
11. Дударенко В.В., Стрелко В.В., Немошкаленко В.В. и др. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 52. № 7. С. 708.
12. Нефедов В.И. Рентгеновская спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
13. Симонов П.А., Семиколонов В.А., Лихолобов В.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 12. С. 2719.
14. Темкин О.Н., Брук Л.Г. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 2. С. 206.
15. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979. 260 с.
16. Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 200 с.

**МАТЕРИАЛЫ II МЕЖДУНАРОДНОГО  
СИМПОЗИУМА ПО ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ,  
АДСОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ**

УДК 541.13:541.183

**ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СОРБЦИЯ КАК МЕТОД РАЗДЕЛЬНОГО  
ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ**

© 1993 г. Ю. А. Тарасенко, Г. В. Резник, А. А. Багреев, А. А. Лысенко

Академия наук Украины, Институт сорбции и проблем эндоэкологии, Киев

Развит методологический подход к решению задач аффинажа и разделения металлов в гидрометаллургических процессах при помощи активных углей (АУ). Подход основан на представлениях об электрохимической природе восстановительных свойств АУ. Показана возможность глубокого извлечения благородных металлов из минерализованных растворов, отдельного выделения металлов и одновременного получения металлизированных углей.

Задача отделения благородных металлов от неблагородных и отдельного извлечения различных благородных металлов из растворов сложного солевого состава может быть решена методом восстановительной сорбции (ВС) на активных углях [1].

Активные угли (АУ) являются полифункциональными материалами, причем их синтетические разновидности характеризуются не только выраженной способностью к молекулярной сорбции, поверхностному комплексообразованию и ионному обмену, но обладают и значительными восстановительными свойствами [2]. Имея целью комплексное решение проблемы извлечения благородных металлов, целесообразно исследовать, прежде всего, именно восстановительные свойства АУ.

Цель данной работы – развитие предложенного авторами метода ВС применительно к решению задачи отдельного выделения металлов из растворов сложного состава. Здесь развивается концепция об электрохимической природе самопроизвольного восстановления ионов металлов на АУ. Эта концепция в работах других исследователей не рассматривалась, хотя именно она позволяет объяснить имеющийся набор экспериментальных фактов.

Реакция электрохимического восстановления ионов металла термодинамически возможна, если ее равновесный потенциал положительнее рабочего потенциала поверхности АУ:

$$\Delta\phi = \phi[\text{MeL}_n]^{m-}/\text{Me}^0 - \phi_p > 0. \quad (1)$$

При этом существенное значение имеют факторы, влияющие на величину и на скорость его формирования. Проведенное исследование позволило представить следующую картину.

С момента внесения в аэрированный раствор активированного АУ рабочий потенциал его поверхности ( $\phi_p$ ) начинает возрастать от исходной величины ( $\phi_{\text{исх}}$ ) до некоторого практически по-

стоянного значения, которое принято называть стационарным потенциалом ( $\phi_{\text{ст}}$ ) (рис. 1).

Значения  $\phi_{\text{исх}}$  синтетических АУ на 100 - 150 мВ отрицательнее аналогичных характеристик технических углей [2]. Для данного типа активированных АУ величины как исходного, так и стационарного потенциалов существенно зависят от кислотности среды [3, 4] – при повышении pH эти потенциалы сдвигаются в сторону отрицательных значений (рис. 1). Независимо от присутствия в растворе ионов благородных металлов, величины стационарного потенциала АУ соответствуют значениям стационарного потенциала кислородного электрода. В процессе изменения от  $\phi_{\text{исх}}$  до  $\phi_{\text{ст}}$  рабочий потенциал АУ проходит широкий диапазон значений (от -100 до +700 мВ) и при этом – в течение достаточно продолжительного времени – сохраняет низкие положительные значения.

На рис. 1 справа показаны стандартные потенциалы восстановления ионов благородных металлов. Согласно критерию (1), ионы металлов, занимающие на шкале потенциалов (рис. 1) положение выше уровня  $\phi_{\text{ст}}$ , могут восстанавливаться на АУ как в период формирования потенциала, так и после того, как потенциал поверхности АУ достиг значения  $\phi_{\text{ст}}$ . Восстановление этих ионов (как катионов, так и анионов) должно происходить не только на активированных АУ (с положительным зарядом поверхности), но и на окисленных (с отрицательным зарядом поверхности), поскольку стационарный потенциал обоих указанных типов АУ расположен отрицательнее потенциалов восстановления указанных ионов. Именно такая картина наблюдается в экспериментах.

Потенциалы восстановления комплексных хлоридных анионов  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  находятся вблизи значений стационарного потенциала  $\phi_{\text{ст}}$ . В этом случае выполнение критерия (1) зависит от состава раствора: при изменении величин  $[\text{Me}^+]$ , pH, pCl будут изменяться величины  $\phi[\text{Me}^+/\text{L}_n]^{m-}/\text{Me}^0$

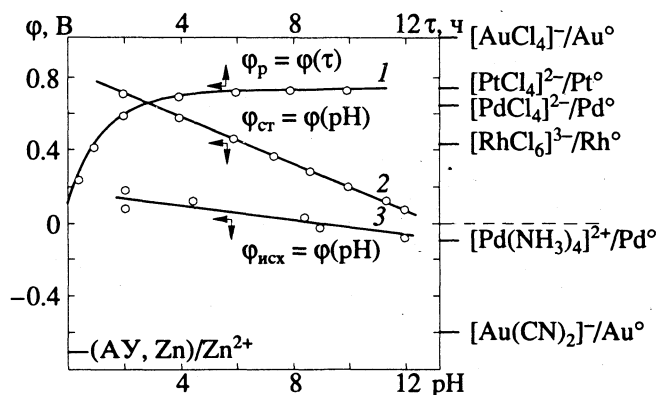


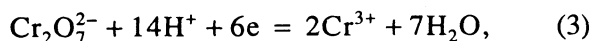
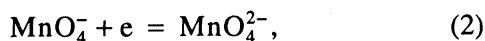
Рис. 1. Электровосстановительные свойства активных углей: 1 – кинетика формирования потенциала поверхности АУ; 2 – зависимость стационарного потенциала от рН среды; 3 – зависимость исходного потенциала от рН среды.

и  $\varphi_p$ ; может происходить даже инверсия уровней потенциала. И действительно, после внесения сухого активированного АУ в солянокислые растворы с невысокой концентрацией ионов  $H^+$  и  $Cl^-$ , содержащие анионы  $[PtCl_4]^{2-}$  или  $[PdCl_4]^{2-}$ , в период формирования потенциала происходит восстановление этих анионов; на поверхности угольных гранул визуально наблюдаются металлические платина или палладий. При низких значениях рН и рСl и малых концентрациях анионов металлов последние сорбируются на АУ без восстановления [5, 6]. Аналогичная ситуация возникает при контакте раствора с АУ, на поверхности которого стационарный потенциал уже установился.

Анионы  $[RhCl_6]^{3-}$  и  $[RuCl_6]^{3-}$  не могут восстанавливаться на АУ, если стационарный потенциал уже установился: потенциалы восстановления этих ионов расположены отрицательнее  $\varphi_{ст}$ . Их восстановление разрешено критерием (1) только на начальной стадии формирования потенциала. Однако в связи с высоким перенапряжением кристаллизации этих металлов их восстановление не реализуется даже на указанной начальной стадии.

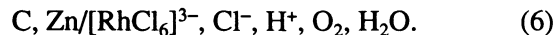
Аналогично, цианидные комплексы золота и серебра, потенциалы восстановления которых расположены отрицательнее  $\varphi_{исх}$ , не могут самопроизвольно восстанавливаться на АУ.

Ионы благородных металлов тоже не восстанавливаются на АУ до металлической фазы; возможно только протекание реакций типа:



Имея целью реализовать ВС и в этих случаях, авторы использовали метод “внутреннего элек-

тролиза”, т.е. проводили процесс, “навязывая” поверхности АУ потенциал электроотрицательного металла. При этом в качестве модельной была выбрана следующая система:



Несмотря на положительный заряд поверхности АУ в кислой среде, анионные комплексы  $[RhCl_6]^{3-}$  не удерживаются на ней электростатическими силами, т.е. не реализуется адсорбция этих ионов по анионообменному механизму. Кроме того, практически отсутствует специфическое взаимодействие с активными центрами матрицы АУ, которое должно сопровождаться образованием химической связи Rh–С. Это взаимодействие осуществляется только после отрыва одного из лигандов в координационной сфере центрального атома (согласно данным РФЭС, адсорбированные состояния родия характеризуются переносом электронной плотности с матрицы АУ на центральный атом комплекса, при этом образуется связь Rh–С); октаэдрические комплексы  $[RhCl_6]^{3-}$  относятся к группе кинетически инертных – они характеризуются весьма малой скоростью обмена лигандов.

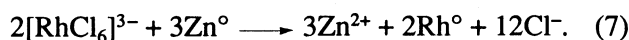
В рассматриваемой модельной системе прямой контакт АУ с цинком обеспечивает смещение рабочего потенциала поверхности угольных гранул в область отрицательных значений (рис. 1). Это позволяет реализовать значительные величины поляризации, необходимые для восстановления родия.

Эксперименты по восстановительной сорбции родия проводили в динамических условиях; использовалась стеклянная колонка, заполненная смесью угля СКН и цинкового порошка. В колонку помещали равномерно перемешанные навески АУ (1 г) и цинкового порошка (40 мг); в течение 24 ч непрерывно пропускали солянокислый (рН = 2.85 - 2.95) раствор хлорида родия (72 мг/л) со скоростью 20 мл/ч. Процесс проводили в условиях контакта системы с атмосферой. Кривые динамики сорбции строили по результатам измерений концентраций ионов родия и цинка, а также рН раствора на выходе из колонки. Предварительными опытами было установлено, что при отсутствии в колонке цинкового порошка содержание родия в растворе не изменяется после прохождения через колонку; происходит только уменьшение кислотности среды.

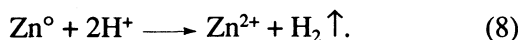
При визуальном наблюдении ВС в описанных условиях обнаружено, что при прохождении через колонку раствор полностью обесцвечивается [7]. При этом на поверхности гранул сначала формируются островковые пленки металла, а затем эти пленки разрастаются и образуют плотное блестящее металлическое покрытие. Наличие на поверхности АУ металлической фазы родия подтверждается данными рентгенофазового анализа.



На рис. 2 представлены выходные кривые динамики процесса. Видно, что в контакте с цинком АУ обеспечивает глубокое извлечение родия из солянокислого раствора, причем время "защитного действия" колонки при выбранных условиях составляет примерно 12 ч. На этом этапе процесса суммарное количество ионов цинка, удаленных из колонки, практически точно соответствует стехиометрии реакции



Таким образом, фактически происходит цементация родия цинком, однако родий при этом осаждается только на поверхности АУ. Этот эффект обусловлен различным знаком заряда поверхностей АУ и цинка. В выходящем растворе рН 7 (повышение рН связано с формированием поверхностных ОН-групп кислородного электрода и их последующим обменом на ионы  $\text{Cl}^-$ ), поэтому практически отсутствует расход цинка на побочную реакцию



Кроме того, при низкой кислотности появляется возможность образования оксо-, гидроксо- и акваформ комплексов родия, которые восстанавливаются значительно легче, чем исходные хлоридные комплексы. Существенно, что наиболее подходящая нейтральная среда образуется непосредственно в колонке в ходе "самокорректировки".

Таким образом, ВС хлоридных комплексов родия реализуется в результате совместного воздействия двух факторов:

- смещения в отрицательную область рабочего потенциала поверхности АУ в результате контакта электропроводных гранул сорбента с цинковым порошком;
- снижения кислотности в двойном электрическом слое за счет анионного обмена на границе раздела фаз АУ/раствор.

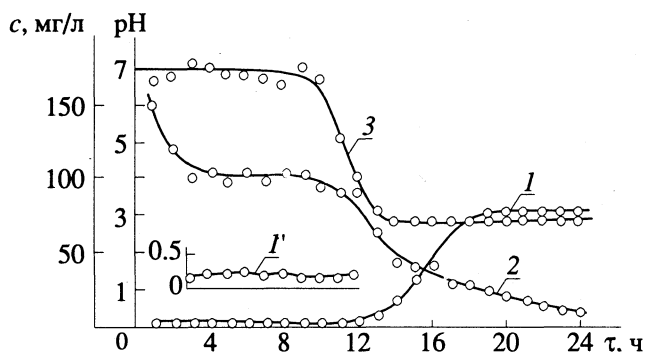


Рис. 2. Динамика восстановительной сорбции родия: 1 – выходная концентрация родия; 1' – начальный участок кривой 1; 2 – выходная концентрация цинка; 3 – кислотность среды на выходе из колонки.

Предложенный метод проведения ВС позволяет:

- отделять благородные металлы от неблагородных;
- разделять смеси различных благородных металлов;
- получать металлизированные АУ для катализа, электродов кипящего слоя и т.д.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасенко Ю.А., Резник Г.В., Багреев А.А. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 3. С. 249.
2. Стражеско Д.Н., Бронштейн В.Н. // Там же. 1949. Т. 15. № 3. С. 53.
3. Тарасенко Ю.А., Дударенко В.В., Марданенко В.К., Трихлеб В.А. // Журн. прикл. химии. 1989. № 7. С. 1489.
4. Клименко Л.А., Стрелко В.В., Каздобин К.А., Картель Н.Т. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 2. С. 167.
5. Багреев А.А., Тарасенко Ю.А., Марданенко В.К., Потяженко И.А. // Журн. прикл. химии. 1988. № 2. С. 269.
6. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Дударенко В.В. и др. // Укр. хим. журн. 1989. Т. 55. № 3. С. 233.
7. Тарасенко Ю.А., Антонов С.П., Багреев А.А. и др. // Там же. 1991. Т. 57. № 4. С. 385.

## МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ ДУБИНИН (1901 - 1993)

13 июля 1993 г. скончался Михаил Михайлович Дубинин, крупнейший ученый в области физической химии, академик Российской академии наук, почетный член многих зарубежных академий, Герой Социалистического труда, лауреат Государственных премий.

Научную деятельность М.М. Дубинин начал студентом Московского высшего технического училища (МВТУ) под руководством известного физикохимика профессора Н.А. Шилова. Очень скоро в круг интересов молодого ученого вошла адсорбция и стала главным делом его жизни. В течение 70 лет целенаправленно, с неизменным успехом М.М. Дубинин разрабатывал фундаментальные основы адсорбционной науки, ее применения в различных областях народного хозяйства, в экологии и оборонной технике, методы исследования сорбции.

Деятельность М.М. Дубинина была связана с химическим факультетом МВТУ, созданной на его базе в 1932 г. Военной академией химической защиты и Институтом физической химии Академии наук, где он в 1946 г. организовал лабораторию, преобразованную затем в Отдел сорбционных процессов. В этих двух учреждениях им создана крупнейшая научная школа, подготовлено 20 докторов и свыше 100 кандидатов наук. Предложив в 1947 г. совместно с Л.В. Радужкевичем универсальное уравнение адсорбции паров на микропористых адсорбентах, М.М. Дубинин затем разработал новую теорию, широко известную как теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Международным союзом по чистой и прикладной химии принята предложенная им на основе ТОЗМ рациональная классификация адсорбентов по размеру и типам пор. Сегодня ТОЗМ во всем мире используют для аттестации адсорбентов, в теоретических предсказаниях равновесной адсорбции и инженерных расчетах.

Представления о сложном характере пористости адсорбента нашли продолжение в работах М.М. Дубинина по кинетике адсорбции. Для особенно важных адсорбентов получен соответствующий математический аппарат, определены виды переноса и измерены коэффициенты диффузии.

Большой вклад внес М.М. Дубинин в решение классической задачи динамики адсорбции, изучая прохождение потока многокомпонентных смесей через зернистый, в том числе тонкий слой неоднородной шихты.

Большой цикл работ М.М. Дубинина и его сотрудников был посвящен изучению взаимодействия угля и газов при высокой температуре, разработке методов получения активных углей с заданной пористой структурой и окислительно-модифицированных.

С 1959 г. М.М. Дубинин, возглавляя Комиссию по цеолитам при Отделении общей и технической химии Академии наук, организовал исследования, а затем и производство этих важных адсорбентов и катализаторов. Один из международных конгрессов по цеолитам в США открылся его пленарной лекцией.

Наряду с научными исследованиями М.М. Дубинин отдавал много сил и энергии педагогической деятельности. Его ученики возглавляют исследовательские институты и кафедры университетов. Огромный научный и педагогический опыт М.М. Дубинина обобщен в его монографиях "Физико-химические основы сорбционной техники", "Адсорбция и адсорбенты" и др., которые используются и в настоящее время.

Трудно переоценить заслуги М.М. Дубинина в организации отечественной химической науки на постах академика-секретаря Отделения химических наук АН СССР, председателя Научного Совета АН СССР по адсорбции, Президента Всесоюзного химического общества им Д.И. Менделеева. Более 40 лет М.М. Дубинин являлся главным редактором журнала "Известия АН СССР. Серия химическая". Длительное время был заместителем редактора Международного журнала "Carbon". Проводимые им научные конференции отличались высокой принципиальностью и доброжелательностью дискуссий.

М.М. Дубинин вел активную общественную деятельность. Он неоднократно избирался депутатом Верховного Совета РСФСР. Будучи крупнейшим специалистом в области средств противохимической защиты, М.М. Дубинин не мог остаться в стороне от одного из благороднейших движений современности – борьбы за мир и запрещения оружия массового уничтожения. Он представлял нашу страну на десяти Пагуошских конференциях.

Крупнейший ученый, талантливый педагог, выдающийся организатор, поразительно работоспособный, обаятельный и скромный, доброжелательный и заботливый – таким был Михаил Михайлович Дубинин.

*Редколлегия "Журнала физической химии",  
Научный совет РАН по адсорбции*