

Том 68, Номер 2

ISSN 0044-4537

Февраль 1994

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов



МАИК НАУКА

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 68 № 2 1994 Февраль

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. 916-69-28

**Москва
Международная академическая
издательская компания “Наука”**

СОДЕРЖАНИЕ

Том 68, номер 2, 1994

Simultaneous English language translation of the journal is available from МАИК Наука/Interperiodica Publishing (Russia).
Russian Journal of Physical Chemistry ISSN 0036-0244

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Уравнение Орнштейна–Цернике и структурный критерий существования однородных фаз

А. Г. Воппе, Г. Н. Саркисов, Г. А. Мартынов 197

К расчету работы идеального газа
в условиях одновременного изменения T -, V - и p -параметров его состояния

В. И. Крупялко 202

Термодинамика взаимодействия диметилкадмия с диметилсерой

А. К. Баев, А. И. Подковыров 206

К выводу уравнений массопереноса для некоторых гетерогенных систем
в условиях локальной неравновесности

И. И. Абаржи, О. А. Удовик, Э. С. Малкин 214

Расчет фазовых равновесий в сечениях тройной эвтектической системы
по уравнениям ликвидуса

В. И. Луцык, В. П. Воробьева, Е. Р. Урмакишинова 218

Расчет баланса масс равновесных фаз кристаллизующегося расплава
тройной эвтектической системы по уравнению ликвидуса

В. И. Луцык, В. П. Воробьева, О. М. Ирбелтхаева 221

Стандартная энтальпия образования ацетилацетоната и дипивалоилметаната свинца(II)
и энергия диссоциации химической связи металл–кислород

П. А. Герасимов, А. И. Герасимова, В. В. Крисюк, И. К. Игуменов 225

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Тушение триплетно-возбужденного фуллерена C_{60} 7,7,8-тетрацианохинодимером в растворах

В. А. Надточенко, Н. Н. Денисов, А. С. Лобач, А. П. Моравский 228

Особенности формирования рутениевых катализаторов путем пиролиза резинатов

М. И. Ивановская, В. В. Романовская, Г. А. Браницкий, Л. С. Ивашкевич 232

Окисление гидрида титана в низкотемпературной кислородной плазме СВЧ- и тлеющего разряда

Т. В. Ягодковская, А. Е. Разумаева, Н. А. Новикова, С. Л. Юдина, В. В. Лунин 238

Влияние водорода на динамику окисления гидрида титана

В. В. Лунин, Н. Н. Кузнецова, С. Л. Юдина, А. О. Туракулова 241

Оценка одноэлектронных потенциалов окисления некоторых доноров на основе данных о константах скорости их взаимодействия с диоксидом хлора

Ю. Н. Козлов

246

К теории элементарных процессов переноса заряда в кислотно-основном катализе

В. В. Егоров

250

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Сольватация оксибензолов и их производных в спиртах

В. И. Смирнов, Г. А. Крестов

258

Электропроводность растворов электролитов в пропиленкарбонате при 233 - 318 К

Л. П. Сафонова, Б. К. Пацация, А. М. Колкер

262

Сольватохромия вибронных компонент ${}^1\text{B}_g$ -полосы поглощения раствора и расплава антрацена при 500 К

В. М. Коровина, Н. Г. Бахшиев

267

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Атомная динамика жидкого калия в температурном интервале 340 - 550 К

М. В. Заезжев, М. Н. Ивановский, А. Г. Новиков, В. В. Савостин, А. Л. Шимкевич

271

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Априорный расчет равновесных характеристик адсорбции многокомпонентных смесей флюидов на микропористых адсорбентах

А. М. Толмачев, Н. Г. Крюченкова, Т. О. Рябухова

276

Адсорбционные равновесия бинарных смесей паров на цеолите NaX

Л. А. Ващенко, В. В. Кательникова, Н. Г. Крюченкова, А. М. Толмачев

281

Влияние химических и структурных неоднородностей стенок пор на изотермы сорбции

Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин

287

Химический состав и электронное строение поверхности окисленной платины, модифицированной в условиях электросинтеза персоединений

О. Л. Щека, Н. Б. Кондриков, Н. В. Добродей, В. И. Вовна, Т. Б. Емелина, О. О. Клименко

296

Корреляция адсорбционных свойств гидратированного оксида циркония с орбитальными энергиями молекул адсорбатов

Н. В. Николенко, В. Г. Верещак, Н. В. Пархоменко

301

Аналитическое решение континуального варианта уравнения адсорбционного равновесия (уравнения Лейна)

Г. Л. Аранович

305

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Природа избирательности перфторированных сульфокатионитовых мембран к ионам ряда щелочных металлов по данным ЯМР высокого разрешения на ядрах ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{133}\text{Cs}$

*В. И. Волков, Е. А. Сидоренкова, С. А. Корочкова,
Н. А. Новиков, И. Б. Сокольская, С. Ф. Тимашев*

309

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Закономерности кинетики реакций фотопереноса электрона в мицеллярных системах.

Тушение люминесценции $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ акцепторами электрона

И. В. Соболева, М. Г. Кузьмин

317

Закономерности кинетики реакций фотопереноса электрона в мицеллярных системах.

Влияние солюбилизации на окислительно-восстановительные свойства реагентов

М. Г. Кузьмин, И. В. Соболева

325

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Электрические свойства 9,10-антрахинона и антрацена

Т. Е. Сивачек, В. С. Мартынюк, Ю. Я. Боровиков, В. П. Маковецкий, М. А. Резников

331

Особенности критического поглощения ультразвука

в жидкокристаллической бинарной системе, образующей NAC-точку

С. В. Пасечник, В. А. Баландин, С. Ш. Чахоян, А. С. Кашицын

335

Диэлектрическая релаксация в высоковязких нефтях

А. А. Кислицын, А. М. Фадеев

340

Барическая зависимость электропроводности пиролизованного полиацетилена

Г. В. Лебянин, В. Н. Салимгареева, З. Х. Куватов, Ш. М. Кагарманов, А. Н. Чувывров

344

Ассоциация молекул жидкого ацетона по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света

И. С. Перелыгин, И. Г. Иткулов, А. С. Краузе

347

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Теплоты адсорбции воды на активных углях в области малых давлений

С. Я. Тронин, А. П. Корнюшин, А. В. Ларин, М. Е. Селин

350

Кинетика разложения карбонила вольфрама на поверхности молибдена

А. К. Баев, В. И. Подопризора

352

Быстрое экзотермическое разложение кристаллических веществ при импульсной разгрузке

Е. А. Варенцов, М. Ф. Соколов, Ю. А. Хрусталеv

355

Некоторые физико-химические характеристики

золото-серебряных катализаторов окисления метана

Л. В. Заварыкина, Е. И. Юшкова, Г. Д. Казакова, Ю. С. Мардашев

359

О межфазном потенциале

Р. Р. Салем

361

Основные факторы, определяющие скорость хроматографической миграции

М. С. Вигдергауз

364

Основная ионизация пара-замещенных тетрафенилпорфинов в диметилсульфоксиде

В. Г. Андрианов, О. В. Малкова, В. Е. Лойко, Б. Д. Березин

366

Энергетическое состояние и активность полиэдров в твердых катализаторах <i>И. М. Колесников, С. И. Колесников</i>	368
Термохимическая стабилизация ионов Cu^{3+} и парциальная мольная энтальпия растворения кислорода в медьсодержащих сложных оксидах <i>Л. А. Резницкий</i>	371
Термическая энтропия <i>n</i> -пентана, <i>n</i> -гексана и <i>n</i> -гептана, адсорбированных на цеолите NaX <i>А. А. Лопаткин, Л. Г. Гаркавенко</i>	373
О кинетической гибкости докозагексаеновой цепи с метиленпрерывающимися двойными <i>цис</i> -связями <i>Н. К. Балабаев, А. Л. Рабинович, П. О. Рипатти</i>	376
О межмолекулярных взаимодействиях в системе метилпропилкетон–хлороформ <i>А. В. Сидорычева, А. Н. Петров, С. М. Кузьмин, Г. А. Альпер, Г. А. Крестов</i>	378
Энтальпии растворения безводного хлорида меди(II) в соляной кислоте <i>А. С. Монаенкова, А. А. Попова, В. Ф. Горюшкин, С. А. Лежава</i>	380

ДИСКУССИИ

Применение газовой хроматографии для исследования подвижности адсорбированных молекул <i>С. А. Резников</i>	382
--	-----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.74

УРАВНЕНИЕ ОРНШТЕЙНА–ЦЕРНИКЕ И СТРУКТУРНЫЙ КРИТЕРИЙ СУЩЕСТВОВАНИЯ ОДНОРОДНЫХ ФАЗ

© 1994 г. А. Г. Вомпе*, Г. Н. Саркисов**, Г. А. Мартынов*

Российская академия наук,

**Институт физической химии, Москва*

***Институт теоретической и экспериментальной биофизики, Пущино*

Поступила в редакцию 08.04.93 г.

Предложено новое замыкание уравнения Орнштейна–Цернике для двухчастичной функции распределения. Найдено, что решения уравнения обладают хорошей термодинамической самосогласованностью. Показано, что анализ решений позволяет сформулировать структурный критерий существования однородных фаз. Результаты и выводы теории однозначно подтверждены данными численных экспериментов.

Интегральное уравнение Орнштейна–Цернике в настоящее время является одним из основных средств исследования структуры и расчета термодинамических характеристик газовых и жидких систем. В течение длительного времени оно используется для установления связи структуры и свойств жидкостей с особенностями межмолекулярных взаимодействий. Главная проблема, которая при этом возникает, заключается в выборе замыкания уравнения Орнштейна–Цернике. Наиболее существенные моменты здесь следующие: а) в какой степени физические и теоретические представления, заложенные в том или ином приближении, соответствуют точному замыканию, в котором бридж-функция представлена бесконечным рядом неприводимых диаграмм; б) какова самосогласованность замыкания, под которой мы понимаем независимость термодинамических параметров от способа их вычисления, т.е. выбора статистико-механических формул для наблюдаемых средних, пути интегрирования по фазовой диаграмме; в) в какой степени структура жидкости и, в особенности, структурные отличия фаз представимы в тех или иных приближенных корреляционных функциях.

Теоретические и физические основы некоторых из известных приближений, например, гиперцепного (ГПЦ) [1] или уравнения Перкуса–Йевики (ПЙ) [1], связаны, в первую очередь, с обоснованием выборочного суммирования в вириальных разложениях функций распределения или с оценкой главных вкладов в бридж-функцию [2]. В других случаях, как например в случае среднесферического приближения (ССП) [1], выбор вида замыкания носит более эвристический характер. С помощью указанных приближений и некоторых других накоплен огромный теоретический и числовой материал, однако общая оценка этих приближений состоит в том, что их

термодинамическая согласованность не очень высока и во многих случаях даже неудовлетворительна. Более того, приближенные уравнения не содержат в себе внутреннего свойства, указывающего на границы существования однородной жидкой фазы, так как решения этих уравнений могут быть получены далеко за пределами ее существования. Поэтому для исследования особенностей функций распределения вблизи границ вводятся дополнительные термодинамические условия.

В настоящее время для нахождения термодинамически согласованных решений уравнения Орнштейна–Цернике часто используются методы, основанные на описании бридж-функции подгоночными функциями, параметры которых определяются специальными самосогласующими процедурами [3, 4]. Хотя в таких подходах смысл самосогласованных параметров и остается неясным, численные решения интегральных уравнений обеспечивают достаточно надежное описание термодинамических параметров. В то же время недостаток, обусловленный существованием решения уравнения Орнштейна–Цернике далеко за границами существования однородной жидкости, присутствует и в этих процедурах. Даже наиболее удачное замыкание Зера–Хансена [5], содержащее всего один подгоночный параметр и обеспечивающее высокую термодинамическую согласованность, обладает этим недостатком. Отметим, что существуют по крайней мере три независимых выражения, определяющих термодинамические величины на основании функций распределения: вириальное уравнение, уравнение для сжимаемости и уравнение для внутренней энергии. Рассогласованность термодинамических параметров, вытекающая из выражений в случае использования приближенных функций распределения, является мерой неточности теории.

Во всех предложенных процедурах согласования используется пара уравнений, как правило, вириальное уравнение состояния и уравнение состояния по сжимаемости. В работе [6] была показана недостаточность подобного частичного согласования и предложена процедура одновременного согласования трех независимых уравнений связи функций распределения в соответствии с основными соотношениями термодинамики. Однако и в этом случае наблюдается “затягивание” решений в нефизическую область. Данная ситуация не представляется нам ясной в настоящее время. Таким образом, хотя самосогласующие процедуры нахождения решений уравнения Орнштейна–Цернике и обеспечивают высокую точность численных результатов, их возможности исследования фазового состояния в связи с особенностями функций распределения остаются нераскрытыми.

Сравнительно недавно было получено уравнение с весьма простой приближенной формой бридж-функции без подгоночного параметра, основывающегося на оценке главных диаграммных вкладов в некоторых предельных случаях [2]. Расчеты термодинамических и структурных свойств простых систем [2, 7–9] продемонстрировали хорошую термодинамическую согласованность, заметно превышающую согласованность известных приближений ГПЦ, ПИ и ССП. Результаты расчетов хорошо подтверждаются данными численных экспериментов. Наиболее точными, практически совпадающими с данными метода Монте-Карло, оказались результаты для потенциала твердых сфер [2, 8]. В то же время в случае потенциалов с притяжением термодинамическая согласованность замыкания [2] сильно уступает самосогласованным решениям. Замечательным свойством замыкания [2] является факт исчезновения физического решения уравнения Орнштейна–Цернике, который, выбранный как критерий существования однофазного состояния, позволяет очертить границы устойчивости однородной жидкой фазы. Более того, структура предложенного уравнения позволила сформулировать структурный критерий фазовых границ, с высокой точностью подтверждаемый в численных экспериментах для отталкивательных потенциалов [7, 9].

В настоящей работе мы предлагаем новую простую форму бридж-функции без подгоночного параметра: такую, чтобы она в точности переходила в уже известное замыкание [2] в случае потенциала твердых сфер, и в то же время содержала возможность учета притягивающей части потенциала в явном виде. Мы покажем, что предложенное замыкание физически обосновано. С его помощью мы сформулируем структурный критерий, определяющий по виду радиальной функции распределения границы существования газовой, жидкой и твердой фаз.

ТЕОРИЯ

Рассмотрим уравнение Орнштейна–Цернике для бинарных функций распределения:

$$h(r) = C(r) + \rho \int C(t)h(r-t)dt, \quad (1)$$

здесь $h(r)$ – парная функция распределения, $C(r)$ – прямая корреляционная функция, $\rho = N/V$ – плотность частиц в жидкости. Известна точная связь между $h(r)$ и $C(r)$:

$$C(r) = h(r) - \omega(r) - B(r), \quad (2)$$

где $\omega(r)$ – термический потенциал, а $B(r)$ – бридж-функция, представляемая бесконечным рядом неприводимых диаграмм $B[h(r)]$. Функция $h(r)$ определяется как

$$h(r) = \exp[-\beta U(r) + \omega(r)] - 1 = G(r) - 1, \quad (3)$$

здесь $U(r)$ – потенциал межчастичного взаимодействия, $\beta = 1/kT$, $G(r)$ – двухчастичная или радиальная функция распределения. Если $B(r) = 0$, то мы приходим к гиперцепному уравнению $\gamma(r) = h(r) - C(r) = \omega(r)$. Замыкание, предложенное в работе [2], выглядит следующим образом:

$$B(r) = \omega(r)^2/2, \quad \gamma(r) = \omega(r) + \omega(r)^2/2. \quad (4)$$

Формальное решение уравнения Орнштейна–Цернике с данным замыканием имеет вид

$$\omega(r) = -1 + (1 + 2\gamma(r))^{1/2}. \quad (5)$$

Решение (5) соответствует предельному условию $\gamma(r) \rightarrow 0$, $\omega(r) \rightarrow 0$, если $r \rightarrow \infty$, что для потенциала твердых сфер соответствует условию $G(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$. Для потенциала с притягательной частью естественным обобщением условия $G(r) \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$ является условие $\omega(r) - \beta U(r) \rightarrow 0$, $r \rightarrow \infty$. Обобщение замыкания (4) должно учитывать указанное выше обстоятельство. Рассмотрим предложенное Уиксом, Чандлером и Андерсеном разбиение парного потенциала $U(r)$ на “основной” $U_1(r)$ и “возмущение” $U_2(r)$ [10]:

$$\begin{aligned} U_1(r) &= U(r) - \varepsilon, & r \leq r_{\min}, \\ &= 0, & r \geq r_{\min}, \\ U_2(r) &= \varepsilon, & r \leq r_{\min}, \\ &= U(r), & r \geq r_{\min}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\varepsilon = U(r_{\min})$ – глубина ямы межчастичного потенциала. Тогда естественным обобщением замыкания (4) является

$$\begin{aligned} B(r) &= \frac{\psi(r)^2}{2} = \frac{[\omega(r) - \beta U_2]^2}{2}, \\ \gamma(r) &= \omega(r) + \frac{[\omega(r) - \beta U_2]^2}{2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7) совместно с уравнением Орнштейна–Цернике (1) приводит к формальному решению:

$$\omega(r) = -1 + \beta U_2(r) + \{1 + 2[\gamma(r) - \beta U_2(r)]\}^{1/2}, \quad (8)$$

где мы отбросили решение квадратного уравнения (7), соответствующее знаку минус перед

квадратным корнем, как не соответствующее условию ослабления корреляций на бесконечности $\omega(r) - \beta U_2(r) \rightarrow 0$. Конечно, в случае потенциала мягкого отталкивания, например $U(r) = \varepsilon(\sigma/r)^{-12}$, едва ли имеет смысл использовать разбиение (6). Однако для более реалистичных потенциалов всегда существует возможность выделения “основной” – отталкивательной части, доопределенной нулевым значением вне выбранного радиуса, и поправки, играющей роль возмущения, содержащей притягательную часть потенциала.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведено сравнение бридж-функций $B(r)$, полученных в численных экспериментах [11] и рассчитанных по замыканию (7) для потенциала Леннард-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]. \quad (9)$$

Мы видим неплохое согласие между численным экспериментом и предложенным замыканием. На рис. 2 приведены зависимости B как функции $\psi(r)^2/2$. Отклонения данных метода Монте-Карло [11] от модельной прямой $B = \psi(r)^2/2$ демонстрируют погрешность выбранного приближения. Это различие можно было бы устранить, введя в выражение замыкания (7) согласующий параметр, например

$$B(r) = a[\omega(r) - \beta U_2]^2, \quad (10)$$

где $a = a(\rho, T)$ – функция температуры и плотности. Однако и так в рамках беспараметрических приближений (7) является достаточно точным. В табл. 1 приведены результаты расчета термодинамических параметров леннард-джонсовской жидкости и литературные данные, полученные методом Монте-Карло. Самосогласованность рассматриваемых решений, характеризуемая различием величин $(\rho k T \kappa_v)^{-1}$ и $(\rho k T \kappa_c)^{-1}$, где κ_v и κ_c – изотермическая сжимаемость, вычисленная по вириальному выражению и выражению через прямую корреляционную функцию, не превышает 25%. Это очень неплохо, если помнить о том, что мы не использовали согласующих процедур.

Для расчета приведенных в табл. 1 параметров использовались следующие выражения:

фактор сжимаемости, равный отношению давления жидкости p_v к давлению идеального газа при тех же температуре и плотности $p_{иг} = \rho k T$,

$$Z_v = \frac{p_v}{p_{иг}} = 1 - \frac{\rho}{6kT} \int_0^\infty \left(\frac{dU}{dr} r \right) G(r) 4\pi r^2 dr, \quad (11)$$

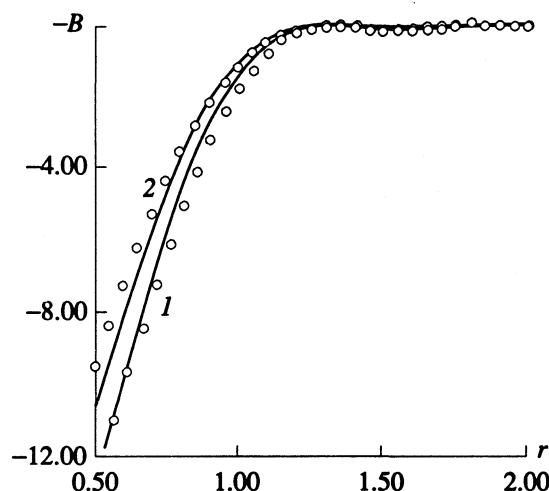


Рис. 1. Зависимость $B(r)$ для леннард-джонсовской системы: 1 – $\rho = 0.85$; $kT/\varepsilon = 0.72$; 2 – $\rho = 0.90$; $kT/\varepsilon = 1.5$. Сплошные линии – $\psi^2/2$, точки – расчет методом Монте-Карло [11].

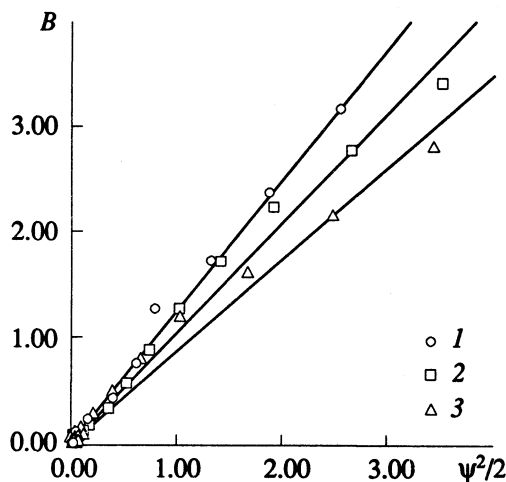


Рис. 2. Зависимости $B(\psi^2/2)$, точки – расчет методом Монте-Карло [11]; 1 – $\rho = 0.85$; $kT/\varepsilon = 0.72$; 2 – $\rho = 0.80$; $kT/\varepsilon = 0.81$; 3 – $\rho = 0.90$; $kT/\varepsilon = 1.50$.

избыточная внутренняя энергия, характеризующая отклонение внутренней энергии жидкости E от соответствующего значения для идеального газа ($\frac{3}{2}kT$)

$$E_{ex} = \frac{E}{N} - \frac{3}{2}kT = \frac{\rho}{2} \int_0^\infty U(r) G(r) 4\pi r^2 dr, \quad (12)$$

сжимаемость через радиальную функцию распределения выражается как

$$(\rho k T \kappa_v)^{-1} = 1 - \frac{\rho}{6kT} \int_0^\infty \left(\frac{dU}{dr} r \right) (2G(r) + \rho \frac{\partial G}{\partial \rho}) \times 4\pi r^2 dr. \quad (13)$$

Термодинамические параметры леннард-джонсовской жидкости для замыкания $B = \psi^2/2$

$kT \epsilon$	ρ	Z_v	Z_v^{mc}	$(\rho kT \kappa_v)^{-1}$	$(\rho kT \kappa_c)^{-1}$	E_{ex}	E_{ex}^{mc}
100	1.333	4.280	4.36	10.77	11.82	63.00	64.8
	1.400	4.620	4.76	11.96	13.25	70.09	73.4
	2.000	9.015	9.50	28.61	35.16	165.32	176.7
	2.222	11.442	12.10	38.42	49.48	219.50	234.6
	2.380	13.508	14.46	46.92	62.73	266.16	288.7
	2.500	15.286	16.29	54.29	74.88	306.64	330.4
20.0	0.666	2.503	2.50	5.18	5.41	1.622	1.66
	1.000	4.366	4.45	11.77	12.82	6.552	6.96
	1.333	7.671	7.99	24.79	28.93	17.526	18.84
	1.765	15.451	16.68	57.74	77.39	47.281	53.0
5.00	0.666	2.652	2.62	6.89	7.29	-2.891	-2.92
	1.000	6.207	6.33	22.23	24.45	-2.408	-2.28
	1.279	12.497	13.44	51.02	61.92	1.145	2.175
2.74	0.700	2.549	2.59	8.45	8.91	-3.938	-3.900
	0.800	3.574	3.61	13.33	13.97	-4.286	-4.280
	0.900	5.025	5.14	20.32	21.53	-4.457	-4.409
	1.000	7.013	7.37	29.98	32.56	-4.379	-4.179
	1.100	9.662	10.17	42.91	48.42	-3.972	-3.702
1.35	0.964	6.297	6.916	36.811	37.63	-5.854	-5.719
1.15	0.936	5.200	5.277	34.494	34.28	-6.011	-6.017
0.75	0.875	1.724	1.021	28.194	25.09	-6.193	-6.309

Примечание. Значения Z_v^{mc} и E_{ex}^{mc} рассчитаны методом Монте-Карло [12, 13].

Теория флуктуаций позволяет записать ту же величину через прямую корреляционную функцию:

$$(\rho kT \kappa_c)^{-1} = 1 - \rho \int_0^\infty C(r) 4\pi r^2 dr. \quad (14)$$

Нижним индексом “v” отмечены величины, полученные на основании вириальной теоремы Клаузиуса.

Решения уравнения Орнштейна–Цернике (8) содержат в себе важную особенность. Они являются действительными и, следовательно, физическими до тех пор, пока выполняется условие

$$\gamma(r) - \beta U_2(r) \geq -1/2. \quad (15)$$

Следовательно, область существования жидкости ограничена областью существования физических решений уравнения (1). Проверка этой гипотезы находит хорошее подтверждение на основании данных численного эксперимента [12, 13]. На рис. 3 изображены фазовые границы кристаллизации и плавления леннард-джонсовской жидкости и линия исчезновения действительных решений уравнения Орнштейна–Цернике с замыканием (7). В области низких и средних температур кривая исчезновения решения с удивительной точностью совпадает с линией плавления, расчи-

танной методом Монте-Карло. С ростом температуры она смещается к кривой кристаллизации. В этой области границы кристаллизации и плавления лежат очень близко друг к другу. При построении фазовых границ в рамках метода Монте-Карло привлекаются дополнительные термодинамические или структурные соображения. Сам факт того, что исчезновение физических решений уравнения Орнштейна–Цернике с замыканием (7) находится в области фазовых переходов жидкость–кристалл, является весьма обнадеживающим. Ни одно из известных приближений и ни одна из самосогласующих процедур получения решений (1) не обладает данным качеством. С другой стороны, очевидно, что между физическими решениями и областью существования однородной жидкости должно иметь место однозначное соответствие. Из вида решений (8) следует, что в момент исчезновения действительного решения величина $\omega(r) - \beta U_2$ достигает своего минимального значения в некоторой точке r_m . Следовательно, в жидкой фазе предельно возможные значения первого минимума функции $G(r) = e^{-1} = 0.368$. Тщательный анализ известных функций распределения, полученных в численных экспериментах [14, 15], однозначно подтверждает приведенный результат. Эти данные также показывают,

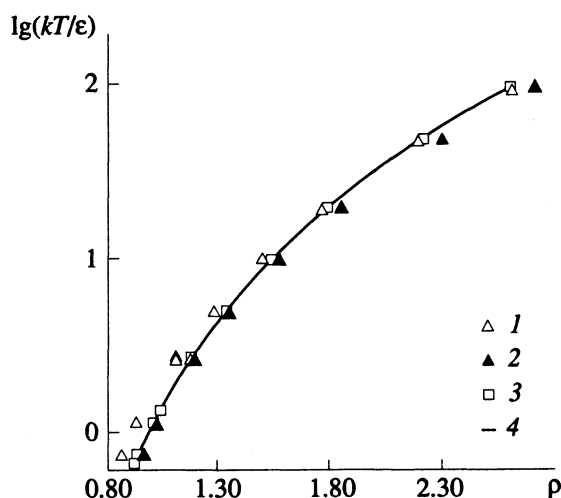


Рис. 3. Фазовые границы леннард-джонсовской системы; 1 – точки кристаллизации [12], [13]; 2 – точки плавления [12], [13]; 3 и 4 – граница исчезновения решения уравнения Орнштейна-Цернике с замыканием $B = \psi^2/2$.

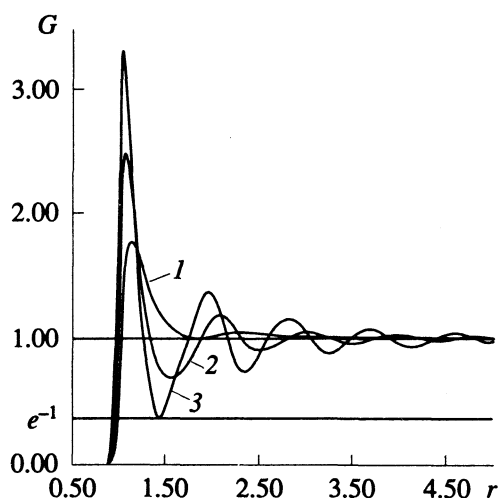


Рис. 4. Радиальные функции распределения леннард-джонсовской системы для изотермы $kT/\epsilon = 1.35$; 1 – функция, приблизительно соответствующая переходу от газовой области к жидкой, $\rho = 0.2$; 2 – истинно жидкая область, $\rho = 0.8$; 3 – функция, соответствующая кристаллизации, $\rho = 1.045$.

что $G(r) \rightarrow e^{-1}$ с приближением плотности жидкости к границе кристаллизации. Точно такая же картина имеет место в случае потенциала твердых сфер. По данным работы [16] в окрестности точки плавления $\rho = N\sigma^3/V = 1.01$, где $\sigma = 1$ диаметр твердых сфер, значение $\omega(r)$ в точности равно -1 .

Анализ функций распределения на всей фазовой диаграмме показывает, что между структурой газа и структурой жидкости существуют различия, четко проявляющиеся в свойствах функций

распределения. Основной результат заключается в том, что в газовой области функция $G(r)$ всегда расположена выше линии 1.0 , асимптотически приближаясь к ней при $r \rightarrow \infty$. На линии максимальной сжимаемости, в каждой точке которой $T = \text{const}$ достигает максимума и которая соединяет критическую точку и точку Бойля, минимальное значение функции $G(r)$ становится равным 1.0 . На рис. 4 представлены функции распределения, типичные для газовой и жидкой фаз, и функция, характеризующая линию фазовой диаграммы, на которой происходит превращение жидкость–кристалл. Таким образом, газовая область соответствует интервалу значений первого минимума $G(r_m) \geq 1$, жидкая: $1 \geq G(r_m) \geq e^{-1}$ и граница кристаллизации: $G(r_m) = e^{-1}$. Отметим, что если критерий, разграничивающий жидкую и твердую фазы, вытекает из внутренней структуры (7) и наблюдается только в этом замыкании, то критерий, разграничивающий газовую и жидкую фазы, имеет место и в других приближениях и самосогласующих процедурах. Его проявление обнаруживается в детальных расчетах, и связь со структурой уравнения Орнштейна-Цернике не выявлена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. № 2. P. 537.
2. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Mol. Phys. 1983. V. 49. № 6. P. 1595.
3. Lado F. // Phys. Lett. 1982. V. 89A. № 4. P. 196.
4. Rosenfeld Y., Ashcroft N.W. // Phys. Rev. A. 1979. V. 20. № 3. P. 1208.
5. Zerah G., Hansen J.P. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 4. P. 2336.
6. Martynov G.A., Vompe A.G. // Phys. Rev. E. 1993. V. 47. № 2. P. 1012.
7. Schmidt A.B. // Phys. Rev. A. 1990. V. 45. № 10. P. 7636.
8. Ballone P., Pastore G., Galli G., Gazillo D. // Mol. Phys. 1986. V. 59. № 1. P. 275.
9. Martynov G.A., Sarkisov G.N. // Phys. Rev. B. 1990. V. 93. № 5. P. 3451.
10. Weeks J.D., Chandler D., Andersen J. // J. Chem. Phys. 1970. V. 54. № 11. P. 4931.
11. Llano-Restrepo M., Chapman W.G. // Ibid. 1992. V. 97. № 3. P. 2046.
12. Hansen J.P., Verlet L. // Phys. Rev. 1969. V. 184. № 1. P. 151.
13. Hansen J.P. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. № 2. P. 221.
14. Verlet L. // Phys. Rev. 1968. V. 165. № 1. P. 201.
15. Nicolas J.J., Gubbins K.E., Streett W.B., Tildesley D.J. // Mol. Phys. 1979. V. 37. № 5. P. 1429.
16. Kincaid J.M., Weiss J.J. // Ibid. 1977. V. 34. № 4. P. 931.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

К РАСЧЕТУ РАБОТЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА В УСЛОВИЯХ ОДНОВРЕМЕННОГО ИЗМЕНЕНИЯ T -, V - И p -ПАРАМЕТРОВ ЕГО СОСТОЯНИЯ

© 1994 г. В. И. Крупянко

Российская академия наук,

Институт биохимии и физиологии микроорганизмов, Пуццино

Поступила в редакцию 21.07.92 г.

Для расчета работы идеального газа в условиях одновременного изменения T -, V - и p -параметров его состояния предложено измерять площади в унифицированной $T^{-1}Vp$ -системе координат, замечаемые подвижными L_i векторами, характеризующими такие процессы.

К определению работы, совершаемой идеальным газом в условиях, когда изменяются одновременно все три T -, V - и p -параметра его состояния, приводят многие задачи термодинамики. В литературе по термодинамике имеются примеры расчета работы идеальных газов при постоянной температуре (A_T), давлении (A_p) и т.п. [1 - 7], однако простых подходов к вычислению работы систем в условиях одновременного изменения T , V - и p -параметров нет. Для определения такой работы предложено измерять площади, замечаемые подвижными L_i векторами состояния газов в унифицированной $T^{-1}Vp$ -системе прямоугольных координат. Суть этого подхода удобно продемонстрировать на примере анализа поведения 1 моля идеальной газовой (изолированной) системы в рамках уравнения Менделеева-Клайперона

$$pV = RT. \quad (1)$$

Преобразовав уравнение (1) к виду

$$T^{-1}Vp = R, \quad (2)$$

и унифицировав (для упрощения расчетов) координатные оси: $x = 273.15^{-1} \text{ K}^{-1} = 1 \text{ см}$, $y = 22.414 \text{ л} = 1 \text{ см}$ и $z = 1 \text{ атм} = 1 \text{ см}$, найдем, что в унифицированной таким образом $T^{-1}Vp$ -системе координат уравнение (2) будет описывать поверхность

$$T^{-1}Vp = 1 \quad (3)$$

с осью вращения OE , проходящей через начало координат $O(0; 0; 0)$ и точку $C(1; 1; 1)$, лежащую на этой поверхности (3). Единичный объем в такой системе координат (равный 1 см^3) будет иметь смысл газовой постоянной ($R = 0.082 \text{ (л атм)/(моль К)}$), а главная диагональ единичного $T^{-1}Vp$ параллелепипеда (в частном случае куба), соединяющая начало координат с любой точкой $L_i(T_i^{-1}; V_i; p_i)$ на поверхности (3) – трехмерный L_i вектор, характеризующий состояние системы в указанных T_i^{-1} , V_i , p_i условиях. Так,

L_i -вектор, соединяющий начало координат с точкой C на поверхности (3) по направлению оси OE ($l_i = 3^{1/2}$, где l_i – длина L_i -вектора) будет характеризовать состояние 1 моля идеального газа при нормальных условиях.

Из рис. 1 видно, что любому сколь угодно малому изменению состояния системы, проявляющемуся изменением любого из T -, V - или p - (или всех одновременно) параметров будет соответствовать новое положение L_i -вектора в $T^{-1}Vp$ -координатах такое, что l_i – длина этого вектора будет больше длины единичного L_i -вектора

$$l_i > l_1. \quad (4)$$

Следовательно, построив положения ряда L_i -векторов, характеризующих состояние системы при тех или иных изменениях ее T -, V - и p -параметров и, соединив плавной линией подвижные концы этих векторов, получим: во-первых, представление о динамике перехода системы в указанном направлении – в виде характеристической кривой на поверхности (3) и, кроме того, возможность рассчитать величину совершенной при этом работы системы (или работы над системой) – в виде площади, замечаемой подвижными L_i -векторами при их смещении в указанном направлении.

Проведем на рис. 1 дополнительную $\sigma_{T=1}$ -плоскость, параллельную направляющей VOp -плоскости этого рисунка и отстоящую от нее на расстоянии $T^{-1} = 1 \text{ см}$. Линия пересечения поверхности (3) этой плоскостью будет представлять собой гиперболическую кривую

$$p = 1/V, \quad (5)$$

или, что то же, кривую

$$z = 1/y \quad (6)$$

в унифицированной уз-системе координат (рис. 2), т.е. диаграмму хода изменения давления газовой системы от объема, в изотермических ($T = 273.15 \text{ К}$) условиях.

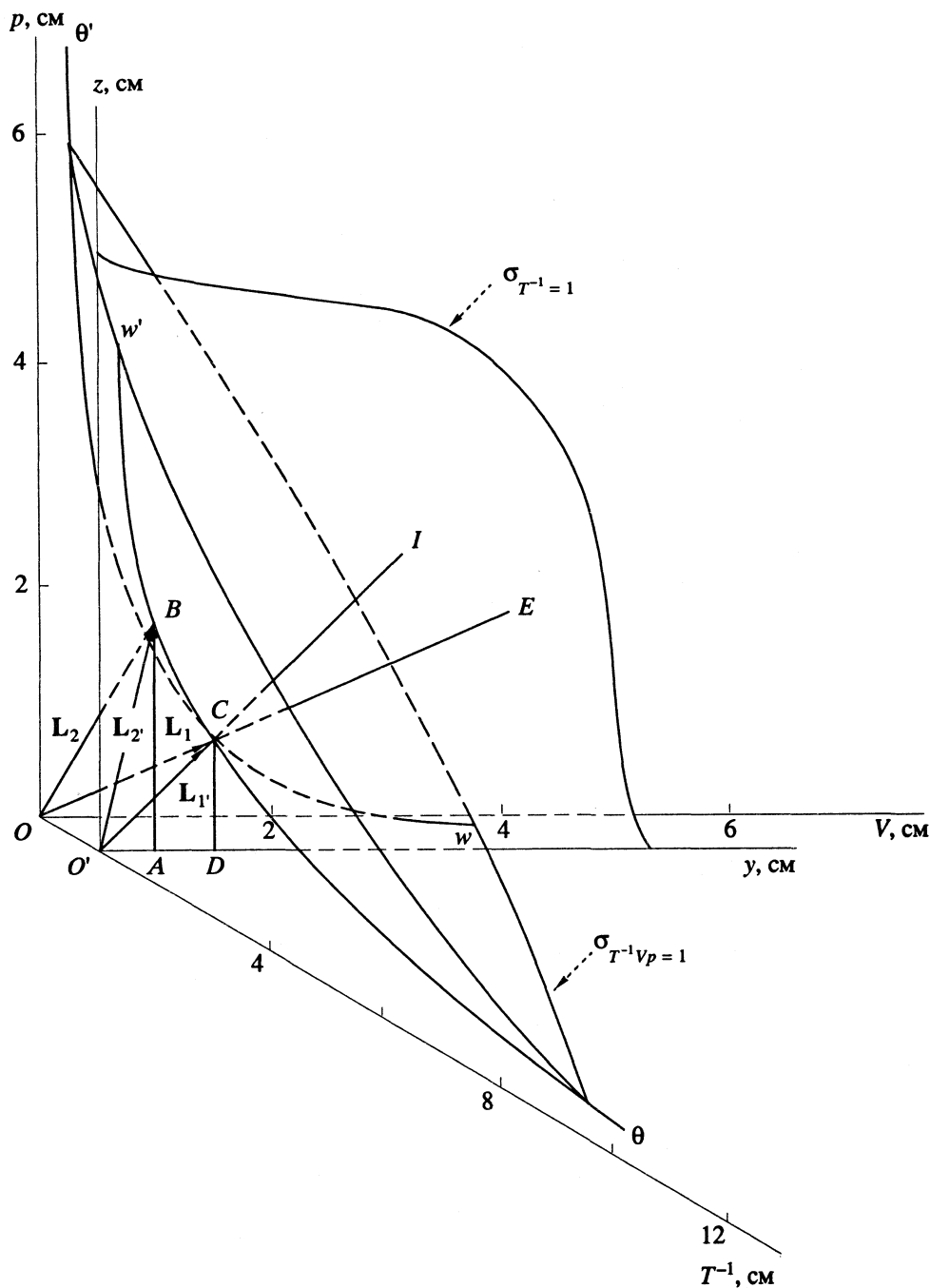


Рис. 1. Трехмерная унифицированная $T^{-1}Vp$ -система прямоугольных координат. Обозначения: $\theta\theta'$ – огибающий контур поверхности, описываемой уравнением (3); ww' – линия пересечения поверхности (3) плоскостью $\sigma_T = 1$; L_1 и L_2 – векторы трехмерной $T^{-1}Vp$ -системы координат; $L_{1'}$ и $L_{2'}$ – векторы двухмерной uz -системы координат; OE – трикриса $T^{-1}Vp$ -системы координат; $O'I$ – биссектриса uz -системы координат. Пунктиром отмечены линии или те их отрезки, которые находятся внутри поверхности (3) или за $\sigma_T = 1$ -плоскостью. Координаты точек: O (0; 0; 0), A (1; 1; 1), B (1; 0.5; 2) и O' (1; 0; 0).

Рассчитаем работу равновесного перехода 1 моля идеального газа из неустойчивого, вызванного двухкратным уменьшением объема ($y_2 = 0.5$ см) – точка B (0.5; 2) на ww' -кривой (рис. 2), в нормальное – точка C (1; 1) состояние при изотермических ($T = 273.15$ К) условиях. Величина

этой работы, как известно [1 - 7], определяется уравнением

$$A_T = RT \int_{V_2}^{V_1} \frac{1}{V} dV = RT (\ln V_1 - \ln V_2), \quad (7)$$

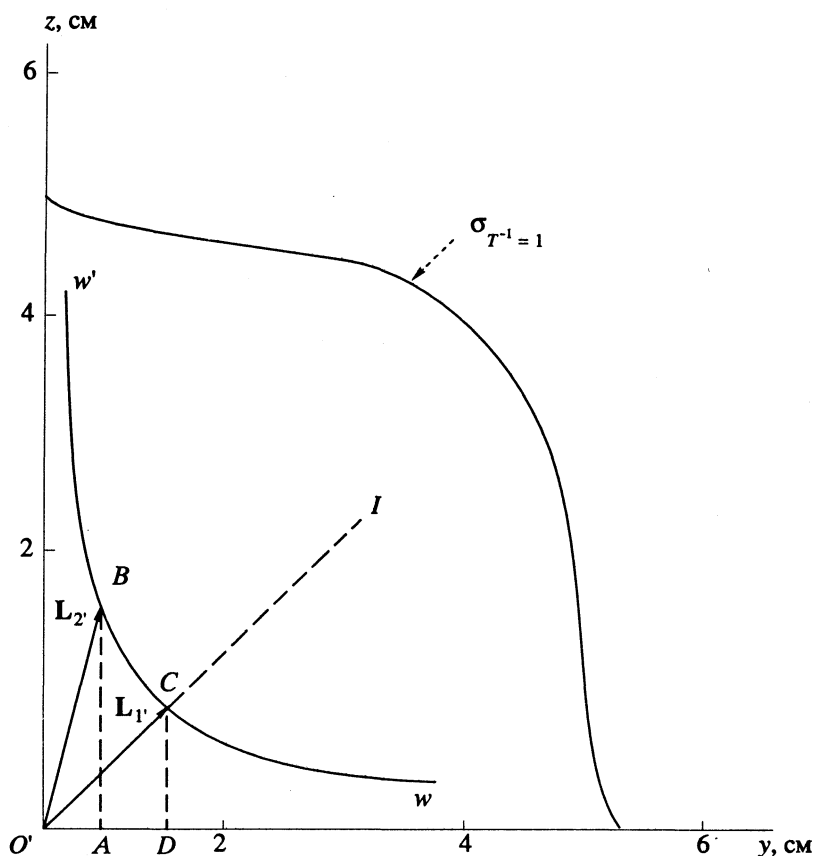


Рис. 2. Двухмерная унифицированная yz -система координат. Обозначения: ww' – кривая, описываемая уравнением (6), $O'(0; 0)$ – начало координат. Остальные обозначения как на рис. 1.

или применительно к рис. 2 – площадью под ww' -кривой между точками: B и C

$$S_T = \int_{y_2}^{y_1} \frac{1}{y} dy = \ln y_1 - \ln y_2, \quad (8)$$

откуда $S_T = 0.6932 \text{ см}^2$. Согласно уравнения (7), эта работа составляет: $A_T = 1574.24 \text{ Дж}$, откуда следует, что $1 \text{ см}^2 S_T$ -площади под ww' -кривой (рис. 2) эквивалентен: $1 \text{ см}^2 = 2270.98 \text{ Дж}$ работы.

Но в B - и C -точки ww' -кривой (рис. 2) приходят и L_2 - и L_1 -векторы yz -системы координат. Сравним S_T -площадь под BC -участком ww' -кривой с величиной $S_{O'BC}$ -площади треугольной $O'BC$ -фигуры, образуемой L_2 - и L_1 -векторами рис. 2 и BC -участком ww' -кривой. Указанные площади равны. Имеется несколько возможностей доказать это.

Представляет интерес определить площадь фигуры $O'BC$ (рис. 2) методом численного интегрирования. Разбив AD -отрезок оси ординат (рис. 2) на десять равных частей и проведя серию L_1 -векторов в точки пересечения BC -участка ww' -кривой перпендикулярами, восстановленными из соответствующих точек отрезка AD , найдем, что

площадь фигуры $O'BC$, вычисленная суммированием площадей десяти отдельных треугольников по уравнению

$$S_{\Delta} = 0.5 \begin{vmatrix} y_{i1} & z_{i1} \\ y_{i2} & z_{i2} \end{vmatrix}, \quad (9)$$

составляет: $S_{O'BC} = 0.6939 \text{ см}^2$, что лишь на 0.1% превышает величину S_T -площади, вычисленной по уравнению (8). Очевидно, что при достаточном разбиении $O'BC$ -фигуры (рис. 2) на элементарные треугольники, получим сколь угодно близкое совпадение величин сопоставляемых площадей. И это не зависит от выбора B - и C -точек на гиперболической ww' -кривой, кроме двух предельных: $y_2 = 0$ и $y_1 = \infty$.

Из сопоставления рис. 1 и 2 далее видно, что L_2 - и L_1 -векторы yz -системы координат являются проекциями L_2 - и L_1 -векторов унифицированной $T^{-1}Vp$ -системы координат на $\sigma_{T=1}$ -плоскость, а следовательно, они должны быть короче соответствующих трехмерных векторов, но тогда и $S_{O'BC}$ -площадь, заключенная между L_2 - и L_1 -векторами, приходящими в B - и C -точки ww' -кривой, должна быть больше $S_{O'BC}$ -площади фигуры

$O'BC$ (рис. 2). Расчет, проведенный по предыдущему разбиению BC -отрезка ww' -кривой с использованием уравнения (9), которое, применительно к трехмерной $T^{-1}Vp$ -системе координат, будет иметь вид

$$S = 0.5 \left\{ \left| \frac{V_1 p_1}{V_2 p_2} \right|^2 + \left| \frac{p_1 T_1^{-1}}{p_2 T_2^{-1}} \right|^2 + \left| \frac{T_1^{-1} V_1}{T_2^{-1} V_2} \right|^2 \right\}^{1/2}, \quad (10)$$

показывает, что эта площадь $S_{OBC} = 0.8968 \text{ см}^2$. Это в 1.2924 раза превышает величину $S_{O'BC}$ -площади, что без перехода к $T^{-1}Vp$ -системе координат не было очевидно.

Удобство предложенного метода состоит в том, что он позволяет рассчитывать площади, а следовательно и работу, перехода идеального газа в любом направлении. Так, например, расчет показывает, что для перевода 1 моля идеального газа из стандартного $T_1 = 298.15 \text{ К}$ ($x_1 = 0.9162 \text{ см}$), $V_1 = 24.4662 \text{ л}$ ($y_1 = 1.0916 \text{ см}$), $p_1 = 1 \text{ атм}$ ($z_1 = 1 \text{ см}$) в неустойчивое, вызванное 1.47-кратным увеличением объема ($y_k = 1.6045 \text{ см}$) и охлаждением системы на 10 К ($x_k = 0.9479 \text{ см}$), ($z_k = 0.6575 \text{ см}$) в равновесном процессе, с увеличением первоначального объема (V_1) на 4.7% на каждый градус охлаждения, составляет:

$$A = -2270.98 S_i = -2270.98 \times 0.5133 = -1165.69 \text{ Дж}, \quad (11)$$

где S_i – площадь, заматаемая L_i -векторами в данном процессе.

Очевидно, что для системы, состоящей из n молей идеального газа, необходимо было бы затратить работу в n раз большую.

Рассмотренный подход открывает возможность использования и других трехпараметрических уравнений к описанию поведения реальных газов. Так, например, элементами в унифицированной huz -системе координат при использовании уравнения Ван-дер-Ваальса

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT \quad (12)$$

будут: $x = T^{-1}$, $y = (V - b)$, $z = (P + a/V^2)$ и т.п.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. Л.: Госхимиздат, 1953. С. 16.
2. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Госхимиздат, 1956. С. 239.
3. Викторов М.М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л.: Химия, 1977. С. 41.
4. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1974. С. 34.
5. Джанколи Д. Физика. Т. 1. М.: Мир, 1989. С. 584.
6. Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991. С. 10.
7. Кричевский И.О. Понятия и основы термодинамики. 2-е изд. М.: Химия, 1970. С. 118.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.122.3(547.254.8+661.719.2)

ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИМЕТИЛКАДМИЯ
С ДИМЕТИЛСЕРОЙ

© 1994 г. А. К. Баев, А. И. Подковыров

Белорусский технологический институт, Минск

Поступила в редакцию 30.12.92 г.

Установлены термодинамические характеристики процесса испарения растворов системы $S(CH_3)_2-Cd(CH_3)_2$, рассчитаны коэффициенты активностей и избыточные энергии Гиббса. Предложены структуры различных составов растворов, обосновано присутствие в растворах сольватов с тремя типами специфического взаимодействия и наличие неспецифического взаимодействия.

На основании энергетического правила Сиджвика с 18-электронной конфигурации широко бытовало представление о мономерности элементоорганических соединений и их низкой способности к ассоциативным взаимодействиям. Проведенные исследования двойных алкильных систем с диэтиловым эфиром обосновали существование комплекса в различных агрегатных состояниях [1 - 3]. Это привело к необходимости изыскания новых подходов для решения проблемы создания и производства материалов высокого качества и максимальной чистоты. Эффективное продвижение вперед в этом направлении невозможно без совершенствования существующих и создания новых технологических приемов и процессов получения соединений особой чистоты и продуктов целевого назначения. Для этого необходимо проведение фундаментальных физико-химических исследований сложных систем элементоорганических соединений, в том числе из алкильных соединений и их метильных форм, все еще рассматриваемых в качестве наиболее перспективных для получения полупроводниковых материалов с использованием газопазовой эпитаксии (MOVPE).

Упрощенные представления о поведении алкильных соединений в различных агрегатных состояниях в двойных системах в результате экспериментальных термодинамических исследований сменились наиболее рациональными подходами. Однако для понимания на молекулярном уровне процессов, осуществляющихся в сложных системах в различных агрегатных состояниях, необходимы исследования, выполненные различными методами.

В данной работе объектом исследования является система, состоящая из диметилкадмия и диметилсеры ($CdMe_2$, SMe_2 , Me – метильная группа). Первое соединение с линейной структурой молекулы (структура I) и межатомным расстоянием $Cd-C$, равным $2.111 \text{ \AA}$ [4, 5], в парах присутствует в мономерной форме [6]. Диметилсеры

(структура II) имеет уголковую структуру ($\angle \approx 98.9^\circ$) с межатомным расстоянием $r_{S-C} = 1.802 \text{ \AA}$ [4, 5]. В парах находится в мономерном состоянии [7], в жидкой фазе диметилсеры способна образовать структуру искаженного тетраэдра с четырьмя связями донорно-акцепторного типа $S-R-S$.

В жидком состоянии диметилкадмий образует мостиковую структуру $Cd-C-Cd$. Это обусловлено тем, что в соответствии с расчетами $2s$ -уровни атома углерода лежат значительно ниже $1s$ -уровня атома водорода в CH_4 и пара электронов $2s_C^2$ остается существенно неподеленной [8]. Это позволило в [8] рассматривать связи в CH_4 реализующимися в основном за счет взаимодействия $2p_C-1s_H$, и отнести их скорее к орбитально-дефицитным гипервалентным связям, чем к обычным ковалентным. Кроме того, в $Cd(CH_3)_2$ атом углерода в лиганде металла имеет более высокую электронную плотность по сравнению с атомом углерода в метане. Это дает основание полагать, что атом углерода в $M-CH_3$ обладает также донорными свойствами, что не противоречит представлениям [9] о проявлении метильной (алкильной) группой свойств иона карбония.

В связи с этим ассоциация в жидком диметилкадмии реализуется за счет акцепторных свойств атома кадмия и донорных свойств атома углерода. Эту связь, согласно определению [9], следует отнести к специфическому взаимодействию. Принимая это положение в качестве достоверного (или в качестве рабочей гипотезы), мы должны признать, что атом углерода метильной (алкильной) группы в $Cd(CH_3)_2$ проявляет донорно-акцепторные свойства.

В молекуле $S(CH_3)_2$, наоборот, атом углерода метильной (алкильной) группы проявляет акцепторно-донорные свойства. При этом метильная группа диметилсеры менее электроотрицательна по сравнению с аналогичной группой в $Cd(CH_3)_2$.

Энергию диссоциации специфического взаимодействия двух типов донорно-акцепторных связей в жидких диметилкадмии $\text{Cd}-\text{C} \rightarrow \text{Cd}$ и диметилсере $\text{S}-\text{C} \leftarrow \text{S}$ можно достаточно надежно оценить из теплот испарения, если принять взаимодействие дальнего порядка несущественным по сравнению с четырьмя реализующимися связями ближнего порядка. Величина энергии диссоциации одной рассматриваемой связи, рассчитанная из теплоты испарения, в случае $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ равна 9.37 и 7.1 кДж/моль соответственно. При величине энергии диссоциации молекулы Cd_2 в 8.4 ± 2.1 кДж/моль [5] ассоциация в чистом диметилкадмии не может осуществляться за счет взаимодействия металл-металл. При величине энергии диссоциации 59.7 ± 0.8 кДж/моль молекулы S_2 [5] возможности появления связи $\text{S}-\text{S}$ исключены, так как все неспаренные электроны образуют связи $\text{S}-\text{CH}_3$. Термодинамический подход к исследованию растворов диметилкадмия и диметилсеры позволяет обнаружить специфические особенности взаимодействия в этой системе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс парообразования $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{S}(\text{CH}_3)_2$ и их смесей изучали статическим методом с мембранным нуль-манометром. Для заполнения мембранных камер использовали цельнопаянную стеклянную систему. Удаление следов влаги и адсорбированных стеклом газов проводили под вакуумом при нагревании с использованием цеолитового насоса. Исследовали образцы с содержанием основного вещества (по данным жидкостной хроматографии) не ниже 99.9 мас. %. Эксперименты проводили в широком температурном интервале, граничные температуры которого обеспечивали измерение давления пара с достаточной точностью (они несколько превышали температуру нормального кипения).

Вещество вводили в мембранную камеру дистилляцией с использованием разности температур с помощью жидкого азота в вакууме. Давление пара измеряли при фиксированных температурах и длительном выдерживании системы как на подъеме, так и на спуске температуры. Растворы брали в таких количествах, чтобы их состав практически не изменялся при частичном испарении компонентов. Дополнительные сведения получали из результатов измерения объема мембранной камеры, количества исходного вещества, температуры и давления пара.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенное нами определение давления насыщенного и ненасыщенного пара диметилкадмия (в пределах погрешности полученные значения совпадают с результатами прецизионных

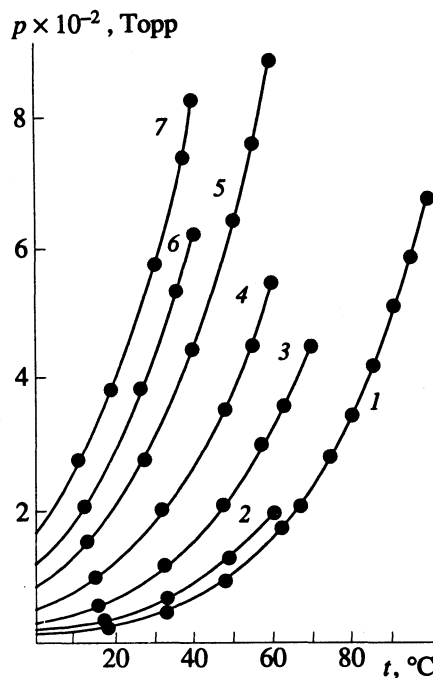


Рис. 1. Зависимости $p = f(t)$ для растворов системы $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2-\text{S}(\text{CH}_3)_2$ при содержании $\text{S}(\text{CH}_3)_2$: 1 – 0; 2 – 0.1691; 3 – 0.3428; 4 – 0.5009; 5 – 0.6444; 6 – 0.8113; 7 – 1.0 мол. доли.

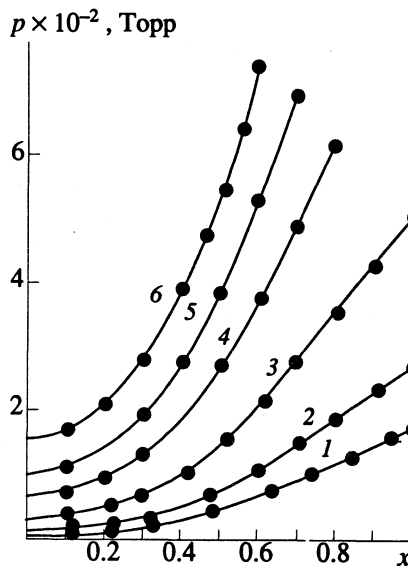


Рис. 2. Изотермы давления пара (x – мол. доли $\text{S}(\text{CH}_3)_2$) для растворов системы $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2-\text{S}(\text{CH}_3)_2$ при 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5) и 60 °C (6).

исследований [6]) свидетельствует о присутствии в парах лишь мономерных молекул. Диметилсера была изучена нами ранее [7], поэтому здесь мы только отметим, что величина средней молекулярной массы в парах (62.1 ± 0.1) в пределах погрешности эксперимента не отличается от рассчитанной из формулы соединения, и следовательно, диметилсера в парах также мономерна.

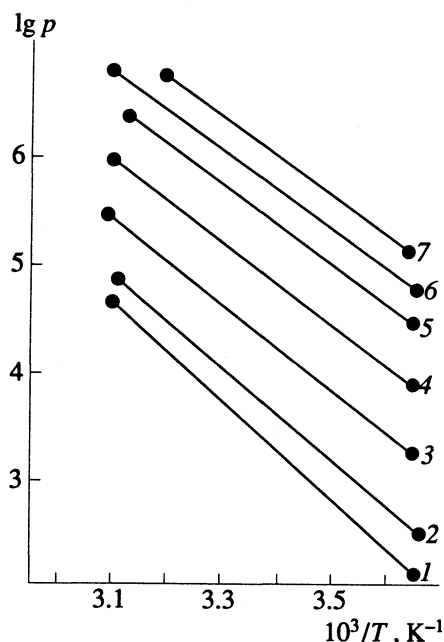


Рис. 3. Зависимости $\ln p = f(1/T)$: 1 - 7 - см. рис. 1.

Полученные экспериментально зависимости $p = f(T)$ для растворов различного состава системы $(S(CH_3)_2-Cd(CH_3)_2)$ (рис. 1) имеют обычную параболическую форму и хорошо воспроизводятся при нагревании и охлаждении. Они описываются уравнением

$$\lg p = A - B/T \quad (1),$$

коэффициенты которого приведены в табл. 1. Представленные на рис. 2 изотермы давления свидетельствуют о значительном отрицательном отклонении от закона Рауля с минимумом его проявления при содержании 50 мол. % SMe_2 и 273 К. Повышение температуры довольно существенно смещает его проявление в сторону более высокого содержания SMe_2 в растворе, вплоть до состава $S(CH_3)_2 : Cd(CH_3)_2 = 2 : 1$, в котором структура жидкого диметилкадмия должна быть полностью разрушена и каждый атом кадмия взаимодействует с двумя атомами серы диметилсеры.

По температурной зависимости общего давления пара для изученных составов системы $S(CH_3)_2-Cd(CH_3)_2$ рассчитаны энтальпии и энтропии суммарного процесса испарения. Веерообразное расположение прямых на графике зависимости $\ln p = f(1/T)$ (рис. 3), отвечающее давлению пара над растворами в последовательности изменения его состава, позволяет судить о сравнительно небольших энергетических изменениях, накапливающихся с нарушением структуры и изменением состава раствора. Общая картина структурно-энергетического соответствия иллюстрируется также концентрационной зависимостью теплоты испарения суммарного процесса

(рис. 4). Тем не менее, следует отметить, что изменение содержания в растворе $S(CH_3)_2$ до 33 мол. % снижает теплоту суммарного процесса испарения на 5.4 кДж/моль, в то время как увеличение содержания в растворе диметилсеры до 99 мол. % снижает величину $\Delta H_{исп}^\circ$ всего на 3.1 кДж/моль. Это дает основание утверждать, что растворение $S(CH_3)_2$ в диметилкадмии разрушает структуру жидкого состояния последнего в существенно большей мере по сравнению с разрушающим воздействием $Cd(CH_3)_2$ на диметилсеру.

Таким образом, растворы вблизи индивидуальных соединений $Cd(CH_3)_2$ и $S(CH_3)_2$ отличаются характерной особенностью изменения вида взаимодействия. Для составов раствора вблизи диметилкадмия атом серы молекулы $S(CH_3)_2$ образует две донорно-акцепторные связи с двумя атомами кадмия. Второй тип специфического взаимодействия осуществляется в мостиковой связи $Cd \leftarrow CH_3 - Cd$ за счет существенно неподеленной пары электронов $2s_C^2$. Смещение электронной плотности от метильной группы к атому серы обеспечивает на ней менее электроотрицательный заряд по сравнению с метильной группой диметилкадмия, поскольку электронная плотность в этом случае смещается от атома кадмия. Поэтому создаются условия возникновения неспецифического взаимодействия между контактирующими метильными группами диметилкадмия и диметилсеры $Cd \rightarrow CH_3^{\delta_1} - CH_3^{\delta_2} \rightarrow S(\delta_1 > \delta_2)$. Данная структура сольвата элементарного объема жидкого раствора соединена мостиковой связью $Cd \leftarrow CH_3 \leftarrow Cd$ специфического типа с аналогичной структурой другого сольвата. Увеличение концентрации $S(CH_3)_2$ в растворе приводит к все более доминирующему влиянию данной структуры сольвата и поэтому следует ожидать, что при соотношении исходных веществ $Cd(CH_3)_2 : S(CH_3)_2 = 2 : 1$ ее содержание будет максимальным.

Последующее повышение концентрации $S(CH_3)_2$ приводит к появлению новой структуры сольвата с чередованием молекул $Cd(CH_3)_2$ и $S(CH_3)_2$ (структура IV), в которой атомы серы также образуют две донорно-акцепторные связи с атомами кадмия, две неспецифические связи $Cd-CH_3 \rightarrow Cd$ и $Cd \leftarrow S$, а концевые атомы кадмия образуют две специфические связи с аналогичными структурами сольвата $Cd-CH_3 \rightarrow Cd$ и $Cd \leftarrow S$. В структуре сольвата (структура V) раствора состава $Cd(CH_3)_2 : S(CH_3)_2 = 1 : 1$, обычно рассматриваемого в качестве комплекса, осуществляется донорно-акцепторная связь $Cd \leftarrow S$ и неспецифическое взаимодействие $S-CH_3 \leftarrow S$. Взаимодействие данного "сольвата-комплекса" с ему подобными осуществляется за счет двух

донорно-акцепторных связей $\text{Cd}-\text{CH}_3-\text{Cd}$ и $\text{S}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{S}$. Характерной особенностью рассматриваемого "сольвата-комплекса" является проявление этих двух типов взаимодействий, осуществляющихся в структурах жидких диметилкадмия и диметилсеры. Специфическое взаимодействие $\text{S}-\text{CH}_3 \leftarrow \text{S}$ все более доминирует в растворе при увеличении содержания $\text{S}(\text{CH}_3)_2$. Максимальная концентрация сольвата со структурой (V) соответствует соотношению $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2 : 2\text{S}(\text{CH}_3)_2 = 1 : 2$. В структуре сольвата данного типа (структура VI) осуществляются две специфические донорно-акцепторные связи $\text{Cd} \leftarrow \text{S}$ и две неспецифические связи $\text{Cd} \rightarrow \text{CH}_3^{-\delta_1}-\text{CH}_3^{-\delta_2} \rightarrow \text{S}$. Сольваты соединены между собой посредством специфического взаимодействия $\text{S}-\text{CH}_3 \leftarrow \text{S}$. При всех последующих составах раствора присутствует сольват со структурой V, содержание которого зависит от концентрации диметилкадмия.

Здесь хотелось бы отметить, что в основе рассматриваемых представлений лежит стремление отыскать основные структуры сольватов, которые непременно находятся в равновесии со структурами, определенными граничными концентрациями. Эволюционный процесс развития структуры сольвата определяется структурой молекул диметилсеры и диметилкадмия, их донорными и акцепторными свойствами и составом раствора. Здесь следует говорить о своего рода иерархии взаимодействия в растворе и образовании структур элементарного объема. Построение картины последовательного роста разнообразия, усложнения структур при движении от чистых исходных соединений с увеличением содержания одного, проявление различных типов специфического ($\text{Cd} \leftarrow \text{S}$, $\text{Cd}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{Cd}$, $\text{S}-\text{CH}_3 \leftarrow \text{S}$) и неспецифического взаимодействия $\text{Cd} \rightarrow \text{CH}_3^{-\delta_1}-\text{CH}_3^{-\delta_2} \rightarrow \text{S}$ позволяет рассматривать предложенные структуры в качестве сольватов.

Однако сам факт донорно-акцепторного взаимодействия подтверждает необходимость использования унифицированного определения комплекса для тех же структур. Подобная ситуация складывается, очевидно, в тех случаях, когда энергии диссоциации разных типов донорно-акцепторных взаимодействий мало различаются. Приоритет понятия комплекса в таких случаях сохраняется при условии присутствия в парах молекул типа $(\text{CH}_3)_3\text{M} \cdot \text{E}(\text{CH}_3)_2$.

Проведенные нами исследования ненасыщенного пара над раствором системы $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2-\text{Te}(\text{CH}_3)_2$ указали на то, что в парах присутствуют лишь мономерные формы молекул диметилкадмия и диметилтеллура [10]. В случае системы $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2-\text{Se}(\text{CH}_3)_2$ пар также состоит только из мономерных молекул [11]. Таким образом, две сходные системы в ряду родственных

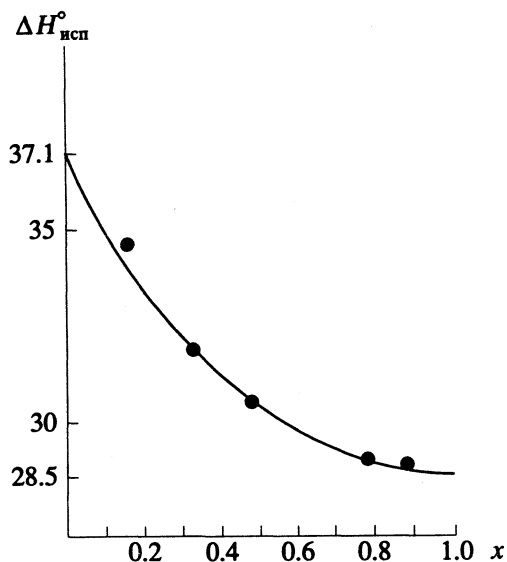


Рис. 4. Изменение теплоты испарения суммарного процесса (кДж/моль) в зависимости от состава раствора (x — мол. доли $\text{S}(\text{CH}_3)_2$).

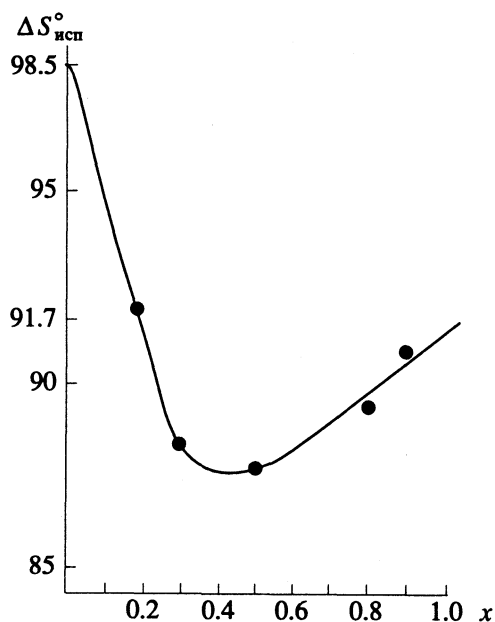


Рис. 5. Зависимость энтропии испарения (Дж/(моль·К)) от состава раствора системы $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2-\text{S}(\text{CH}_3)_2$.

соединений определяют, насколько разумным является наше предположение об отсутствии комплекса в парах над растворами системы $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2-\text{S}(\text{CH}_3)_2$.

Поскольку представленные на рис. 4 суммарные значения теплот испарения отражают разрыв всех существующих в растворе взаимодействий и сам процесс испарения сопровождается переходом в пар мономерных молекул составляющих

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (1) и термодинамические характеристики испарения системы SMe_2 – $CdMe_2$ (x – мол. доли SMe_2)

$\Delta T, K$	x	A	B	$\Delta H_{исп}^\circ, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{исп}^\circ, \text{кДж/(моль K)}$
273 - 483	0.0	4463 ± 9	18.47 ± 0.02	37.1 ± 0.1	99.3 ± 0.2
273 - 368	0.1691	4143 ± 6	17.71 ± 0.02	34.45 ± 0.05	92.1 ± 0.2
273 - 365	0.3428	38.12 ± 8	17.22 ± 0.03	31.69 ± 0.03	88.0 ± 0.2
273 - 363	0.5009	36.40 ± 7	17.22 ± 0.02	30.26 ± 0.06	88.0 ± 0.2
273 - 345	0.6749	3530 ± 19	17.39 ± 0.06	29.3 ± 0.1	89.4 ± 0.5
273 - 323	0.8113	3469 ± 6	17.51 ± 0.02	28.84 ± 0.05	90.5 ± 0.2
273 - 313	1.0	3425 ± 12	17.66 ± 0.04	28.48 ± 0.09	91.7 ± 0.3

Таблица 2. Константы уравнения Вильсона и термодинамические характеристики системы SMe_2 – $CdMe_2$

x	$p, \text{Па}$		y_1	y_2	γ_1	γ_2	$-G^E/RT$
	опыт	расчет					
$T = 293.15 \text{ K}, K_1 = 2.9530, K_2 = 1.9061$							
0.1691	4772.1	4937.4	0.4554	0.5455	0.2454	0.9476	0.2823
0.3428	9037.7	9108.4	0.8012	0.1988	0.3936	0.8055	0.4618
0.5009	16249.3	16109.3	0.9336	0.0664	0.5552	0.6262	0.5284
0.6749	28033.0	28701.0	0.9838	0.0163	0.7493	0.4066	0.4873
0.8113	38910.0	39319.5	0.9960	0.0040	0.8926	0.2436	0.3587
$T = 323.15 \text{ K}, K_1 = 2.6889, K_2 = 1.9249$							
0.1691	17715.6	18215.4	0.3918	0.6082	0.2644	0.9484	0.2690
0.3428	30219.1	30412.4	0.7540	0.2460	0.4191	0.8196	0.4370
0.5009	51533.8	51069.9	0.9126	0.0874	0.5829	0.6360	0.4962
0.6749	85725.2	85120.0	0.9772	0.0228	0.7721	0.4262	0.4531
0.8113	116730.8	117955.8	0.9940	0.0060	0.9054	0.2666	0.3303

раствор веществ, то величины $\Delta H_{исп}^\circ$ могут использоваться для оценки термической стабильности присутствующих в растворе сольватов. Различия в теплотах испарения $S(CH_3)_2$ и состава раствора $Cd(CH_3)_2 : S(CH_3)_2 = 1 : 2$, $Cd(CH_3)_2$ и раствора $Cd(CH_3)_2 : S(CH_3)_2 = 2 : 1$, соответственно равные 0.9 и 6.4 кДж/моль, отражают факт более значительного влияния диметилсеры разрушение структуры жидкого $Cd(CH_3)_2$ по сравнению с де-структурированием структуры жидкой $S(CH_3)_2$ диметилкадмием. Различие в теплотах испарения растворов со структурами III–IV, IV–V и V–VI соответственно составляют 0.6, 0.8 и 0.9 кДж/моль. Эти величины являются следствием мало различающихся энергий диссоциации связей в структурах сольватов, которые накапливаются с изменением концентрации. Эти представления подтверждаются характером зависимости энтропии испарения от состава раствора (рис. 5), наиболее тонко чувствующей реализующиеся в растворе структурные изменения. Практически неизменная величина энтропии процесса испарения растворов со структурой III, IV и V обусловлена

одинаковым числом разрывающихся связей, которые мало различаются по энергии диссоциации.

Для более полного термодинамического описания системы равновесные давления пара над определенными составами были аппроксимированы по двухпараметрическому уравнению Вильсона [12]. При четырех температурах для всех изученных составов растворов рассчитаны составы паровой фазы, коэффициенты активностей компонентов (γ) и избыточные энергии Гиббса (табл. 2). Привлекает внимание прежде всего то, что при всех рассмотренных температурах содержание в парах $S(CH_3)_2$ и $Cd(CH_3)_2$ над растворами $2 : 1 = 1 : 1$ изменяется не очень существенно, что хорошо согласуется с постоянной величиной энтропии процесса испарения растворов со структурами III, IV и V. Концентрационные зависимости энергии Гиббса и безразмерные величины G^E/RT имеют минимум при соотношении $1 : 1$, что, в соответствии с утвердившимся в литературе мнением, свидетельствует об образовании комплекса данного состава.

На основании структур I, II, V и теплот испарения диметилкадмия, диметилсеры и раствора 1 : 1 можно оценить суммарную величину энергии диссоциации специфического взаимодействия Cd-S и неспецифического взаимодействия $\text{Cd} \rightarrow \text{CH}_3^{-\delta_1} - \text{CH}_3^{-\delta_2} \rightarrow \text{S}$. В этой связи можно предположить, что энергии диссоциации специфических взаимодействий $\text{Cd} \rightarrow \text{CH}_3 \rightarrow \text{Cd}$ и $\text{S-CH}_3 \leftarrow \text{S}$ в растворе и в жидком состоянии соединения сохраняются неизменными. Тогда согласно структуре V

$$\Sigma D_{\text{Cd-CH}_3 \rightarrow \text{Cd}} \text{ и } \Sigma D_{\text{S-CH}_3 \leftarrow \text{S}}$$

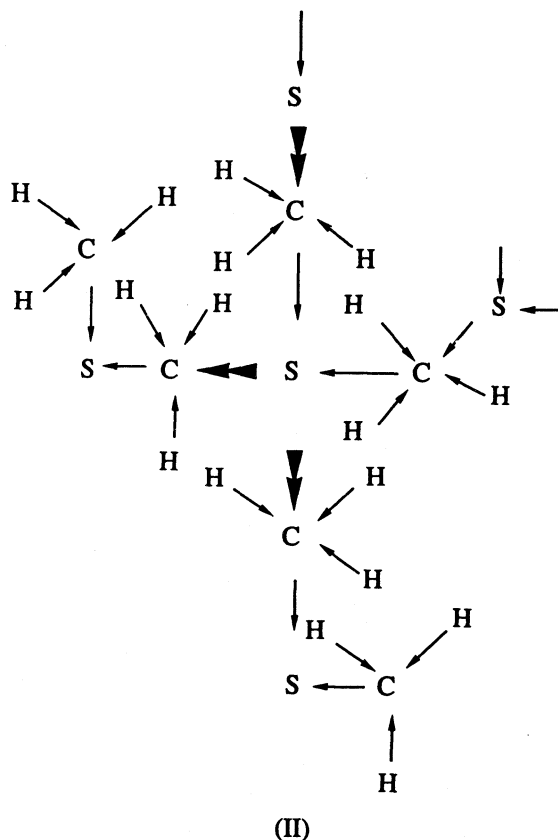
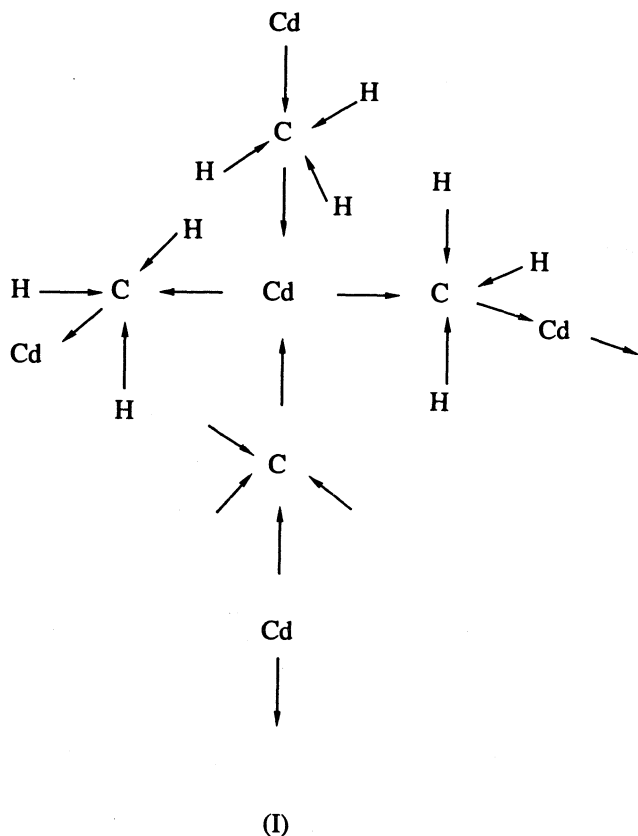
соответственно равны $9.37 \times 2 = 18.74$ и $7.1 \times 2 = 14.2$ кДж/моль. Учитывая состав газовой фазы, представленный в табл. 2, и суммарную величину теплоты испарения раствора 30.2 кДж/моль, мы получаем $D(\text{Cd-S}, \text{Cd} \rightarrow \text{CH}_3^{-\delta_1} - \text{CH}_3^{-\delta_2} \rightarrow \text{S}) = 14.6$ кДж/моль. Величина энергии диссоциации неспецифического взаимодействия должна быть существенно ниже $D_{\text{S-CH}_3 \leftarrow \text{S}}$ и выше теплоты испарения метана, поделенной на число взаимодействующих частиц. Следовательно, энергия диссоциации донорно-акцепторной связи $\text{Cd} \leftarrow \text{S}$ будет равна или несколько выше $D_{\text{Cd-CH}_3 \rightarrow \text{Cd}}$, а поэтому

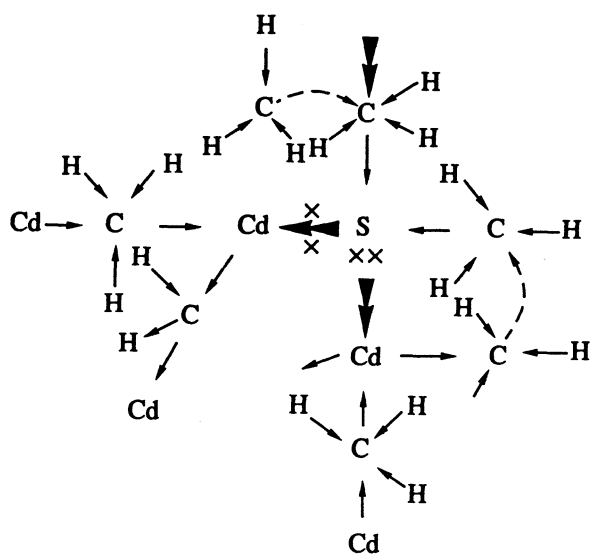
справедливо неравенство $D_{\text{Cd-S}} \geq D_{\text{Cd-CH}_3 \rightarrow \text{Cd}} < 14.6$ кДж/моль. Это обстоятельство определяет

трудности получения информации по связевым характеристикам в растворах диметилкадмия и диметилсеры методом колебательной спектроскопии. Именно в силу этих причин проведенный в [13] анализ спектральных характеристик не позволил по экспериментальным данным зафиксировать в растворе $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2\text{-S}(\text{CH}_3)_2$ присутствия комплексов $(\text{CH}_3)_2\text{CdS}(\text{CH}_3)_2$.

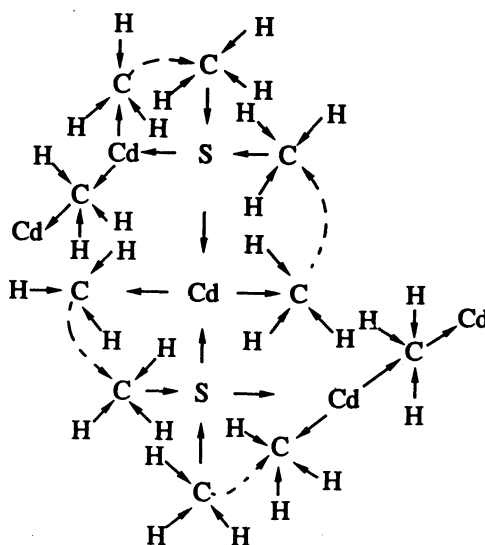
Выполненные по схеме ППДП/2 квантово-химические расчеты указали на присутствие в растворе димеров индивидуальных соединений и их комплексов. По выполненным оценкам димеры имеют более устойчивый характер, чем комплексы. Эти качественные данные согласуются с полученными нами результатами. Действительно, незначительные структурные изменения раствора (структуры III, IV, V) при малом различии в энергиях диссоциации $D_{\text{S-CH}_3 \leftarrow \text{S}} < D_{\text{Cd-CH}_3 \rightarrow \text{Cd}} \leq D_{\text{CdS}}$ обуславливают слабые изменения спектров в растворах относительно простой суперпозиции спектров исходных комплексов. Как следствие этого в работе [11] не удалось зарегистрировать присутствие искомых комплексов спектральными методами.

Схематическое изображение структур, особенности которых обсуждались в данной работе, приведено ниже:

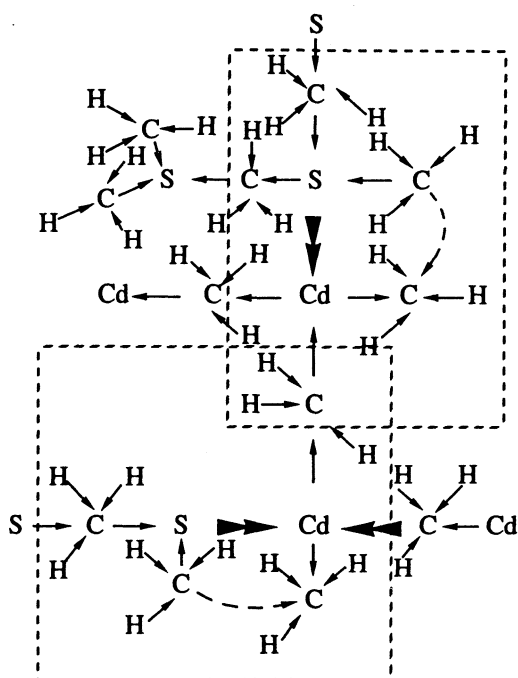




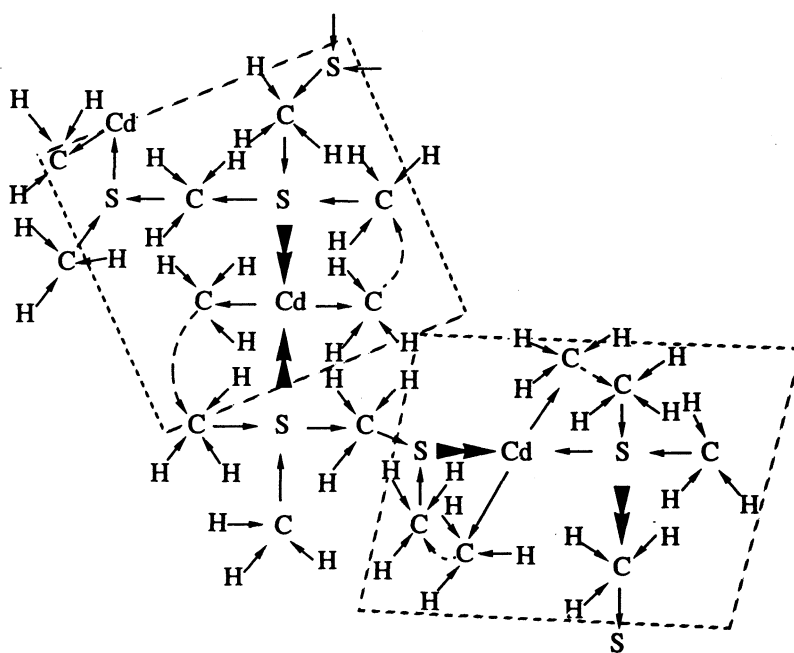
(III)



(IV)



(V)



(VI)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баев А.К., Губарь Ю.Л., Орехова С.Е., Жаров В.В. // Химия и хим. технология. 1975. № 10. С. 53.
2. Баев А.К., Силиванчик И.П., Козыркин Б.И. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 10. С. 9.
3. Баев А.К. Химия газогетерогенных систем элементоорганических соединений. Минск: Наука и техника, 1987. С. 174.
4. Вилков Л.В., Мاستрюкова В.С., Садова Н.И. Определение геометрического строения свободных молекул. Л.: Химия, 1978. С. 224.
5. Краснов К.С., Филиненко Н.В., Бобкова В.А. и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Л.: Химия, 1979. С. 444.
6. Соколовский А.Е., Баев А.К. // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1985. № 5. С. 114.

7. Подковыров А.И., Баев А.К., Козыркин Б.И. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. "Термодинамика органических соединений". Минск, 1990. С. 73.
8. Шусторович Е.М. Химическая связь в координационных соединениях. М.: Знание, 1975. С. 108.
9. Mathien J., Panico R. Mecanismes reactionnels in chimie organique. Herman, 1972.
10. Подковыров А.И., Баев А.К., Цветков В.Г. и др. // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 1. С. 46.
11. Павловский Ю.П., Качурина Н.С., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Дрэнечь Е.Н. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Получение, свойства, анализ и применение соединений с молекулярной кристаллической решеткой для новой технологии". Нижний Новгород, 1991. С. 27.
12. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. С. 274.
13. Алферов В.А., Многоньская Т.И., Подольская Н.И. и др. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Получение, свойства, анализ и применение соединений с молекулярной кристаллической решеткой для новой техники". Нижний Новгород, 1991. С. 33.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 530.162:541.183

К ВЫВОДУ УРАВНЕНИЙ МАССОПЕРЕНОСА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ

© 1994 г. И. И. Абаржи, О. А. Удовик, Э. С. Малкин

Академия наук Украины, Институт технической теплофизики, Киев

Поступила в редакцию 03.02.93 г.

Рассмотрены процессы массопереноса, протекающие в цилиндрической бипористой структуре в условиях локальной неравновесности, (как в пространстве между пористыми включениями, так и в самих включениях). Введены два дополнительных временных параметра, характеризующих степень отклонения системы от локального термодинамического равновесия. Получена система уравнений, описывающая массоперенос в данных условиях.

В последние годы все отчетливее проявляется тенденция к пересмотру основных положений теории тепломассообмена как в гомогенных, так и в гетерогенных системах. Известно, что существующая теория тепломассообмена базируется на представлениях о наличии в системе локального термодинамического равновесия. Это означает, что в каждом ее малом объеме существует состояние локального равновесия, для которого локальная энтропия является той же функцией макроскопических переменных, что и для равновесных систем. Кроме того, используемое в уравнении классической теории тепломассообмена приближение сплошной среды предполагает, что в интегральных уравнениях можно производить предельный переход при стремлении объема интегрирования к нулю. Такая процедура с физической точки зрения не является корректной, поскольку среда всегда состоит из отдельных элементов и имеет свою дискретную структуру [1].

Очевидно, что приближение локального равновесия справедливо, когда протекающие тепломассообменные процессы в системе достаточно медленны, так что в каждом малом ее объеме успевает установиться состояние равновесия, и, кроме того, характерный размер данного малого объема намного меньше характерного размера всей системы. Однако при быстропротекающих процессах [1], как показывает опыт, это условие может нарушаться и, таким образом, возникает необходимость в соответствующей корректировке уравнений тепломассопереноса.

Пересмотр основных положений теории тепломассообмена связан с отказом от условия локального равновесия. Подробный обзор работ, посвященных решению данной проблемы, приведен в [1]. Как показано в [1], по существу все разработанные подходы сводятся к введению в теорию нового дополнительного параметра, харак-

теризующего степень отклонения системы от состояния локального равновесия. С феноменологической точки зрения, это позволяет сохранить приближение сплошной среды.

Как известно, классическая теория основывается на использовании либо закона Фурье при переносе энергии, либо закона Нернста при рассмотрении процессов переноса массы:

$$q_T(t) = -\lambda \nabla T; \quad q_c(t) = -D \nabla c. \quad (1)$$

Здесь $q_T(t)$ и $q_c(t)$ – тепловой и концентрационный потоки, λ и D – коэффициенты теплопроводности и диффузии, t – время, T и c – температура и концентрация.

Отказ от условия локального равновесия приводит в первом приближении к закону Максвелла–Каттанео или его аналогу для переноса массы [1]

$$\tau_T \frac{\partial q_T}{\partial t} + q_T = -\lambda \nabla T, \quad \tau_c \frac{\partial q_c}{\partial t} + q_c = -D \nabla c. \quad (2)$$

Величины τ_T и τ_c можно рассматривать [1] как характерные времена релаксации системы к локальному равновесию. Физический смысл уравнений (2) состоит в том, что система реагирует на определенное воздействие не в тот же момент времени t , а на время релаксации τ позже. Используя (2), а также законы сохранения массы и энергии, можно получить уравнения для изменения температуры и концентрации. В качестве примера приведем полученное подобным образом уравнение для переноса энергии [1]:

$$C_* \rho \tau_T \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + C_* \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + W + \tau_T \frac{\partial W}{\partial t}. \quad (3)$$

Уравнение (3) – гиперболического типа, и, таким образом, распределение температуры в пространстве и во времени носит волновой характер, причем скорость распространения

волнового сигнала $v = (a/\tau_T)^{1/2}$, где $a = \lambda/C \cdot \rho$, C – теплоемкость, ρ – плотность среды. Очевидно, что при $\tau_T \rightarrow 0$ ($v \rightarrow \infty$) уравнение (3) переходит в обычное уравнение теплопроводности параболического типа, не допускающее решений в виде различных типов волн. Таким образом, учет локальной неравновесности приводит к принципиально иному механизму переноса теплоты и массы. В (3) W – интенсивность распределенных в системе источников энергии. Как видно, введение нового параметра τ_T обуславливает появление члена $\tau_T \partial W/\partial t$, что отражает инерционные свойства системы.

Уравнение (3) получено для гомогенных сред, когда источники энергии являются точечными, т.е. система характеризуется двумя параметрами: характерным временем переноса тепла $\tau = l^2/a$ и характерным временем ее релаксации к локальному равновесию, где l – ее характерный размер. При рассмотрении же процессов переноса в гетерогенных средах этого может оказаться недостаточным. Уже в классическом случае становится ясно, что описание массопереноса в гетерогенной системе невозможно, вообще говоря, провести введением в теорию лишь одного коэффициента диффузии [2 - 5]. Очевидно, что учет локальной неравновесности в подобных структурах повлечет за собой введение дополнительных параметров.

Целью настоящей работы и является получение уравнений для переноса массы в условиях локальной неравновесности для некоторых типов гетерогенных систем.

Пусть мы имеем систему, состоящую из набора пористых включений, разделенных между собой промежутками, в которых диффундирует газ или жидкость. Диффундирующие газ или жидкость сорбируются внешней поверхностью включений и затем поглощаются ими.

Выделим в системе малый объем ΔV , который назовем “макроточкой”. Очевидно, что $\Delta V = \Delta V_1 + \Delta V_2$, где ΔV_1 – объем промежутков между включениями, ΔV_2 – объем самих включений. Если c_1 и a_1 – локальные термодинамические значения концентраций вне включений и внутри их объема соответственно, то балансовое интегральное уравнение, очевидно, можно представить в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta V_1} c_1 dV + \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta V_2} a_1 dV = - \int_S q_i dS, \quad (4)$$

где q_i – концентрационный поток, S – поверхность объема ΔV . Применяя к правой части (4) теорему Гаусса, получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta V_1} c_1 dV + \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Delta V_2} a_1 dV = - \int_{\Delta V_1} \text{div } q_i dV. \quad (5)$$

Введем далее осредненные локальные величины c и a в виде:

$$c = \frac{1}{\Delta V_1} \int_{\Delta V_1} c_1 dV; \quad a = \frac{1}{\Delta V_2} \int_{\Delta V_2} a_1 dV. \quad (5')$$

Если $p = \Delta V_2/\Delta V$ – объемная доля включений в системе, то разделив (5) на ΔV , получим

$$(1-p) \frac{\partial c}{\partial t} + p \frac{\partial a}{\partial t} = - \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V_1} \text{div } q_i dV. \quad (6)$$

Предположим далее, что в пространстве ΔV_1 отсутствует локальная равновесность. Тогда по аналогии с (2) положим, что

$$\tau_i' \partial q_i / \partial t + q_i = -D_i \nabla c_1, \quad (7)$$

где τ_i' – характерное время релаксации к локальному равновесию, D_i – коэффициент диффузии в пространстве между включениями.

Умножая (6) на τ_i' и дифференцируя затем (6) по времени, получим

$$(1-p) \tau_i' \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + p \tau_i' \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} = - \frac{\tau_i'}{\Delta V} \int_{\Delta V_1} \text{div } \frac{\partial q_i}{\partial t} dV. \quad (7')$$

Складывая (6) и (7') и используя при этом (7) и (5'), имеем

$$(1-p) \left(\tau_i' \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \frac{\partial c}{\partial t} \right) + p \left(\tau_i' \frac{\partial^2 a}{\partial t^2} + \frac{\partial a}{\partial t} \right) = (1-p) D_i \Delta c. \quad (8)$$

При получении (8) мы полагали, что коэффициент диффузии D_i не является функцией координат.

Дальнейшее преобразование (8) связано с получением явного вида члена $\partial a/\partial t$. Для этой цели необходимо конкретизировать геометрию системы. В качестве примера ниже рассмотрена бипористая цилиндрическая система, состоящая из множества параллельно упакованных цилиндрических микропористых включений, диффузия в которых, как и во всей системе, протекает с боковой поверхности. Такая модель может быть применена, например для описания процессов окрашивания текстильных материалов, точнее нити, состоящей из множества пористых волокон [5, 6]. Если q_a – концентрационный поток во включении, то очевидно, что

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{2}{R_a} q_a|_{r_a=R_a}, \quad (9)$$

где r_a – пространственная координата включения, R_a – его радиус.

Сформулируем задачу о распределении концентрации по сечению включения. Если перенос протекает с некоторым коэффициентом диффу-

зии D_a и τ'_a – характерное время релаксации системы к локальному равновесию, то

$$\frac{\partial a_1}{\partial t} = -\frac{1}{r_a} \frac{\partial}{\partial r_a} (r_a q_a), \quad \tau'_a \frac{\partial q_a}{\partial t} + q_a = -D_a \frac{\partial a_1}{\partial r_a}. \quad (10)$$

Дифференцируя по времени первое уравнение в (10), складывая полученное таким образом выражение с тем же уравнением в (10) и используя выражение для q_a , получим

$$\tau'_a \frac{\partial^2 a_1}{\partial t^2} + \frac{\partial a_1}{\partial t} = D_a \Delta a_1. \quad (11)$$

Система граничных и начальных условий к уравнениям (10) и (11) может быть выбрана в виде

$$a_1|_{r_a=0} = 0, \quad a_1|_{r_a=R_a} = f(c), \quad \partial_1 a / \partial r_a|_{r_a=0} = 0,$$

$$a_1|_{r_a=0} < \infty, \quad \partial a_1 / \partial t|_{t=0} = a'_1(0), \quad q_a|_{t=0} = q(0).$$

Отметим, что $f(c)$ отражает взаимосвязь между концентрациями диффундирующего вещества вне и внутри включения. Если предположить, что адсорбция на его поверхность протекает значительно быстрее, чем осуществляется диффузионный перенос, то тогда функция $f(c)$ является изотермой адсорбции. В простейшем случае, т.е. при малых концентрациях, $f(c) = Kc$, где K – коэффициент Генри. Предположение о малом времени адсорбции по сравнению с характерным временем диффузии $\tau_a = R_a^2/D_a$ и временем релаксации включения к локальному равновесию (τ'_a) не очень сильно ограничивает общность рассмотрения, поскольку в подавляющем числе случаев в адсорбирующих средах это имеет место.

Применим к (11) преобразование Лапласа. Если

$$\Phi(r_a^*, s) = \int_0^\infty a_1(r_a^*, t) \exp(-st) dt, \\ \psi(s) = \int_0^\infty f(c) \exp(-st) dt,$$

то

$$\Phi(r_a^*, s) - \frac{\tau'_a a'_1(0)}{s(\tau'_a + 1)} = \left(s\psi(s) - \frac{\tau'_a a'_1(0)}{s\tau'_a + 1} \right) \times \\ \times \frac{I_0 \{ [(s\tau'_a + 1) s \tau_a]^{1/2} r_a^* \}}{s I_0 [(s\tau'_a + 1) s \tau_a]^{1/2}}.$$

Здесь $r_a^* = r_a/R_a$; $I_0(x)$ – модифицированная функция Бесселя нулевого порядка. Тогда

$$a_1(r_a^*, t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \beta[c(r_a^*, t-\theta)] \times \\ \times \left\{ 1 - \sum_k A_k(r_a^*) \exp\left(\frac{-\theta}{2\tau'_a}\right) \left[\frac{\exp(i\Delta_k \theta / 2\tau'_a)}{i + \Delta_k} - \frac{\exp(-i\Delta_k \theta / 2\tau'_a)}{i - \Delta_k} \right] \right\} d\theta, \quad (12)$$

$$\beta[c(r_a^*, t)] = f(c) - \tau'_a a'_1(0) [1 - \exp(-t/\tau'_a)],$$

$$A_k(r) = 4 \frac{\tau'_a}{\tau_a} \alpha_k \frac{j_0(\alpha_k r_a^*)}{\Delta_k j_1(\alpha_k)},$$

$j_0(x)$ и $j_1(x)$ – функция Бесселя нулевого и первого порядков соответственно,

$$j_0(\alpha_k) = 0; \quad \Delta_k = (4\alpha_k^2 \tau'_a / \tau_a - 1)^{1/2}, \\ r_a^* = r_a / R_a.$$

Из второго уравнения (10) находим

$$q(t) = q(0) \exp(-t/\tau'_a) - \frac{R_a}{\tau_a \tau'_a} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau'_a}\right) \times \\ \times \frac{\partial a_1(\theta)}{\partial r_a} d\theta. \quad (13)$$

Подставляя (11) и (13) в (9), получим окончательно

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{2}{R_a} q(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau'_a}\right) - \frac{4}{\tau_a \tau'_a} \int_0^t \beta_1(t-\theta, \theta) \times \\ \times \sum_k \frac{1}{\Delta_k} \left\{ \Delta_k \cos\left(\frac{\Delta_k \theta}{2\tau'_a}\right) + \sin\left(\frac{\Delta_k \theta}{2\tau'_a}\right) \right\} d\theta - \\ - \frac{4}{\tau_a \tau_a'^2} \int_0^t \exp\left(-\frac{t-\theta}{\tau'_a}\right) \left\{ \int_0^\theta \beta_1(\theta-\theta', \theta') \times \right. \\ \times \sum_k \frac{1}{\Delta_k} \left[\Delta_k \cos\left(\frac{\Delta_k \theta'}{2\tau'_a}\right) + \sin\left(\frac{\Delta_k \theta'}{2\tau'_a}\right) \right] d\theta' \left. \right\} d\theta, \\ \beta_1(t-\theta, \theta) = \beta(t-\theta) \exp(-\theta/2\tau'_a).$$

Если к уравнениям (7), (8) и (14) присоединить систему начальных и граничных условий, выбранную, например в виде

$$c|_{t=0} = 0, \quad c|_{r_i=R_i} = c_0, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial r_i} \right|_{r_i=R_i} = 0,$$

$$c|_{r_i=0} < \infty, \quad \left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_{t=0} = c'(0), \quad q_i|_{t=0} = q_i(0),$$

то это и составит окончательную формулировку задачи о массопереносе в цилиндрическом бипористом зерне. Здесь r_i – пространственная координата, R_i – радиус бипористого зерна.

Система уравнений (13) и (14) в общем случае нелинейна и, по этой причине, аналитическое ее решение возможно лишь в ряде предельных случаев.

В заключение отметим, что аналогичный подход может быть применен и при получении уравнений для переноса энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболев С.А. // Успехи физ. наук. 1991. Т. 161. № 3. С. 5.
2. Ruckenstein E., Vaidyanathan A.S., Youngqvist G.R. // J. Chem. Engng. Sci. 1971. V. 26. № 9. P. 1305.
3. Золотарев П.П., Дубинин М.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210. № 1. С. 136.
4. Радушкевич Л.В. // Кинетика и динамика физической адсорбции: Тр. III Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 73 - 82.
5. Аббаржи И.И., Малкин Э.С., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1979. Т. 49. № 5. С. 959.
6. Аббаржи И.И. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2425.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123.3

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СЕЧЕНИЯХ ТРОЙНОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ПО УРАВНЕНИЯМ ЛИКВИДУСА

© 1994 г. В. И. Луцык, В. П. Воробьева, Е. Р. Урмакшинова

Российская академия наук, Сибирское отделение,
Бурятский институт естественных наук, Улан-Удэ

Поступила в редакцию 24.03.93 г.

Рассмотрены алгоритмы построения поли- и изотермических сечений тройной эвтектической диаграммы плавкости, позволяющие воспроизводить все этапы кристаллизации расплава по уравнениям ликвидуса.

По отношению к алгоритму [1] расчета температур начала первичной T_I и вторичной T_{II} кристаллизации расплава в тройной эвтектической системе по уравнениям ликвидуса

$$F_i(z_1, z_2, z_3, T) = 0, i = 1, 2, 3$$

построение поли- и изотермических сечений фазовой диаграммы можно рассматривать как прямую и обратную задачи. В прямой задаче для исходного набора точек на сечении концентрационного треугольника рассчитываются температуры начала первичной и вторичной кристаллизации. В обратной задаче для заданной температуры подбирается необходимое число составов, воспроизводящих те элементы геометрических образов, которые иллюстрируют фазовые равновесия в изотермических условиях. Рассмотрим обе задачи на примере линейной модели ликвидуса реальной системы Ca, U, Th/Cl (рис. 1), изученной методом термического анализа [2], и линейной модели гипотетической системы [1].

Конструирование политермических (вертикальных) сечений. При построении политермического разреза сначала фиксируются точки пересечения проекций моновариантных линий и прямых, соединяющих вершины концентрационного треугольника с проекцией тройной эвтектики E . Эти составы являются особыми для конструируемых следов от сечения поверхностей начала первичной или вторичной кристаллизации. Все другие точки на сечении – дополняющие и служат более точному отображению кривизны каждой линии. Для всех составов рассчитываются температуры начала первичной и вторичной кристаллизации.

В точке 1 (точка m) разреза mn (точка n совпадает с вершиной $ThCl_4$) величина T_{II} равняется температуре бинарной эвтектики T_e , а T_I опреде-

ляется как максимальное значение в одном из трех уравнений аддитивного ликвидуса:

$$T_{CaCl_2} = 780z_1 + 296.7z_2 + 321.7z_3,$$

$$T_{UCl_4} = 340z_1 + 590z_2 + 215z_3,$$

$$T_{ThCl_4} = 351.4z_1 + 566.2z_2 + 786z_3.$$

В точке 2 разрез mn пересекает прямую линию $CaCl_2-E$, которая является проекцией линии пересечения двух линейчатых поверхностей начала совместной кристаллизации: $CaCl_2 + UCl_4$ и $CaCl_2 + ThCl_4$. Для всех точек, принадлежащих линии $CaCl_2-E$, значение $T_{II} = T_E$.

В точке 3, где разрез mn пересекает проекцию моновариантной линии e_3E , температура T_I и равная ей T_{II} определяются по одному из двух уравнений ликвидуса ($CaCl_2$ или $ThCl_4$). Во всех остальных точках на отрезке 3– n границей начала вторичной кристаллизации является горизонтальная линия, а значение T_I уточняется по уравнению ликвидуса $ThCl_4$.

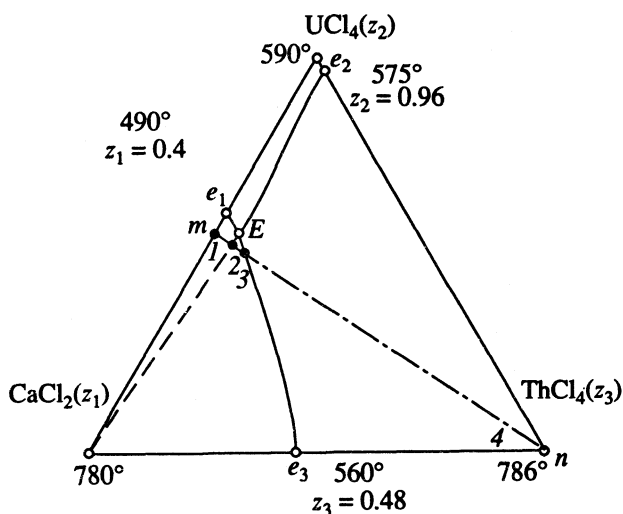


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы Ca, U, Th/Cl [2].

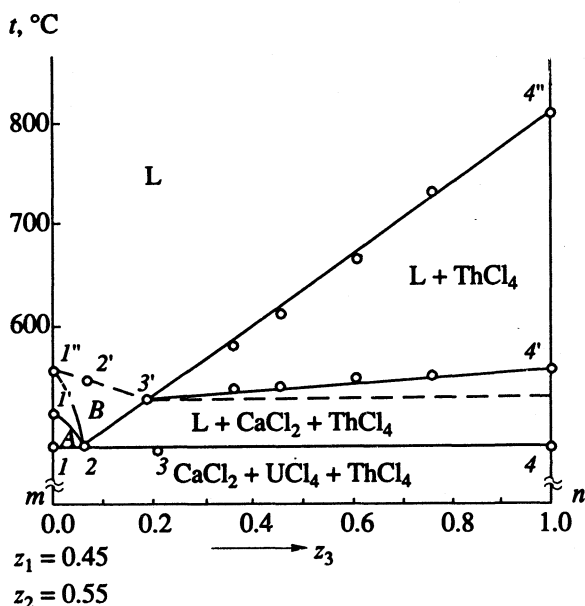


Рис. 2. Политермическое сечение $\{z_1 = 0.45, z_2 = 0.55\}$ – ThCl_4 тройной системы Ca, U, Th/Cl [2], область A соответствует $L + \text{CaCl}_2 + \text{UCl}_4$, B – $L + \text{CaCl}_2$.

Компьютерное проектирование фазовых равновесий исключает возможность появления на поли- и изотермических сечениях ошибок, вызванных нарушениями топологического правила о соприкасающихся пространствах состояния, правила фаз и требований геометрической термодинамики [3, с. 233].

При интерпретации экспериментальных данных [2] по системе Ca, U, Th/Cl в политермическом сечении $\{z_1 = 0.45, z_2 = 0.55\}$ – ThCl_4 (сплошная линия на рис. 2) нарушено правило соприкасающихся пространств состояния, согласно которому

число фаз соседних фазовых областей различается на 1, поскольку линия 2–3' не может разделять однофазную (L) и трехфазную ($L + \text{CaCl}_2 + \text{ThCl}_4$) области. В действительности она принадлежит линейчатой поверхности начала вторичной кристаллизации $\text{CaCl}_2 + \text{ThCl}_4$, а не поверхности ликвидуса. Линия сечения ликвидуса CaCl_2 должна пройти через точку 2' и закончиться в точке 3', принадлежащей моновариантной линии e_3E без излома в точке 2 (т.е. линии 1''–2 не должно быть). Компьютерное проектирование позволяет избежать и других неточностей при графической интерпретации экспериментальных данных. В данном случае линия от сечения линейчатой поверхности начала совместной кристаллизации $\text{ThCl}_4 + \text{CaCl}_2$ должна быть параллельной плоскости эвтектического солидуса, так как растворимость компонентов в твердой фазе не отмечена.

Сечение аддитивной поверхности ликвидуса всегда является прямой линией, но след от вертикального сечения линейчатой поверхности, образованной аддитивным ликвидусом, может быть прямолинейным только в двух случаях: 1) политермический разрез строится параллельно моновариантной прямой линии, 2) политермический разрез проходит через вершину концентрационного треугольника (след от сечения линейчатой поверхности – прямая, параллельная оси составов). Во всех остальных случаях след от сечения линейчатой поверхности будет иметь кривизну, зависящую от величины угла между задающей политермический разрез прямой на концентрационном треугольнике и проекцией моновариантной линии. Так, на политермических разрезах линейной модели системы A–B–C (рис. 3а) только поверхность начала вторичной кристаллизации

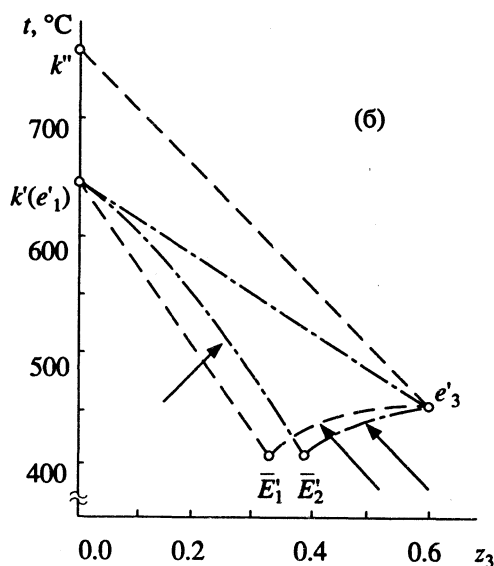
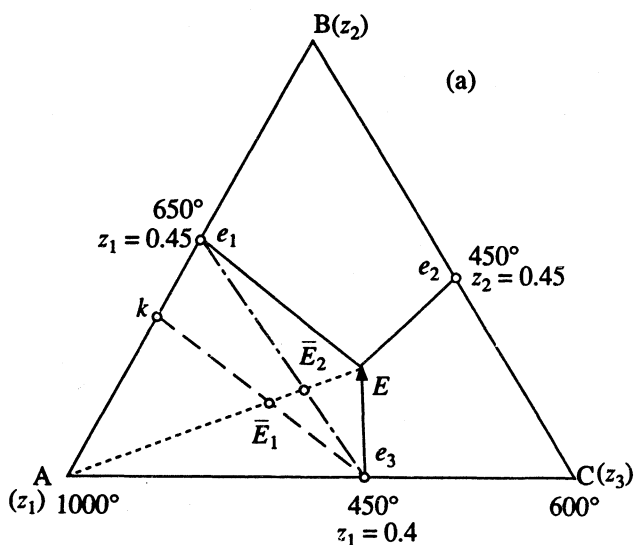


Рис. 3. Влияние расположения политермического разреза на кривизну сечения линейчатой поверхности аддитивного ликвидуса.

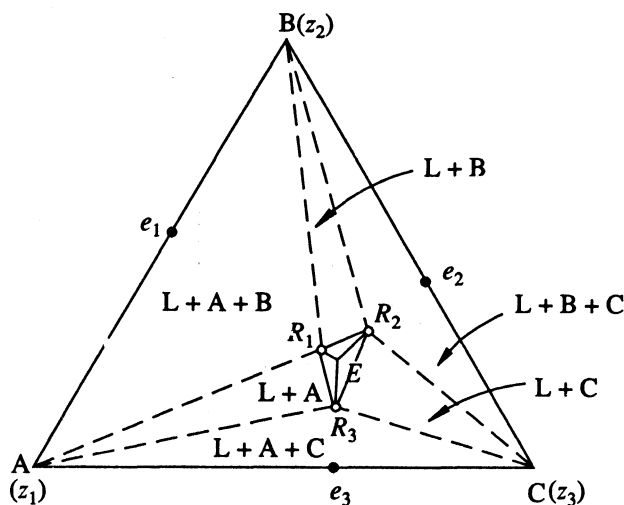


Рис. 4. Изотермическое сечение тройной эвтектической диаграммы плавкости.

A + B на разрезе $k-e_3$ ($ke_3 \parallel e_1E$) отображается прямой линией $k'E'_1$ (рис. 3б).

Конструирование изотермических (горизонтальных) сечений. Для построения изотермического сечения на концентрационный треугольник проецируются линии пересечения всех поверхностей начала первичной и вторичной кристаллизации с плоскостью, располагающейся при температуре $T_{из}$. Сначала на проекциях моновариантных линий e_1E , e_2E , e_3E (рис. 4) фиксируются точки с температурой $T_{из}$. На линии e_1E такая точка определяется совместным решением уравнений ликвидуса компонентов A и B:

$$\begin{cases} F_A(z_1, z_2, z_3, T) = 0 & (z_1 + z_2 + z_3 = 1) \\ F_B(z_1, z_2, z_3, T) = 0 \end{cases}$$

методом итераций при $T = T_{из}$ ($T_{e_1} > T_{из} > T_E$). При движении по линии e_1E от точки e_1 к E с заданным шагом изменения координаты z_3 на каждой i -той итерации определяется температура T_i : $T_{e_1} > T_i > T_{из}$. Если на $(i+1)$ -й итерации $T_{i+1} < T_{из}$, то происходит возврат на один шаг назад. Затем размер шага уменьшается в несколько раз, и процедура

повторяется до тех пор, пока вновь полученная температура снова не станет меньше $T_{из}$. Итерационный процесс длится до тех пор, пока не будет достигнута точка R_1 , температура плавления в которой будет отличаться от $T_{из}$ не более, чем заданная величина погрешности итерационной процедуры. Аналогично находятся точки R_2 и R_3 на проекциях моновариантных линий e_2E и e_3E .

Соединением точки R_1 с вершинами треугольника A и B, R_2 — с B и C, R_3 — с A и C конструируются концентрационные области совместной кристаллизации A с B (AR_1B), B с C (BR_2C) и A с C (AR_3C). Затем строятся следы пересечения изотермической плоскостью поверхностей ликвидуса: R_1R_2 (поверхность B), R_1R_3 (поверхность A), R_2R_3 (поверхность C). Для расчета концентрационных координат точек на линии R_1R_2 координата z_3 изменяется с заданным шагом от значения z_3 в точке $R_1(z_{3(R_1)})$ до значения z_3 в точке $R_2(z_{3(R_2)})$. Координата z_2 определяется решением соответствующего уравнения ликвидуса

$$F_B(z_1, z_2, z_3, T) = 0$$

при условии: $z_1 = 1 - z_2 - z_3$ и $T = T_{из}$. При построении изотерм ликвидусов A и C значение z_2 изменяется от $z_{2(R_1)}$ до $z_{2(R_3)}$ на линии R_1R_3 и от $z_{2(R_2)}$ до $z_{2(R_3)}$ на линии R_2R_3 , а z_3 определяется из уравнений F_A и F_C при $T = T_{из}$.

Программная реализация рассмотренных алгоритмов позволяет исследовать тройную эвтектическую диаграмму плавкости любыми поли- и изотермическими сечениями и получать их геометрические образы в заданных масштабе и системе координат, контролируя выполнение требований геометрической термодинамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3.
2. Десятник В.Н., Мельников Ю.Т. // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 3. С. 693.
3. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 240 с.

УДК 541.123.3

РАСЧЕТ БАЛАНСА МАСС РАВНОВЕСНЫХ ФАЗ
КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕГОСЯ РАСПЛАВА ТРОЙНОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ
СИСТЕМЫ ПО УРАВНЕНИЮ ЛИКВИДУСА

© 1994 г. В. И. Луцык, В. П. Воробьева, О. М. Ирбелтхаева

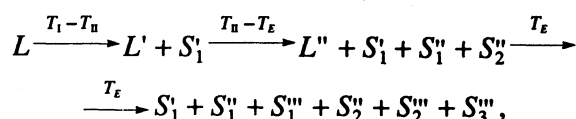
Российская академия наук, Сибирское отделение, Бурятский институт естественных наук, Улан-Удэ

Поступила в редакцию 24.03.93 г.

Рассмотрен алгоритм расчета материального баланса равновесных фаз на всех этапах кристаллизации трехкомпонентного расплава эвтектической системы в температурном диапазоне между ликвидусом и солидусом по уравнениям ликвидуса при отсутствии растворимости в твердой фазе.

При отсутствии растворимости компонентов в твердой фазе трехкомпонентный расплав L при охлаждении от температуры ликвидуса T_1 до температуры солидуса T_E претерпевает две стадии кристаллизации: выделение первичных кристаллов S'_1 в интервале температур от T_1 до температуры начала вторичной кристаллизации T_{II} и совместное выпадение вторичных кристаллов $S''_1 + S''_2$ в температурном диапазоне от T_{II} до T_E . Одновременное выделение третичных кристаллов всех трех компонентов происходит при фиксированной температуре тройной эвтектики. Первичные и вторичные кристаллы одного и того же соединения могут значительно различаться размерами и степенью чистоты. Температурные режимы выращивания монокристаллов из расплава подбирают эмпирически по фазовой диаграмме между поверхностью ликвидуса соответствующего соединения и линейчатой поверхностью начала его вторичной кристаллизации. Для автоматизации управления технологическими установками роста монокристаллов можно использовать информацию о геометрических элементах фазовой диаграммы, получаемую при компьютерном конструировании многокомпонентных систем [1]. Алгоритмы моделирования фазовых границ в тройной эвтектической диаграмме плавкости [2, 3] позволяют определять количества кристаллов каждого из компонентов, находящихся в равновесии с расплавом при заданной температуре, разделяя эти количества на выделившиеся (или выделяющиеся) на каждом из этапов кристаллизации (первичные S'_1 , вторичные $S''_1 + S''_2$ и третичные $S'''_1 + S'''_2 + S'''_3$ кристаллы).

Представим кристаллизацию расплава массы L в виде схемы:



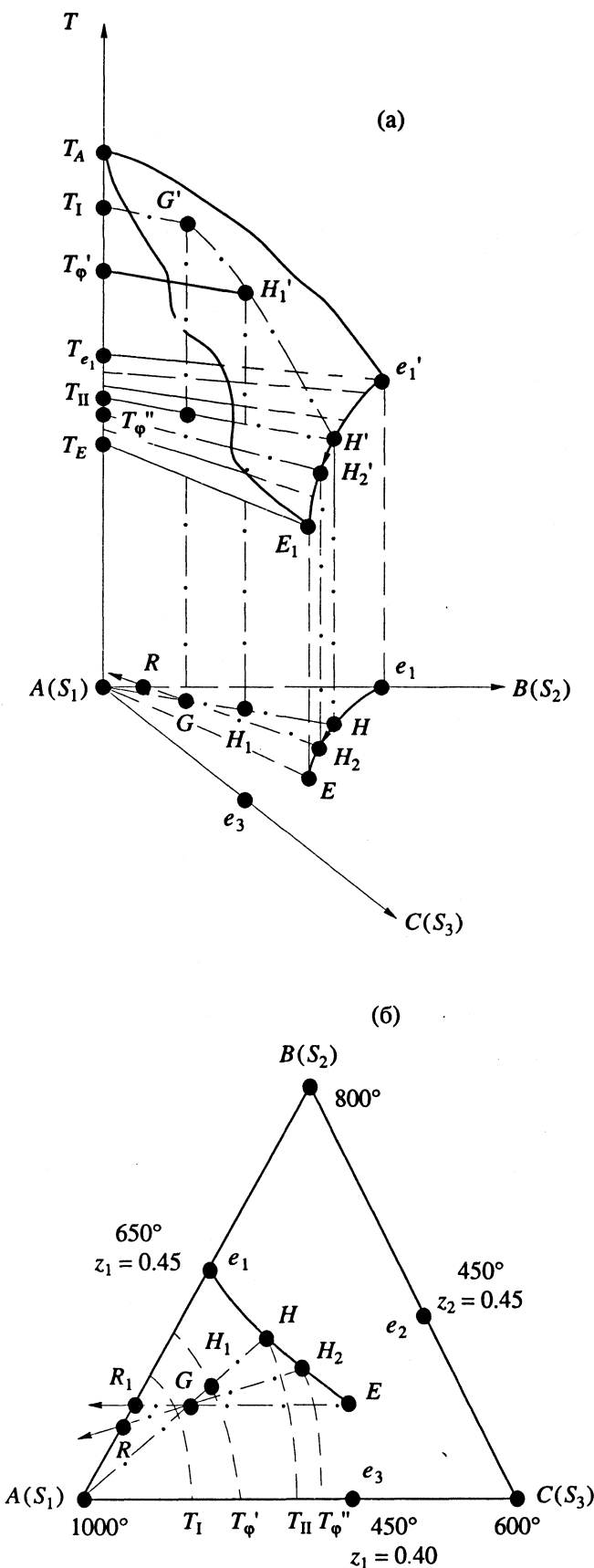
где L', L'' – изменяющаяся масса расплава в процессе первичной и вторичной кристаллизации.

Алгоритм расчета баланса масс всех сосуществующих при заданной температуре фаз, использующий в качестве исходной информации уравнения “состав–температура” для трех поверхностей ликвидуса

$$F_i(z_1, z_2, z_3, T) = 0, \quad i = 1, 2, 3,$$

выполняется в четыре этапа. Сначала для заданного состава G (рисунок) выясняется последовательность кристаллизации компонентов. Затем рассчитываются масса первичных кристаллов S'_1 и масса и состав оставшегося после их выделения расплава L' при температуре T_{II} . Третий этап завершается определением масс вторичных кристаллов S''_1 и S''_2 и массы и состава расплава L'' при понижении температуры до T_E . На четвертом этапе определяется материальный баланс для состава G при произвольной температуре T_ϕ , которая может находиться либо в температурном интервале $T_1 - T_{II}$ (T'_ϕ), либо в интервале $T_{II} - T_E$ (T''_ϕ).

Расчет материального баланса при T'_ϕ ($T_1 > T'_\phi \geq T_{II}$). При понижении температуры от T_1 до T_{II} фигуративная точка расплава проходит поверхность ликвидуса по линии $G'H'$ (рисунок, а), которая проецируется на концентрационный



Расчет материального баланса равновесных фаз по ликвидусу тройной эвтектической системы.

треугольник в прямую линию GH – продолжение отрезка AG (или в общем виде S_1G) до пересечения с проекцией моновариантной линии e_1E (рисунок, б).

Если $T_{\Phi}' > T_{II}$, то фигуративная точка спускается по линии $G'H'$ до точки H_1' , температура ликвидуса в которой равна T_{Φ}' . Чтобы рассчитать по правилу рычага массу выделившихся при температуре T_{Φ}' первичных кристаллов S_1' и массу оставшегося расплава L' , необходимо определить координаты точки H_1 – пересечение проекции изотермы T_{Φ}' с прямой S_1G (рисунок, б). Они определяются совместным решением уравнений поверхности ликвидуса компонента S_1 и линии S_1G при T_{Φ}' :

$$\begin{cases} F_{S_1}(z_1, z_2, z_3, T_{\Phi}') = 0 \\ \begin{vmatrix} z_1 - z_{1(G)} & z_2 - z_{2(G)} \\ z_{1(S_1)} - z_{1(G)} & z_{2(S_1)} - z_{2(G)} \end{vmatrix} = 0, \\ z_1 + z_2 + z_3 = 1 \end{cases}$$

где $z_{1(G)}$, $z_{2(G)}$, $z_{1(S_1)}$, $z_{2(S_1)}$ – координаты точек G и S_1 .

Для найденных координат точки H_1 рассчитывается количество расплава L' и находящихся с ним в равновесии при температуре T_{Φ}' первичных кристаллов S_1' :

$$L'(T_{\Phi}') = S_1G/S_1H_1, \quad S_1'(T_{\Phi}') = GH_1/S_1H_1.$$

При $T_{\Phi}' = T_{II}$ выделение первичных кристаллов заканчивается $S_1'(T_{II}) = GH/S_1H$.

Для линейной модели гипотетической системы А–В–С [2] отношение масс первичных кристаллов $S_1' = A'$ и расплава L' , полученных из исходного расплава G ($z_1 = 0.7$, $z_2 = 0.2$, $z_3 = 0.1$) при температуре $T_{\Phi}' = 600^\circ\text{C}$ ($T_I = 781^\circ\text{C}$, $T_{II} = 542.6^\circ\text{C}$), определяется из уравнений

$$\begin{cases} 1000z_1 + 363.64z_2 + 83.33z_3 = 600 \\ \begin{vmatrix} z_1 - 0.7 & z_2 - 0.2 \\ 1 - 0.7 & 0 - 0.2 \end{vmatrix} = 0 \\ z_1 + z_2 + z_3 = 1 \end{cases}$$

по координатам точки H_1 ($z_1 = 0.452$, $z_2 = 0.365$, $z_3 = 0.183$) и длинам отрезков

$$\begin{aligned} AG &= [(z_{1(A)} - z_{1(G)})^2 + \\ &+ (z_{2(A)} - z_{2(G)})^2]^{1/2} = 0.360, \\ GH_1 &= [(z_{1(G)} - z_{1(H_1)})^2 + \\ &+ (z_{2(G)} - z_{2(H_1)})^2]^{1/2} = 0.298, \\ AH_1 &= [(z_{1(A)} - z_{1(H_1)})^2 + \\ &+ (z_{2(A)} - z_{2(H_1)})^2]^{1/2} = 0.658, \end{aligned}$$

$L'(600^\circ\text{C}) = 0.547$, $A'(600^\circ\text{C}) = 0.453$. Концентрация расплава L' соответствует координатам точки H_1 . В случае завершения при 542.6°C первичной кристаллизации баланс равновесных фаз определяется соотношением $L'(T_{II}) : A'(T_{II}) = 0.479 : 0.521$, а долю каждого из компонентов в расплаве задает соответствующая координата точки $H(z_1 = 0.373$, $z_2 = 0.418$, $z_3 = 0.209)$:

$$\begin{aligned} A_{L'(T_{II})} &= L'(T_{II})z_{1(H)} = 0.179, \\ B_{L'(T_{II})} &= L'(T_{II})z_{2(H)} = 0.200, \\ C_{L'(T_{II})} &= L'(T_{II})z_{3(H)} = 0.100. \end{aligned}$$

Расчет материального баланса при $T_\Phi'' (T_{II} > T_\Phi'' \geq T_E)$. При понижении температуры от T_{II} до T_E траектория фигуративной точки кристаллизующегося расплава совпадает с участком моновариантной линии $e_1'E$ от точки H' до E' (отрезок HE на проекции e_1E).

Если $T_\Phi'' \neq T_E$, то фигуративная точка останавливается на линии $e_1'E$ в точке H_2' с температурой T_Φ'' . Для расчета концентрационных координат точки H_2' в общем случае применяется итерационная процедура. На линии e_1E , начиная с точки H , задается с произвольным шагом содержание компонента $S_3(z_3)$. С учетом $z_1 = 1 - z_2 - z_3$ решается уравнение проекции моновариантной линии относительно содержания компонента $S_2(z_2)$. Полученные координаты (z_i) подставляются в одно из уравнений ликвидуса (S_1 или S_2). Если рассчитанная таким образом температура больше T_Φ'' ($T_{e_1} > T_\Phi'' > T_E$), то происходит переход к следующей точке на линии e_1E . Если расчетная температура оказалась ниже T_Φ'' , то производится возврат к предыдущей точке, шаг изменения z_3 уменьшается в несколько раз и продолжается движение по линии e_1E с новым шагом. Процедура повторяется до тех пор, пока не будет

достигнута точка H_2 , температура в которой отличается от T_Φ'' на величину, соответствующую заданной точности расчета.

Для расчета отношения масс равновесных вторичных кристаллов S_1'' и S_2'' прямая линия H_2G продолжается до пересечения со стороной концентрационного треугольника в точке R бинарной системы S_1-S_2 и решается система уравнений

$$\begin{aligned} S_1' + S_1'' + S_2'' &= GH_2/RH_2, \\ (S_1' + S_1'')/S_2'' &= z_{1(R)}/z_{2(R)}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $z_{1(R)}$, $z_{2(R)}$ — концентрация компонентов S_1 и S_2 в точке R . Доля равновесного при T_Φ'' расплава вычисляется как $L'' = RG/RH_2$.

В случае аддитивного ликвидуса в итерационной процедуре нет необходимости. Для расчета материального баланса равновесных при 500°C фаз, образовавшихся в гипотетической системе $A-B-C$ из исходного расплава концентрации $z_1 = 0.7$, $z_2 = 0.2$, $z_3 = 0.1$, используются координаты тройной эвтектики E по линейной модели ($z_{1(E)} = 0.279$, $z_{2(E)} = 0.255$, $z_{3(E)} = 0.466$, $T_E = 410.4^\circ\text{C}$), доля первичных кристаллов $A'(542.6^\circ\text{C}) = 0.521$ и координаты точки $H_2(0.343, 0.365, 0.292)$, определяемые из уравнения прямой линии $e_1'E$ при $T = T_\Phi''$:

$$\left\{ \begin{aligned} \begin{vmatrix} z_2 - z_{2(e_1)} & z_3 - z_{3(e_1)} \\ z_{2(E)} - z_{2(e_1)} & z_{3(E)} - z_{3(e_1)} \end{vmatrix} &= 0 \\ \begin{vmatrix} z_2 - z_{2(e)} & T - T_{e_1} \\ z_{2(E)} - z_{2(e_1)} & T_E - T_{e_1} \end{vmatrix} &= 0 \\ T &= T_\Phi'' \end{aligned} \right.$$

или

$$\left\{ \begin{aligned} \begin{vmatrix} z_2 - 0.55 & z_3 - 0 \\ 0.255 - 0.55 & 0.466 - 0 \end{vmatrix} &= 0 \\ \begin{vmatrix} z - 0.55 & T - 650 \\ 0.255 - 0.55 & 410.4 - 650 \end{vmatrix} &= 0 \\ T &= 500 \end{aligned} \right.$$

Прямая линия GH_2 :

$$\begin{vmatrix} z_2 - z_{2(G)} & z_3 - z_{3(G)} \\ z_{2(H_2)} - z_{2(G)} & z_{3(H_2)} - z_{3(G)} \end{vmatrix} = 0$$

пересекает сторону треугольника $A-B$ ($z_3 = 0$) в точке R : ($z_1 = 0.886$, $z_2 = 0.114$). Из решения системы (1)

$$\begin{cases} 0.521 + A''(500^\circ\text{C}) + B''(500^\circ\text{C}) = 0.253/0.385, \\ (0.521 + A''(500^\circ\text{C}))/B''(500^\circ\text{C}) = 0.886/0.114 \end{cases}$$

следует, что на $L'' = 0.343$ доли расплава с концентрацией $z_1 = 0.343$, $z_2 = 0.365$, $z_3 = 0.292$ приходится 0.582 доли кристаллов A , из которых доля первичных кристаллов $A'(T_{II}) = 0.521$ и доля вторичных кристаллов $A''(500^\circ\text{C}) = 0.061$. На массу вторичных кристаллов $B''(500^\circ\text{C})$ остается $B''(500^\circ\text{C}) = 0.075$ доли от массы первоначального расплава L .

При полном завершении вторичной кристаллизации ($T_\Phi = T_E$) точка R_1 принимает предельное положение в своем перемещении по оси составов бинарной системы $A-B$, откуда получим

$$\begin{cases} 0.521 + A''(T_E) + B''(T_E) = GE/R_1E, \\ (0.521 + A''(T_E))/B''(T_E) = z_{1(R_1)}/z_{2(R_1)} \end{cases}$$

и $A''(T_E) = 0.119$, $B''(T_E) = 0.145$, $L''(T_E) = 0.215$.

Массовые доли третичных кристаллов A''' , B''' , C''' равны концентрациям компонентов в исходном

расплаве за вычетом уже выпавших кристаллов: $A''' = A(z_1) - A'(T_{II}) - A''(T_E) = 0.7 - 0.521 - 0.119 = 0.060$, $B''' = B(z_2) - B''(T_E) = 0.2 - 0.145 = 0.055$, $C'''(z_3) = 0.1$ и соответствуют отношению концентрационных координат инвариантной точки: $z_1(E) : z_2(E) : z_3(E) = 0.060 : 0.055 : 0.100$.

Программная реализация алгоритма позволяет по исходным уравнениям поверхностей ликвидуса рассчитывать для расплава заданной концентрации температуры начала его первичной, вторичной и третичной кристаллизаций, массы и состав расплава и равновесных твердых фаз при любой температуре между ликвидусом и солидусом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луцык В.И., Воробьева В.П. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 6. С. 1164.
2. Луцык В.И., Воробьева В.П., Сумкина О.Г. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3.
3. Луцык В.И., Воробьева В.П., Урмакишнова Е.Р. // Там же. 1994. Т. 68. № 2. С. 218.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА И ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА СВИНЦА(II) И ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ МЕТАЛЛ–КИСЛОРОД

© 1994 г. П. А. Герасимов, А. И. Герасимова, В. В. Крисюк, И. К. Игуменов

Кузбасский политехнический институт, Кемерово

Поступила в редакцию 31.03.93 г.

Методом бомбовой калориметрии сгорания впервые определены стандартные энтальпии образования ацетилацетоната и дипивалоилметаната свинца(II). Найдены энергии сублимации этих комплексов. Рассчитаны энергии диссоциации связи металл–кислород.

В настоящее время в литературе имеются данные по синтезу многослойных высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) керамик типа Bi–Pb–Sr–Ca–CuO методом MO CVD [1 - 4]. При этом в качестве исходных используются β -дикетонаты соответствующих металлов. Но число работ, посвященных исследованию β -дикетонатов свинца(II) еще относительно мало [5]. Практически отсутствуют и исследования по определению термохимических свойств этих соединений.

Цель данной работы – определение стандартной энтальпии образования ацетилацетоната свинца(II) $[Pb(AA)_2]$ и дипивалоилметаната свинца(II) $[Pb(DPM)_2]$, а также определение энергии сублимации этих комплексов и оценка на основании экспериментальных данных энергии диссоциации связи Pb–O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калориметрические исследования проводили на прецизионном бомбовом калориметре. Основные тепловые характеристики и возможности калориметра описаны и обсуждены в работах [6 - 8]. Погрешность измерения температуры составляла 5×10^{-5} К, поддержания – 1×10^{-3} К. Калориметр откалиброван по эталонной бензойной кислоте марки К-1 с погрешностью 0.02%.

Исследуемые комплексы $Pb(AA)_2$ и $Pb(DPM)_2$ синтезировали по методике, описанной в работе [9]. Очистку обоих веществ проводили перекристаллизацией в системе хлороформ–гексан с последующей трехкратной сублимацией в вакууме. Содержание элементов углерода, водорода и металла по данным микроанализа соответствовало химической формуле в пределах погрешности метода (табл. 1).

Сжигание комплексов осуществляли в виде спрессованных таблеток. В качестве вспомогательного вещества, способствующего более пол-

ному сгоранию исследуемых комплексов, использовали бензойную кислоту, также в виде таблеток. В бомбу вводили 1 см³ воды. Кислород в калориметрическую бомбу подавали под давлением 3.04 МПа. Полноту сгорания веществ определяли анализом на CO₂ по методу Россини [10]. Количество оксида СО контролировали с помощью индикаторных трубок ГХ-4 СО-0.2 (чувствительность метода 6×10^{-6} г). Образование оксида углерода в пределах чувствительности метода не обнаружено. В некоторых опытах наблюдалось небольшое количество сажи, такие опыты не учитывались. Азотную кислоту, образующуюся при сжигании веществ из азота, присутствующего в кислороде, определяли титрованием бомбового раствора 0.1 М раствором КОН. На образование азотной кислоты введена соответствующая энергетическая поправка.

Образующийся после сжигания исследуемых комплексов твердый остаток просушивали в вакуумном шкафу при 425 К, осматривали под микроскопом и выборочно проводили рентгенофазовый анализ. В твердом остатке во всех случаях присутствовали преимущественно оксид свинца PbO (желтого цвета, β -модификация) и по краям тигля небольшое количество диоксида свинца PbO₂ (темно-коричневого цвета). Количественное определение составляющих твердого остатка выполняли путем последовательного растворения оксидов свинца в кислотах [11] и взвешивания на микроаналитических весах.

Таблица 1. Данные элементного анализа (мас. %) комплексов свинца(II)

Комплексы	Pb		C		H	
	теория	опыт	теория	опыт	теория	опыт
$Pb(AA)_2$	51.11	51.32	29.63	29.51	3.48	3.54
$Pb(DPM)_2$	36.11	36.29	46.06	45.20	6.68	6.63

Растворение PbO происходило достаточно активно в 10%-ной азотной кислоте. Оставшийся темного цвета диоксид PbO₂ растворяли в хлорводородной кислоте той же концентрации. Погрешность анализа на диоксид свинца составляла ~2%. Но эта погрешность вполне приемлема ввиду относительно небольшой энергетической поправки на PbO₂.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 представлены результаты типичных опытов по определению энергии сгорания ком-

Таблица 2. Типичные опыты калориметрического определения энергии сгорания β-дикетонатов свинца(II)

Параметр	Pb(AA) ₂	Pb(ДПМ) ₂
<i>m</i> (в-ва), г	0.154570	0.165425
<i>m</i> (б. к.), г	0.446235	0.449160
<i>m</i> (нити), г	0.003415	0.003530
<i>m</i> (PbO ₂), г	0.002585	0.007625
Δ <i>R</i> _{испр} , Ом	9.19564	10.42369
ε°(калорим.), Дж/Ом	1495.54	1495.54
ε ^f (содерж.), Дж/Ом	14.48	15.00
<i>Q</i> , Дж	13885.60	15745.40
<i>q</i> (б. к.), Дж	11804.70	11882.08
<i>q</i> (нити), Дж	57.76	59.71
<i>q</i> (HNO ₃), Дж	12.25	12.01
<i>q</i> (PbO ₂), Дж	0.68	2.02
<i>q</i> _Σ , Дж	10.28	17.06
-Δ _c <i>U</i> °/ <i>M</i> , Дж/г	12938.67	22805.02
-Δ _c <i>U</i> °/ <i>M</i> , Дж/г	12934.7 ± 9.2	22797.0 ± 6.6

Обозначения: *m*(в-ва), *m*(б. к.), *m*(нити) – массы вещества, бензойной кислоты, нити, сожженных в бомбе; *m*(PbO₂) – масса диоксида свинца, образовавшегося после сжигания β-дикетоната; Δ*R*_{испр} – изменение сопротивления термометра в опыте с учетом поправки на теплообмен; ε°(калорим.) – энергетический эквивалент системы с “пустой” бомбой; ε^f(содерж.) – теплоемкость содержимого бомбы в конечном состоянии при сжигании вещества; *Q* – энергия изотермического бомбового процесса; *q*(б. к.), *q*(нити) – поправки на сгорание бензойной кислоты, нити; *q*(HNO₃), *q*(PbO₂) – поправки на образование азотной кислоты и диоксида свинца; *q*_Σ – поправка на приведение к стандартному состоянию; Δ_c*U*°/*M* – удельная энергия сгорания β-дикетоната, Δ_c*U*°/*M* – ее среднее значение.

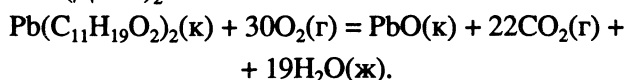
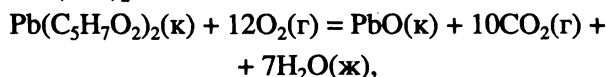
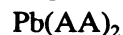
Таблица 3. Термохимические свойства (кДж/моль) β-дикетонатов свинца(II)

Комплекс	-Δ _c <i>H</i> °(к)	-Δ _f <i>H</i> °(к)	Δ _{суб} <i>H</i> (к)	-Δ _f <i>H</i> °(г)
Pb(AA) ₂	5248.9 ± 3.7	904.6 ± 4.0	66.9 ± 0.8	837.7 ± 4.1
Pb(ДПМ) ₂	13099.3 ± 3.8	1206.3 ± 4.8	87.0 ± 1.1	1119.3 ± 4.9

плексов Pb(AA)₂ и Pb(ДПМ)₂. Энергия изотермического бомбового процесса рассчитана по формуле $Q = [\varepsilon^\circ(\text{калорим.}) + \varepsilon^f(\text{содерж.})]\Delta R_{\text{испр}}$. Поправку на приведение к стандартному состоянию *q*_Σ вычисляли по схеме, предложенной авторами [12] и впоследствии доработанной в работе [13] применительно к элементоорганическим соединениям. При этом энергия сжатия для исследуемых β-дикетонатов $(\partial U/\partial p)_T = -0.02$ Дж/(г атм) взята оценочно из работы [14]. Погрешность величин Δ_c*U*°/*M* рассчитана по формуле

$\pm t [\Sigma(\Delta_i)^2/n(n-1)]^{1/2}$, где Δ_{*i*} – отклонения отдельных значений от средней величины, *n* – число опытов в серии, *t* – критерий Стьюдента при доверительной вероятности 95%, равный 2.57.

Сгорание каждого из веществ отнесено к идеализированному уравнению реакции:



При расчете стандартных энтальпий образования исследуемых β-дикетонатов использовали следующие ключевые величины – Δ_{*f*}*H*°, кДж/моль: 393.51 ± 0.13 (CO₂, г), 285.830 ± 0.042 (H₂O, ж) [15]; 217.6 ± 0.7 (PbO, к), 276.6 ± 1.3 (PbO₂, к) [16]. В погрешность определения величин Δ_{*f*}*H*° включены погрешности от всех указанных составляющих.

Давление пара кристаллических комплексов измеряли на вакуумной установке по методу Ленгмюра [17]. При обработке результатов эксперимента методом наименьших квадратов найдены уравнения температурной зависимости давления пара

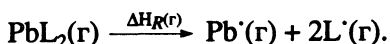
$$\text{Pb(AA)}_2: \lg p [\text{Па}] = 6.07 - 3492.7/T \quad (346 - 360 \text{ К}),$$

$$\text{Pb(ДПМ)}_2: \lg p [\text{Па}] = (8.58 - 4542.8/T) \quad (359 - 383 \text{ К}).$$

Полученные нами термохимические величины энтальпии сгорания, стандартной энтальпии образования в кристаллическом и газообразном состояниях, энтальпии сублимации исследованных комплексов приведены в табл. 3.

Из литературы известна для исследуемых комплексов только одна термохимическая константа – это энтальпия сублимации комплекса Pb(ДПМ)₂, которая получена методом Кнудсена и составляет 74.1 кДж/моль [18]. В работе [19] было высказано мнение о том, что эта величина занижена. Выполненное нами определение энергии сублимации Pb(ДПМ)₂ другим более чувствительным эффузионным методом, дало значение 87.0 кДж/моль, которое, как мы полагаем, более надежно.

Энергия диссоциации связи металл–кислород была рассчитана на основании гипотетической газовой реакции гомолитического распада комплексов на атом металла и радикал лиганда



Поскольку все атомы кислорода в β -дикетонатах металлов эквивалентны и лежат в одной плоскости с атомами металлов [20], энергия диссоциации связи может быть представлена как $E(\text{Pb}-\text{O}) = \Delta H_R/2n$, где n – количество лигандов для исследуемых комплексов.

Суммарная энергия связи металл–кислород в β -дикетонатах определена на основе термохимического цикла [21] газовой гомолитической реакции разложения комплекса из уравнения с использованием полученных в настоящей работе экспериментальных величин

$$\Delta H_R(\text{r}) = \Delta_f H^\circ(\text{Pb}, \text{r}) + n\{\Delta_f H^\circ(\text{HL}, \text{енол.}, \text{r}) + \Delta H(\text{RO}-\text{H}, \text{енол.}, \text{r}) - \Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{r})\} - \Delta_f H^\circ(\text{PbL}_2, \text{r}).$$

В расчетах использованы также величины, взятые из литературы: энтальпия испарения металлического свинца $\Delta_f H^\circ(\text{Pb}, \text{r}) = 195.8 \pm 0.8$ кДж/моль [22]; энтальпии образования и испарения енольной формы ацетилацетона и дипивалоилметана: $\Delta_f H^\circ(\text{НАА}, \text{енол.}, \text{ж}) = -425.0 \pm 1.0$ кДж/моль [23], $\Delta_v H^\circ(\text{НАА}, \text{енол.}, \text{ж}) = 41.8 \pm 0.2$ кДж/моль [24], $\Delta_f H^\circ(\text{НДПМ}, \text{енол.}, \text{ж}) = -587.7 \pm 3.8$ кДж/моль [25], $\Delta_v H^\circ(\text{НДПМ}, \text{енол.}, \text{ж}) = 59.5 \pm 0.1$ кДж/моль [26] соответственно; энергия гомолитического разрыва молекулы водорода $\Delta_f H^\circ(\text{H}, \text{r}) = 218.0 \pm 0.01$ кДж/моль [21], энтальпия разрыва связи $\text{RO}-\text{H}$ енольной формы ацетилацетона $\Delta H(\text{RO}-\text{H}, \text{енол.}, \text{r}) = 326 \pm 5$ кДж/моль и дипивалоилметана $\Delta H(\text{RO}-\text{H}, \text{енол.}, \text{r}) = 342 \pm 5$ кДж/моль [27]. Последние две величины получены расчетом по методу MINDO/3. Положительной особенностью этих двух величин является то, что в них учитывается влияние на связь $\text{RO}-\text{H}$ природы боковых заместителей β -дикетона.

Рассчитанные нами на основе экспериментальных данных энергии диссоциации химической связи $E(\text{Pb}-\text{O})$ имеют следующие значения: 121 ± 4 и 127 ± 5 кДж/моль для $\text{Pb}(\text{АА})_2$ и $\text{Pb}(\text{ДПМ})_2$ соответственно.

Как видно из полученных данных, значения химической связи металл–кислород у обоих комплексов близки. Небольшое упрочение связи у дипивалоилметаната свинца, по нашему мнению, вызвано тем, что радикал $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ в большей мере влияет на перераспределение электронной плотности с органического лиганда на орбитали металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bery A.D., Holm R.T., Cukauskas E.J. et al. // J. Crystal Growth. 1988. V. 92. P. 344.
2. Natori K., Yoshino J., Kukimoto H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29. № 6. P. 930.
3. Ohnishi H., Kusakabe Y., Kobayashi M. et al. // Ibid. 1990. V. 29. № 6. P. 1070.
4. Lackey W.J., Carter W.B., Hanigofsky J.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. № 12. P. 1175.
5. Belcher R., Majer J.R., Stefen W.I. et al. // Anal. Chim. Acta. 1970. V. 50. № 3. P. 423.
6. Hajiev S.N., Kerimov K.K., Hajieva F.S., Ignat'ev V.L. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. № 6. P. 509.
7. Герасимов П.А., Герасимова А.И., Гаджиев С.Г. Пульт управления калориметрической установкой // Информ. листок Кемеровского ЦНТИ. 1988. № 492. 4 с.
8. Гаджиев С.Н. Бомбовая калориметрия. М.: Химия, 1988. 192 с.
9. Крисюк В.В., Дурасов В.Б., Изуменов И.К. // Сибирский хим. журн. 1991. Вып. 4. С. 82.
10. Rossini F.D. // J. Res. NBS. 1944. V. 33. P. 255.
11. Рупан Р., Четяну И. Неорганическая химия. М.: Мир, 1971. Ч. 1. 560 с.
12. Hubbard W.N., Scon D.W. Experimental Thermochemistry. N.Y.: Interscience, 1956. Ch. 5. P. 76 - 128.
13. Гаджиев С.Н., Герасимова А.И., Петрушев А.Р. Поправка Уошберна для кремнийорганических соединений. Черкассы, 1982. 11 с. – Деп. в ОНИИТЭХИМ. 18.11.1981. № 238ХП-Д82.
14. Cavell J., Pilcher G. // Trans. Faraday Soc. 1977. V. 73. P. 1590.
15. CODATA Recommended Key Values of Thermodynamics // Ed. by J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev. № 4. Washington; L.: Hemisphere Publishing Corporation, 1989, 271 p.
16. Термические константы веществ. Справ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1970. Вып. 4. Ч. 1.
17. Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
18. Brunner H.R., Curtis B.J. // J. Therm. Anal. 1973. V. 5. № 1. P. 111.
19. Изуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. // Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. С. 100 - 120.
20. Lingafelter E.C., Brawn R.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 13. P. 2951.
21. Jones M.M., Yow B.L., May W.R. // J. Inorg. Chem. 1962. V. 1. № 1. P. 166.
22. Термические константы веществ. Справ. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1970. Вып. 4; 1973. Вып. 6; 1965. Вып. 1.
23. Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. L.; N.Y.: Acad. Press, 1970. 643 p.
24. Irving R.J., Ribeiro da Silva M.A.V. // Dalton Trans. 1977. № 5. P. 413.
25. Irving R.J., Ribeiro da Silva M.A.V. // Ibid. 1976. № 9. P. 1940.
26. Irving R.J., Ribeiro da Silva M.A.V. // Ibid. 1975. № 6. P. 798.
27. Федотова Н.Е., Войтюк А.А., Ближнюк А.А., Изуменов И.К. // Координац. химия. 1983. Т. 14. № 11. С. 1493.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ТУШЕНИЕ ТРИПЛЕТНО-ВОЗБУЖДЕННОГО ФУЛЛЕРЕНА C_{60}
7,7,8,8-ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАНОМ В РАСТВОРАХ

© 1994 г. В. А. Надточенко, Н. Н. Денисов, А. С. Лобач, А. П. Моравский

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 29.12.92 г.

Изучено тушение триплетно-возбужденного фуллерена C_{60} 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном в толуоле и бензонитриле. Определены константы скорости тушения, составляющие 5.5×10^9 и $2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ соответственно. Предположено, что тушение $^3C_{60}$ происходит через образование триплетного эксиплекса.

Открытие препаративного способа получения фуллеренов [1 - 4] позволило систематически исследовать их химические и физические свойства [5]. К настоящему времени определены основные фотофизические свойства C_{60} -спектры поглощения синглетно-возбужденного C_{60} , время интеркомбинационной конверсии [6 - 8], квантовый выход триплетно-возбужденного C_{60} , а также спектры триплет-триплетного поглощения, каналы и константы скорости релаксации триплетного C_{60} [9 - 14]. Фотохимические свойства C_{60} изучены в меньшей степени. Известно, что C_{60} легко восстанавливается ($E_{1/2} = -0.4$ относительно Ag/Ag^+ [15]), в том числе в фотохимических реакциях. Так, C_{60} образует комплексы с переносом заряда с аминами [16 - 18], при фотовозбуждении этих комплексов или в фотохимических реакциях в продуктах образуется анион-радикал $C_{60}^{\cdot-}$ [16, 18, 19]. Фотовосстановление C_{60} наблюдали в фотоэлектрохимической реакции с коллоидом ZnO [20]. Образование катион-радикала $C_{60}^{\cdot+}$ под действием света было обнаружено в реакции с коллоидом TiO_2 [21]. Что касается получения $C_{60}^{\cdot+}$ в гомогенном фотохимическом процессе, то этот ион-радикал удалось получить в реакциях невозбужденного C_{60} с синглетно-возбужденным N-метилакридингексафлуорофосфатом либо с катион-радикалом бифенила, предварительно генерированным в реакции с синглетно-возбужденным N-метилакридингексафторфосфатом [22]. Образования $C_{60}^{\cdot+}$ в реакции триплетно-возбужденного C_{60} ($^3C_{60}$) с акцептором электрона в гомогенном процессе к настоящему времени не наблюдали. Цель настоящей работы – исследовать тушение $^3C_{60}$ акцептором электрона – 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном (TCNQ), который, как известно, способен

образовывать комплексы с переносом заряда с участием сопряженных углеводородов (аренов, олефинов, пигментов), а также является тушителем триплетного состояния пигментов, аренов и образует эксиплексы, ион-радикальные пары или ион-радикалы [23 - 25].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез C_{60} осуществляли по методу [1 - 4], детальное описание используемой методики дано в [26]. Чистота C_{60} после многократной очистки, согласно данным жидкостной хроматографии, превышает 99.5%. В качестве растворителя использовали толуол марки “ос. ч.” без дополнительной очистки и бензонитрил, очищенный по стандартным методикам [27].

Лазерный фотолиз раствора осуществляли второй гармоникой Nd^{3+} : YAG-лазера. Длительность импульса 12 нс, энергия 5 - 10 мДж, диаметр пучка ~2 см в T-образной схеме. Накопление, обработку и хранение информации проводили с помощью микрокомпьютера “Электроника-60”, АЦП с буферной памятью с разрешением 50 нс на точку системы КАМАК. В качестве источника зондирующего света использовали Хе-лампу (100 Вт) с системой соответствующих тепловых и спектральных фильтров. Изменения оптической плотности регистрировали с помощью ФЭУ-83. Спектральный диапазон с длинноволновой части спектра был ограничен монохроматором (1010 нм). Фотолиз осуществляли в кварцевой 1 см-кювете в анаэробных условиях, достигаемых путем циклической заморозки – откачки. При многократном сканировании предпринимали меры по перемешиванию раствора, чтобы предотвратить искажения кинетических кривых возможными необратимыми фотохимическими процессами. Сравнение спектров растворов до и после облучения проводили с использованием спектрометра “Speeord UV-VIS”.

Растворы TCNQ в толуоле и бензонитриле имеют желтую окраску, что, как известно, обусловлено образованием комплексов с переносом заряда TCNQ с растворителем [25]. Следует отметить, что фотовозбуждение растворов C_{60} с TCNQ осуществляли вне полосы поглощения комплекса с переносом заряда TCNQ с растворителем, а только в полосу поглощения C_{60} .

Кинетические кривые оптической плотности при различных концентрациях тушителя аппроксимировали биэкспоненциальными кривыми и обе компоненты биэкспоненты определяли с использованием стандартного пакета программ обработки кинетических результатов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты экспериментов по непрерывному и импульсному фотолизу системы C_{60} /TCNQ в неполярном (толуол, $\epsilon = 2.38$) и умеренно полярном (бензонитрил, $\epsilon = 25.2$) растворителях состоят в следующем.

1. В опытах с непрерывным облучением растворов C_{60} с TCNQ ($[TCNQ] < 1$ мМ) светом с длиной волны $\lambda > 530$ нм заметных изменений в спектрах поглощения не обнаружено.

2. В отсутствие TCNQ в растворе при возбуждении лазерным импульсом C_{60} наблюдается дифференциальный спектр T - T -поглощения $^3C_{60}$, хорошо согласующийся с полученными в [6, 7, 28]. При добавлении TCNQ наблюдается тушение $^3C_{60}$, которое проявляется в ускорении спада оптической плотности $^3C_{60}$, что удобно регистрировать вблизи максимума T - T -поглощения на длине волны $\lambda = 750$ нм и в с образовании продукта тушения, спектр поглощения которого существенно отличается от спектра T - T -поглощения $^3C_{60}$. Кинетические кривые спада оптической плотности в характерных спектральных диапазонах представлены на рис. 1.

Дифференциальные спектры поглощения системы при различных временных задержках представлены на рис. 2. Так, в начальный момент времени после лазерного импульса дифференциальный спектр поглощения практически совпадает со спектром T - T -поглощения $^3C_{60}$ в соответствующем растворителе (рис. 2). С течением времени в дифференциальном спектре после тушения $^3C_{60}$ наблюдается полоса выцветания в диапазоне $\lambda < 450$ нм и широкая полоса поглощения $450 \text{ нм} < \lambda < 800$ нм в обоих растворителях (рис. 2). Качественно спектры в неполярном и умеренно полярном растворителях совпадают. Следует отметить, что в этих спектрах не проявляются полосы поглощения, характерные для ион-радикальных продуктов — интенсивные полосы,

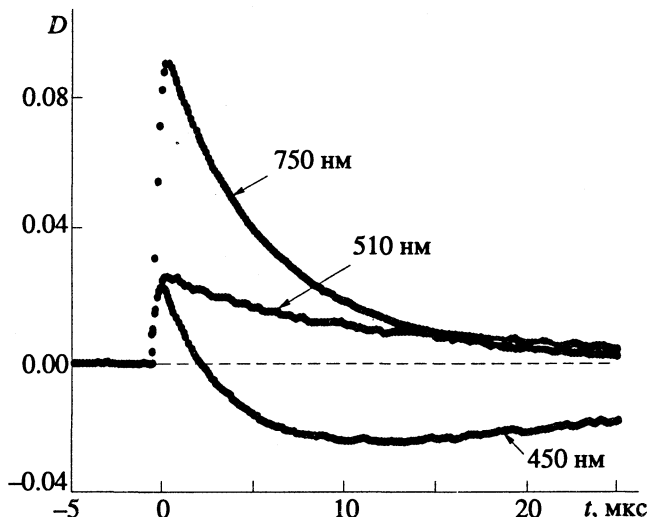


Рис. 1. Кинетика спада оптической плотности C_{60} /TCNQ в толуоле при $[C_{60}] = 0.6$ мМ, $[TCNQ] = 0.024$ мМ.

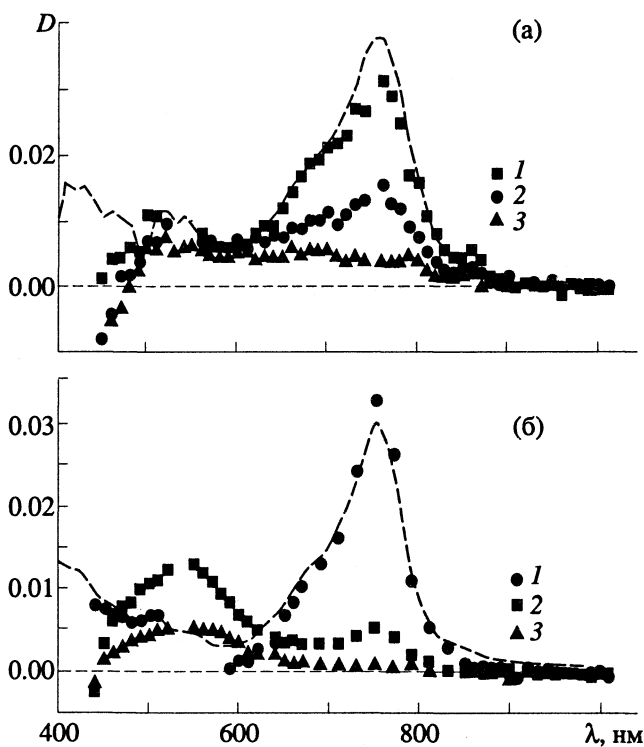


Рис. 2. Дифференциальные спектры поглощения раствора C_{60} /TCNQ в толуоле (а) и бензонитриле (б); $[C_{60}] = 0.3$, $[TCNQ] = 0.164$ (а) и 0.27 мМ (б). Время задержки: 1а — 0.3, 2а — 1.3, 3а — 4.8, 1б — 0.8, 2б — 6.4, 3б — 95 мкс. Пунктир — дифференциальные спектры поглощения $^3C_{60}$ TCNQ, в отн. ед.

характерные для анион-радикала $TCNQ^{\cdot-}$ вблизи 850 и 730 нм [29], и полоса, характерная для катион-радикала $C_{60}^{\cdot+}$ вблизи 980 нм [22].

3. В результате тушения $^3C_{60}$ образуется один продукт, который обратимо гибнет по экспонен-

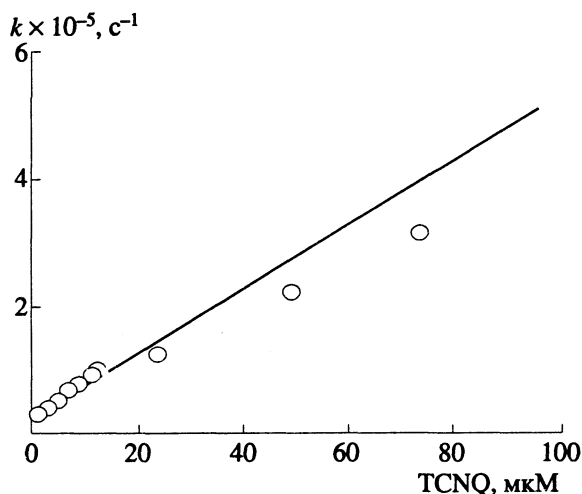
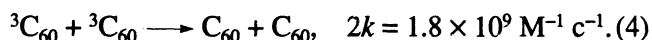
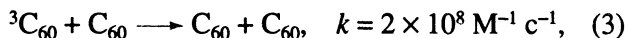
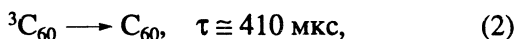
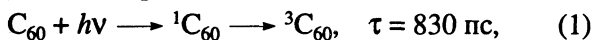


Рис. 3. Зависимость константы псевдопервого порядка гибели ${}^3\text{C}_{60}$ от концентрации TCNQ при $[\text{C}_{60}] = 0.37 \text{ mM}$.

циальному закону. Основанием для такого заключения служит то обстоятельство, что спад оптической плотности, связанный с гибелью продукта тушения во всем спектральном диапазоне (медленная компонента в полосе выцветания и в полосе поглощения) происходит с одинаковой константой скорости, равной $(5.7 \pm 0.7) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ в толуоле и $(5.0 \pm 0.5) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ в бензонитриле. Скорость гибели продукта не зависит от концентрации TCNQ в диапазоне до 2 mM. Наряду с этим, время жизни продукта чувствительно к концентрации O_2 в растворе, константа скорости реакции с O_2 близка по величине к $4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ в толуоле. Обычно такое тушение кислородом характерно для тушения триплетно-возбужденных интермедиатов, и тушение кислородом указывает на триплетную природу продукта тушения ${}^3\text{C}_{60} \text{ TCNQ}$.

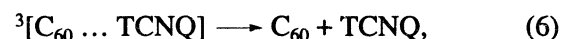
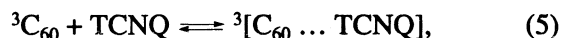
4. В отсутствие TCNQ образование и тушение ${}^3\text{C}_{60}$, как было установлено ранее, определяется следующими процессами [6, 7, 13, 28]:



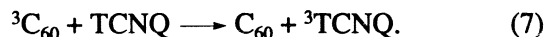
В отсутствие тушителя характерное время жизни ${}^3\text{C}_{60}$ составляло 37 - 45 мкс (в зависимости от концентрации C_{60} и плотности потока лазерного облучения). Так как при увеличении концентрации TCNQ кинетика затухания (изменение оптической плотности на длине волны $\lambda = 750 \text{ нм}$) усложняется – появляются короткоживущая (обусловленная гибелью ${}^3\text{C}_{60}$) и длинноживущая (обусловленная поглощением продукта) компоненты кривой, то для определения времени жизни триплетного состояния использованы две процедуры определения константы псевдопервого порядка

гибели ${}^3\text{C}_{60}$: разложение кривых на две экспоненты и определение константы по начальному участку кривой при $t \rightarrow 0$. При этом получено разумное согласие в значениях констант, определенных по обоим процедурам. На рис. 3 представлена зависимость константы псевдопервого порядка гибели ${}^3\text{C}_{60}(k)$ от концентрации TCNQ в штерн-фольмеровских координатах. Константы тушения k_q определены из штерн-фольмеровских зависимостей и равны $(5.0 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ в толуоле и $(2.2 \pm 0.4) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ в бензонитриле. Это различие констант тушения объяснимо, если принять во внимание различие вязкостей толуола и бензонитрила $k_q(\text{тол.})/k_q(\text{бенз.}) = 5.0/2.2 \cong \cong \eta(\text{бенз.})/\eta(\text{тол.}) = 1.24/0.59$, т.е. можно заключить, что тушение ${}^3\text{C}_{60}$ лимитируется диффузией.

Центральным вопросом в механизме тушения ${}^3\text{C}_{60} \text{ TCNQ}$ является вопрос о природе продукта тушения. Возможно либо образование триплетного эксиплекса



либо T–T-перенос энергии с ${}^3\text{C}_{60}$ на TCNQ



В литературе отсутствуют экспериментальные данные относительно энергии низшего триплетного уровня TCNQ. При непосредственном возбуждении TCNQ длиной волны лазера 354 нм наблюдаются побочные фотохимические процессы, затрудняющие измерение его спектра T–T-поглощения. Теоретические расчеты триплетных уровней TCNQ существенно не точны и дают значения низшего триплетного уровня энергии от 0.3 до 1.29 эВ [30, 31]. Наряду с этим, TCNQ в фотохимии проявляет скорее свойства акцептора электрона, чем акцептора энергии [23, 24]. Поэтому предположение о процессе (7) нам представляется маловероятным.

Наряду с этим тушение ${}^3\text{C}_{60} \text{ TCNQ}$ с образованием эксиплекса возможно и представляется более вероятным по следующим причинам.

1. Исходя из значений редокс-потенциалов $E_{1/2}(\text{C}_{60}^+/\text{C}_{60}) = +1.76 \text{ эВ}$ [22], $E_{1/2}(\text{TCNQ}^-/\text{TCNQ}) = +0.19 \text{ эВ}$ [25] относительно каломельного электрода в бензонитриле и положения триплетного уровня ${}^3\text{C}_{60}$ ($E_T = 1.59 \text{ эВ}$ [12]) видно, что образование эксиплекса термодинамически возможно.

2. В реакции тушения ${}^3\text{C}_{60}$ тетрацианэтиленом (TCNE), который является близким аналогом TCNQ по электронакцепторным свойствам ($E_{1/2}(\text{TCNE}^-/\text{TCNE}) = +0.24 \text{ эВ}$ [25]) наблюдается четко выраженный эксиплекс [32].

3. Образование эксиплексов и ион-радикальных пар TCNQ с фотовозбужденными непредельными циклическими углеводородами является его характерным свойством [23, 24].

Таким образом, можно предположить, что тушение $^3\text{C}_{60}$ TCNQ происходит через образование триплетного эксиплекса с маловыраженным переносом заряда от C_{60} к TCNQ, о чем свидетельствует отсутствие в спектрах рис. 2 полос, присутствующих ион-радикальным продуктам. В случае тушения $^3\text{C}_{60}$ TCNE в бензонитриле образуется эксиплекс с заметным переносом заряда, дифференциальный спектр которого является суперпозицией спектров C_{60}^+ и TCNE^- [32]. По-видимому, различие между TCNQ и TCNE определяется двумя причинами: 1) TCNE имеет несколько более положительный потенциал по сравнению с TCNQ, 2) у TCNE более высокое расположение уровней возбужденных состояний. Вследствие этого перенос заряда в случае TCNQ может быть слабо выражен по сравнению с TCNE [33].

В заключение мы выражаем благодарность И.В. Рубцову за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ajie H., Alvarez M.M., Anz S.A. et al. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8630.
2. Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 177. P. 394.
3. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Ibid. 1990. V. 170. P. 167.
4. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman R.D. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
5. Miller J.S. // Advanced Materials. 1991. V. 3. P. 265.
6. Nadtochenko V.A., Vasil'ev I.V., Rubtsov I.V. et al. // Photochem. Photobiol. A: Chem. 1993. V. 70. P. 153.
7. Ebbesen T.W., Tanigaki K., Kuroshima S. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. P. 501.
8. Sension R.J., Philips C.M., Szarka A.Z. et al. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 6075.
9. Arbogast J.W., Foote C.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 8886.
10. Terazima M., Hirota N., Shinohara H., Saito Y. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 6490.
11. Haufler R.E., Wang L.S., Chibante L.P.F. et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 179. P. 449.
12. Hung R.R., Grabowski J.J. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 6073.
13. Kajii Y., Nakagawa T., Suzuki S. et al. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. P. 100.
14. Wasielewski M.R., O'Neil M.P., Lykke K.R. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 2774.
15. Allemand P.M., Koch A., Wudl F. et al. // Ibid. 1991. V. 113. P. 1050.
16. Sension R.J., Szarka A.Z., Smith G.R., Hochstrasser R.M. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 185. P. 179.
17. Wang Y. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 764.
18. Krusic P.J., Wasserman E., Parkinson B.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 6274.
19. Arbogast J.W., Foote C.S. // Ibid. 1992. V. 114. P. 2277.
20. Kamat P.V. // Ibid. 1991. V. 113. P. 9705.
21. Gevaert M., Kamat P.V. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. V. 19. P. 1470.
22. Nonell S., Arbogast J.W., Foote C.S. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 4169.
23. Asahi T., Mataga N. // Ibid. 1989. V. 93. P. 6575.
24. Asahi T., Mataga N. // Ibid. 1991. V. 95. P. 1956.
25. Foster R., Foreman M.I. // The chemistry of the quinoid compounds / Ed. by S. Patai. L.; N.Y.; Sydney; Toronto: John Wiley & Sons, 1974. P. 257 - 333.
26. Шульга Ю.М., Моравский А.П., Лобач А.С., Рубцов В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 55. № 2. С. 137.
27. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Д., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 393, 423.
28. Dimitrijevic N.M., Kamat P.V. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 4811.
29. Jeanmaire D.L., Van Duyne R.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 4029.
30. Lowitz D.A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 4698.
31. Bieber A., Andre J.J. // Chem. Phys. 1974. V. 5. P. 166.
32. Надточенко В.А., Денисов Н.Н., Рубцов И.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. 1993. № 5.
33. The Exciplex / Ed. by M. Gordon, W.R. Ware. N.Y.; San Francisco; L.: Acad. Press Inc., 1975. P. 1 - 374.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124.128

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПУТЕМ ПИРОЛИЗА РЕЗИНАТОВ

© 1994 г. М. И. Ивановская, В. В. Романовская, Г. А. Браницкий, Л. С. Ивашкевич

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск*

Поступила в редакцию 11.01.93 г.

Методами электронной микроскопии, электроно-, рентгенографии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявлены различия в валентном состоянии рутения и характере его распределения на носителе в катализаторах $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленных пиролизом резинатов. Показано, что используемая методика приготовления пленочных катализаторов $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ совместным пиролизом резинатов рутения и алюминия позволяет получать катализаторы с более равномерным и высокодисперсным распределением рутения по поверхности носителя, а также с более полным восстановлением рутения до металлического состояния. Отмечена возможность присутствия на поверхности необычных валентных состояний рутения (Ru^{3+} , Ru^{5+}).

В [1] отмечается перспективность использования металлоорганических соединений рутения, в частности ацетилацетоната рутения, для приготовления активных катализаторов гидрирования (процесс Фишера-Тропша). Применение такого рода веществ позволяет исключить отрицательное влияние ионов Cl^- на активность катализаторов [2], свойственное катализаторам, приготовленным из таких "традиционных" солей рутения, как $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или RuOHCl_3 . Известно [1], что одним из определяющих факторов селективного протекания реакции гидрирования $\text{CO} + \text{H}_2$ является кислотность носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Использование для получения катализаторов органических соединений рутения в неполярных или слабополярных неводных растворителях позволяет в ряде случаев сохранять неизменными кислотные свойства поверхности носителя, что весьма затруднительно при использовании в качестве солей-предшественников обычно применяемых аммиаков рутения или подкисленных (для предотвращения гидролиза) растворов RuCl_3 .

Известно [3], что при термическом разложении резинатов, в частности рутения, на подложке образуется оксид в виде пленки с островковой структурой. Подобные пленочные структуры могут быть сформированы на термостойких подложках при термолизе резинатов других металлов, в частности алюминия и титана. В [3, 4] резинаты использованы для получения металл-несенных катализаторов, в которых активный металл (Pd , Pt и др.) распределен в формирующейся на поверхности носителя пленке термостойкого оксида, имеющего ту же химическую природу, что и носитель (Al_2O_3), или отличную от природы носителя фазу (TiO_2 на Al_2O_3) [5]. Применение резинатов для изготовления металл-

несенных катализаторов, как оказалось, способствует локализации активного компонента катализатора в тонком приповерхностном слое гранул носителя, поскольку в данном случае затруднено проникновение крупных молекул этого вещества в тонкие поры носителя [6]. В присутствии оксидов неблагородных металлов увеличивается термическая стабильность катализаторов.

Цель данной работы – изучение процессов формирования и состояния рутения в катализаторах $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученных термическим разложением на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ резината рутения и его смеси с резинатом алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя использовали $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки ИК-200 в виде гранул диаметром 2 - 3 мм. Носитель имел следующие характеристики: удельную поверхность $200 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $V = 0.6 \text{ см}^3/\text{г}$ (удельный объем пор диаметром 40 и $200 \text{ \AA}$ составлял 0.15 и $0.45 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно); основные примеси – 0.023% Na_2O , 0.043% Fe_2O_3 .

Были приготовлены два типа катализаторов. Один из катализаторов $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ готовили путем пропитки носителя раствором резината рутения с последующей термообработкой на воздухе. Для приготовления другого катализатора $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовали смесь растворов резината алюминия и резината рутения с соотношением $\text{Ru}/\text{Al} = 1$ (ат.). Содержание рутения в катализаторе составляло 0.3 и 0.5% относительно массы носителя.

После удаления растворителя при 100°C пиролиз резинатов на носителе осуществляли при

ступенчатом подъеме температуры (100 К в течение 0.5 ч) до 500°C и выдерживании образцов при этой температуре в течение 2 ч с последующим постепенным снижением ее до комнатной. Указанный режим термообработки необходим для постепенного выгорания продуктов обугливания резината и формирования равномерной оксидной пленки (RuO_2 или $\text{RuO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) с хорошей адгезией к носителю.

Восстановительную обработку приготовленных катализаторов осуществляли в токе водорода при 220 и 450°C в течение 3 ч со скоростью нагрева 25 - 30 К/мин с предварительной продувкой системы током водорода при комнатной температуре в течение 0.5 ч. Водород получали электролитически в генераторе СГС-2, в котором предусмотрена очистка от щелочи и влаги.

Использованный в работе резинат рутения синтезировали из натриевых солей канифоли и хлорида рутения в водно-спиртовой среде методом осаждения. Резинат алюминия получали по методике приготовления плавленых резинатов [7] из ацетата алюминия и канифоли в присутствии активирующих добавок.

Условия пиролиза смеси резинатов алюминия и рутения при получении $\text{Ru-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора выбраны с учетом результатов термического анализа. Термический анализ (ТА) проводили на дериватографе ОД-102 в стационарной воздушной атмосфере со скоростью нагрева образца 5 К/мин в интервале 20 - 900°C. Анализ подвергали воздушно-сухие порошки, полученные прогревом на воздухе при 80°C. Ошибка в определении массы 4%.

Для определения размеров частиц активного компонента и характера распределения их по поверхности гранул носителя использовали электронную микроскопию (микроскоп УЭМБ-100ЛМ с рабочим разрешением 2 нм). Исследовали углеродные реплики с поверхности гранул катализатора, которые отделяли от носителя путем подтравливания в растворе плавиковой кислоты.

Электронографически определяли фазовый состав катализаторов на различной глубине гранул: регистрировали дифракционные картины как от частиц, находящихся в углеродной пленке, снятой с поверхности катализатора, так и от более глубоких приповерхностных слоев.

Валентные состояния рутения на поверхности катализаторов оценивали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследование проводили на спектрометре LAS-3000 "Riber" с использованием Al K_α -излучения. РФЭ-спектры регистрировали непосредственно от поверхностного слоя гранул катализатора и после травления их поверхности ионами Ar^+ на глубину до 0.10 - 0.15 мкм. Значения энергии связей определяли относительно линии C1s ($E = 284.8$ эВ).

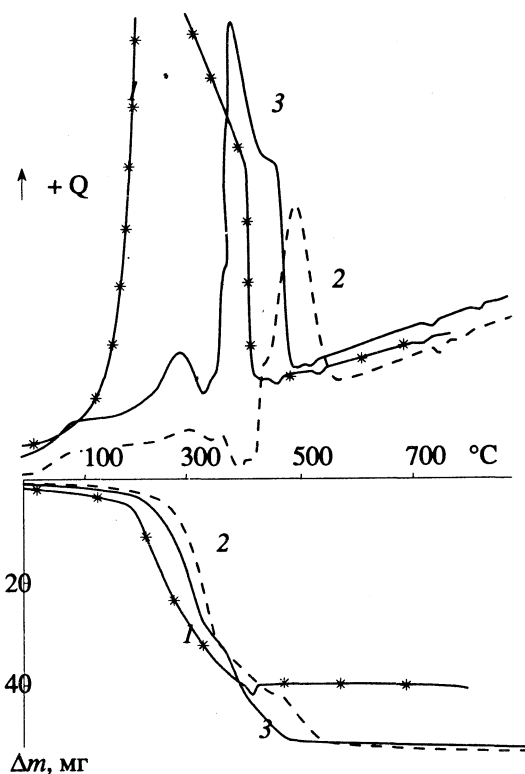


Рис. 1. Термоаналитические кривые ДТА и ТГ для резината рутения (1), резината алюминия (2) и смеси резинатов алюминия и рутения (3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессы разложения как смеси резинатов рутения и алюминия, так и индивидуальных веществ, как показали результаты термического анализа, являются многостадийными. Кривая ДТА смеси резинатов (рис. 1) отражает происходящие суммарные превращения в отдельно взятых веществах.

При низких температурах на кривой ДТА резината рутения (рис. 1) наблюдаются слабые эффекты, связанные с удалением из системы остатка растворителя и адсорбированной воды, и плавное уменьшение на кривой ТГ массы образца до ~200°C ($\Delta m = 8\%$). Резкая потеря массы ($\Delta m = 90\%$) происходит в интервале 200 - 440°C, где наблюдается сильный экзотермический эффект, характеризующий процесс разложения резината рутения. На термогравиметрической кривой при $t > 440^\circ\text{C}$ наблюдается прибыль массы ($\Delta m = 8\%$), что может быть следствием окисления рутения до диоксида. Расчет по кривой ТГ показывает, что к моменту полного выгорания органических составляющих сухой остаток на 87% состоит из RuO_2 и на 13% - из металлического рутения. Это указывает на то, что процесс окисления металла (Ru) начинается на стадии разложения органического соединения, причем начало процесса маскируется превосходной потерей массы от выгорания органических компонентов. Этому процессу соответствует

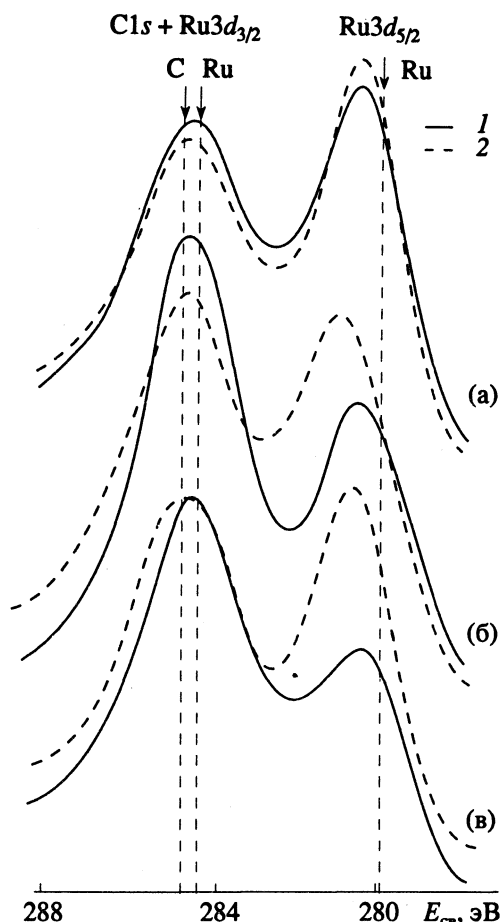


Рис. 2. РФЭ-спектры $Ru3d_{5/2}$ и $Ru3d_{3/2}$ -катализаторов: а — Ru/Al_2O_3 ; б, в — $Ru-Al_2O_3/Al_2O_3$; H_2 ; 450°C (а, б), 220°C (в); 1 — исходная поверхность, 2 — после травления Ar^+ .

экзоэффект при $t_{\max} = 440^\circ C$. Прирост массы заканчивается при $t \sim 500^\circ C$, что может быть следствием полного окисления рутения до диоксида. Разложение резината рутения заканчивается при $460^\circ C$.

Разложение резината алюминия до оксида (рис. 1) требует более высоких температур ($600^\circ C$) по сравнению с температурной областью разложения резината рутения и может быть представлено как протекающее через следующие стадии: удаление адсорбционной воды, плавление резината, разложение органических составляющих, происходящее в несколько этапов, и высокотемпературное полиморфное превращение в Al_2O_3 (вероятно, $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta-Al_2O_3$). При добавлении к резинату алюминия резината рутения интенсифицируется процесс термического разложения резината алюминия, что приводит к снижению температуры его полного разложения. Кривая ДТА смеси резинатов алюминия и рутения (рис. 1) представляет собой систему пиков, интегрирующих ДТА-сигналы индивидуальных резинатов. Для полного термического разложе-

ния композиции из резинатов алюминия и рутения и формирования пленки оксида алюминия с вкрапленными в нее частицами RuO_2 и Ru достаточно прокаливания образцов при $500^\circ C$, в то время как для получения пленки Al_2O_3 при термолизе резината алюминия требуется более высокая температура — $\sim 600^\circ C$.

Результаты электронно-микроскопического исследования полученных образцов свидетельствуют о том, что в катализаторе $Ru/\gamma-Al_2O_3$ после восстановления в токе водорода формируются как крупные агрегированные частицы размером 100 - 150 нм, так и более мелкие кристаллиты ($d = 8 - 40$ нм). Введение резината алюминия в пропитывающий раствор резината рутения при последующем пиролизе приводит к формированию на носителе пленки $RuO_2(Ru)-Al_2O_3$ с меньшими, чем в случае $Ru/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора, размерами частиц (до 10 нм) и агрегатов (20 - 60 нм), увеличивается поверхностная концентрация частиц, однородность и равномерность их распределения по поверхности.

По данным электронографии после обработки на воздухе при $500^\circ C$ (2 ч) на поверхности катализаторов $Ru/\gamma-Al_2O_3$ и $Ru-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ обнаруживаются как диоксид рутения, так и металлический рутений, причем содержание RuO_2 в $Ru/\gamma-Al_2O_3$ выше, чем в $Ru-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$. После восстановления образцов в водороде в обоих катализаторах фиксируется фаза только металлического рутения.

РФЭ-спектры $Ru3d$ и $Ru3p_{3/2}$ от катализаторов $Ru/\gamma-Al_2O_3$ и $Ru-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$, восстановленных в водороде, представляют собой широкие линии с максимумом интенсивности при величине энергии связи $E_{св}(Ru3d_{5/2}) = 280.5$ эВ и $E_{св}(Ru3p_{3/2}) = 462.0$ эВ (рис. 2 и 3).

Меньшая величина сигнала $Ru3d_{5/2}$ в случае катализатора $Ru-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ по сравнению с $Ru/\gamma-Al_2O_3$ -катализатором (рис. 2) может быть следствием частичного экранирования рутения частицами оксида алюминия, причем при более низкой температуре восстановления катализатора ($220^\circ C$) степень экранирования рутения пленкой Al_2O_3 выше, чем при более высокой температуре восстановления ($450^\circ C$). После травления поверхности катализаторов ионами Ar^+ сигнал $Ru3d_{5/2}$ от образцов $Ru-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ значительно увеличивается (при небольшом возрастании интенсивности сигнала в случае Ru/Al_2O_3), что может служить подтверждением предположения о частичном экранировании рутения пленкой Al_2O_3 , которое, вероятно, происходит в процессе формирования оксидов рутения и алюминия при пиролизе их резинатов. В атмосфере водорода наряду с восстановлением RuO_2 до металла происходит миграция рутения на поверхность пленки Al_2O_3 .

Следует отметить, что количественная интерпретация РФЭ-спектров рутениевых катализаторов представляет определенные трудности. Вследствие наложения линий $Ru3d_{3/2}$ ($E_{св} = 284.2$ эВ) и $C1s$ ($E_{св} = 284.8$ эВ) и частичного перекрывания линии $Ru3d_{5/2}$ с линией $C1s$ затрудняется количественное определение состояний рутения по анализу наиболее интенсивных и узких линий $Ru3d_{3/2}$ и $Ru3d_{5/2}$. По этой причине для количественной оценки состояний рутения на поверхности катализаторов целесообразно использовать линию $Ru3p_{3/2}$.

Следует заметить, что в литературе отсутствует обстоятельный анализ РФЭ-спектров рутения, его соединений и рутениевых катализаторов с однозначной идентификацией линий различных состояний рутения. Как правило, величины $E_{св}$ электронов $3d_{3/2}$ - и $3p_{3/2}$ -уровней различных степеней окисления рутения, приведенные в разных источниках, сильно отличаются. Так, металлическому состоянию рутения приписываются сигналы $Ru3p_{3/2}$ с энергией связи от 460.0 до 462.2 эВ, в то же время для $E_{св}$ ($3p_{3/2}$) в RuO_2 приводятся значения от 462.0 до 463.2 эВ. Таким образом, из литературных данных следует, что линия $Ru3p_{3/2}$ с $E_{св} \sim 462$ эВ относится в одних случаях к металлическому состоянию рутения, в других – к RuO_2 , при этом никак не учитывается возможность присутствия рутения с промежуточными степенями окисления, которые весьма характерны для этого элемента.

Полученные нами сигналы $Ru3p_{3/2}$ (рис. 3) восстановленных при 450°C в H_2 образцов катализаторов также имеют максимальную интенсивность при $E_{св} = 462.0$ эВ. Однако большая ширина представленных спектров не позволяет их отнести к какому-либо одному состоянию рутения на поверхности восстановленных катализаторов. Наблюдаемое уширение линий $Ru3d_{5/2}$ и $Ru3p_{3/2}$ в сторону больших значений $E_{св}$ по сравнению с металлическим рутением указывает на присутствие на поверхности восстановленных катализаторов окисленных состояний рутения. По-видимому, наблюдаемые спектры представляют собой суммарный неразрешенный сигнал от различных валентных состояний рутения. С учетом этого спектры $Ru3p_{3/2}$ были разделены на составляющие их компоненты в предположении гауссовой формы их контуров. Уточнение параметров профилей компонент выполнено по методу наименьших квадратов минимизацией функционала

$$Q = \sum_{i=1}^n \left[f_{\text{эксп}}(x_i) - \sum_{j=1}^k f_{j\text{теор}}(x_i) \right]^2 / \sum_{i=1}^n f_{\text{эксп}}^2(x_i),$$

где n – число экспериментальных точек в спектре, k – число компонент.

Результаты такого анализа представлены на рис. 3 и в таблице. Отнесение компонент, образующих суммарный сигнал $Ru3p_{3/2}$, к тем или иным

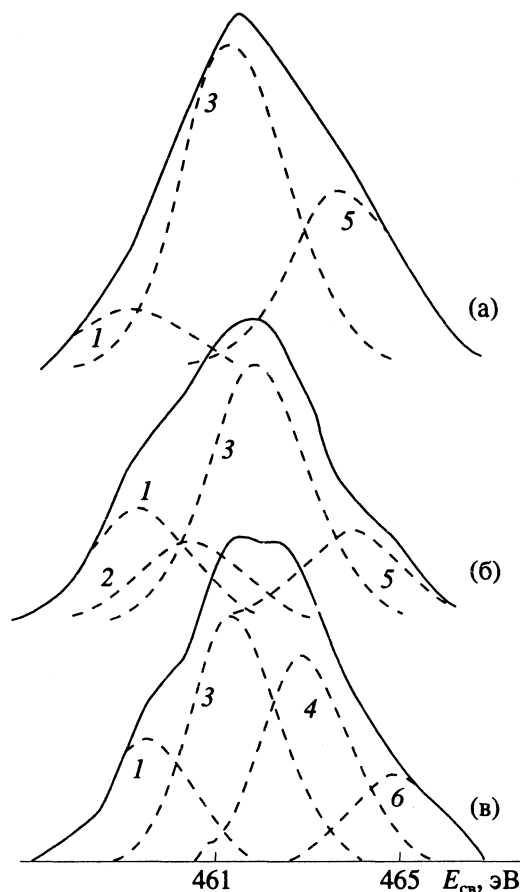


Рис. 3. РФЭ-спектры $Ru3p_{3/2}$ -катализаторов: (а) – (в) – см. рис. 2. Степень окисления рутения $q = 0$ (1), +1 (2), +2 (3), +3 (4), +4 (5) и +5 (6).

валентным состояниям рутения нами было осуществлено таким образом, чтобы соблюдалась практически линейная зависимость между величиной $E_{св}$ и степенью окисления элемента q (рис. 4). Такая зависимость химического сдвига от степени окисления экспериментально подтверждена для многих элементов в однотипных соединениях (в частности, оксидах).

Из представленных результатов следует, что на поверхности исследовавшихся катализаторов после восстановления в водороде при 450°C сохраняется рутений в окисленном состоянии – RuO_2 и, вероятно, RuO , при этом степень восстановления диоксида рутения до металла в $Ru-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ выше, чем в $Ru/\gamma-Al_2O_3$.

По данным [8] в рутениевом катализаторе, полученном нанесением $RuCl_3$ на Al_2O_3 , после воздействия H_2 при 450°C может сохраняться до 45% RuO_2 , что объясняется сильным взаимодействием между нанесенным рутением и оксидом алюминия.

В [9] было показано, что при формировании на гранулах оксида алюминия пленочного катализатора $Ru-Al_2O_3$ термолизом резината алюминия и хлорида рутения облегчается восстановление

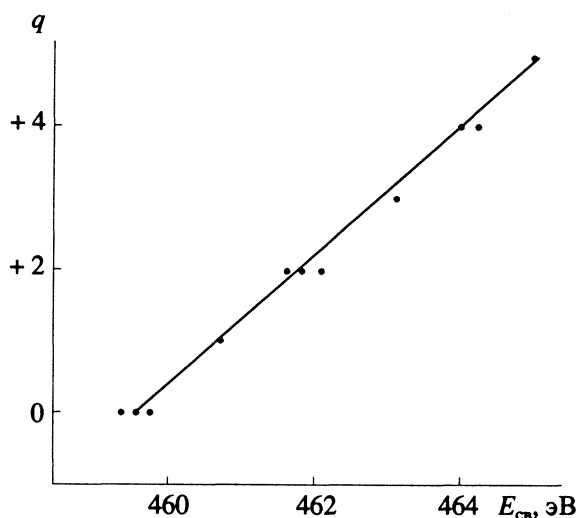


Рис. 4. Взаимосвязь между степенью окисления рутения (q) и энергией связи ($E_{св}$) электронов $3p_{3/2}$ -уровня в рутениевом катализаторе на γ - Al_2O_3 .

RuO_2 до металла вследствие того, что пленочный оксид алюминия экранирует рутений от взаимодействия с поверхностью носителя при прокаливании катализатора на воздухе.

Присутствие $Ru^{\delta+}$ ($1 \leq \delta \leq 2$) на поверхности катализаторов может быть как следствием неполного восстановления RuO_2 , так и частичного окисления поверхности мелкодисперсных частиц металлического рутения при их контакте с воздухом.

При уменьшении температуры восстановления катализатора $Ru-Al_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ в H_2 от 450 до 220°C содержание металлической формы рутения на поверхности катализатора остается практически неизменным (таблица), но невосстановленная часть рутения в этом случае находится в более окисленном состоянии, чем после восстановления при 450°C. Величины $E_{св}$ электронов $3p_{3/2}$ -уровней выделенных составляющих общего сигнала $Ru3p_{3/2}$ такого катализатора позволяют отнести их к состояниям Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{5+} (таблица).

Известно [10], что продукты термоллиза резината рутения способствуют частичному восстановлению диоксида рутения с образованием RuO_{2-x} с недостатком кислорода. Предполагается, что в такой структуре может присутствовать Ru^{3+} , что и фиксируется нами в РФЭ-спектре $Ru3p_{3/2}$ ($E_{св} = 463.1$ эВ). В [11] отмечается, что редко удается получить в чистом виде RuO_2 , обычно он содержит некоторое количество $Ru(III)$.

Появление в РФЭ-спектре $Ru3p_{3/2}$ линии с $E_{св} = 465.0$ эВ может иметь разные причины. В [12] предположено, что уширение линии $Ru3p_{3/2}$ в сторону значений энергии связи 466 эВ в катализаторе, приготовленном пропиткой Al_2O_3 подкисленным раствором $RuCl_3$, может быть связано с

образованием комплексных соединений $Ru(IV)$ с хлорид-ионами и кислородом или со стабилизацией изолированных ионов Ru^{4+} и тетра- или октаэдрических катионных вакансиях Al_2O_3 . Однако после прогрева в водороде эти состояния рутения восстанавливаются.

В образцах, рассматриваемых в данной работе, отсутствуют хлорид-ионы. Методом РФЭС на поверхности катализаторов не обнаруживаются примеси, которые могли бы вызвать наблюдаемое в РФЭ-спектре $Ru3p_{3/2}$ изменение $E_{св}$. Кроме того, как показано в [12], в пленочной структуре $RuO_2-Al_2O_3$ ослаблено взаимодействие рутения с носителем.

С учетом изложенного можно предположить, что появление в РФЭ-спектре $Ru3p_{3/2}$ линии с $E_{св} = 465.0$ эВ связано с присутствием в диоксиде рутения состояний, близких к Ru^{5+} , с возникновением которых связывается металлическая проводимость диоксида рутения [10].

По всей видимости, рассмотренные необычные для RuO_2 валентные состояния рутения (Ru^{3+} , Ru^{5+}) появляются на поверхности катализатора при пиролизе резинатов рутения и алюминия в процессе формирования структуры $RuO_2-Al_2O_3$. Возможность стабилизации в различных матрицах (тефлон, TiO_2) неустойчивых в обычных условиях состояний рутения показана в [13 - 15].

Представленные результаты указывают на возможность регулирования дисперсности и валентного состояния рутения в катализаторах, получаемых с использованием резинатов рутения и алюминия. В том случае, когда катализатор получали пиролизом резината рутения, при последующем восстановлении в водороде образуются частицы рутения более крупных размеров (8 - 150 нм), чем в случае катализатора аналогичного типа, но приготовленного из $RuCl_3$, размеры частиц рутения в котором изменяются в интервале 2 - 20 нм [8]. Наблюдаемое укрупнение частиц рутения в рассматриваемом катализаторе может быть следствием образования крупных частиц RuO_2 в результате длительного выдерживания системы при высокой температуре (500°C), требуемой для разложения резината, с постепенным удалением продуктов пиролиза. Указанные факторы способствуют агрегированию фазы RuO_2 в крупные частицы.

Добавление к резинату рутения резината алюминия, приводящее к формированию в результате пиролиза пленочной структуры $RuO_2-Al_2O_3$, препятствует укрупнению частиц фазы RuO_2 вследствие частичного экранирования этих частиц пленкой Al_2O_3 , что создает условия для образования при восстановлении мелких частиц рутения (~10 нм).

Заметим, что при использовании резината рутения образуются катализаторы с частицами рутения значительно меньших (на несколько

Данные РФЭС-исследования рутениевых катализаторов (H_2)

q	$E_{св}$	%	$E_{св}$	%	$E_{св}$	%
	I		II		III	
0	459.3	10	459.7	20	459.5	20
+1	—	—	—	—	460.7	15
+2	461.8	60	461.6	35	462.1	50
+3	—	—	463.1	30	—	—
+4	464.0	30	—	—	464.2	15
+5	—	—	465.0	15	—	—

Обозначения: I — Ru/Al_2O_3 , 450°C, II и III — $Ru-Al_2O_3/Al_2O_3$ при 220 и 450°C соответственно.

порядков) размеров, чем в случае широко применяемого на практике ацетилацетоната рутения [1].

Таким образом, использование резинатов рутения и алюминия и формирование при пиролизе пленочной структуры $RuO_2(Ru)-Al_2O_3$ могут оказаться перспективными для получения катализатора с высокой степенью дисперсности частиц рутения.

Авторы благодарят академика АН РБ В.В. Свиридова на постоянное внимание к работе и замечания.

Данное исследование профинансировано Фондом фундаментальных исследований Беларуси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beuther Kibby C.L., Kobylinski T.P. et al. Pat. USA Jan. 15-1985. US 4.493905.
2. Iyagba E.T., Hoost T.E., Nwalorand J.U., Goodwin J.G. // J. Catal. 1990. V. 123. P. 1.

3. Мычко Д.И., Мальченко С.Р., Браницкий Г.В. // Тез. докл. X Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черноголовка, 1989. Т. 1. С. 7.
4. Ермоленко В.И., Мальченко С.Н., Юрша И.А. и др. // Научные основы приготовления и технологии катализаторов / Тез. докл. II Всесоюз. совещ. Минск: Изд. ИФОХ АН БССР, 1989. С. 72.
5. Мальченко С.Н., Мычко Д.И., Свиридов В.В., Шпеньков Г.П. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. № 6. С. 23.
6. Браницкий Г.А. // Вестн. Белорусск. ун-та. Сер. 2. 1982. № 3. С. 20.
7. Шанетье Г., Роберто Г. Химия лаков, красок, пигментов. М.: Химия, 1960. Т. 1. 584 с.
8. Blanchard G., Charcosset H. // J. Chem. Phys. 1982. V. 79. P. 189.
9. Романовская В.В., Ивановская М.И., Браницкий Г.А. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 2. С. 329.
10. Шориков Ю.С., Орлов А.М. Оксиды платиновых металлов со структурой рутила в толсто пленочной технологии. М.: ЦНИИцветмет экономики и информ., 1983. 60 с.
11. Hurwiz P., Kustin J.K. // Inorg. Chem. 1954. V. 3. P. 823.
12. Ивановская М.И., Романовская В.В., Браницкий Г.А. // Докл. АН Беларуси. 1992. Т. 36. № 2. С. 140.
13. Kim K.S., Winograd N. // J. Catal. 1974. V. 35. P. 66.
14. Ивановская М.И., Романовская В.В., Браницкий Г.А. // Тез. докл. XI совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Минск, 1992. С. 339.
15. Ивановская М.И., Баран С.В., Романовская В.В., Браницкий Г.А. // Там же. С. 341.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 543.27+541.124

ОКИСЛЕНИЕ ГИДРИДА ТИТАНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ СВЧ- И ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

© 1994 г. Т. В. Ягодковская, А. Е. Разумаева, Н. А. Новикова, С. Л. Юдина, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 30.04.93 г.

Исследовано окисление гидрида титана в низкотемпературной кислородной плазме СВЧ- и тлеющего разряда. Установлено, что глубина процесса окисления и получение различных модификаций диоксида титана зависит от характера разряда, времени воздействия и режима обработки. Показано, что в плазме СВЧ-разряда образуется TiO_2 в модификации рутила, причем соединения титана низших степеней окисления в продуктах реакции не обнаружены. В продуктах окисления гидрида титана в плазме тлеющего разряда в кислороде наряду с диоксидом титана в модификации рутила и анатаза по мере протекания реакции получены оксиды титана в промежуточных состояниях окисления, что свидетельствует о стадийном характере этого процесса.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию и совершенствованию методов получения катализаторов. Одним из современных катализаторов является диоксид титана, используемый в окислительных превращениях углеводородов и в каталитических конверторных установках Клауса для получения серы окислением сероводорода диоксидом серы и при гидролизе COS и CS_2 , а также в процессах приготовления красителей, тугоплавких стекол, эмалей и получения драгоценных камней [1 - 5], при этом наибольшей активностью в катализе обладает анатазная фаза диоксида титана [3].

Однако получение диоксида титана в особо чистом состоянии представляет собой достаточно сложную задачу. Обычно оксиды титана разного состава получают при нагревании титана в атмосфере обогащенного кислородом воздуха и температурах выше 873 К, а также из хлоридов и сульфатов титана [6, 7]. На наш взгляд, при получении диоксида титана перспективной может оказаться плазмохимическая обработка соединений титана. В частности, в литературе описан метод получения диоксида титана из его тетрахлорида в кислородной плазме [8 - 10]. Известно, что наличие атомов водорода в решетке титана облегчает процесс окисления и получения диоксида титана [11]. С этой точки зрения представлялось целесообразным в качестве исходного материала для синтеза TiO_2 использовать гидриды титана, методы получения которых достаточно хорошо разработаны [12]. Окисление гидрида титана на воздухе зависит от температуры и можно наблюдать стадийное образование соединений: TiOOH (900 К), Ti_2O (1035 К) и TiO_2 (1090 - 1223 К) [13 - 15]. Использование в качестве окислителя озона не позволяет существенно понизить температуру процесса окисления [16].

Плазмохимическая обработка твердых тел, преимуществом которой является легкое управление процессом, наличие активных частиц в зоне горения разряда и получение особо чистых веществ, может обеспечить окисление гидрида титана в достаточно "мягких" условиях (малые времена воздействия, низкие температуры и давление) [17 - 20].

В данной работе исследовано воздействие на гидрид титана кислородной плазмы безэлектродного СВЧ- и тлеющего разряда с целью получения чистого диоксида титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали окисление гидрида титана нестехиометрического состава $\text{TiH}_{1.9}$. Во всех опытах использовали образцы одинаковой дисперсности (0.05 мм), чтобы исключить ее влияние на процесс окисления гидрида титана [21]. Обработку образцов низкотемпературной плазмой осуществляли в вакуумных электроразрядных проточных установках с кварцевыми реакторами. Режим горения тлеющего разряда: частота 50 Гц, напряжение - 1500 В, ток - 400 мА, температура - 623 - 723 К, скорость потока O_2 - 2.5 л/ч.

Скорость потока кислорода в условиях СВЧ-разряда составляла 0.3 л/ч, СВЧ-разряд генерировали магнетроном с основной частотой 2400 МГц и мощностью 40 - 100 Вт. Давление кислорода для обоих типов разрядов составляло 1 - 1.2 мм рт. ст., время воздействия - до двух часов. Образцы обрабатывали в зонах свечения разрядов. Анализ газовой фазы в области послесвечения плазмы проводили методом ЭПР (радиоспектрометр SE/x-2542). Состав плазмы в зоне свечения определяли экстраполяцией зависимости концентраций парамагнитных частиц от расстояния l до

зоны свечения к $l = 0$. Натекание водорода с поверхности гидрида титана изучали в статических условиях по изменению давления в системе при использовании аргоновой плазмы. Анализ продуктов окисления гидрида титана проводили методом рентгенофазового анализа на установке "Дрон-2" с кобальтовым источником. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью эталонных рентгенограмм по картотеке JSPDS.

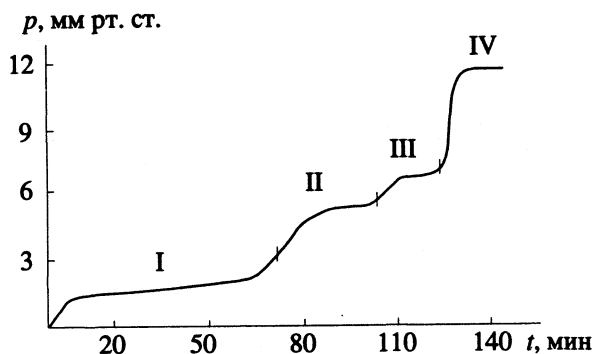
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Методом ЭПР было установлено, что кислород в зоне свечения плазмы СВЧ-разряда атомизирован на 6%. Доля возбужденных молекул кислорода составляет 15%, это не противоречит литературным данным, согласно которым возбужденные молекулы кислорода в низкотемпературной плазме режима горения тлеющего разряда находятся в состоянии $O_2\Delta g$ и O^3p (10 - 20%) [19]. Эти частицы играют заметную роль в процессе окисления. В окислительных процессах определенное участие может принимать озон [17, 19, 22].

Была проведена серия опытов, в которой исследовали возможность разложения гидрида титана в вакууме и аргоновой плазме. При выдерживании гидрида титана в вакууме натекания водорода не наблюдалось, что подтверждает устойчивость гидрида титана при отсутствии термического воздействия [21]. Обнаружено, что под действием СВЧ- и тлеющего разряда в аргоне происходит интенсивное натекание водорода с поверхности гидрида титана в газовую фазу. На рисунке приведена типичная кривая зависимости изменения давления в системе при выдерживании гидрида титана в зоне свечения аргоновой плазмы СВЧ-разряда в зависимости от времени воздействия и мощности разряда. Из рисунка видно, что при каждом значении мощности наблюдается максимальное значение давления, соответствующее стационарному давлению водорода в данных условиях. Величина давления изменяется симбатно мощности разряда, что, очевидно, связано с изменением температуры образца при увеличении мощности разряда.

Окисление гидрида титана в условиях тлеющего разряда позволило установить, что процесс протекает ступенчато и глубина его зависит от времени обработки. Об этом свидетельствует изменение окраски образца в ходе окисления. Окраска изменялась от золотисто-зеленоватой ($TiOOH$) и золотисто-желтой (TiO) при времени обработки 10 мин до темно-фиолетовой (Ti_2O_3) и синей ($TiO_2 \cdot Ti_2O_3$) при времени обработки 1 ч. После двухчасового воздействия плазмы наблюдалось общее осветление образца и появление белых вкраплений (TiO_2). При температуре образца 673 К фаза TiO_2 становится преобладающей.

Состав всех образующихся фаз был подтвержден результатами рентгенофазового анализа.



Зависимость изменения давления водорода в системе $TiH_{1.9}$ -плазма Ar от времени воздействия и мощности разряда: I – 40, II – 60, III – 80, IV – 100 Вт.

Полученные данные приведены в таблице. Здесь представлены межплоскостные расстояния (d , Å) линий, которые отвечают фазам диоксида титана в основном в форме рутила. При обработке гидрида титана в кислородной плазме тлеющего разряда можно обнаружить фазу TiO_2 в форме акаатаза, а также примесь фазы Ti_3O_5 и остаточного гидрида титана. Следует отметить, что в дифрактограммах всегда наблюдается сильное гало в области малых углов, что свидетельствует о некотором аморфизирующем действии плазмы.

Окисление гидрида титана в кислородной плазме СВЧ-разряда приводит к образованию диоксида титана (синтетический рутил), причем конверсия возрастает при увеличении времени воздействия плазмы и параметра мощности. Интересно отметить, что в продуктах окисления не обнаружено даже следовых количеств оксидов

Результаты РФА продуктов окисления гидрида титана $TiH_{1.9}$ в кислородной плазме (время обработки 2 ч; 1 – тлеющий разряд, 673 К; 2 – СВЧ-разряд; 3 – литературные данные)

d , Å	I , %	d , Å	I , %	d , Å	I , %	Обнаруженные фазы
1		2		3		
3.24	100	3.264	100	3.25	100	TiO_2 (рутил)
2.521	57	–	–	2.55	100	TiH_2
2.475	42	2.48	36	2.47	40	TiO_2 (рутил), Ti_3O_5
2.250	100	2.26	31	2.26	20	TiO_2 (рутил)
2.190	20	2.186	16	2.19	25	TiO_2 (рутил), Ti_3O_5
2.07	100	–	–	2.07	100	TiO_2 (рутил), TiO
1.68	50	1.68	31	1.69	60	TiO_2 (рутил), TiO
1.55	9	–	–	1.55	40	TiH_2
1.48	17	–	–	1.48	13	TiO_2 (анатаз)
1.35	13	1.36	9.6	1.36	20	TiO_2 (рутил)
1.25	18	–	–	1.26	10	TiO_2 (анатаз)

титана низших степеней окисления. По-видимому, при увеличении частоты излучения происходит более интенсивный процесс разрушения связей Ti—H в гидриде. Ориентировочный расчет, основанный на балансе масс, показывает, что при двухчасовой обработке конверсия гидрида титана составляет не менее 50%. Очевидно, образующаяся поверхностная пленка оксида титана не мешает дальнейшему окислению всего объема образца вследствие образования дефектов.

Результаты проведенного исследования показали, что гидрид титана может быть использован для получения диоксида титана при выборе оптимальных условий плазмохимической обработки. Температура, при которой идет процесс окисления в кислородной плазме, значительно ниже, чем при окислении на воздухе. При использовании СВЧ-разряда можно получать однородную фазу диоксида титана в модификации рутила.

В тлеющем разряде наблюдается стадийный характер окисления гидрида титана до TiO_2 по мере протекания реакции, поскольку условия горения тлеющего разряда являются менее жесткими. Повышение температуры образца до 673 К и времени обработки до двух часов показало, что на рентгенограммах можно наблюдать в основном фазу TiO_2 в модификации рутила и анатаза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J. Chang W.K., Shains R.J. // J. Catal. 1983. № 83. P. 428.
2. Васильева Е.М., Колина К.Т., Дуничев Ю.Ф. Обзор информ. НИИТЭХИМ. Лакокрасочная промышленность. М., 1986. С. 32.
3. Ханмамедов Т.К. // IV Конф. по окислительному гетерогенному катализу. Тез. докл. Баку, 1988. С. 69.
4. Миронов Е.В., Канунов Г.И., Чешун А.В. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 6. С. 1320.
5. Хазин Л.Г. Двуокись титана. М., 1960. С. 135.
6. Чечулин Б.Б. Свойства и обработка титана и его сплавов. Конспект лекций. Л., 1957. С. 13.
7. Латышев Ю.В. Обзор информ. НИИТЭХИМ. Лакокрасочная промышленность. М., 1986. С. 44.
8. Использование плазмы в химических процессах / Под ред. Р.Ф. Баддура, Р.С. Тимминса. М.: Мир, 1970. С. 255.
9. Gaydon A. // Proc. Phys. Soc. 1944. V. 24 A. P. 95.
10. Cunningham A.J., Hobson R.M. // J. Phys. 1972. V. 5 B. P. 1173.
11. Chretien A., Freundlich W., Bichara M. // Compt. Rend. 1954. V. 238. P. 423.
12. Лисичкин Г.В., Агрономов А.Е., Лунин В.В. и др. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 1. С. 98.
13. Трефилов В.И., Лавренко В.Л., Морозова Р.А. Вопросы атомной науки и техники. М.: Атомиздат, 1987. № 3. С. 59.
14. Фадеев В.Н., Ижванов Л.А., Еремин Л.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. металлы. 1987. Т. 23. № 2. С. 705.
15. Соколова Е.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 5. С. 1140.
16. Лунин В.В., Рахмимов Б.Ю., Эриванская Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганич. материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1706.
17. Плазмохимические реакции и процессы / Под ред. Л.С. Полака. М.: Наука, 1977. С. 320.
18. Крапивина С.А., Комочкина Е.Б. Высокоинтенсивные процессы химической технологии. Л.: Изд-во ЛХТИ, 1988. С. 97.
19. Максимов А.И., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. С. 1169.
20. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. С. 637.
21. Лунин В.В., Соловецкий Ю.Н. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2113.
22. Образование и стабилизация свободных радикалов / Под ред. А. Басса, Г.М. Бройда. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 622.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ДИНАМИКУ ОКИСЛЕНИЯ ГИДРИДА ТИТАНА

© 1994 г. В. В. Лунин, Н. Н. Кузнецова, С. Л. Юдина, А. О. Туракулова

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

Поступила в редакцию 13.04.93 г.

Исследовано влияние водорода на динамику окисления гидридных фаз $TiH_{1.97}$ и $TiH_{1.3}$.

Физико-химическим свойствам гидрида титана посвящено значительное количество работ [1 - 3]. Однако процессы, связанные с термическим разложением и окислением гидрида титана, исследованы недостаточно. Так, в работах [4, 5] по окислению системы TiH_x , при обсуждении динамики окисления гидридов Ti, авторы практически не учитывали наличие водорода в кристаллической решетке. В то же время естественно предположить, что присутствие водорода в гидридной фазе титана должно существенно влиять на скорость его окисления. При этом наиболее заметная роль водорода может проявляться в температурном интервале, соответствующем интенсивному выделению его из объема гидрида.

Высокая экзотермичность процесса окисления водорода, выделяющегося при нагревании гидрида титана, может способствовать ускорению реакции окисления гидрида титана. Нужно выяснение вопрос о том, как зависит скорость окисления от содержания водорода в системе TiH_x .

В данной работе исследовано влияние водорода на динамику окисления гидридных фаз $TiH_{1.97}$ и $TiH_{1.3}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы гидридов титана (1 – $TiH_{1.97}$ (66.3 ат. % H) и 2 – $TiH_{1.3}$ (56.5 ат. % H)) готовили прямым взаимодействием иодидного титана с водородом. Источником водорода служил гидрид TiMo (33.0 мас. %) H. Количественный анализ водорода в гидридах проводили методом вакуумной термоэкстракции. Точность определения составляла 1 - 5%.

Фазовый состав исходных и окисленных образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 с CuK_α -излучением.

Окисление образцов 1 и 2 проводили на воздухе в печи, выдерживая навески исходных гидридов в течение 5 мин при температурах 773 - 1173 К. За изменением фазового состава следили методом РФА в непрерывном режиме сканирования.

Для расширения возможностей рентгенографических исследований и изучения закономерностей изменения фазового состава гидридов титана на установке ДРОН-2 использовали высокотемпературную приставку ГПВТ-1500. Исследования вели в температурном интервале 393 - 873 К в атмосфере воздуха. Съемку объектов проводили в выбранном интервале углов $2\theta = 10^\circ$, начиная с 33° , где наблюдаются интенсивные линии исходных и возникающих при окислении фаз.

Для получения характеристик линий, отвечающих разным фазам в окисленных образцах, проводили эксперимент на дифрактометре ДРОН-3 на CuK_α -излучении. Установка снабжена вычислительным комплексом РКД-1 (ЭВМ "Искра-1256"), обеспечивающим регистрацию рентгеновского излучения в интервале углов $2\theta = 5^\circ$ и обработку данных на ЭВМ.

Наряду с комплексным термическим анализом изучение десорбции водорода из гидридов титана проводили методом термопрограммированной десорбции. Программированный нагрев осуществляли с постоянной скоростью 0.3 К/с в токе газа-носителя аргона. В качестве детектора использовали катарометр. Динамику процессов десорбции и окисления гидридов титана исследо-

Данные ТГ-кривой окисления образцов 1 и 2 ($[O_2]$ – содержание кислорода при температуре максимума)

№	T_{min}, K	T_{max}, K	$\Delta TГ, мГ$	$\Delta TГ, \%$	$[O_2], \%$
Образец 1					
1	363	816	1.417	3.27	–
2	816	957	5.200	12.00	14.16
3	957	1041	7.629	17.60	26.60
4	1041	1167	1.119	25.82	38.54
Образец 2					
1	843	945	2.790	7.00	8.34
2	945	1051	4.184	10.50	16.53
3	1051	1164	9.767	24.51	30.93

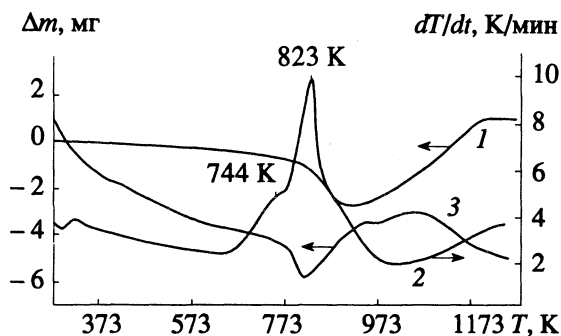


Рис. 1. Кривые термодесорбции водорода из образца 1: 1 – термогравиметрическая (ТГ), 2 – дифференциально-термического анализа (ДТА), 3 – дифференциально-термогравиметрическая (ДТГ).

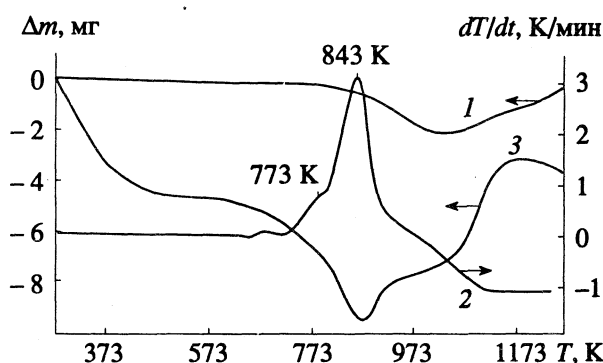


Рис. 2. Кривые термодесорбции водорода из образца 2: 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ.

вали на комплексной термической установке "Netzsch-STA-409".

Условия проведения эксперимента: диапазон температур 393 - 1173 К; скорость нагрева 5, 10, 12.5 К/мин; атмосфера – воздух и ток He с избыточным давлением 0.1 атм. В работе использовали тигли из платины.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процессу десорбции водорода из гидридов металлов и в частности из гидрида титана TiH_{2-x} , посвящено значительное количество работ. Однако в основном исследователи обращались к гидридным системам стехиометрического состава. Сведения о поведении систем с малым содержанием водорода в целом ограничивались рассуждениями об их большей (по сравнению с наводороженными системами) термостабильности [3] и рассмотрением диаграммы состояния системы Ti-H в области малой концентрации водорода [6]. Авторами [4] замечено, что предыстория гидридных титановых систем оказывает существенное влияние на их десорбционные свойства. В данной работе была исследована термодесорбция водорода из образцов 1 и 2, соответствующие дериватограммы представлены на рис. 1 и 2. Как видно из представленных результатов, спектры десорбции водорода из этих образцов в токе He количественно не различаются: в области температур 550 - 650 К регистрируется эндотермический эффект, а высокотемпературная область спектра характеризуется наличием двух интенсивных близкорасположенных эндоэффектов. Низкотемпературные эффекты с характеристическими температурами 564 и 604 К соответственно для образцов 1 и 2, по-видимому, обусловлены выделением адсорбированного водорода.

Из рис. 1 и 2 видно, что высокотемпературные пики (773, 843 К) для гидрида титана с меньшим содержанием водорода (образец 2) сдвинуты в

область более высоких температур по сравнению с гидридом титана $\text{TiH}_{1.97}$ (образец 1).

В работе [3], посвященной общим закономерностям кинетики термического разложения гидридов переходных металлов, было отмечено, что константы скорости десорбции водорода для наводороженных систем (а следовательно, и скорость процесса десорбции) с ростом температуры увеличиваются, однако медленнее, чем в случае систем с малым содержанием водорода. Действительно, в нашем случае наблюдается уменьшение разности соответствующих характеристических температур для гидридов титана $\text{TiH}_{1.3}$ и $\text{TiH}_{1.97}$ с линейным повышением температуры эксперимента. В гидридных фазах с малым содержанием водорода наиболее вероятно диффузия возбужденного атома водорода в свободную вакансию гидридной подрешетки (тетра- или октапустоту металлической подрешетки), нежели выход на поверхность, рекомбинация и диффузия в газовую фазу. Для γ -фаз гидридов (т.е. фаз с высоким содержанием водорода) большая часть пустот заполнена атомами водорода, которые при нагревании в основном диффундируют на поверхность с последующей десорбцией и диффузией в газовую фазу [3].

Исследование кинетики разложения гидрида $\text{TiH}_{1.97}$ показало [7], что при высоких температурах на кинетических кривых наблюдаются три максимума, два из которых являются результатом распада гидридных фаз, а один, наиболее интенсивный, β -фазы. Этот процесс сопровождается переходом ГЦК-решетки γ -TiH₂ в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях которой размещается водород, в ОЦК-решетку β -фазы титана через область сосуществования β - и γ -фаз. Это хорошо согласуется с полученными нами данными. На рис. 3 приведена диаграмма состояния системы Ti-H [8].

Сопоставляя полученные результаты с диаграммой состояния системы Ti-H в интересующей нас области температур (473 - 973 К), мы пришли к выводу, что эндоэффекты с минимумами при

564, 744 и 823 К отвечают за фазовые переходы γ - γ + β - β соответственно. Потеря массы в образце 1 в интервале температур 705 - 903 К составила 2.48%, т.е. содержание водорода уменьшается до 42.5 ат. %, что согласуется с предложенным механизмом фазовых переходов в системе $\text{TiH}_{1.97}$.

В образце 2 наблюдался аналогичный механизм фазовых переходов, с той лишь разницей, что в результате десорбции водорода в интервале температур 732 - 995 К потеря массы образца 2 составила 1.92% (изменение содержания водорода до 26.5 ат. % H, что соответствует твердому раствору водорода в β -фазе титана).

Следует отметить, что увеличение массы на термогравиметрической (ТГ) кривой выше 973 К в обоих случаях (рис. 1 и рис. 2) является результатом частичного окисления образцов за счет примесей кислорода в He. Несмотря на то, что гелий очищали по стандартной методике на приборе очистки газов типа ПГ, остаточные примеси кислорода в газе привели к образованию тонкой оксидной пленки на поверхности гидрида титана, препятствующей дальнейшей десорбции водорода из TiH_x .

Полученные данные коррелируют с результатами термопрограммированной десорбции (ТПД) (рис. 4): в спектре $\text{TiH}_{1.97}$ явно проявляются два пика с максимумами при 720 и 770 К; спектр десорбции образца 1 характеризуется ярко выраженным экстремумом при 827 К, однако несимметричность пика и форма восходящей ветви указывают на выделение водорода в этой области (рис. 4). Изучение окисления образцов 1 и 2 проводили на установке комплексного термического анализа "STA-409".

При окислении образца 1 на воздухе со скоростью 10 К/мин удалось достичь разделения пиков экзоэффектов. Соответствующая дериватограмма представлена на рис. 5, термогравиметрические данные сведены в таблицу. Как следует из рис. 5, окисление образца 1 протекает в три стадии: в высокотемпературной области (выше 873 К) на кривой ДТГ регистрируются экзотермические пики с максимумами при 906, 985, 1068 К. Эти эффекты сопровождаются изменениями на кривой ТГ, связанными с увеличением массы образца. Сопоставим эти данные с результатами исследования выделения водорода из гидридной фазы. Тогда экзоэффект с $T_{\text{хар}} = 906$ К можно отнести к образованию оксигирида титана TiH_xO_y , на существование которого в этой области температур указывают авторы [4]. Действительно, выделение водорода при частичном разложении гидрида титана ($\text{TiH}_{1.97}$) сопровождается переходом водорода из тетраэдрических в октаэдрические пустоты решетки, энергия связи в которых больше [4]. Таким образом, атомы кислорода могут встраиваться в тетраэдриче-

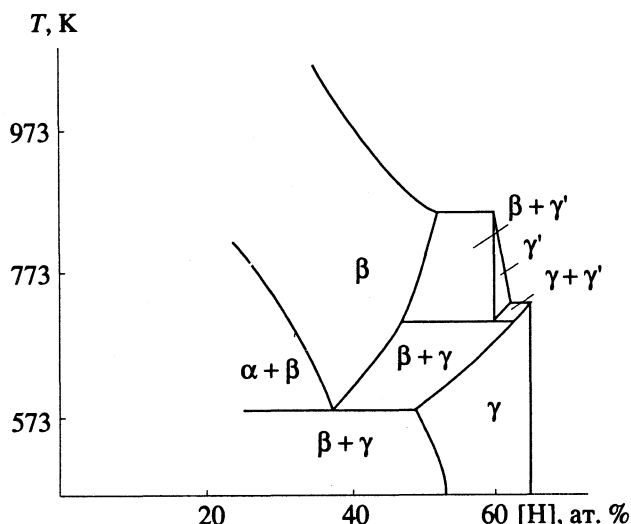


Рис. 3. Диаграмма состояния системы Ti-H [8].

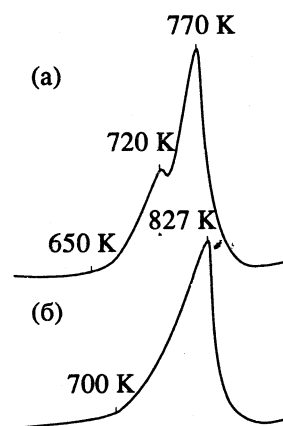


Рис. 4. Спектры ТПД образцов 1 (а) и 2 (б).

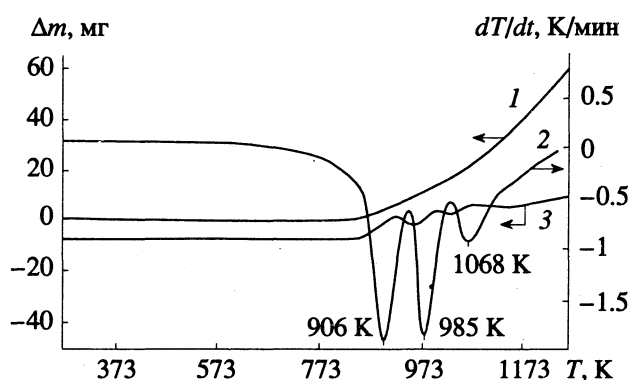


Рис. 5. Кривые STA-окисления образца 1: 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ.

ские пустоты, образуя тем самым структуры внедрения TiH_xO_y .

Дальнейшее выделение водорода из октаэдрических пор сопровождается замещением в них атомов H на атомы кислорода и образованием

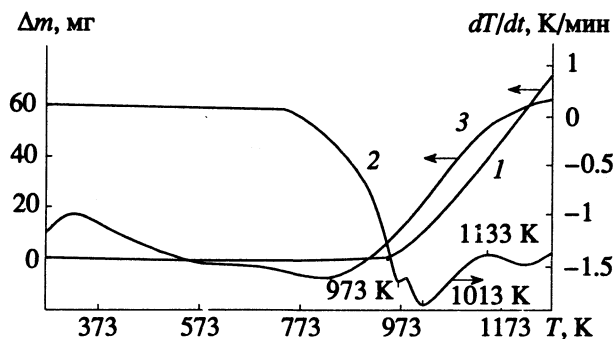


Рис. 6. Кривые STA-окисления образца 2: 1 – ТГ, 2 – ДТА, 3 – ДТГ.

субоксида титана Ti_2O . Этому процессу соответствует экзотический эффект с температурой максимума 985 К. Дальнейшее насыщение системы кислородом приводит к образованию диоксида титана (пик с максимумом при 1068 К).

Интересно отметить, что уменьшение скорости нагрева до 5 К/мин вело к разрешению последнего пика на кривой ДТГ на два пика с характеристическими температурами 1095 и 1165 К (без изменений на кривых ТГ и ДТГ выше 1166 К). Первый из них связан, по-видимому, с образованием анатаза, а второй – с фазовым переходом анатаз-рутил (модификация TiO_2 с более компактным расположением атомов в кристаллической решетке), протекающим при 1173 К [9].

Аналогичная картина получалась при окислении образца 2, дериватограмма которого представлена на рис. 6, а термогравиметрические данные сведены в таблицу. Сдвиг пиков, соответствующих образованию TiH_xO_y , Ti_2O , TiO_2 в область более высоких температур (973, 1013, 1133 К) легко объясним, исходя из изложенных представ-

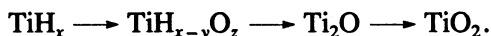
лений о соответствии процессов окисления гидридов и десорбции водорода из гидридных фаз и большей термостабильности систем с меньшим содержанием водорода.

Рентгенофазовый анализ окисленных образцов 1 и 2 показал, что как в случае $TiH_{1.3}$, так и в случае $TiH_{1.97}$, конечный продукт представляет собой смесь анатаза и рутила.

Для проверки гипотезы об образовании в процессе окисления гидридов промежуточных веществ TiH_xO_y и Ti_2O нами была проведена регистрация фазовых изменений в гидридах титана при окислении методом высокотемпературной рентгенографии (ВРФА). Результаты исследований представлены на рис. 7 и 8 для образцов 1 и 2 соответственно в виде кривой зависимости интенсивности линий исходных гидридных и возникающих при окислении фаз.

В образце 1 возникновение фаз Ti_2O и TiO_2 регистрировалось в очень узком температурном интервале 698 – 723 К. В образце 2 фаза субоксида возникает уже при 523 К, что может быть связано как с пониженной концентрацией водорода, так и с наличием фаз-зародышей Ti_2O в исходном образце (или с обоими факторами).

Таким образом, установлено, что окисление гидрида титана с большим содержанием водорода, как и десорбция H_2 из него, протекает в более мягких условиях, чем для гидрида с пониженным содержанием водорода. Основываясь на полученных данных, можно предположить следующую схему процесса окисления гидрида титана:



Соотношение указанных фаз зависит как от содержания водорода в гидриде, так и от условий проведения эксперимента.

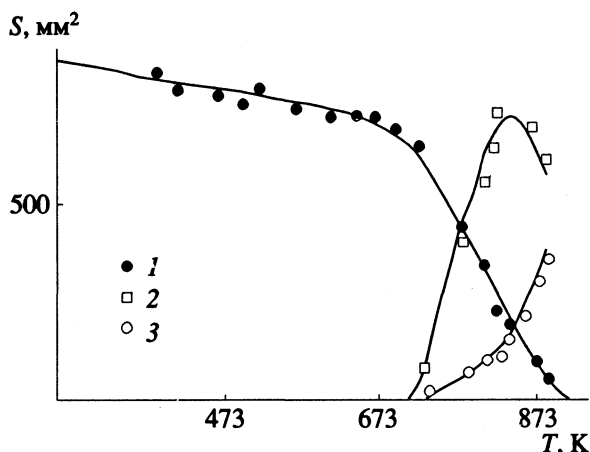


Рис. 7. Зависимости интенсивности (S) линий РФА от температуры для фаз $TiH_{1.97}$ (1), Ti_2O (2), TiO_2 (3) при значениях d: 1 – 2.21; 2 – 2.27; 3 – 2.49 Å.

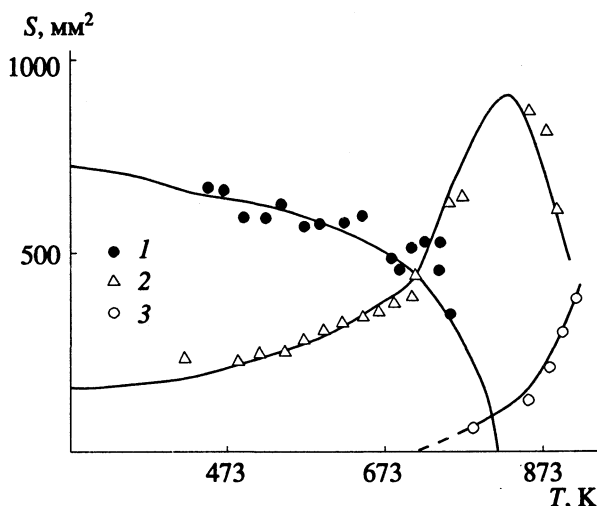


Рис. 8. Зависимости интенсивности линий РФА от температуры для фаз $TiH_{1.3}$ (1), Ti_2O (2), TiO_2 (3) при значениях d: 1 – 2.21; 2 – 2.27; 3 – 2.49 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koester W., Banquerten L., Evert U. // Z. Metallkunde. 1956. В. 47. S. 564.
2. Hoffman F., Aues W. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1980. В. 84. № 11. S. 1168.
3. Лунин В.В., Соловецкий Ю.И. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 9. С. 2113.
4. Трефилов В.И., Лавренко В.А. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. С. 431.
5. Toshiyuki Nagaishi, Takeichi Tanaka, Masaru Matsumoto, Shunichi Yoshinaga // Kogyo Kayaku. 1990. V. 51. № 2. P. 57.
6. Lenning G.A., Koraihead C.M., Yaffer R.Y. // J. Metals. 1954. V. 6. № 6. P. 367.
7. Зырянов Г.Г., Могутнов Б.И., Шварцман Л.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 207. № 4. С. 888.
8. Трефилов В.И., Лавренко В.А., Момот Г.Г. и др. // Там же. 1987. Т. 293. № 2. С. 403.
9. Хазин Л.Г. // Двуокись титана. М., 1960. С. 135.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ОЦЕНКА ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ДОНОРОВ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ О КОНСТАНТАХ СКОРОСТИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ДИОКСИДОМ ХЛОРА

© 1994 г. Ю. Н. Козлов

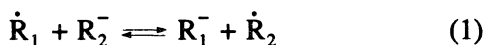
Российская академия наук, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва

Поступила в редакцию 05.07.93 г.

Рассмотрены реакции восстановления ClO_2 различными одно- и двухэлектронными донорами, для которых константы скорости переноса электрона измерены непосредственно, а одноэлектронные редокс-потенциалы доноров (ϕ) известны из прямых термодинамических измерений, либо надежно установлены различными, дающими сходящийся результат, оценками и расчетами. Установлена приближенная линейная связь: $\lg k = -12\phi + 14.3$, где величина k выражена в $\text{M}^{-1} \text{с}^{-1}$, ϕ – в В. С использованием этого соотношения и результатов кинетических измерений оценены следующие одноэлектронные редокс-потенциалы: $\phi(\text{Sn}^{3+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.97 \text{ В}$, $\phi(\text{PhO}^\bullet/\text{PhO}^-) = 0.58 - 0.65 \text{ В}$, $\phi(\text{SO}_3^\bullet/\text{SO}_3^{2-}) = 0.66 \text{ В}$ и $\phi(\text{HCOO}^\bullet/\text{HCOO}^-) = 1.45 \text{ В}$.

Продукты одноэлектронного окисления двухэлектронных доноров либо восстановления двухэлектронных акцепторов как правило обладают высокой реакционной способностью. Малое время жизни таких частиц создает большие экспериментальные трудности либо делает практически невозможным определение их редокс-потенциалов термодинамическими методами. Поэтому представляют интерес различные методы оценки этих величин.

Один из методов, известных в литературе, связан с изучением обратимого процесса одноэлектронного взаимодействия радикала $\dot{\text{R}}_1$, индуцируемого методом импульсного радиолиза, с исследуемым соединением R_2^-



и определением константы равновесия (1) на основании измеренной квазиравновесной концентрации $\dot{\text{R}}_1$ и/или $\dot{\text{R}}_2$. Если в качестве R_1^- используется соединение с известным одноэлектронным редокс-потенциалом, то из величины K_1 легко рассчитывается $\phi(\dot{\text{R}}_2/\text{R}_2^-)$. Такой подход использован для оценки одноэлектронных редокс-потенциалов ряда соединений [1 - 3].

Важным результатом работы [3] является экспериментальное обнаружение приближенной корреляционной зависимости между величинами констант скорости реакций переноса электрона и константами равновесия процесса (1). Она позволяет на основании одних лишь кинетических измерений – определения константы скорости взаи-

модействия свободного радикала $\dot{\text{R}}_1$ одного из фенолов, для которого значение ϕ известно, с исследуемым фенолом R_2^- , – оценить $\phi(\dot{\text{R}}_2/\text{R}_2^-)$.

Рассмотренные методы требуют сложного экспериментального оборудования для генерации и регистрации феноксильных радикалов. Кроме того, при определении $\phi(\dot{\text{R}}_2/\text{R}_2^-)$ через величину K_1 необходимо надежное обоснование того, что регистрируемая концентрация $\dot{\text{R}}_1$ и/или $\dot{\text{R}}_2$ является квазиравновесной, а равновесие (1) не включает дополнительных промежуточных стадий. Определение же $\phi(\dot{\text{R}}_2/\text{R}_2^-)$ на основании корреляционного соотношения, полученного в [3], возможно лишь для узкого класса соединений – фенолов.

В ряде работ при изучении взаимодействия между устойчивыми при обычных условиях донорами и акцепторами установлены приближенные линейные зависимости констант скорости реакций переноса электрона между одним акцептором (донором) и рядом однотипных доноров (акцепторов), протекающих по одному и тому же механизму, от редокс-потенциала доноров (акцепторов):

$$\lg k = a + b\phi. \quad (2)$$

Так, например, зависимости типа (2) наблюдались в [4, 5] для реакций окисления комплексов двухвалентных металлов с замещенными фенантролина и дипиридила пероксидисульфатом и Tl^{3+} , в [6] – для реакций восстановления ионами Fe^{2+} комплексов Fe(III) с теми же лигандами, в [7] – для реакций восстановления Fe^{3+} различными

замещенными дигидроксипроизводными бензола, в [8] – для реакций восстановления Co^{3+} и окисления Fe^{2+} различными ионами металлов и их комплексами.

Такие зависимости могут быть использованы для оценки неизвестного редокс-потенциала донора акцептора, однотипного с рядом изученных, если известна константа скорости его взаимодействия с единым для данного ряда акцептором (донором) и установлено, что механизм переноса электрона не изменяется.

Существенным ограничением такого подхода является необходимость получения корреляционной зависимости для ряда реагентов с известными редокс-потенциалами, однотипных с соединением, для которого необходимо оценить ϕ .

Более общая зависимость типа (2) получена в [9] для реакций одноэлектронного восстановления $\text{Cl}^{\cdot}\text{O}_2$ рядом доноров. Авторами [9] были рассмотрены такие одно- и двухэлектронные доноры, как ионы металла, органические и неорганические ионы. В качестве ϕ при построении зависимости (2) использованы редокс-потенциалы одноэлектронных доноров либо первые одноэлектронные потенциалы окисления двухэлектронных доноров. Условие, которое объединяет изученные в [9] реакции – это то, что их лимитирующей стадией является внешнесферный перенос электрона. Обнаруженная в [9] зависимость для реакций одноэлектронного восстановления $\text{Cl}^{\cdot}\text{O}_2$ свидетельствует, что требование однотипности доноров не является строгим. Это открывает широкие возможности ее применения для оценки термодинамических свойств продуктов одноэлектронного окисления различных доноров.

В данной работе, во-первых, уточнены значения термодинамических параметров некоторых доноров, изученных в [9]; во-вторых, зависимость, полученная в [9], дополнена литературными и новыми собственными данными; в-третьих, оценены термодинамические характеристики сульфитного, феноксильного радикалов, иона Sn^{3+} и радикала $\text{HCO}^{\cdot}\text{O}$.

Для построения корреляционной зависимости $\lg k - \phi$ для реакций внешнесферного одноэлектронного восстановления $\text{Cl}^{\cdot}\text{O}_2$ мы воспользовались данными, представленными в таблице. В таблицу включены лишь те реакции, для которых константы скорости восстановления $\text{Cl}^{\cdot}\text{O}_2$ измерены непосредственно, а редокс-потенциалы доноров известны либо из прямых термодинамических измерений, либо надежно установлены различными, дающими сходящийся результат, оценками и расчетами. В связи с этим, например, исключены из рассмотрения реакции окисления анилина и N,N -диметиланилина [16]. Не включены в таблицу данные для реакций окисления $\text{Fe}^{2+}(\text{phen})_3$, поскольку результаты прямых изме-

рений константы скорости [19] не согласуются с полученными косвенным методом [20]. Мы исключили из рассмотрения также изученные в литературе реакции окисления недиссоциированной формы гидрохинона [9, 16] и гидроксипиперидина [9], поскольку для них не исключен механизм переноса атома водорода, и реакцию окисления $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, так как получена лишь нижняя оценка ее константы скорости ($k > 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ [9]).

Одноэлектронные окислительно-восстановительные потенциалы анионов аскорбиновой кислоты AH^- и гидрохинона QH^- рассчитаны, исходя из величин $\phi(\text{A}/\text{AH}_2) = 0.396 \text{ В}$ [21], $\phi(\text{Q}/\text{QH}_2) = 0.699 \text{ В}$ [10], известных констант равновесий

$$K = \frac{[\text{A}^{\cdot-}]^2}{[\text{A}^{2-}][\text{A}]} = 10^{-19} \quad [22], \quad K = \frac{[\text{Q}^{\cdot-}]^2}{[\text{Q}^{2-}][\text{Q}]} = 4.2 \quad [23],$$

а также значений pK диссоциации этих доноров $pK_1 = 4.04$, $pK_2 = 11.34$ для AH_2 [10], $pK_1 = 9.85$, $pK_2 = 11.4$ для QH_2 [23] и их радикалов

Одноэлектронные редокс-потенциалы доноров ($\text{D}^{\cdot-}$) и константы скорости их взаимодействия с $\text{Cl}^{\cdot}\text{O}_2$ в водном растворе (22 - 25°C)

№	$\text{D}^{\cdot-}$	D	$\phi(\text{D}/\text{D}^{\cdot-}), \text{В}$	$k, \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	$\lg k$
1	Fe^{2+}	Fe^{3+}	0.771 [10]	4×10^4 [9]	4.6
2	NO_2^-	NO_2	1.04 [11, 12]	140 [9, 11]	2.15
3	ClO_2^-	ClO_2	0.936 [13]	4×10^2 [14]	2.6
4	HO_2^-	HO_2	0.74 [15]	7.7×10^4 [9]	4.9
5	AH^-	$\text{A}^{\cdot}\text{H}$	0.69*	10^7 [9]	7.0
6	QH^-	$\text{Q}^{\cdot}\text{H}$	0.49*	1.6×10^8 [9] 9×10^8 [16]	8.2 8.96
7	CuL_2^+	CuL_2^{2+}	0.594 [17]	$\sim 2 \times 10^7$ ***	7.3
8	MnY^{2-}	MnY^-	0.76*	4×10^5 ***	5.6
9	MnO_4^{2-}	MnO_4^-	0.558 [10]	$\sim 10^7$ ***	7
10	Sn^{2+}	Sn^{3+}	0.97	4×10^2 [18]	2.6
11	PhO^-	$\text{Ph}^{\cdot}\text{O}$	0.58 0.65	2.7×10^7 [16] 3×10^6 [18]	7.4 6.5
12	SO_3^{2-}	$\text{SO}_3^{\cdot-}$	0.66	2.6×10^6 [16]	6.4
13	HCOO^-	$\text{H}^{\cdot}\text{COO}$	1.45	6×10^{-4} [18]	-3.2

Примечание. L – 2,9-диметил-1,10-фенантролин; Y – тетраанион этилендиаминтетрауксусной кислоты. Определение значений ϕ для доноров 5, 6 и 8 см. в тексте. Величины k для соединений 7 - 9 измерены совместно с А.Н. Петровым. Для соединений 10 - 13 приведены окислительно-восстановительные потенциалы, оцененные с использованием соотношения (3).

$pK_{AH} = 0.35$ [24], $pK_{OH} = 4$ [25]. Что касается pK диссоциации AH , то наиболее полными и корректными представляются данные [24], где при окислении AH_2 гидроксильными радикалами наблюдали два типа радикалов аскорбиновой кислоты и определили их значения pK , равные 0.35 и 2. Поскольку лишь радикалы первого типа наблюдаются при одноэлектронном окислении AH_2 ионами Ce^{4+} , то их значение pK и использовалось нами для расчета $\phi(AH/AH^{\cdot-})$.

Бимолекулярные константы скорости реакций окисления Cu^+L_2 , MnY^{2-} и MnO_4^{2-} измерены совместно с А.Н. Петровым. Для первых двух соединений показано, что скорости их окисления не зависят от избытка лиганда, т.е. являются внешнесферными. Редокс-потенциал пары $MnY^{\cdot-}/MnY^{2-}$ рассчитан с использованием $\phi(M^{3+}/M^{2+}) = 1.51$ В и значений констант равновесия образования комплексов Mn^{3+} и Mn^{2+} с тетраанионом этилендиаминтетрауксусной кислоты [10].

Анализ данных, приведенных в таблице, методом наименьших квадратов позволил выявить приближенную линейную зависимость

$$\lg k = -12\phi + 14.3 \quad (3)$$

с коэффициентом корреляции -0.98 . Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений $\lg k$ от прямой (3) составляет ± 0.6 , а значений $\phi - \pm 0.05$.

В данной работе мы не будем подробно анализировать зависимость (3) с позиции теоретических моделей реакций внешнесферного переноса электрона [26] для случая, когда акцептор является незаряженной частицей. Отметим лишь, что тангенс угла наклона наблюдаемой зависимости отличается от ожидаемого в линейном приближении, когда энергия реорганизации заметно больше изменения стандартной свободной энергии, и не может быть объяснен учетом электростатической работы разведения продуктов, поскольку в исследуемом ряду реакций заряды продуктов имеют различные знаки. В связи с этим зависимость (3) следует рассматривать как эмпирический факт.

С использованием линейного соотношения (3) и констант скорости окисления Sn^{2+} [18], аниона фенола [16, 18], сульфита SO_3^{2-} [16] и аниона муравьиной кислоты [18] были получены следующие значения для одноэлектронных редокс-потенциалов: $\phi(Sn^{3+}/Sn^{2+}) = 0.97$ В, $\phi(Ph\dot{O}/PhO^-) = 0.58 - 0.65$ В, $\phi(SO_3^{\cdot-}/SO_3^{2-}) = 0.66$ В и $\phi(HCOO^{\cdot-}/HCOO^-) = 1.45$ В. Значения редокс-потенциалов для первых трех доноров удовлетворительно согласуются с оцененными в литературе ранее из других соображений. Так, согласно [27], $\phi(Sn^{3+}/Sn^{2+}) = 0.8 - 1.0$ В, $\phi(Ph\dot{O}/PhO^-) = 0.7$ В [28],

а $\phi(SO_3^{\cdot-}/SO_3^{2-}) = 0.63$ В [28]. Этот результат повышает степень достоверности зависимости (3) в диапазоне редокс-потенциалов доноров 0.49 - 1.04 В. Однако величина $\phi(HCOO^{\cdot-}/HCOO^-)$ превышает значение, которое может быть получено при использовании $\phi(CO_2(g)/HCOOH) = -0.2$ В [10], $pK_{HCOOH} = 3.75$ [10], $pK_{HCOO^{\cdot-}} = 1.4$ [29], константы Генри для процесса $CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(p-p)$ ($H = 3.4 \times 10^{-2}$ М/атм [30]) и приближенной оценки $\phi(CO_2(p-p)/CO_2^{\cdot-}) = -1.8$ В, полученной в [31], на 0.25 В. Различие может быть связано как с приближенностью оценки $\phi(CO_2(p-p)/SO_2^{\cdot-})$ в [31], используемой в расчете, так и с приближенностью оценки, полученной в настоящей работе, которая связана прежде всего с тем, что зависимость (3), построенная по данным в диапазоне 0.49 - 1.04 В, экстраполируется в область значений $\phi \approx 1.4$ В.

В заключение отметим, что ряд данных, как полученных нами, так и имеющихся в литературе, которые не включены в таблицу, не согласуется с зависимостью (3). Их анализу будут посвящены наши дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meisal D., Neta P. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 18. P. 5198.
2. Meisal D., Czapski G. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 15. P. 1503.
3. Steenken S., Neta P. // Ibid. 1982. V. 86. P. 3661.
4. House D.A. // Chem. Rev. 1962. V. 62. № 3. P. 185.
5. Burgess J. // J. Chem. Soc. A. 1968. № 12. P. 3123.
6. Ford-Smith M.H., Sutin N. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 8. P. 1830.
7. Irvine D.H. // J. Chem. Soc. 1959. P. 2977.
8. Falcinella B., Felgate P.D., Laurence G.S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975. № 1. P. 1.
9. Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П., Усков А.М. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 6. С. 1567.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979.
11. Stanbury D.M., Martinez R., Tseng E., Miller C.E. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 23. P. 4277.
12. Петров А.Н., Козлов Ю.Н. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 2. С. 327.
13. Троицкая Н.В., Мищенко К.П., Флис И.Е. // Там же. 1959. Т. 33. № 7. С. 1614.
14. Dodgen H., Taube H. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2501.
15. Бердников В.М., Журавлева О.С. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 11. С. 2658.
16. Huie R.E., Neta P. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1193.
17. James B.R., Williams R.J.P. // J. Chem. Soc. 1961. P. 2007.
18. Усков А.М. Связь кинетических и термодинамических характеристик в реакциях переноса одного

- и двух электронов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1985.
19. *Shakhashiri B.Z., Gordon G.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1969. V. 91. № 5. P. 1103.
 20. *Lednický L.A., Stanbury D.M.* // *Ibid.* 1983. V. 105. № 10. P. 3038.
 21. *Borsook H., Davenport H.W.* // *Ibid.* 1937. V. 64. P. 1212.
 22. *Foerster G.V., Weiss W., Staudinger H.* // *J. Liebigs Ann. Chem.* 1965. B. 690. S. 166.
 23. *Bishop C.A., Tseng L.K.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. V. 87. № 3. P. 501.
 24. *Laroff G.P., Fessenden R.W., Schuler R.H.* // *Ibid.* 1972. V. 94. № 26. P. 9092.
 25. *Rao P.S., Hayon E.* // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. P. 2274.
 26. *Marcus R.A.* // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1964. V. 15. P. 155.
 27. *Моравский А.П.* Кинетическое исследование методом ЭПР в сочетании со струевой методикой реакции свободных радикалов в некоторых системах: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МФТИ, 1975.
 28. *Huie R.E., Neta P.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. № 23. P. 5665.
 29. *Buxton G.V., Sellers R.M.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1973. V. 69. № 3. P. 555.
 30. *Каранетьяни М.Х., Каранетьяни М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
 31. *Бердников В.М.* // *Журн. физ. химии.* 1975. Т. 49. № 11. С. 2988.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.117

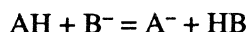
К ТЕОРИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КИСЛОТНО-ОСНОВНОМ КАТАЛИЗЕ

© 1994 г. В. В. Егоров

Российская академия наук,
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Москва
Поступила в редакцию 04.08.93 г.

Построена теория элементарных процессов переноса заряда в кислотно-основном катализе для случая различного взаимодействия заряженной частицы с фононной подсистемой при ее локализации на доноре и при ее локализации на акцепторе.

Скорость и равновесие реакции переноса протона в конденсированной фазе



от кислоты АН к отрицательно заряженному основанию B^- изменяют в экспериментальных условиях обычно путем варьирования структурно-подобных кислот в заданной кислотно-основной серии или путем варьирования структурно-подобных оснований. Первый случай называют кислотным катализом, а второй – основным катализом (см. [1 - 3]). Установлено, что между логарифмами константы скорости k и константы равновесия K_{eq} реакции имеется линейная связь – соотношение Бренстеда. В случае кислотного катализа соотношение Бренстеда записывается в виде

$$\lg k^{(\text{acid})} = \alpha \lg K_{\text{eq}} + a,$$

а в случае основного катализа – в виде

$$\lg k^{(\text{base})} = \beta \lg K_{\text{eq}} + b.$$

В зависимости от конкретной кислотно-основной серии значения бренстедовского коэффициента α заключены обычно на отрезке $-6.39 \leq \alpha \leq 1.61$ и бренстедовского коэффициента β – на отрезке $0.44 \leq \beta \leq 1.1$ [3]. Как правило, соотношение Бренстеда соблюдается при варьировании величин K_{eq} в широких пределах. Известны реакции, для которых диапазон изменения K_{eq} достигает 18 - 19 порядков (см. [3]). Доказано, что соотношение Бренстеда характеризует непосредственно элементарный акт реакции переноса протона [3]. Современное состояние теории элементарного акта химических реакций в конденсированной фазе дано в монографии [4].

В литературе (см. [1 - 3, 5]) имеется важная экспериментальная информация по кинетическому изотопному эффекту (КИЭ). Например, типичные значения отношения константы скорости k_p реакции переноса протона к константе скорости k_d реакции, в которой протон замещен на дейтон, составляют $3 \leq k_p/k_d \leq 23$ (см. [1]). Зависимость

КИЭ от $\lg K_{\text{eq}}$ складывается из двух ветвей – восходящей и нисходящей – с максимумом обычно в области $\lg K_{\text{eq}} = 0$ (см. [1, 5]). Иногда наблюдаются смещения максимума КИЭ в область $\lg K_{\text{eq}} > 0$ или в область $\lg K_{\text{eq}} < 0$ (см. [5]). Как правило, КИЭ сильно убывает с ростом температуры T в области относительно высоких температур (см. [5]). В литературе (см. [3]) обсуждается альтернативный механизм кислотно-основных реакций на основе переноса электрона от основания B^- к кислоте АН (при последующем отрыве атома водорода от радикала $\text{AH}^\cdot$ и присоединения его к радикалу В).

В работах автора [6, 7] построена теория элементарных процессов переноса заряда в кислотно-основном катализе в случае одинакового взаимодействия заряженной частицы (протона, электрона) с фонами среды и внутримолекулярных колебаний реагентов при ее локализации на доноре и при ее локализации на акцепторе. В [6] для описания элементарного акта переноса заряженной частицы в конденсированной фазе в случае абсолютно жесткого потенциального барьера построена обобщенная теория многофононных процессов, в которой учитываются эффекты, связанные с наличием большого числа туннельных и надбарьерных переходов (виртуальных). Ранее это важное физическое обстоятельство не принималось во внимание. В [7] учитываются эффекты флуктуаций прозрачности барьера за счет колебаний его ширины; дано объяснение наблюдаемому на опыте вышеупомянутым закономерностям в реакциях переноса протона, а также сформулированы критерии выбора между механизмами реакций на основе переноса протона и на основе переноса электрона. Цель данной работы – построить теорию элементарных процессов переноса заряда в кислотно-основном катализе для случая различного взаимодействия заряженной частицы с фононной подсистемой при ее локализации на доноре и при ее локализации на акцепторе.

ТЕОРИЯ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ. СЛУЧАЙ АБСОЛЮТНО ЖЕСТКОГО ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА

Рассмотрим элементарный акт переноса заряженной частицы с уровня донора 1 на уровень акцептора 2 в конденсированной среде. Предположим, что амплитуды колебаний ядер среды невелики, так что эти колебания можно считать гармоническими. Если частица удалена из среды, то при помощи соответствующим образом нормированных нормальных координат q_κ гамильтониану среды можно придать следующий вид:

$$H_n = \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left(q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right), \quad (1)$$

где ω_{κ} – собственные частоты нормальных колебаний; κ – индекс фонона, включающий в себя волновой вектор $\mathbf{k}$ и номер ветви в случае кристаллических колебаний и соответственно номер моды в случае локальных колебаний. Если же в среду введена заряженная частица, то пусть $V_1(\mathbf{r}, q)$ – потенциальная энергия взаимодействия частицы со средой в случае локализации ее на доноре ($\mathbf{r}$ – совокупность трех координат, описывающих движение частицы; q – совокупность нормальных фононных координат q_{κ}). Разложим $V_1(\mathbf{r}, q)$ по степеням амплитуд колебаний ядер среды:

$$V_1(\mathbf{r}, q) = V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \sum_{\kappa} V_{\kappa 1}(\mathbf{r}) q_{\kappa} + \dots$$

В этом разложении ограничимся, как обычно (см. [8]), только первыми двумя членами. Поэтому гамильтониан системы “заряженная частица + среда” в случае локализации частицы на доноре можно записать, учитывая (1), в следующем виде:

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \sum_{\kappa} V_{\kappa 1}(\mathbf{r}) q_{\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left(q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right). \quad (2)$$

Если частица локализована на акцепторе, то имеем соответственно гамильтониан

$$H_2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + V_1(\mathbf{r}) + V_2(\mathbf{r} - \mathbf{R}) + \sum_{\kappa} V_{\kappa 2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) q_{\kappa} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} \hbar \omega_{\kappa} \left(q_{\kappa}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\kappa}^2} \right), \quad (3)$$

где R – расстояние между донором и акцептором (ширина барьера в случае короткодействующих потенциалов $V_1(\mathbf{r})$ и $V_2(\mathbf{r} - \mathbf{R})$).

Под элементарным актом переноса частицы в настоящей работе понимается суперпозиция квантового перехода частицы на доноре и квантового перехода частицы на акцепторе. Амплитуда переноса $A_{if} \equiv A_{12}$ из начального состояния i в конечное f есть по определению симметризованная сумма амплитуды перехода на доноре A_{12}^d и амплитуды перехода на акцепторе A_{12}^a :

$$A_{if} \equiv A_{12} = A_{12}^d + A_{12}^a, \quad (4)$$

где

$$A_{12}^a = A_{21}^d. \quad (5)$$

Для отыскания амплитуд A_{12}^d и A_{12}^a применим к гамильтонианам (2) и (3) адиабатическое приближение, аналогично [9] (см. также обзор [8]), считая быстрой подсистемой частицу, локализованную на доноре или на акцепторе. Соответствующие уравнения для адиабатических ψ -функций частицы решаются, как обычно (см. [8]), методом теории возмущений с оператором возмущения

$$\tilde{V}_1 = \sum_{\kappa} V_{\kappa 1}(\mathbf{r}) (q_{\kappa} - q_{\kappa 1}) \quad (6)$$

в случае локализации частицы на доноре и с оператором возмущения

$$\tilde{V}_2 = \sum_{\kappa} V_{\kappa 2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) (q_{\kappa} - q_{\kappa 2}) \quad (7)$$

в случае локализации частицы на акцепторе. В (6), (7) $q_{\kappa 1,2}$ – нормальные фононные координаты, отвечающие равновесным положениям ядер при локализации частицы на доноре 1 или на акцепторе 2. Аналогично [9, 10] (см. также [8]), учтем только сдвиги нормальных фононных координат при квантовых переходах на доноре и на акцепторе и пренебрежем изменением частот нормальных колебаний, т.е. ограничимся применением первого порядка теории возмущений.

Найдем выражение амплитуды безызлучательного перехода частицы на доноре

$$A_{12}^d = \langle \Psi_2(\mathbf{r}, q) | V_1 | \Psi_1(\mathbf{r}, q) \rangle \quad (8)$$

через туннельные и надбарьерные состояния (виртуальные). В (8) $\Psi_1(\mathbf{r}, q)$ и $\Psi_2(\mathbf{r}, q)$ – волновые функции системы, отвечающие локализации частицы на доноре и на акцепторе. Оператор возмущения V_1 может быть обусловлен неадиабатичностью движения заряженной частицы вблизи центра локализации 1. Часто слабое взаимодействие с акустическими колебаниями может оказаться причиной безызлучательных переходов, в которых участвует много оптических фононов [8]. Для определения волновой функции Ψ_1 используем указанное выше адиабатическое приближение.

Волновая функция Ψ_2 подчиняется интегральному уравнению:

$$\Psi_2 = G\tilde{V}_2\Psi_2, \quad (9)$$

где G – функция Грина системы, построенная на базисе собственных состояний гамильтониана $H_2 - \tilde{V}_2$; оператор $\tilde{V}_2$ дается формулой (7). Решение уравнения (9) находится путем применения к его правой части адиабатического приближения. Подставляя это решение в формулу (8), получаем зависимость амплитуды A_{12}^d от туннельных и надбарьерных состояний v :

$$A_{12}^d \sim \sum_v G_0(\mathcal{E} - \varepsilon_v, R) \langle 2 | v \rangle \langle v | 1 \rangle, \quad (10)$$

где G_0 – фактор переноса частицы (в случае короткодействующих потенциалов $V_1(r)$ и $V_2(r - R)$ фактор $G_0 = \exp\{-[-2m(\mathcal{E} - \varepsilon_v)]^{1/2}R/\hbar\}$, m – эффективная масса частицы), $\mathcal{E} \equiv \mathcal{E}_i = \mathcal{E}_f$ – полная энергия системы “частица + среда”, ε_v – энергия фононной подсистемы в состоянии v , $\langle 2 | v \rangle$ и $\langle v | 1 \rangle$ – факторы Франка–Кондона для присоединения частицы к акцептору и для отрыва ее от донора. Если в (10) устремить $R \rightarrow 0$, то придем к обычному выражению для амплитуды A_{if} в теории многофононных процессов [8]:

$$A_{if} \sim V_{if} \langle f | i \rangle,$$

отвечающему многофононным переходам в одном центре (V_{if} – матричный элемент оператора возмущения, вызывающего переход).

Используя квазидискретность энергетического спектра фононов в конденсированной среде, занимающей ограниченный объем, введем единицу измерения энергии $\hbar\bar{\omega}$ такую малую, чтобы все энергии фононов $\hbar\omega_k$ выражались целыми числами. Тепловыделение реакции переноса задается при этом целым числом

$$\Delta \equiv \hbar\omega_{12} = \sum_k \hbar\omega_k (n_{kf} - n_{ki}) = |E^{(2)}| - |E^{(1)}|, \quad (11)$$

где n_k – фононные числа заполнения, $|E^{(1,2)}|$ – энергия связи частицы на доноре 1 или на акцепторе 2. Вероятность (константа скорости) переноса частицы для ω_{12} -фононного процесса есть

$$k(\omega_{12}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} A v(i) \times \sum_{\dots n_{kf} \dots} |A_{if}|^2 \delta \left[\omega_{12} - \sum_k \omega_k (n_{kf} - n_{ki}) \right]. \quad (12)$$

Здесь амплитуда A_{if} определяется формулами (4), (5), (10); сумма берется по всем конечным состояниям f на поверхности

$$\sum_k \omega_k (n_{kf} - n_{ki}) = \omega_{12}; \quad (13)$$

$Av(i)$ – усреднение по равновесному распределению начальных состояний.

Выражение (12) для вероятности переноса представляется в виде следующей суммы четырех слагаемых:

$$k_{12}(\omega_{12}) = k_{12}^d(\omega_{12}) + k_{12}^a(\omega_{12}) + k_{12}^{da}(\omega_{12}) + k_{12}^{ad}(\omega_{12}). \quad (14)$$

Независимыми являются только два слагаемых:

$k_{12}^d(\omega_{12})$ и $k_{12}^{da}(\omega_{12})$. Два других слагаемых – $k_{12}^a(\omega_{12})$ и $k_{12}^{ad}(\omega_{12})$ – получаются соответственно из $k_{12}^d(\omega_{12})$ и $k_{12}^{da}(\omega_{12})$ путем перестановки индексов 1 и 2 во всех величинах кроме тепловыделения ω_{12} :

$$k_{12}^a(\omega_{12}) = k_{21}^d(\omega_{12}), \quad k_{12}^{ad}(\omega_{12}) = k_{21}^{da}(\omega_{12}). \quad (15)$$

Рассмотрим выражение для вероятности перехода на доноре $k_{12}^d(\omega_{12})$, следующее из (12). Заменим в формуле (10) для амплитуды A_{12}^d суммирование по туннельным и надбарьерным состояниям $v \equiv \dots n_k \dots$ во всех модах k суммированием на поверхности

$$\sum_k \omega_k (n_k - n_{ki}) = \omega_1 \quad (16)$$

и на сумму по всем числам ω_1 от $-\infty$ до $+\infty$. Суммирование в выражении для $k_{12}^d(\omega_{12})$ по всем туннельным и надбарьерным состояниям $\dots n_k \dots$ (а также по всем $\dots n'_k \dots$ для комплексно-сопряженной амплитуды A_{12}^{d*}) на поверхности (16) и по всем конечным фононным числам заполнения $\dots n_{kf} \dots$ на поверхности (13) выполним методом производящих полиномов трех переменных x, y и z , предложенным в [11]¹. Переменные x и y возникают при суммировании по всем фононным числам заполнения $\dots n_k \dots$ и $\dots n'_k \dots$, переменная z возникает при последующем суммировании по

¹ Метод производящих полиномов трех переменных x, y и z в теории переноса заряда [6] является обобщением метода производящих полиномов одной переменной z , предложенного в теории безызлучательных многофононных переходов [10].

всем числам заполнения ... n_{κ} В результате для вероятности перехода на доноре получаем общее выражение

$$k_{12}^d(\omega_{12}) \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\omega_1=-\infty}^{\infty} \sum_{\omega'_1=-\infty}^{\infty} G_0(|E^{(1)}| + \hbar\omega_1, R) \times \\ \times G_0^* (|E^{(1)}| + \hbar\omega'_1, R) \frac{1}{(2\pi i)^3} \times \quad (17) \\ \times \oint_{x^{\omega_1+1}} \frac{dx}{x} \oint_{y^{\omega'_1+1}} \frac{dy}{y} \oint_{z^{\omega_{12}+1}} \frac{dz}{z} S_{12}^d(\bar{n}_i; x, y, z),$$

где контуры охватывают точки $x=0$, $y=0$ и $z=0$ соответственно. Производящая функция трех переменных $S_{12}^d(\bar{n}_i; x, y, z)$ в (17) в случае пренебрежения корреляциями фононов дается выражением

$$S_{12}^d(\bar{n}_i; x, y, z) = \exp \left\{ - \sum_{\kappa} (q_{\kappa 1}^2 + q_{\kappa 2}^2) \left(\bar{n}_{\kappa i} + \frac{1}{2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} q_{\kappa 1}^2 [(\bar{n}_{\kappa i} + 1)(xyz)^{\omega_{\kappa}} + \bar{n}_{\kappa i}(xyz)^{-\omega_{\kappa}}] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} q_{\kappa 2}^2 [(\bar{n}_{\kappa i} + 1)z^{\omega_{\kappa}} + \bar{n}_{\kappa i}z^{-\omega_{\kappa}}] \right\}, \quad (18) \\ \bar{n}_{\kappa i} \equiv [\exp(\hbar\omega_{\kappa}/k_B T) - 1]^{-1}.$$

Аналогично для второго независимого слагаемого $k_{12}^{da}(\omega_{12})$ в вероятности переноса (14) имеем

$$k_{12}^{da}(\omega_{12}) \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\omega_1=-\infty}^{\infty} \sum_{\omega_2=-\infty}^{\infty} G_0(|E^{(1)}| + \hbar\omega_1, R) \times \\ \times G_0^* (|E^{(2)}| + \hbar\omega_2, R) \frac{1}{(2\pi i)^3} \times \quad (19) \\ \times \oint_{x^{\omega_1+1}} \frac{dx}{x} \oint_{y^{\omega_2+1}} \frac{dy}{y} \oint_{z^{\omega_{12}+1}} \frac{dz}{z} S_{12}^{da}(\bar{n}_i; x, y, z), \\ S_{12}^{da}(\bar{n}_i; x, y, z) = \exp \left\{ - \sum_{\kappa} (q_{\kappa 1}^2 + q_{\kappa 2}^2) \left(\bar{n}_{\kappa i} + \frac{1}{2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} q_{\kappa 1}^2 [(\bar{n}_{\kappa i} + 1)(xz)^{\omega_{\kappa}} + \bar{n}_{\kappa i}(xz)^{-\omega_{\kappa}}] + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{\kappa} q_{\kappa 2}^2 \left[(\bar{n}_{\kappa i} + 1) \left(\frac{z}{y} \right)^{\omega_{\kappa}} + \bar{n}_{\kappa i} \left(\frac{z}{y} \right)^{-\omega_{\kappa}} \right] \right\}, \quad (20) \\ \bar{n}_{\kappa i} \equiv [\exp(\hbar\omega_{\kappa}/k_B T) - 1]^{-1}.$$

Если в (14), (15), (17) - (20) устремить ширину барьера к нулю ($R \rightarrow 0$), то придем к обычному выражению для вероятности k в теории многофоновых процессов [8]:

$$k \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} |V_{if}|^2 \frac{1}{2\pi i} \oint_{z^{\omega_{12}+1}} \frac{dz}{z} S(\bar{n}_i; x=1, y=1, z), \quad (21)$$

отвечающему многофононным переходам в одном центре. Полагая в (17), (18) $q_{\kappa 1}^2 = q_{\kappa 2}^2 \equiv \tilde{q}_{\kappa}^2$, получаем выражение для вероятности переноса в случае одинакового взаимодействия заряженной частицы с фононной подсистемой при ее локализации на доноре и при ее локализации на акцепторе (см. [6], формулы (16), (17)).

Вероятность (14), (15), (17) - (20) описывает по определению прямой процесс переноса частицы. Вероятность обратного процесса получается из (14), (15), (17) - (20) путем перестановки индексов 1 и 2 и изменения знака "времени" $t \rightarrow -t$. Последнее формально сводится к замене переменных x и y в производящих функциях (18), (20) обратными величинами x^{-1} и y^{-1} . Вероятности обратного и прямого процессов ${}^{-i}k_{21}$ и ${}^i k_{12} \equiv k$ связаны, в соответствии с требованиями статистической физики, общим соотношением

$${}^{-i}k_{21}/{}^i k_{12} = \exp(-\hbar\omega_{12}/k_B T) \equiv K_{eq}^{-1}. \quad (22)$$

Разложим логарифм фактора $G_0(|E^{(1,2)}| + \hbar\omega_{1,2})$ по энергии $\hbar\omega_{1,2}$ туннельных и надбарьерных состояний в окрестности уровня донора $|E^{(1)}|$ или уровня акцептора $|E^{(2)}|$. Ограничиваясь рассмотрением линейного приближения, имеем

$$G_0(|E^{(1,2)}| + \hbar\omega_{1,2}) \approx G_0(|E^{(1,2)}|) \times \\ \times \exp(-t^{(1,2)}\omega_{1,2}) \approx G_0(|E^{(2,1)}|) \times \quad (23) \\ \times \exp(-t^{(2,1)}\omega_{1,2}) \exp(t^{(2,1)}\omega_{12,21}),$$

$$t^{(1,2)} = t^{(1,2)}(R) = \\ = -[\partial \ln G_0(\omega_{1,2}; R)/\partial \omega_{1,2}]_{\omega_{1,2}=0}. \quad (24)$$

Подставляя приближение (23) в выражение (14), (15), (17) - (20) для вероятности переноса и используя теорему Коши применительно к ряду

Лорана, получаем в случае разложения $\ln G_0$ в окрестности $|E^{(1)}| \equiv |E|$:

$$k_{12}^d(\omega_{12}) \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} |G_0(|E|)|^2 \times \\ \times \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{\omega_{12}+1}} S_{12}^d(\bar{n}_i; e^{-t}, e^{-t}, z), \quad (25)$$

$$k_{12}^d(\omega_{12}) \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} |G_0(|E|)|^2 e^{-2t\omega_{12}} \times \\ \times \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{\omega_{12}+1}} S_{21}^d(\bar{n}_i; e^{-t}, e^{-t}, z), \quad (26)$$

$$k_{12}^{da}(\omega_{12}) \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} |G_0(|E|)|^2 e^{-t\omega_{12}} \times \\ \times \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{\omega_{12}+1}} S_{12}^{da}(\bar{n}_i; e^{-t}, e^{-t}, z), \quad (27)$$

$$k_{12}^{ad}(\omega_{12}) \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} |G_0(|E|)|^2 e^{-t\omega_{12}} \times \\ \times \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{\omega_{12}+1}} S_{21}^{da}(\bar{n}_i; e^{-t}, e^{-t}, z). \quad (28)$$

Здесь производящие функции $S_{12}^d(\dots, z)$ и $S_{12}^{da}(\dots, z)$ даются выражениями (18) и (20), в которых следует положить $x = y = \exp[-t^{(1)}] \equiv e^{-t}$. В случае разложения $\ln G_0$ в окрестности $|E^{(2)}|$ для слагаемых вероятности переноса (14) имеем

$$k_{12}^{d(2)}(\omega_{12}) \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} |G_0(|E^{(2)}|)|^2 e^{2t^{(2)}\omega_{12}} \times \\ \times \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{\omega_{12}+1}} S_{12}^d(\bar{n}_i; e^{-t^{(2)}}, e^{-t^{(2)}}, z), \quad (29)$$

$$k_{12}^{a(2)}(\omega_{12}) \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} |G_0(|E^{(2)}|)|^2 \times \\ \times \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{\omega_{12}+1}} S_{21}^d(\bar{n}_i; e^{-t^{(2)}}, e^{-t^{(2)}}, z), \quad (30)$$

$$k_{12}^{da(2)}(\omega_{12}) \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} |G_0(|E^{(2)}|)|^2 e^{t^{(2)}\omega_{12}} \times \\ \times \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{\omega_{12}+1}} S_{12}^{da}(\bar{n}_i; e^{-t^{(2)}}, e^{-t^{(2)}}, z), \quad (31)$$

$$k_{12}^{ad(2)}(\omega_{12}) \sim \frac{2\pi}{\hbar^2} |G_0(|E^{(2)}|)|^2 e^{t^{(2)}\omega_{12}} \times \\ \times \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{\omega_{12}+1}} S_{21}^{da}(\bar{n}_i; e^{-t^{(2)}}, e^{-t^{(2)}}, z). \quad (32)$$

Методы вычисления контурных интегралов в формулах (25) - (32) аналогичны соответствующим

методам в теории многофононных процессов [8]. В результате из (25) - (28) в рамках эйнштейновской модели фононной подсистемы ($\omega_k = \text{const} \equiv \omega$) получается

$$k_{12}^d(\omega_{12}) \sim \left\{ \exp \left[-\frac{2}{\hbar} (2m|E|)^{1/2} R - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{a_1 + a_2}{2} \text{cth} \frac{\hbar \omega}{2k_B T} + \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} - t \right) \frac{\omega_{12}}{\omega} \right] \right\} \times \\ \times \left(\frac{a_1 e^{-t} + a_2 e^t}{a_1 e^t + a_2 e^{-t}} \right)^{\omega_{12}/2\omega} \times \quad (33)$$

$$I_{\omega_{12}/\omega} \{ [(a_1 e^{-t} + a_2 e^t) (a_1 e^t + a_2 e^{-t})]^{1/2} / 2 \text{sh} \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \} \equiv \\ \equiv \left\{ \exp \left[-C + \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} - t \right) \frac{\omega_{12}}{\omega} \right] \right\} \times \\ \times A^{\omega_{12}/2\omega} I_{\omega_{12}/\omega} \{ B \},$$

$$k_{12}^a(\omega_{12}) \sim \left\{ \exp \left[-C + \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} - 3t \right) \frac{\omega_{12}}{\omega} \right] \right\} \times \\ \times A^{-\omega_{12}/2\omega} I_{\omega_{12}/\omega} \{ B \}, \quad (34)$$

$$k_{12}^{da}(\omega_{12}) \sim \left\{ \exp \left[-C + \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} - t \right) \frac{\omega_{12}}{\omega} \right] \right\} \times \\ \times A^{\omega_{12}/2\omega} I_{\omega_{12}/\omega} \{ B \}, \quad (35)$$

$$k_{12}^{ad}(\omega_{12}) \sim \left\{ \exp \left[-C + \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} - t \right) \frac{\omega_{12}}{\omega} \right] \right\} \times \\ \times A^{-\omega_{12}/2\omega} I_{\omega_{12}/\omega} \{ B \}, \quad (36)$$

где $a_{1,2} \equiv \sum_k q_{k1,2}^2$ - энергия реорганизации фононной подсистемы в единицах $\hbar \omega$ ($a_{1,2} \equiv E_{r1,2}/\hbar \omega$);

$$t = \omega R / (2|E|/m)^{1/2} \equiv t^{(1)} \quad (37)$$

- параметр переноса, вычисленный по формуле (24) для прямоугольного потенциального барьера; $I_{\omega_{12}/\omega} \{ B \}$ - модифицированная функция Бесселя. Аналогично находится результат для вероятности переноса из (29) - (32). Полагая в (33), (35), (36) $a_1 = a_2 = a$, получаем выражение для вероятности переноса в случае одинакового взаимодействия заряженной частицы с фононной подсистемой при ее локализации на доноре и при ее локализации на акцепторе (см. [6], формулу (22)). Если

$$B \gg 1, |\omega_{12}/\omega| \leq B, \quad (38)$$

то формулы (33) - (36) можно записать в виде

$$k_{12}^d(\omega_{12}) \sim \exp \left[-C + B + \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} - t + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \ln A \right) \frac{\omega_{12}}{\omega} - \frac{1}{2B} \left(\frac{\omega_{12}}{\omega} \right)^2 \right], \quad (39)$$

$$k_{12}^a(\omega_{12}) \sim \exp \left[-C + B + \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} - 3t - \frac{1}{2} \ln A \right) \times \right. \\ \left. \times \frac{\omega_{12}}{\omega} - \frac{1}{2B} \left(\frac{\omega_{12}}{\omega} \right)^2 \right], \quad (40)$$

$$k_{12}^{da}(\omega_{12}) \sim \exp \left[-C + B + \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} - t + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \ln A \right) \frac{\omega_{12}}{\omega} - \frac{1}{2B} \left(\frac{\omega_{12}}{\omega} \right)^2 \right], \quad (41)$$

$$k_{12}^{ad}(\omega_{12}) \sim \exp \left[-C + B + \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} - t - \frac{1}{2} \ln A \right) \times \right. \\ \left. \times \frac{\omega_{12}}{\omega} - \frac{1}{2B} \left(\frac{\omega_{12}}{\omega} \right)^2 \right]. \quad (42)$$

ЭФФЕКТЫ ФЛУКТУАЦИЙ ПРОЗРАЧНОСТИ БАРЬЕРА В РЕАКЦИЯХ ПЕРЕНОСА ПРОТОНА

Установлено, что в кислотно-основных реакциях акту переноса протона предшествует в ряде случаев образование реагентами комплекса соударения с водородной связью [2]. Константу скорости k реакций переноса протона найдем путем усреднения $\langle \dots \rangle_R$ полученного выше выражения (14), (39) - (42) по относительным колебаниям реагентов в комплексе соударения (по колебаниям ширины R потенциального барьера). В настоящее время практически все экспериментальные данные по реакциям переноса протона (см. цитированную в обзоре [3] литературу) получены при высоких температурах, когда относительные колебания реагентов можно считать классическими. Поэтому ограничимся случаем усреднения по классическим колебаниям.

Примем динамическую модель флуктуаций ширины барьера R , в которой линейные гармонические колебания R с затуханием отсчитываются от момента времени первого прохождения положения равновесия R_0 со скоростью v_0 . Разложим показатели экспонент константы скорости (14), (39) - (42) под знаком усреднения $\langle \dots \rangle_R$ в ряд по смещениям $(R - R_0)$. В рассматриваемом случае потенциального барьера, близкого к прямоугольному, в этих разложениях требуется оставить только нулевые и линейные по $(R - R_0)$ члены. Далее проводим усреднение в (14), (39) - (42) по

времени и по максвелловскому распределению скоростей v_0 . В результате из (39) для константы скорости перехода на доноре получаем в случае основного катализа $|E^{(1)}| = \text{const} \equiv |E|$, $|E^{(2)}| = \text{var}$; $|E^{(2)}| - |E^{(1)}| \equiv \hbar \omega_{12} \equiv \Delta$, $\Delta/k_B T = 2.31 \lg K_{eq}$, см. (22)):

$$k_{12}^d(\Delta) \sim \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} (2m|E|)^{1/2} R_0 + \right. \\ \left. + \left[1 - \frac{E_{r1} E_{r2} \text{sh} 2t_0}{4|E| (E_{r1}^2 + E_{r2}^2 + 2E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0)^{1/2} \text{sh} \frac{\hbar \omega}{2k_B T}} \right]^2 \times \right. \\ \left. \times \frac{4m|E| k_B T \theta}{\hbar^2 \gamma} + \frac{(E_{r1} + E_{r2})}{2\hbar \omega} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{(E_{r1}^2 + E_{r2}^2 + 2E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0)^{1/2}}{(E_{r1} + E_{r2}) \text{sh} (\hbar \omega / 2k_B T)} - \right. \right. \\ \left. \left. - \text{cth} \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right] + \beta^d \frac{\Delta}{k_B T} - \right. \quad (43)$$

$$\left. - \left[1 - \left(\frac{(E_{r1}^2 + E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0)^2 + (E_{r1} E_{r2} \text{sh} 2t_0)^2}{2|E| (E_{r1}^2 + E_{r2}^2 + 2E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0)^{3/2} \text{sh} \frac{\hbar \omega}{2k_B T}} - \right. \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{2E_{r1} E_{r2} \text{sh} 2t_0}{E_{r1}^2 + E_{r2}^2 + 2E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0} \right) \frac{2m\omega k_B T \theta}{\hbar \gamma} \right] \times \\ \left. \times \frac{\Delta^2 \text{sh} (\hbar \omega / 2k_B T)}{(E_{r1}^2 + E_{r2}^2 + 2E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0)^{1/2} \hbar \omega} \right\},$$

$$\beta^d \equiv \frac{1}{2} - \frac{k_B T}{\hbar \omega} t_0 + \frac{k_B T}{2\hbar \omega} \ln \frac{E_{r1} e^{-t_0} + E_{r2} e^{t_0}}{E_{r1} e^{t_0} + E_{r2} e^{-t_0}} + \\ + \left[\frac{2(E_{r1}^2 + E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0)}{E_{r1}^2 + E_{r2}^2 + 2E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0} - \right. \\ \left. - \frac{E_{r1} E_{r2} (E_{r1}^2 + E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0) \text{sh} 2t_0}{2|E| (E_{r1}^2 + E_{r2}^2 + 2E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0)^{3/2} \text{sh} \frac{\hbar \omega}{2k_B T}} \right] \times \\ \times \frac{2m(k_B T)^2 \theta}{\hbar^2 \gamma}. \quad (44)$$

Здесь параметр переноса t_0 определяется по формуле (37), в которой следует заменить R на R_0 , γ – силовая постоянная для колебаний ширины барьера R ; выражение для параметра затухания колебаний ширины барьера $0 < \theta \leq 1$ дается в работе [7] (см. [7], формулу (8)). Аналогично путем усреднения (40) – (42) по колебаниям ширины барьера находятся результаты для трех других слагаемых константы скорости переноса (14): $k_{12}^a(\Delta)$, $k_{12}^{da}(\Delta)$ и $k_{12}^{ad}(\Delta)$ (основной катализ). Полагая в (43), (44) $E_{r1} = E_{r2} \equiv E_r$, получаем выражение для константы скорости реакций в случае одинакового взаимодействия протона с фононной подсистемой при его локализации на кислоте и при его локализации на основании (см. [7], формулы (12), (13)).

Схема расчета константы скорости реакций переноса протона для кислотного катализа ($|E^{(2)}| = \text{const}$, $|E^{(1)}| = \text{var}$) подобна приведенной выше для основного катализа. Исходным выражением, подлежащим усреднению по колебаниям ширины барьера, служит выражение (14), (29) – (32), которое в рамках эйнштейновской модели фононной подсистемы приводится к виду типа (14), (39) – (42). Например, результат для константы скорости перехода на доноре $k_{12}^{d(2)}(\Delta)$ формально можно получить из результата (43) для $k_{12}^d(\Delta)$ путем замены уровня донора $|E| \equiv |E^{(1)}|$ на уровень акцептора $|E^{(2)}|$ и соответственно – параметра переноса $t_0 \equiv t_0^{(1)} = \omega R_0 / (2|E^{(1)}|/m)^{1/2}$ на $t_0^{(2)} = \omega R_0 / (2|E^{(2)}|/m)^{1/2}$, а также замены индекса 1 на 2 и индекса 2 на 1 при энергии реорганизации E_r ; вместе с этим коэффициент β^d (см. (44)) должен быть заменен на коэффициент α^d :

$$\alpha^d = \frac{1}{2} + \frac{k_B T}{\hbar \omega} t_0^{(2)} + \frac{k_B T}{2\hbar \omega} \ln \frac{E_{r1} e^{-t_0^{(2)}} + E_{r2} e^{t_0^{(2)}}}{E_{r1} e^{t_0^{(2)}} + E_{r2} e^{-t_0^{(2)}}} -$$

$$\left[\frac{2(E_{r2}^2 + E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0^{(2)})}{E_{r1}^2 + E_{r2}^2 + 2E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0^{(2)}} - \right. \quad (45)$$

$$\left. - \frac{E_{r1} E_{r2} (E_{r2}^2 + E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0^{(2)}) \text{sh} 2t_0^{(2)}}{2|E^{(2)}| (E_{r1}^2 + E_{r2}^2 + 2E_{r1} E_{r2} \text{ch} 2t_0^{(2)})^{3/2} \text{sh} \frac{\hbar \omega}{2k_B T}} \right] \times$$

$$\times \frac{2m(k_B T)^2 \theta}{\hbar^2 \gamma}.$$

Полагая здесь $E_{r1} = E_{r2} \equiv E_r$, получаем выражение для брэнстедовского коэффициента α в случае одинакового взаимодействия протона с фо-

нонной подсистемой при его локализации на кислоте и при его локализации на основании (см. [7], формулу (17)).

Отметим, что в выражении для константы скорости реакций в случае основного катализа ($|E^{(1)}| = \text{const}$, $|E^{(2)}| = \text{var}$), полученном по приведенной выше схеме, значение энергии реорганизации фононной подсистемы $E_{r1} = \text{const}$, а значение $E_{r2} = \text{var}$. Наоборот, в случае кислотного катализа ($|E^{(2)}| = \text{const}$, $|E^{(1)}| = \text{var}$) имеем $E_{r2} = \text{const}$, а $E_{r1} = \text{var}$. Изменение энергии реорганизации (E_{r2} или E_{r1}) объясняется изменением размера волновой функции частицы (протона, электрона) при варьировании ее уровня энергии связи (на акцепторе 2 или на доноре 1). Если $E_{r1,2} \sim 1/\rho_{1,2}$ ($\rho_{1,2}$ – радиус волновой функции частицы на центре 1 или 2), то оценка зависимости $E_{r1,2}$ от $\Delta \equiv |E^{(2)}| - |E^{(1)}|$ дает

$$E_{r1,2}(\Delta) \approx E_{r1,2}^0 (1 \mp \Delta/|E^{(2,1)}|)^{1/2}, \quad (46)$$

$$E_{r1,2}^0 \equiv E_{r1,2}(\Delta = 0),$$

где минус относится к случаю кислотного катализа, а плюс – к случаю основного катализа. В эксперименте обычно $\Delta/|E^{(2,1)}| \ll 1$, т.е. поправка к энергии реорганизации $E_{r1,2}^0$ за счет расстройки резонанса Δ незначительна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соотношение новой теории элементарных процессов переноса заряда в конденсированной фазе (см. выше, а также [6, 7]), в которой учитываются эффекты, связанные с наличием большого числа туннельных и надбарьерных переходов (виртуальных), и обычной теории переноса заряда (см. [4]), в которой эти эффекты не учитываются, состоит в следующем. Если в формулах для константы скорости новой теории переноса заряда расстояние между донором и акцептором R устремить к нулю, то получаются формулы для константы скорости обычной теории. Поэтому условие применимости обычной теории можно получить, разложив формулы новой теории в ряд в окрестности $R = 0$. В результате получается [6]:

$$i\lambda \ll 1, \quad (47)$$

где t – параметр переноса, даваемый формулой (37), а величина λ есть некоторая функция параметров системы: энергии реорганизации фононной подсистемы E_r , расстройки резонанса уровней донора и акцептора $\Delta \equiv \hbar \omega_{12}$, температуры T , а также параметра переноса t (λ либо не зависит от t , либо пропорциональна t). Выражение для функции λ получено в работе [6]. Подстановка в него типичных значений параметров системы дает $\lambda \gg 1$ или даже $\lambda \gg \gg 1$ [6].

В случае переноса электрон^а из условия (47) следует, что учет эффектов, связанных с боль-

шим числом туннельных и надбарьерных переходов, является принципиально важным не только при больших межцентровых расстояниях R , но также и при малых R для относительно большой расстройки резонанса $\omega_{12} \gg \omega$ или большой (реалистической) энергии реорганизации E_r или относительно высоких температур T [6]. Например, параметр $t \lambda \approx 1$ при $R = 4 \text{ \AA}$, если $m = m_e = 9.1 \times 10^{-28} \text{ г}$ и $\Delta = |E| = 1 \text{ эВ}$ [6].

В случае переноса протона типично $t_{p^+} > t_{e^-}$, следовательно условие (47) становится здесь еще более жестким по сравнению со случаем переноса электрона, и учет эффектов, связанных с большим числом туннельных и надбарьерных переходов, оказывается принципиально важным уже при $R \lesssim 1 \text{ \AA}$. Именно поэтому объяснение существования аномальных соотношений Бренстеда (коэффициент Бренстеда $\alpha < 0$ и $\alpha > 1$) наряду с нормальными соотношениями ($0 \leq \alpha \leq 1$), а также высокой степени линейности бренстедовских зависимостей стало возможным только в рамках новой теории переноса заряда [6, 7]. Теория переноса заряда, построенная в настоящей работе для случая различного взаимодействия заряженной частицы с фононной подсистемой при ее локализации на доноре и при ее локализации на акцепторе, позволит в будущем уточнить интерпретацию

экспериментальных результатов по сравнению с интерпретацией в работе [7], в которой это взаимодействие предполагалось одинаковым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белл Р. Протон в химии / Под ред. Р.Р. Догонадзе. М.: Мир, 1977. 381 с.
2. Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П. СН-кислоты. М.: Наука, 1980. 247 с.
3. Шапиро И.О. // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1987. С. 128 - 164.
4. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. 294 с.
5. Sühnel J. // Isotopenpraxis. 1986. В. 22. S. 73.
6. Егоров В.В. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 11. С. 1466.
7. Егоров В.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 9. С. 2305.
8. Перлин Ю.Е. // Успехи физ. наук. 1963. Т. 80. С. 553.
9. Пекар С.И. // Там же. 1953. Т. 50. С. 197.
10. Кривоглаз М.А. // ЖЭТФ. 1953. Т. 25. С. 191.
11. Егоров В.В. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по квантовой химии твердого тела. 8 - 11 октября 1985 г. Рига: Изд-во ЛГУ, 1985. С. 141.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.565.2:536.242

СОЛЬВАТАЦИЯ ОКСИБЕНЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В СПИРТАХ

© 1994 г. В. И. Смирнов, Г. А. Крестов

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 17.03.93 г.

Методом калориметрии определены стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$) 13 ароматических углеводородов на основе оксibenзолов в спиртах (с CH_3OH по $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$) при 298.15 К. Рассчитаны значения энтальпий сольватации ($\Delta H_{\text{сол}}^{\circ}$). Проведена корреляция $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ веществ со свойствами спиртов (основностью, электрофильностью, полярностью, поляризуемостью). Установлено, что процесс взаимодействия оксibenзол-спирт носит донорно-акцепторный характер, а оксibenзол и его производные выступают в качестве доноров электронов. Показано, что энтальпия сольватации спиртов, начиная с этанола, практически не зависит от длины углеводородного радикала и определяется преимущественно универсальной составляющей. Специфическая сольватация оксibenзолов молекулами спиртов осуществляется путем образования водородных связей за счет свободных электронных пар атома кислорода OH-групп оксibenзолов и атомов водорода OH-групп спиртов (~97%). Образующиеся водородные связи в ~2 раза слабее, чем в случае таких электронодонорных растворителей, как диметилформамид, диметилсульфоксид, пиридин.

В представленной работе проведено термохимическое исследование процессов растворения и сольватации 13 ароматических углеводородов (фенол(I), 1,2-(II), 1,3-(III), 1,4-(IV)диоксибензолы, 1,2,3-(V), 1,2,4-(VI), 1,3,5-(VII)триоксибензолы, 2-R, 1,4-диоксибензолы, где R = CH_3 (VIII), SH(IX), CHO(X), Br(XI), Cl(XII), NO_2 (XIII)) в метаноле (1), этаноле (2), пропаноле (3), бутаноле (4), пентаноле (5), гексаноле (6), октаноле (7) при 298.15 К. Определены энтальпии растворения указанных веществ. Так как в области концентраций 0.01 - 0.1 моль/кг энтальпия растворения не зависит от концентрации раствора, то за стандартное значение энтальпии растворения ($\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$) было принято среднее значение $\Delta H_{\text{pc}}^{\text{m}}$ в восьми опытах. Подготовка веществ для исследования описана нами в [1], а растворителей – в [2, 3]. Стандартные значения энтальпий растворения $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ оксibenзолов и их производных представлены в табл. 1. Для расчета энтальпий сольватации было использовано уравнение

$$\Delta H_{\text{сол}}^{\circ} = \Delta H_{\text{pc}}^{\circ} - \Delta H_{\text{субл}}^{\circ} \quad (1)$$

Значения энтальпий сублимации ($\Delta H_{\text{субл}}^{\circ}$) получены нами ранее [1], поэтому здесь не приводятся. Калориметрическая установка аналогична описанной в [4]. Точность измерения $\Delta H_{\text{pc}}^{\text{m}}$ веществ определяется величиной теплового эффекта в единичном опыте и составляет до 0.1%.

Проведенные нами исследования процессов растворения и сольватации оксibenзолов и их

производных в бензоле, нитробензоле, толуоле, ацетонитриле, ацетоне, диоксане, диметилформамиде, диметилсульфоксиде [1, 5 - 12] показали, что процесс их взаимодействия носит донорно-акцепторный характер, где диоксибензолы выступают в качестве акцептора электронов. Процесс сольватации усиливается с введением в молекулу диоксибензола электронодонорных заместителей и ослабляется с введением электроноакцепторных заместителей. Специфическая сольватация обусловлена образованием водородных связей между атомами водорода OH-групп оксibenзолов и свободными электронными парами молекул электронодонорных растворителей (O—H...O и O—H...N). Следует также отметить, что для всех оксibenзолов и их производных наблюдается удовлетворительная корреляция $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ со свойствами указанных выше растворителей при использовании корреляционного уравнения [8, 11]:

$$\Delta H_{\text{pc}}^{\circ} = A_0 + A_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + A_2 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + A_3 \delta^2 + A_4 B + A_5 E, \quad (2)$$

где $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ и $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ – параметры, характеризующие поляризуемость и полярность растворителя соответственно; $\delta^2 = (\Delta H_{\text{исп}}^{\circ} - RT)/V$ – плотность энергии когезии, B – основность [13], E – электрофильность растворителя [14].

При этом коэффициенты множественной корреляции находятся в пределах $R = 0.96 - 0.99$. Попытка корреляционного анализа $\Delta H_{\text{pc}}^{\circ}$ оксiben-

Таблица 1. Стандартные значения энтальпий растворения ($\Delta H_{\text{pc}}^\circ$) оксибензолов и их производных в спиртах при 298.15 К (кДж/моль)

Вещество	Растворители						
	1	2	3	4	5	6	7
I	-2.03 ± 0.05	2.48 ± 0.06	3.83 ± 0.04	4.22 ± 0.09	4.03 ± 0.05	3.81 ± 0.04	3.47 ± 0.06
II	1.11 ± 0.07	5.53 ± 0.09	6.42 ± 0.11	6.58 ± 0.17	6.28 ± 0.08	6.20 ± 0.11	6.13 ± 0.12
III	0.64 ± 0.04	1.57 ± 0.10	1.73 ± 0.13	1.73 ± 0.07	1.34 ± 0.06	0.90 ± 0.04	0.78 ± 0.05
IV	1.80 ± 0.10	6.67 ± 0.09	8.04 ± 0.12	8.02 ± 0.13	7.37 ± 0.08	7.42 ± 0.09	7.28 ± 0.11
V	0.92 ± 0.05	7.63 ± 0.07	10.21 ± 0.04	10.67 ± 0.03	10.52 ± 0.06	10.08 ± 0.08	10.03 ± 0.07
VI	0.58 ± 0.03	5.43 ± 0.04	6.91 ± 0.05	7.54 ± 0.04	6.83 ± 0.03	6.62 ± 0.07	6.53 ± 0.06
VII	9.27 ± 0.03	15.33 ± 0.06	17.02 ± 0.05	17.64 ± 0.04	17.43 ± 0.03	17.24 ± 0.06	16.83 ± 0.07
VIII	3.72 ± 0.05	5.59 ± 0.06	6.24 ± 0.03	6.52 ± 0.07	6.41 ± 0.06	6.28 ± 0.05	6.23 ± 0.08
IX	4.43 ± 0.04	6.04 ± 0.05	6.38 ± 0.03	6.62 ± 0.06	6.14 ± 0.07	6.33 ± 0.04	6.17 ± 0.08
X	10.02 ± 0.06	11.33 ± 0.05	11.67 ± 0.08	11.98 ± 0.07	11.83 ± 0.08	11.72 ± 0.05	11.64 ± 0.04
XI	0.63 ± 0.03	0.82 ± 0.04	1.01 ± 0.06	1.13 ± 0.07	0.92 ± 0.03	0.67 ± 0.03	0.84 ± 0.02
XII	0.34 ± 0.02	0.93 ± 0.03	1.22 ± 0.03	1.51 ± 0.03	1.06 ± 0.03	1.04 ± 0.03	1.01 ± 0.04
XIII	9.98 ± 0.04	13.43 ± 0.06	14.32 ± 0.05	14.53 ± 0.05	14.34 ± 0.06	14.12 ± 0.06	13.89 ± 0.05

Таблица 2. Парные коэффициенты корреляции (r_{0i}) стандартных энтальпий растворения ($\Delta H_{\text{pc}}^\circ$) диоксибензолов II - IV со свойствами спиртов

Свойства	II	III	IV
$(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$	0.504	0.279	0.356
$(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$	0.884	0.729	0.804
δ^2	0.925	0.791	0.848
B	0.927	0.853	0.867
E	0.970	0.980	0.995

золов и их производных со свойствами всех изученных растворителей (включая спирты) значительно ухудшает корреляцию, т.е. спирты выделяются как бы в особую группу растворителей. Действительно, анализ возможных центров специфической сольватации оксибензолов молекулами спиртов показывает, что в образовании водородных связей, возникающих в ее результате, могут участвовать атомы водорода ОН-групп спиртов и свободные электронные пары ОН-групп оксибензолов и наоборот. Для ответа на вопрос, в качестве донора протона или донора электронов выступают оксибензолы по отношению к молекулам спиртов, был проведен корреляционный анализ $\Delta H_{\text{pc}}^\circ$ оксибензолов и их производных со свойствами спиртов. В качестве примера в табл. 2 приведены парные коэффициенты корреляции $\Delta H_{\text{pc}}^\circ$ со свойствами спиртов для диоксибензолов. Использование корреляционного

Таблица 3

Вещество	A_0	$-A_1$	R	F
II	17.0	1.04 ± 0.5	0.97	48.41
III	4.9	0.29 ± 0.11	0.98	72.86
IV	23.9	1.49 ± 0.27	0.99	309.20

Примечание. Приведены расчетные значения критерия Фишера (F), табличные значения $F = 15.10$ [15], $n = 5$ – количество спиртов, R – множественный коэффициент корреляции.

уравнения (2) не представляется возможным, так как параметры основности (B) и электрофильности (E) по Коппелю–Паю [13, 14] получены не для всех спиртов.

Из данных табл. 2 видно, что наиболее статистически значимым параметром является электрофильность (E) растворителя, а энергетика процесса растворения диоксибензолов в спиртах хорошо описывается уравнением вида:

$$\Delta H_{\text{pc}}^\circ = A_0 + A_1 E. \quad (3)$$

Для диоксибензолов коэффициенты уравнения (3) приведены в табл. 3.

Поскольку сольватация оксибензолов и их производных будет определяться как универсальной составляющей (обусловленной дисперсионным, ориентационным, π - π -взаимодействиями), так и специфической (образование водородных связей), возникает необходимость в их разделении. Для

Таблица 4. Стандартные значения энтальпий переноса ($-\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$) оксибензолов и их производных в спиртах при 298.15 К (кДж/моль)

Вещество	Растворители						
	1	2	3	4	5	6	7
I	23.0	18.5	17.2	16.8	17.0	17.2	17.5
II	27.0	22.6	21.7	21.5	21.8	21.9	22.0
III	19.1	18.1	18.0	18.0	18.4	18.8	18.9
IV	20.5	15.6	14.3	14.3	14.9	14.9	15.0
V	31.1	24.4	21.8	21.3	21.5	21.9	22.0
VI	30.6	25.8	24.3	23.7	24.4	24.5	24.7
VII	42.9	36.9	35.2	34.6	34.8	35.0	35.4
VIII	42.5	40.6	40.0	39.7	39.8	39.9	40.0
VIII'	30.6	25.8	24.3	23.7	24.4	24.5	24.7
IX	30.1	28.5	28.1	27.9	28.4	28.2	28.3
X	26.6	25.3	24.9	24.6	24.8	24.9	25.0
XI	29.2	27.8	27.6	27.5	27.7	22.9	27.8
XII	27.7	27.1	26.8	26.5	26.9	27.0	27.0
XIII	15.2	11.8	10.9	10.7	10.9	11.1	11.3

Примечание. В соединении VIII': R = OH.

оценки специфического вклада в сольватацию оксибензолов были рассчитаны энтальпии переноса ($\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$) из растворителя, специфически с ними не взаимодействующего (бензола), в исследуемый (табл. 4).

Анализ данных табл. 4 показывает, что $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ изученных углеводородов практически не зависит от длины углеводородного радикала спирта, начиная с этанола. Взаимное расположение заместителей в бензольном кольце может существенно

влиять на величину $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$, т.е. чем дальше отстоят друг от друга заместители, тем сильнее они специфически сольватируются молекулами спиртов, что связано, видимо, со стерическими помехами, создающимися рядом стоящими заместителями, например в 1,2,3-триоксибензоле. Сопоставление значений $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$ оксибензолов и их производных в спиртах и в таких растворителях, как диметилформамид, диметилсульфоксид, пиридин, гексаметилфосфортриамид [8], свидетельствует об образовании более слабых (до 2 раз) водородных связей с молекулами спиртов.

Таблица 5

Соединение	$-a_0$	a_1	$-a_2$	R	F	$\bar{a}_1$	$\bar{a}_2$
V	2.8	0.01 ± 0.21	2.1 ± 0.7	0.998	321.61	2	98
VI	14.8	0.02 ± 0.17	1.4 ± 0.6	0.9977	212.22	5	95
VII	17.4	0.006 ± 0.03	1.8 ± 0.1	0.9999	11094.53	1	99

Примечание. a_i – значения регрессионных коэффициентов уравнения, R – множественный коэффициент корреляции, F – вычисленные значения F -критерия Фишера (табличные значения $F = 39.2484$), n – число растворителей. $\bar{a}_1$ и $\bar{a}_2$ (%) – доля специфической энтальпии сольватации, при которой растворитель выступает при взаимодействии с триоксибензолом в качестве донора и акцептора электронов соответственно.

Как уже отмечалось выше, специфическая сольватация оксибензолов и их производных осуществляется за счет образования водородных связей, в которых участвуют свободные электронные пары OH-групп оксибензолов и атом водорода OH-групп молекулы спирта, хотя, по-видимому, возможно образование водородных связей с участием свободных электронных пар атома кислорода OH-групп спиртов и атома водорода OH-групп оксибензолов. Зная значения $\Delta H_{\text{пер}}^{\circ}$, можно оценить долевое участие вкладов от таких связей в специфическую сольватацию оксибензолов молекулами спиртов. Для этого был произведен расчет вкладов от электронодонорного ($\bar{a}_1$, a'_1) и электроноакцепторного ($\bar{a}_2$, a'_2) взаимодей-

Таблица 6. Стандартные значения энтальпий сольватации ($-\Delta H_{\text{сол}}^\circ$) оксibenзолов и их производных в спиртах при 298.15 К (кДж/моль)

Вещество	Растворители						
	1	2	3	4	5	6	7
I	70.7	66.2	64.9	64.5	64.7	64.9	65.2
II	102.6	98.2	97.4	97.1	97.4	97.5	97.6
III	94.1	93.1	93.0	93.0	93.4	93.8	93.9
IV	86.8	81.9	80.6	80.6	81.2	81.2	81.3
V	91.4	84.7	82.1	81.6	81.8	82.2	82.3
VI	93.2	88.4	86.9	86.3	87.0	87.2	87.3
VII	105.8	109.8	108.1	107.5	107.7	107.9	108.3
VIII	98.2	96.3	95.7	95.4	95.5	95.6	95.7
VIII'	93.2	88.4	86.9	86.3	87.0	87.2	87.3
IX	98.6	97.0	96.6	96.4	96.9	96.7	96.8
X	87.4	86.1	85.7	85.4	85.6	85.7	85.8
XI	100.3	98.9	98.7	98.6	98.8	99.0	98.9
XII	95.7	95.1	94.8	94.5	94.9	95.0	95.0
XIII	70.7	66.2	64.9	64.5	64.7	64.9	65.2

ствия в энтальпию специфической сольватации с использованием следующих уравнений:

$$a'_1 = |a_1| \left[\sum_{i=1}^n (B_i - \bar{B})^2 / \sum_{i=1}^n (\Delta H_{\text{пер}i}^\circ - \Delta \bar{H}_{\text{пер}}^\circ)^2 \right]^{1/2},$$

$$a'_2 = |a_2| \left[\sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2 / \sum_{i=1}^n (\Delta H_{\text{пер}i}^\circ - \Delta \bar{H}_{\text{пер}}^\circ)^2 \right]^{1/2},$$

$$\bar{a}_1 = [a'_1 / (a'_1 + a'_2)] \times 100\%,$$

$$\bar{a}_2 = [a'_2 / (a'_1 + a'_2)] \times 100\%,$$

$$\bar{B} = \left(\sum_{i=1}^n B_i \right) / n,$$

$$\bar{E} = \left(\sum_{i=1}^n E_i \right) / n,$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{пер}}^\circ = \left(\sum_{i=1}^n \Delta H_{\text{пер}i}^\circ \right) / n,$$

где E_i и B_i – электрофильность и основность i -го растворителя соответственно по шкале Копеля–Паю [13, 14], n – число растворителей.

В качестве примера в табл. 5 приведены результаты расчетов для триоксibenзолов. Видно, что специфическая сольватация оксibenзолов молекулами спиртов осуществляется преимущественно за счет свободных электронных пар атома кислорода OH-групп оксibenзолов и атома водорода OH-группы спиртов (~97%). Совместный анализ данных табл. 4 и 6 показывает, что сольватация оксibenзолов и их производных в спиртах определяется преимущественно универсальной составляющей. Вклад специфической сольватации зависит от природы функциональных замес-

тител, их взаимного расположения и электронодонорной способности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перлович Г.Л., Смирнов В.И. М., 1991. 11 с. – Деп. в ВИНТИ 15.02.91. № 779-B91.
2. Прусов А.И., Захаров Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1523.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 447.
4. Вайсбергер А. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 520.
5. Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 4. С. 42.
6. Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3213.
7. Перлович Г.Л., Смирнов В.И., Фридман А.Я. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. № 3. С. 28.
8. Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 11. С. 3113.
9. Смирнов В.И., Перлович Г.Л. // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 267.
10. Смирнов В.И., Касторина Е.В., Перлович Г.Л. // Там же. 1992. Т. 66. № 6. С. 1466.
11. Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я. // Там же. 1992. Т. 66. № 8. С. 2025.
12. Смирнов В.И., Перлович Г.Л., Фридман А.Я. // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 615.
13. Коппель А.И., Паю И.А. // Реакционная способность органических соединений. 1974. Т. 11. № 2. С. 121.
14. Коппель А.И., Паю И.А. // Там же. 1974. Т. 11. № 2. С. 139.
15. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М.: Высш. шк., 1988.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.135.2

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ ПРИ 233 - 318 К

© 1994 г. Л. П. Сафонова, Б. К. Пацация, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 17.02.93 г.

На основе экспериментальных данных по электропроводности большого числа 1-1-электролитов в пропиленкарбонате при 233 - 318 К рассчитаны значения предельной мольной электропроводности солей (λ°) и константы ионной ассоциации (K_a). Исходя из допущения $\lambda^\circ(\text{Bu}_4\text{N}^+) = 0.2131$ рассчитаны величины предельной электропроводности индивидуальных ионов при всех температурах.

В продолжение проводимых ранее работ по изучению термодинамических и транспортных свойств растворов электролитов в протонных [1 - 4] и апротонных растворителях [5] при низких температурах нами изучена электропроводность растворов электролитов в пропиленкарбонате при 233.15 - 318.15 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описание установки для измерения электропроводности растворов электролитов, методики очистки солей и растворителя, экспериментальные значения мольной электропроводности растворов $\text{MI}(\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})$, NaBPh_4 , R_4NI ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}$), Et_4NBr , Ph_4PCl , Ph_4PBr , Bu_4NBPh_4 в пропиленкарбонате при всех исследованных температурах приведены в работе [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ экспериментальных данных по электропроводности растворов электролитов осуществляли на основе системы уравнений

$$\lambda = \alpha \{ \lambda_0 [1 + C_1 \beta \kappa + C_2 (\beta \kappa)^2 + C_3 (\beta \kappa)^3] - \quad (1)$$

$$- \frac{\rho \kappa}{1+t} \left[1 + C_4 \beta \kappa + C_5 (\beta \kappa)^2 + \frac{t}{12} \right] \},$$

$$K_a = (1 - \alpha) \gamma_a / \alpha^2 c \gamma_{\pm}^2, \quad (2)$$

$$\gamma_{\pm} = \exp[-q\kappa/(1 + \kappa R)], \quad (3)$$

где $\gamma_{\pm}$ – среднеионный коэффициент активности, γ_a – коэффициент активности ионной пары (мы принимали $\gamma_a = 1$), α – степень диссоциации элек-

тролита. Значения остальных параметров определяли по следующим уравнениям:

$$C_1 = - \frac{(1 - 1/\sqrt{2}) (1 (1 + 1/\sqrt{2}) t/2)}{3k_0 k_3},$$

$$C_2 = - \frac{1}{24k_0 k_3} \left[\frac{2 (Tr (2 + 1/\sqrt{2}) t) + 1/2}{k_0} + \frac{H_1(t)}{k_3} \right]$$

$$H_1(t) = (-1.91421356 - 1.35355t - 0.198t^2 - 3k_3 Tr[(1 + 1/\sqrt{2})t] + 4k_3 k_2 Tr(t) - k_1 k_2 Tr(t/\sqrt{2})),$$

$$C_3 = \frac{(3 + 1/\sqrt{2}) Tr[(3 + 1/\sqrt{2})t]}{36k_0^3 k_3},$$

$$C_4 = - \{ H_2(t)/2 + \frac{[1 + (1 + 1/\sqrt{2})t]}{6k_0 k_3 (1 + 1/\sqrt{2})} \},$$

$$H_2(t) = \{ -Tr(t)/2 + \frac{3Tr((1 + 1/\sqrt{2})t)}{4k_3} + 0.436886 - 0.3085t \},$$

где $t = \kappa R$, $\rho \kappa = \beta^\circ (\alpha c)^{1/2}$, $q = \beta/2$.

$$Tr(x) = e^x \left(-0.577215665 - \ln x - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n x^n}{nn!} \right),$$

$$k_0 = 1 + t, \quad k_1 = 1 + t + t^2/2, \quad k_2 = 1 + t/\sqrt{2},$$

$$k_3 = 1 + t/\sqrt{2} + t^2/4,$$

$$\beta^\circ = \frac{Fe|z|}{3\pi\eta C} \frac{\kappa}{c^{1/2}} = 82.4907\eta^{-1}(\epsilon T)^{-1/2},$$

$$\beta = ab = (ze)^2/\epsilon k_B T = 1.6712 \times 10^{-3}(\epsilon T)^{-1},$$

$$\frac{\kappa}{c^{1/2}} = \left[\frac{8\pi N(ze)^2}{1000\epsilon k_B T} \right]^{1/2} = 5.02956 \times 10^9(\epsilon T)^{-1/2}.$$

Таблица 1. Предельная молярная электропроводность 1-1-электролитов в пропиленкарбонате при 233.15 - 318.15 К ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$)

T, K	NaI	KI	RbI	
233.15	2.870 ± 0.012	3.124 ± 0.022	3.239 ± 0.020	
238.15	3.848 ± 0.012	4.153 ± 0.021	4.295 ± 0.018	
248.15	6.317 ± 0.014	6.752 ± 0.019	7.040 ± 0.018	
258.15	9.461 ± 0.016	9.945 ± 0.019	10.372 ± 0.018	
268.15	13.171 ± 0.016	14.029 ± 0.019	14.383 ± 0.018	
278.15	17.476 ± 0.016	18.581 ± 0.019	19.078 ± 0.019	
288.15	22.786 ± 0.017	23.742 ± 0.020	24.368 ± 0.019	
298.15	27.833 ± 0.017	29.446 ± 0.020	30.168 ± 0.019	
308.15	33.723 ± 0.017	35.629 ± 0.020	36.254 ± 0.019	
318.15	39.790 ± 0.021	42.145 ± 0.026	42.802 ± 0.019	
T, K	CsI	Me ₄ NI	Et ₄ NI	
233.15	3.305 ± 0.017	3.452 ± 0.008	3.548 ± 0.292	
238.15	4.379 ± 0.016	4.666 ± 0.008	4.714 ± 0.250	
248.15	7.204 ± 0.015	7.455 ± 0.009	7.431 ± 0.250	
258.15	10.645 ± 0.015	11.059 ± 0.009	10.920 ± 0.250	
268.15	14.795 ± 0.015	15.503 ± 0.011	15.087 ± 0.251	
278.15	19.624 ± 0.015	20.661 ± 0.012	20.003 ± 0.252	
288.15	24.982 ± 0.016	26.336 ± 0.011	25.680 ± 0.257	
298.15	30.938 ± 0.017	32.568 ± 0.012	32.949 ± 0.278	
308.15	37.309 ± 0.017	39.330 ± 0.012	38.105 ± 0.282	
318.15	44.181 ± 0.024	46.446 ± 0.015	44.220 ± 0.260	
T, K	Pr ₄ NI	Bu ₄ NI	Et ₄ NBr	
233.15	3.000 ± 0.056	2.861 ± 0.012	3.374 ± 0.015	
238.15	4.324 ± 0.056	3.801 ± 0.012	4.445 ± 0.015	
248.15	6.844 ± 0.054	6.255 ± 0.012	7.214 ± 0.016	
258.15	9.890 ± 0.052	9.271 ± 0.014	10.776 ± 0.017	
268.15	13.797 ± 0.052	13.040 ± 0.018	14.985 ± 0.017	
278.15	18.246 ± 0.052	17.190 ± 0.019	19.840 ± 0.016	
288.15	23.401 ± 0.052	22.000 ± 0.018	25.301 ± 0.016	
298.15	28.827 ± 0.052	27.229 ± 0.020	31.267 ± 0.018	
308.15	34.917 ± 0.053	32.874 ± 0.020	37.587 ± 0.018	
318.15	41.220 ± 0.065	38.869 ± 0.025	44.421 ± 0.022	
T, K	Ph ₄ PBr	Ph ₄ PCl	NaBPh ₄	Bu ₄ NBPh ₄
233.15	2.675 ± 0.020	2.384 ± 0.037	1.643 ± 0.010	1.633 ± 0.026
238.15	3.598 ± 0.020	3.129 ± 0.025	2.219 ± 0.010	2.252 ± 0.028
248.15	5.940 ± 0.019	5.102 ± 0.021	3.765 ± 0.011	3.770 ± 0.031
258.15	8.908 ± 0.018	7.696 ± 0.020	5.733 ± 0.012	5.697 ± 0.032
268.15	12.402 ± 0.018	10.862 ± 0.020	8.148 ± 0.013	8.021 ± 0.031
278.15	16.505 ± 0.019	14.663 ± 0.020	10.927 ± 0.012	10.747 ± 0.032
288.15	21.196 ± 0.020	19.019 ± 0.021	14.152 ± 0.013	13.898 ± 0.033
298.15	26.294 ± 0.020	23.636 ± 0.024	17.790 ± 0.014	17.298 ± 0.032
308.15	31.889 ± 0.020	28.961 ± 0.031	21.763 ± 0.014	21.103 ± 0.032
318.15	37.656 ± 0.028	34.821 ± 0.037	26.126 ± 0.019	24.991 ± 0.040

Уравнение (1) – теоретическое уравнение концентрационной зависимости электропроводности, предложенное Ли и Уиттоном [7, 8]. Решение системы уравнений (1) – (3) осуществлялось путем минимизации функции

$$\sigma(\lambda) = \sum_{i=1}^n w_i (\lambda_i^{\text{расч}} - \lambda_i^{\text{эксп}})^2 / (n - m - 1) \quad (4)$$

(где n – число экспериментальных точек, m – число неизвестных параметров, w_i – весовой коэффициент) с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (МНК). Неизвестными параметрами являются предельная молярная электропроводность (λ°), константа ионной ассоциации (K_a) и параметр расстояния (R). Значение R задавалось нами в виде

$$R = R_+ + R_- + d_s, \quad (5)$$

где R_+ и R_- – радиус катиона и аниона, соответственно, d_s – диаметр молекулы растворителя, определяемый из молярного объема по уравнению

$$d_s = 2(3M/4\pi N\rho)^{1/3}, \quad (6)$$

где M – молекулярная масса растворителя. Значения плотности ρ пропиленкарбоната при различных температурах взяты из работы [9].

Так как точность экспериментальных данных снижается с уменьшением концентрации раствора, то согласно рекомендациям Кея [10], зна-

чение весового коэффициента мы брали пропорциональным $c^{1/2}$ по уравнению

$$w_i = nc_i^{1/2} / \sum_{i=1}^n c_i^{1/2}.$$

Необходимые для расчета по МНК значения производных по искомым параметрам находились методом численного дифференцирования. Используемые значения радиусов ионов приведены в [5]. Величины λ° и K_a , полученные описанным выше способом, представлены в табл. 1 и 2.

Расчет предельной электропроводности индивидуальных ионов в пропиленкарбонате, исходя из чисел переноса, возможен только при 298.15 К, так как только при этой температуре имеются надежные литературные данные [11]. Поэтому для получения λ° ионов при всех исследованных температурах мы воспользовались правилом Вальдена–Писаржевского, согласно которому произведение $\lambda^\circ \eta_0$ для больших ионов тетраалкиламмония (начиная с Bu_4N^+) остается постоянным в различных органических растворителях и при разных температурах. Обоснованность такого допущения для иона Bu_4N^+ подробно обсуждена Крумгальцем [12], при этом найдено, что $\lambda^\circ \eta_0(\text{Bu}_4\text{N}^+) = 0.2131$ ($\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1} \text{П}$).

Как отмечалось ранее [5], для получения взаимосогласованных величин λ° ионов из различных

Таблица 2. Значения K_a , $\text{дм}^3/\text{моль}$, 1–1-электролитов в пропиленкарбонате при 233.15 – 318.15 К

T, K	NaI	KI	RbI	CsI	Me ₄ NI	Et ₄ NI
233.15	0.30	3.65	0.00	5.22	0.03	0.00
238.15	0.44	2.82	0.00	4.47	0.06	0.00
248.15	0.80	1.85	0.00	3.53	0.20	0.00
258.15	1.22	1.36	0.01	3.02	0.52	0.01
268.15	1.62	1.09	0.07	2.79	1.08	0.21
278.15	1.87	0.96	0.32	2.74	1.81	1.93
288.15	1.92	0.91	0.53	2.86	2.51	6.38
298.15	1.77	0.93	0.38	3.15	2.95	8.50
308.15	1.48	1.01	0.12	3.63	2.98	5.00
318.15	1.13	1.16	0.02	4.38	2.61	1.40

T, K	Pr ₄ NI	Bu ₄ NI	Et ₄ NBr	Ph ₄ PBr	Ph ₄ PCl	NaBPh ₄	Bu ₄ NBPh ₄
233.15	6.62	0.03	0.89	5.41	10.9	0.63	6.57
238.15	5.89	0.06	1.03	4.87	9.46	0.73	7.94
248.15	5.11	0.23	1.36	4.09	1.98	0.98	10.6
258.15	4.75	0.63	1.75	3.59	0.71	1.30	12.5
268.15	0.44	1.39	2.18	3.27	0.41	1.68	13.5
278.15	0.02	2.43	2.66	3.08	0.37	2.15	13.3
288.15	0.00	3.50	3.18	2.98	0.48	2.71	12.0
298.15	0.00	4.21	3.72	2.98	0.89	3.38	10.2
308.15	0.00	4.31	4.29	3.04	2.23	4.17	8.06
318.15	0.00	4.81	4.86	3.18	7.45	5.10	6.02

Таблица 3. Молярная электропроводность индивидуальных ионов в пропиленкарбонате (λ° , Ом⁻¹ см² моль⁻¹)

T, K	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	
233.15	0.867 ± 0.006	1.121 ± 0.010	1.245 ± 0.007	
238.15	1.172 ± 0.011	1.526 ± 0.016	1.668 ± 0.012	
248.15	1.988 ± 0.012	2.441 ± 0.017	2.729 ± 0.012	
258.15	3.026 ± 0.021	3.556 ± 0.027	3.983 ± 0.023	
268.15	4.221 ± 0.026	5.122 ± 0.029	5.437 ± 0.025	
278.15	5.635 ± 0.034	6.718 ± 0.039	7.218 ± 0.043	
288.15	7.209 ± 0.038	8.492 ± 0.044	9.129 ± 0.048	
298.15	9.037 ± 0.035	10.675 ± 0.040	11.380 ± 0.035	
308.15	11.048 ± 0.056	13.039 ± 0.065	13.667 ± 0.056	
318.15	13.326 ± 0.082	15.621 ± 0.094	16.326 ± 0.081	
T, K	Cs ⁺	Me ₄ N ⁺	Et ₄ N ⁺	
233.15	1.341 ± 0.012	1.481 ± 0.013	1.556 ± 0.008	
238.15	1.722 ± 0.019	2.067 ± 0.021	2.099 ± 0.022	
248.15	2.924 ± 0.020	3.180 ± 0.022	3.186 ± 0.023	
258.15	4.236 ± 0.031	4.690 ± 0.033	4.530 ± 0.024	
268.15	5.821 ± 0.033	6.551 ± 0.035	6.137 ± 0.026	
278.15	7.779 ± 0.044	8.788 ± 0.047	8.145 ± 0.048	
288.15	9.760 ± 0.049	11.106 ± 0.052	10.280 ± 0.054	
298.15	12.171 ± 0.045	13.833 ± 0.048	12.672 ± 0.050	
308.15	14.719 ± 0.074	16.697 ± 0.077	15.352 ± 0.080	
318.15	17.633 ± 0.106	19.907 ± 0.112	18.096 ± 0.116	
T, K	Pr ₄ N ⁺	Bu ₄ N ⁺	Ph ₄ N ⁺	Cl ⁻
233.15	0.846 ± 0.012	0.867	0.878 ± 0.018	1.504 ± 0.022
238.15	1.413 ± 0.013	1.174	1.273 ± 0.031	1.879 ± 0.036
248.15	2.357 ± 0.021	1.947	1.894 ± 0.036	3.217 ± 0.040
258.15	3.497 ± 0.031	2.922	2.702 ± 0.037	4.989 ± 0.039
268.15	4.844 ± 0.026	4.074	3.587 ± 0.046	7.268 ± 0.047
278.15	6.393 ± 0.035	5.388	4.796 ± 0.064	9.856 ± 0.066
288.15	8.176 ± 0.039	6.854	6.077 ± 0.073	12.926 ± 0.075
298.15	10.063 ± 0.036	8.480	7.771 ± 0.067	16.000 ± 0.075
308.15	12.331 ± 0.058	10.282	9.661 ± 0.108	19.357 ± 0.121
318.15	14.925 ± 0.084	12.299	11.280 ± 0.157	23.578 ± 0.176
T, K	Br ⁻	I ⁻	B Ph ₄ ⁻	
233.15	1.818 ± 0.013	1.991 ± 0.005	0.770 ± 0.007	
238.15	2.335 ± 0.023	2.629 ± 0.008	1.055 ± 0.014	
248.15	4.014 ± 0.029	4.315 ± 0.008	1.811 ± 0.015	
258.15	6.203 ± 0.026	6.395 ± 0.020	2.752 ± 0.021	
268.15	8.845 ± 0.035	8.947 ± 0.020	3.932 ± 0.023	
278.15	11.700 ± 0.052	11.852 ± 0.030	5.311 ± 0.031	
288.15	15.092 ± 0.060	15.225 ± 0.033	6.983 ± 0.034	
298.15	18.543 ± 0.055	18.775 ± 0.031	8.828 ± 0.032	
308.15	22.267 ± 0.088	22.626 ± 0.049	10.748 ± 0.051	
318.15	26.413 ± 0.128	26.591 ± 0.071	12.807 ± 0.074	

Таблица 4. Предельная молярная электропроводность индивидуальных ионов в пропиленкарбонате при 298.15 К (λ° , Ом⁻¹ см² моль⁻¹)

Ион	Литературные данные	Наши данные
Li ⁺	8.32[13], 8.05[14]	
Na ⁺	9.13[12], 9.46[13], 10.71[14]	9.037
K ⁺	11.52[13], 9.72[14], 11.71[15]	10.675
Rb ⁺	11.73[12], 11.91[13], 11.7[16]	11.380
Cs ⁺	12.16[12], 12.67[13], 12.3[17]	12.171
Me ₄ N ⁺	14.17[13], 12.54[14], 12.7[18]	13.833
Et ₄ N ⁺	13.19[13], 11.53[14], 13.28[15], 11.7[18]	12.672
Pr ₄ N ⁺	10.14[13], 10.4[16]	10.063
Bu ₄ N ⁺	9.00[13], 9.31[14], 9.39[15], 8.60[18]	8.480
Am ₄ N ⁺	8.05[13]	
Cl ⁻	18.35[13], 15.54[14], 15.95[15]	16.000
Br ⁻	18.90[13], 19.75[14], 18.75[15]	18.543
I ⁻	18.33[13], 15.36[14], 19.00[15]	18.775
SCN ⁻	21.77[13], 22.3[16]	
ClO ₄ ⁻	18.43[13], 20.06[14], 19.31[15]	
Ph ₄ B ⁻	8.10[13], 8.64[14], 8.21[15]	8.828

солей нами была составлена программа для одновременной обработки экспериментальных значений электропроводности большого числа солей в данном растворителе. Для реализации этой программы зависимость электропроводности от концентрации электролита рассматривается как $\lambda_i = f(\lambda_+^\circ, \lambda_-^\circ, K_a, c_i)$ и используется теоретическое уравнение Ли–Уитона для функции f . Значение R рассчитывается исходя из уравнения (5). Нахождение величин λ° для всех ионов и K_a для всех солей проводится путем минимизации функции

$$\sigma(\lambda) = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^{n_j} w_{ji} (\lambda_{ji}^{\text{расч}} - \lambda_{ji}^{\text{эксп}})^2 / (\sum n_j - m - 1) \quad (7)$$

(где k – число солей, n_j – количество экспериментальных точек для данной соли¹) на основе всего массива экспериментальных данных при каждой температуре (в этой работе 13 солей) и выбранного значения λ° (Bu₄N⁺).

Рассчитанные таким образом значения молярной электропроводности изученных ионов при всех температурах приведены в табл. 3.

Сравнение полученных результатов с литературными данными при 298 К (табл. 4) показывает, что различия лежат в пределах тех расхождений, которые имеют место между значениями λ° разных авторов: максимальные различия наблюдаются для галогенид-ионов и достигают ~5%,

минимальные – для ионов щелочных металлов (~0.1%).

Анализ полученных величин K_a (табл. 2) показывает, что для всех изученных солей в пропиленкарбонате наблюдается слабая ионная ассоциация (ряд солей при некоторых температурах диссоциирует полностью). В связи с этим мы не проводили детальный анализ изменения величин K_a в зависимости от температуры и природы иона с позиций дальнего- и ближкодействующих взаимодействий, как делается в случаях, когда процессами ионной ассоциации в растворах пренебречь нельзя [2, 9].

Обсуждение зависимости предельной ионной электропроводности от температуры и размера иона будет проведено в следующем сообщении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафонова Л.П., Катков В.Ф., Колкер А.М., Крестов Г.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2929.
2. Колкер А.М., Сафонова Л.П., Катков В.Ф., Крестов Г.А. // Там же. 1987. Т. 61. С. 2937.
3. Колкер А.М., Кинчин А.Н., Сафонова Л.П. // Там же. 1990. Т. 64. С. 2939.
4. Сафонова Л.П., Кинчин А.Н., Колкер А.М. // Там же. 1990. Т. 64. С. 3193.
5. Сафонова Л.П., Пацация Б.К., Колкер А.М. // Там же. 1992. Т. 66. С. 2201.
6. Пацация Б.К., Сафонова Л.П., Колкер А.М. М., 1991. – Деп. в ВИНТИ 19.06.91, № 2569-B91.
7. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II. 1978. V. 74. № 4. P. 743.
8. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1979. V. 75. P. 1128.
9. Barthel J., Wachter R., Gores K. // Mod. Asp. Electrochem. 1979. V. 13. P. 1.
10. Kay R.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 62. P. 2099.
11. Zana R., Desnoyers J.E., Perron G., Kay R.L. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3996.
12. Krumgals B.S. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I. 1983. V. 79. P. 571.
13. Reardon S.F. // Electrochim. Acta. 1987. V. 32. P. 1995.
14. Wawrzyniak G., Jasinski T. // Pol. J. Chem. 1985. V. 59. P. 1181.
15. Шевцова И.Я., Баранов Н.А., Черняк А.С. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 2392.
16. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
17. Janz G.J., Tomkins R.P.T. Nonaqueous Electrolytes Handbook. N.Y.; L.: Acad. Press, 1972. V. 1/2. 1108 p.
18. Майофис С.Л., Филановский Б.К., Грилихес М.С. // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1263.

¹ В работе [5] это уравнение записано неточно.

УДК 541.65:541.8

СОЛЬВАТОХРОМИЯ ВИБРОННЫХ КОМПОНЕНТ 1B_g -ПОЛОСЫ
ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРА И РАСПЛАВА АНТРАЦЕНА ПРИ 500 К

© 1994 г. В. М. Коровина*, Н. Г. Бахшиев**

*Таджикский государственный университет, Душанбе

**Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 04.03.93 г.

Впервые современная полуэмпирическая теория сольватохромии применена для интерпретации общих закономерностей сольватационного смещения вибронной 0-0-компоненты, отвечающей чисто электронному переходу в интенсивной 1B_g -полосе поглощения антрацена, при фазовом переходе газ-раствор-расплав при 500 К. С помощью развиваемого авторами подхода, основанного на использовании метода дисперсии эффективного поля, определены значения различных составляющих указанного смещения, обусловленных межмолекулярными силами разной природы. Показано, что результаты эксперимента находятся в хорошем согласии с предсказаниями теории. Подтвержден вывод о том, что в случае спектров высокой интенсивности переход от анализа сольватохромных закономерностей, относящихся к огибающей электронно-колебательной полосы, к соответствующим зависимостям для ее индивидуальных вибронных компонент приобретает особое значение, позволяя существенно повысить точность и достоверность получаемых результатов.

За последние годы при анализе сольватохромных зависимостей наметилась тенденция все более широкого использования экспериментальных данных, характеризующих не только смещение под влиянием растворителя огибающей сложного контура электронно-колебательной полосы, но и спектральные сдвиги индивидуальных вибронных компонент указанной полосы. Такая тенденция представляется вполне оправданной, если учесть, что основные соотношения современной полуэмпирической теории сольватохромии описывают, строго говоря, смещение частот чисто электронного перехода в спектрах поглощения и излучения (см., например, [1, 2]), тогда как на практике измеряются, как правило, сдвиги максимума огибающей контура спектральной полосы. Все это позволяет считать, что переход от анализа сольватохромных закономерностей, относящихся к огибающей электронной полосы, к соответствующим зависимостям для индивидуальных вибронных компонент позволит не только обеспечить получение более полной и точной информации о влиянии растворителя на оптические спектры молекул, но и создаст предпосылки для повышения уровня и достоверности ее теоретической интерпретации.

Характерным примером такой ситуации могут, на наш взгляд, служить материалы работ [3, 4], содержащих большой массив экспериментальных данных по совокупности спектроскопических характеристик (положение, интенсивность, форма) нескольких вибронных компонент полосы 1B_g антрацена в наблюдаемых спектрах поглощения $\kappa(\nu)$ и спектрах коэффициента Эйн-

штейна для поглощения $B(\nu)$ ряда растворов при комнатной температуре.

Представляет интерес продолжить исследования, начатые в [3, 4] (см. также [5, 6]), принимая во внимание, что получаемые при этом результаты носят зачастую принципиальный характер, имеющий отношение ко многим фундаментальным проблемам современной молекулярной спектроскопии конденсированного состояния. Настоящая работа посвящена первой попытке последовательного применения представлений и соотношений полуэмпирической теории сольватохромии [1, 2] для количественной интерпретации общих закономерностей смещения вибронной компоненты, отвечающей чисто электронному переходу в интенсивной полосе 1B_g антрацена, при фазовом переходе газ-раствор-расплав при 500 К. Для решения поставленной задачи использовались результаты работы [7], позволяющие по аналогии с [3, 4] найти из экспериментальных данных [8] значения различных составляющих сольватационного смещения указанной вибронной компоненты. Напомним в связи с этим, что по определению измеряемый на опыте спектральный сдвиг полосы, обусловленный влиянием растворителя, записывается в виде

$$\Delta\nu_{0i}^s = \nu_{0i}^k - \nu_{0i}^r, \quad (1)$$

где ν_{0i}^k и ν_{0i}^r — частоты максимумов вибронной компоненты 0- i в спектрах $\kappa(\nu)$ раствора (расплава) и газа. В свою очередь, согласно [1, 2] имеем

$$\Delta\nu_{0i}^s = \Delta\nu_{0i(\text{дин})}^s + \Delta\nu_{0i(\text{стат})}^s, \quad (2)$$

причем

$$\Delta v_{0i(\text{дин})}^{\Sigma} = v_{0i}^{\kappa} - v_{0i}^B, \quad (3)$$

$$\Delta v_{0i(\text{стат})}^{\Sigma} = v_{0i}^B - v_{0i}^{\Gamma}, \quad (4)$$

где $\Delta v_{0i(\text{дин})}^{\Sigma}$ и $\Delta v_{0i(\text{стат})}^{\Sigma}$ – составляющие сольватационного смещения, определяемые межмолекулярными силами динамического и статического характера [2–4], а v_{0i}^B – частота максимума 0–*i*-компоненты в спектре коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$ раствора или расплава.

В табл. 1 приведены заимствованные из [7] значения частот, отвечающих максимумам вибронных компонент 0–0, 0–1 и 0–2 полосы 1B_g антрацена в спектрах $\kappa(\nu)$ всех исследованных систем, включая газовую фазу. Здесь же даны для сравнения соответствующие частоты максимума огибающей исследованной вибронной полосы (v_{Σ}^{κ}) и значения сольватационного смещения максимумов огибающей и упомянутых выше вибронных компонент. Анализ этих данных подтверждает все основные результаты, полученные ранее в работе [3]. Так, опять обращает на себя внимание тот факт, что спектральные сдвиги вибронных компонент заметно меньше (в ~1.5–2 раза) соответствующих сдвигов максимума огибающей. Кроме того, воспроизводится закономерность, согласно которой величина сольватационного смещения 0–0-компоненты отличается от таковой для компонент 0–1 и 0–2, хотя при 500 К это отличие выражено значительно слабее, чем при комнатной температуре. Последнее обстоятельство вызвано, по-видимому, тем, что в области высоких температур явление дисперсии эффективного поля световой волны, обусловленное межмолекулярными взаимодействиями резонансной (расплав) и индуктивно-резонансной (раствор) природы, оказывает меньшее воздействие на формирование контура и, следовательно, колебательной структуры исследуемой вибронной полосы по сравнению с полученным при 300 К. В пользу этого свидетельствует прежде всего общее ослабление сольватохромного эффекта с ростом температуры, выражающееся в коротковолновом

смещении всех полос, а также заметное температурное уширение как огибающей, так и каждой из вибронных компонент [3].

Обратимся теперь к попытке прямого количественного сопоставления теоретических соотношений, описывающих сольватохромные эффекты на полосе вибронной 0–0-компоненты, с экспериментальными данными, имея в виду, что, как следует из табл. 1, спектральные сдвиги указанной полосы достаточно полно характеризуют (в отличие от максимума огибающей) изменение положения всей системы электронно-колебательных переходов. В табл. 2 приведены заимствованные из работы [7] значения частот максимумов полосы 0–0-компоненты в спектрах $\kappa(\nu)$ и $B(\nu)$ всех исследованных систем, а также найденные с их помощью по формулам (1)–(4) значения различных составляющих их сольватационного смещения. Теоретическая оценка динамической (резонансной и индуктивно-резонансной) составляющей осуществлялась с использованием известного соотношения [2, 9, 10]

$$\Delta v_{\text{дин}}^p = -\frac{he^2 f}{4\pi^2 m \nu a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}, \quad (5)$$

где e и m – заряд и масса электрона, f и ν – сила осциллятора и частота максимума спектральной полосы, a – эффективный радиус взаимодействия (онсагеровский радиус молекулы растворенного вещества), n – показатель преломления растворителя n_p (разбавленный раствор) или фоновый показатель преломления жидкости n_{ϕ} (расплав).

Что же касается статических межмолекулярных взаимодействий, то в растворах неполярных веществ, к которым относится антрацен, их описание сводится, как известно, в основном к необходимости учета сил отталкивания и сил притяжения дисперсионной природы. При этом общее выражение для статической составляющей сольватационного смещения имеет согласно [2, 3, 11], следующий вид:

$$\Delta v_{\text{стат}}^p = \Delta v_{\text{отт}}^p + \Delta v_{\text{дисп}}^p, \quad (6)$$

Таблица 1. Положения (v_{Σ}^{κ} , v_{0i}^{κ}) и сольватационные смещения (Δv_{Σ} , Δv_{0i}) максимумов огибающей и вибронных компонент 1B_g -полосы поглощения в спектрах $\kappa(\nu)$ антрацена (см⁻¹)

Состояние	<i>T</i> , К	v_{Σ}^{κ}	v_{00}^{κ}	v_{01}^{κ}	v_{02}^{κ}	$-\Delta v_{\Sigma}$	$-\Delta v_{00}$	$-\Delta v_{01}$	$-\Delta v_{02}$
Газ	–	42200	40950	42270	43550	–	–	–	–
Раствор в декане	300	39500	39500	40530	41760	2700	1450	1740	1790
Раствор в декане	500	39950	39950	41150	42450	2250	1000	1120	1100
Расплав	500	38450	38450	39650	40950	3750	2500	2620	2600

Таблица 2. Экспериментальные ($\Delta\nu_{00}^3$) и вычисленные ($\Delta\nu_{00}^p$) значения различных составляющих сольватационного смещения вибронной 0–0-компоненты 1B_g -полосы поглощения антрацена (см^{-1})

Состояние	T, К	ν_{00}^k	ν_{00}^B	$-\Delta\nu_{00}^3$ (лин)	$-\Delta\nu_{00}^3$ (стат)	$-\Delta\nu_{00}^3$	$-\Delta\nu_{00}^p$ (лин)	$-\Delta\nu_{00}^p$ (дисп)	$\Delta\nu_{00}^p$ (отт)	$-\Delta\nu_{00}^p$ (стат)	$-\Delta\nu_{00}^p$
Газ	–	40950	40950	–	–	–	–	–	–	–	–
Раствор в декане	300	39500	40010	510	940	1450	740	2600	1700	900	1640
Раствор в декане	500	39950	40480	530	470	1000	730	2000	1400	600	1330
Расплав	500	38450	40200	1750	750	2500	1200	2800	1800	1000	2200

где

$$\Delta\nu_{\text{отт}}^p = \frac{2}{3} \frac{\alpha_e}{a^3} \left(1 - \frac{\alpha_g}{\alpha_e}\right) f(n), \quad (7)$$

$$\Delta\nu_{\text{дисп}}^p \approx \frac{(\alpha_g - \alpha_e)}{a^3} f(n), \quad (8)$$

причем

$$f(n) = \left(\frac{3}{2} \frac{I_p}{I + I_p}\right) \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (9)$$

Здесь α_g и α_e – поляризуемости молекулы растворенного вещества в основном и возбужденном состоянии, I и I_p – первые потенциалы ионизации взаимодействующих молекул (индекс “p” относится к молекуле растворителя), а смысл остальных величин ясен из изложенного выше. Отметим, что в случае однокомпонентной жидкости (расплав) формула (9) приобретает вид

$$f(n) = \frac{3}{4} I \frac{n_\phi^2 - 1}{n_\phi^2 + 2}, \quad (10)$$

где n_ϕ – упоминавшееся выше фоновое значение показателя преломления расплава.

Окончательные результаты выполненных с помощью выражений (5) – (10) расчетов различных составляющих сольватационного смещения полосы поглощения вибронной 0–0-компоненты приведены в табл. 2. Как уже неоднократно отмечалось, точность таких расчетов пока не превышает 20 – 30%. При этом использовались следующие значения молекулярных параметров исследованных систем, заимствованные, как и ранее, из работы [12]: $\alpha_g = 26 \text{ \AA}^3$, $\alpha_e \approx 70 \text{ \AA}^3$, $a = 6.0 \text{ \AA}$; $I = 7.4 \text{ эВ}$; $I_p \approx 10 \text{ эВ}$. Сила осциллятора f полосы 1B_g для раствора в декане при 300 К принималась равной 4.5 [6], а для раствора и расплава при 500 К – близкой к 5. Показатель преломления декана при 500 К, оцененный из рефрактометрических и денситометрических данных, оказался равным 1.32, а фоновый показатель преломления жидкого антрацена при той же температуре близок к 1.53.

Как показывает анализ данных табл. 2, результаты расчетов во всех случаях находятся в хорошем согласии с экспериментально измеренными величинами, т.е. дают достаточно полную количественную интерпретацию полученной в работе [7] совокупности сольватохромных данных. При этом теория позволяет не только правильно предсказать все основные особенности изучаемого фотофизического явления, включая такой тонкий эффект, как температурное смещение спектра раствора, но и дает возможность вскрыть механизмы сольватационных процессов, ответственных за те или иные спектроскопические эффекты. Важно отметить, что, как следует из табл. 1 и 2, значения сольватационных сдвигов огибающей электронно-колебательной полосы коррелируют с теоретическими оценками значительно хуже, чем соответствующие данные, относящиеся к индивидуальным вибронным компонентам.

Таким образом, результаты настоящего исследования показывают, что развиваемые нами представления и основанная на них полуэмпирическая теория сольватохромных (сольватофлуорохромных) явлений позволяет с единой точки зрения интерпретировать не только большой массив экспериментальных данных, относящихся к растворам антрацена в различных растворителях при комнатной температуре [3, 4], но и существенно более сложные спектроскопические закономерности, наблюдающиеся в широком температурном интервале при фазовом переходе газ–раствор–расплав [7, 8]. Все это служит, на наш взгляд, дополнительным важным подтверждением уже упоминавшегося выше вывода о том, что при изучении сольватохромии интенсивных электронно-колебательных спектров поглощения и излучения особое значение приобретает переход от рассмотрения зависимостей смещения огибающей контура полосы к исследованию сольватационных сдвигов ее отдельных вибронных компонент (прежде всего полосы 0–0-перехода). Последнее, в свою очередь, требует выполнения в подобных случаях сравнительного колебательного анализа как наблюдаемых на опыте спектров $\kappa(\nu)$, так и спектров коэффициента

Эйнштейна $B(\nu)$, причем эта процедура становится, как показано, необходимым этапом анализа сольватохромных закономерностей, обеспечивающим повышение точности и достоверности получаемой информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972.
2. Сольватохромия: проблемы и методы / Под ред. Н.Г. Бахшлева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989.
3. Коровина В.М., Бахшиев Н.Г. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 73. № 4. С. 694.
4. Коровина В.М., Бахшиев Н.Г. // Там же. С. 719.
5. Коровина В.М., Бахшиев Н.Г. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 2. С. 286.
6. Коровина В.М., Бахшиев Н.Г. // Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69. № 4. С. 797.
7. Коровина В.М., Бахшиев Н.Г. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3.
8. Альперович Л.И., Хрипунов П.К. // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 42. № 6. С. 878.
9. Либов В.С. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 4. С. 817.
10. Бахшиев Н.Г. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 5. С. 855.
11. Бахшиев Н.Г. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. № 1. С. 37.
12. Бахшиев Н.Г., Коровина В.М., Питерская И.В. // Там же. 1984. Т. 57. № 3. С. 444.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.125.5

АТОМНАЯ ДИНАМИКА ЖИДКОГО КАЛИЯ
В ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ 340 - 550 К

© 1994 г. М. В. Заезжев, М. Н. Ивановский, А. Г. Новиков, В. В. Савостин, А. Л. Шимкевич

Физико-энергетический институт, Обнинск

Поступила в редакцию 09.04.93 г.

Из экспериментальных данных по неупругому рассеянию медленных нейтронов жидким калием при температурах 340, 440, 550 К получен частотный спектр колебаний атомов расплава, который в исследованном интервале температур демонстрирует слабую температурную зависимость. На основе частотного спектра в указанной температурной области рассчитан ряд других микродинамических характеристик жидкого калия: автокорреляционная скоростная функция, среднеквадратичное смещение атома, среднеквадратичная амплитуда колебаний атома, силовая постоянная межатомного взаимодействия, а также постоянная Грюнайзена.

Расплавы щелочных металлов в течение уже многих лет вызывают устойчивый интерес исследователей. Они представляют собой реальный пример простой жидкости, что расширяет возможности экспериментального изучения физики жидкого состояния. Здесь можно выделить исследования с использованием методов нейтронного рассеяния, которые позволяют получить информацию как о структурных особенностях расплавов, так и о динамике их атомов. Наиболее полно в настоящее время изучены такие металлы, как натрий, рубидий и цезий, и практически не исследован калий. В то же время физические свойства жидкого калия на микроуровне, его атомная динамика представляют несомненный интерес, в основе которого лежат и чисто научные, и практические причины.

Поскольку сечение рассеяния нейтронов на атомах калия включает в себя как когерентную, так и некогерентную составляющие, нейтронно-динамический эксперимент позволяет получить информацию и об индивидуальных движениях атомов, и о коллективных модах, существующих в этой жидкости. Последнее обстоятельство представляется весьма ценным, так как позволяет глубже и шире понять физическую природу исследуемого объекта. Смешанный характер рассеяния, однако, существенно усложняет обработку результатов эксперимента и их физическую интерпретацию.

Данная работа посвящена анализу экспериментальных результатов по неупругому рассеянию медленных нейтронов жидким калием в температурном интервале 340 - 550 К. Главная цель этого анализа заключается в том, чтобы получить частотный спектр (ЧС) колебаний атомов расплава, который затем используется для расчета

ряда других микродинамических характеристик жидкого калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения по неупругому рассеянию нейтронов жидким калием были выполнены на двойном времяпролетном спектрометре медленных нейтронов ДИН-2ПИ, расположенном на одном из нейтронных пучков импульсного реактора ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ (г. Дубна). В эксперименте использовали нейтроны с низкой начальной энергией: $E_0 = 4.0$ мэВ, что обеспечивало разрешение спектрометра в упругом пике $\Delta E_0 = 0.16$ мэВ. Сочетание малых углов рассеяния ($10^\circ < \theta < 50^\circ$) с низкой начальной энергией нейтронов приводило к тому, что реализуемая в эксперименте область передач волнового вектора нейтрона k располагалась слева от главного максимума структурного фактора $S(k)$ жидкого калия. Это позволило существенно ослабить влияние когерентных эффектов, которые затрудняют выделение из дважды-дифференциального сечения (ДДС) рассеяния нейтронов его некогерентной составляющей, непосредственно связанной с ЧС колебаний атомов жидкого калия.

Эксперименты выполняли при температурах расплава 340, 440 и 550 К (температура плавления калия 336.50 К). Исследуемый образец, непосредственно находившийся в нейтронном пучке, представлял собой тонкостенный цилиндр из арможелеза (толщина стенки 0.2 мм) высотой 16 см и диаметром 12 см. Этот цилиндр был плотно посажен в алюминиевую оболочку толщиной 1 мм и наполнен дистиллированным калием.

Более подробно описание нейтронного спектрометра, образца расплава и условий эксперимента представлено в [1, 2].

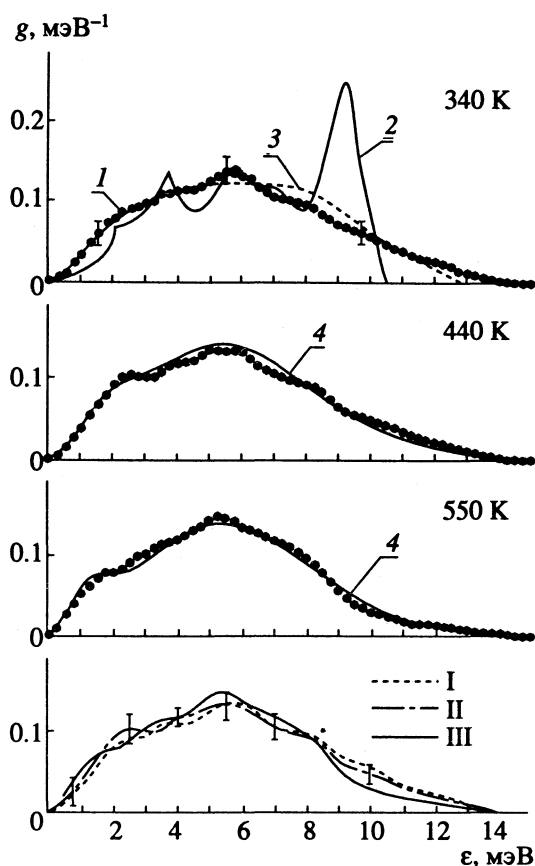


Рис. 1. Частотные спектры колебаний атомов жидкого калия $g(\epsilon)$: 1 – данная работа; 2 – фоновый спектр твердого калия (300 К, расчет [9]); 3 – молекулярно-динамический расчет (340 К, [10]); 4 – расчет по формулам (1) и (2); I – 340, II – 440, III – 550 К.

Применяемая нами методика обработки результатов нейтронно-динамического эксперимента детально изложена в [3]. Частотный спектр извлекается из некогерентной составляющей ДДС рассеяния с помощью итерационной процедуры, основанной на сравнении экспериментальных ДДС рассеяния с расчетными, адекватными наблюдаемому. В свою очередь, адекватные ДДС находятся с помощью программного комплекса SLOWN [4], который в некогерентном приближении рассчитывает ДДС рассеяния и отдельные его составляющие (однофононную, многофононную, квазиупругую) на основе той или иной динамической модели рассеивателя с учетом эффектов конечных размеров образца (самоэкранирование, многократное рассеяние) и заданной разрешающей способности спектрометра.

Предварительный анализ результатов эксперимента показал, что, несмотря на принятые меры, полностью избавиться от влияния когерентных эффектов не удалось: ЧС, полученные в рамках некогерентного приближения, оказались зависящими от угла рассеяния. Все дело в том, что в полном сечении рассеяния калия содержится

весьма значительная когерентная составляющая: по одним данным [5] $\sigma_{\text{ког}}/\sigma_{\text{нког}} \sim 2$, по другим [6] $\sigma_{\text{ког}}/\sigma_{\text{нког}} \sim 7$. В этих условиях потребовался специальный учет когерентных эффектов, для чего программный комплекс SLOWN был дополнен блоком расчета когерентной составляющей ДДС в рамках “вязко-упругой” модели Лавси [7], использовавшейся ранее в аналогичных процедурах при обработке данных нейтронно-динамического эксперимента на жидком натрии [8]. Такой учет когерентных эффектов существенно уменьшил расхождения в форме ЧС, полученных на различных углах рассеяния, приблизив эти расхождения к уровню экспериментальных ошибок.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Частотные спектры жидкого калия для трех температур приведены на рис. 1. Для каждой температуры экспериментальная кривая получена усреднением по четырем углам рассеяния: 11° , 16° , 21° , 26° . Приводимые ошибки представляют собой среднеквадратичные отклонения этих парциальных кривых от среднего. Видно, что ошибки весьма значительны, так как некогерентная однофононная компонента ДДС, из которой непосредственно извлекается ЧС, составляет лишь небольшую часть полного ДДС рассеяния.

При сравнении экспериментального ЧС, соответствующего температуре 340 К, с фоновым спектром твердого калия при 300 К [9] (кривая 2, рис. 1) обращает на себя внимание тот факт, что в ЧС жидкости фактически полностью исчезла структурированность, характерная для твердого тела. В то же время наблюдается неплохое совпадение экспериментального ЧС с результатами молекулярно-динамических расчетов [10, 11], проведенных для жидкого калия при той же температуре (кривая 3). Следует иметь в виду, что экспериментальные ЧС на рис. 1 не содержат вклада диффузионных мод, поскольку в процессе извлечения ЧС квазиупругая составляющая ДДС рассеяния исключалась из рассмотрения. Поэтому для сравнения ЧС с результатами молекулярно-динамического расчета [10] из последнего вычитался вклад диффузионных мод, оцененный на основе модели непрерывной диффузии [12].

В нижней части рис. 1 экспериментальные ЧС для всех трех температур сведены вместе. Видно, что с ростом температуры имеет место явное “смягчение” ЧС, однако различия между $g(\epsilon)$, относящимися к 340 и 550 К, за исключением области больших передач энергии, не превосходят экспериментальных ошибок. Поэтому температурную зависимость ЧС в исследованном интервале температур следует квалифицировать как слабую.

Возможная физическая интерпретация экспериментального ЧС состоит в предположении, что $g(\epsilon)$ является суперпозицией двух составляющих,

соответствующих продольной (l) и поперечной (t) модам. Записав каждую из этих составляющих в форме, предложенной в [13], получим:

$$g(\epsilon) = g_l(\epsilon) + g_t(\epsilon) = \frac{4\epsilon^2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{A_l}{\epsilon_l^3} \exp(-\epsilon^2/\epsilon_l^2) + \frac{A_t}{\epsilon_t^3} \exp(-\epsilon^2/\epsilon_t^2) \right], \quad (1)$$

где ϵ_l и ϵ_t – энергии возбуждения, соответствующие максимумам парциальных кривых $g_l(\epsilon)$ и $g_t(\epsilon)$, а A_l и A_t – их относительные веса ($A_l + A_t = 1$). Приняв для A_l и A_t значения $A_l = 0.335$, $A_t = 0.665$ ($A_l : A_t = 1 : 2$), находим значения ϵ_l и ϵ_t , обеспечивающие наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных. При этом удастся получить лишь качественное согласие расчета с экспериментом. Значительно лучшего описания экспериментальных кривых выражением (1) можно добиться, если веса A_l и A_t также сделать свободными параметрами, сохранив, однако, условие $A_l + A_t = 1$. Результаты такого расчета представлены на рис. 1 кривыми 4. При этом оказывается, что параметры ϵ_l и ϵ_t (мэВ) зависят от температуры примерно линейно:

$$\epsilon_{l,t}(T) = \begin{cases} \epsilon_l^0 - a_l T = (5.93 - 1.08 \times 10^{-3} T) \\ \epsilon_t^0 - a_t T = (2.50 - 2.12 \times 10^{-3} T), \end{cases} \quad (2)$$

а веса A_l и A_t принимают значения $A_l = 0.92$; $A_t = 0.08$.

Зная ЧС колебаний атомов данного вещества, можно на основе известных соотношений (см., например, [14]) получить ряд других его микродинамических характеристик. В частности, для жидкого калия при трех температурах с использованием экспериментальных ЧС нами были рассчитаны: автокорреляционная скоростная функция $\psi(t)$, среднеквадратичное смещение атомов как функция времени $\Gamma(t)$; средний квадрат амплитуды колебаний атомов около положения равновесия $\overline{U^2}(T)$, средняя силовая постоянная межатомного взаимодействия $\overline{K}(T)$ и среднеквадратичная сила $\overline{F^2}(T)$, действующая на атом жидкого калия в силовом поле соседей.

Среднеквадратичное смещение атомов как функция времени связано с ЧС соотношением:

$$\Gamma(t) = \frac{\hbar^2}{M} \int_0^\infty [g(\epsilon)/\epsilon] \text{cth}(\epsilon/2kT) \times \times (1 - \cos \epsilon t/\hbar) d\epsilon. \quad (3)$$

Полученная зависимость $\Gamma(t)$ приведена на рис. 2. Как и следует ожидать из (3), при малых t функция $\Gamma(t) \sim t^2$, т.е. частица ведет себя газоподобным образом, а при $t \rightarrow \infty$ зависимость $\Gamma(t)$ выхо-

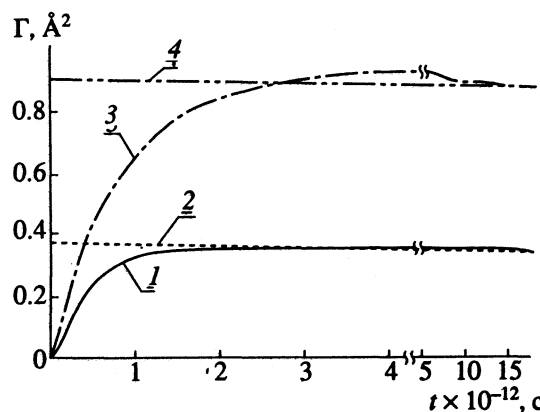


Рис. 2. Среднеквадратичное смещение атома жидкого калия для двух температур 340 (1, 2) и 550 К (3, 4): 1, 3 – $\Gamma(t)$; 2, 4 – $\overline{U^2}$.

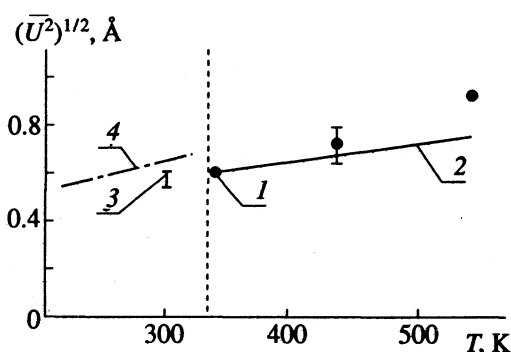


Рис. 3. Среднеквадратичная амплитуда колебаний атомов жидкого калия $(\overline{U^2})^{1/2}(T)$: 1 – данная работа; 2 – оценка по (6); 3 – твердый калий (300 К, рентгенографические данные, [15]); 4 – твердый калий (расчет, [16]).

дит на асимптотику, осциллируя около величины $\overline{U^2}$ – среднеквадратичной амплитуды колебаний атомов в силовом поле соседей:

$$\Gamma(t)_{t \rightarrow \infty} = \overline{U^2} = \frac{\hbar^2}{M} \int_0^\infty [g(\epsilon)/\epsilon] \text{cth}(\epsilon/2kT) d\epsilon. \quad (4)$$

Эта величина связана с фактором Дебая–Уоллера соотношением

$$2W = \overline{U^2} \kappa^2. \quad (5)$$

Полученная нами по (4) температурная зависимость $(\overline{U^2})^{1/2}$ показана на рис. 3. При 340 К величина $(\overline{U^2})^{1/2} = 0.6 \text{ Å}$ и близка к среднеквадратичной амплитуде, найденной для калия рентген-дифракционным методом при комнатной температуре [15]: $(\overline{U^2})^{1/2} \approx (0.55 - 0.6) \text{ Å}$, и расчетным путем [16]: 0.65 Å (кривая 4). Согласно (4),

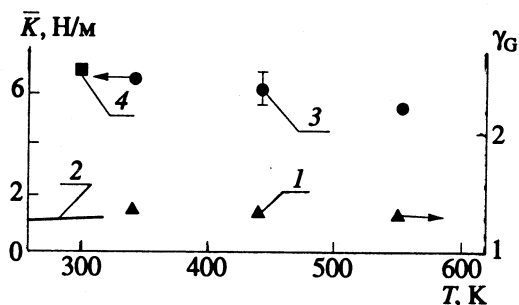


Рис. 4. Параметр Грюнрайзена γ_G (1, 2) и силовая постоянная межатомного взаимодействия $\bar{K}(T)$ (3, 4) в калии: 1, 3 – жидкий калий (данная работа); 2 – твердый калий [18]; 4 – твердый калий, 300 К (оценка по данным работы [9]).

при условии $\epsilon \ll kT$ в гармоническом приближении ($g(\epsilon)$ от температуры не зависит)

$$(\bar{U}^2)^{1/2}(T) \sim T^{1/2}. \quad (6)$$

Однако амплитуда колебаний атомов растет с температурой явно быстрее, чем предполагается “гармоническим” выражением (6) (кривая 2, рис. 3). Этот рост превосходит экспериментальные ошибки и подтверждает тем самым, что отмеченное выше температурное смягчение ЧС является реальным эффектом.

Полезная физическая информация может быть получена также из анализа температурной зависимости энергетических моментов ЧС. Так, первый момент

$$\bar{\epsilon}(T) = \int_0^\infty \epsilon g(\epsilon, T) d\epsilon \quad (7)$$

дает возможность найти усредненный по ЧС параметр Грюнрайзена [17]

$$\gamma_G = -\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \alpha_p. \quad (8)$$

Здесь α_p – коэффициент объемного расширения при постоянном давлении. Результаты представлены на рис. 4, из которого видно, что полученная нами постоянная Грюнрайзена для калия в интервале температур 340 – 550 К не зависит от температуры и близка к значению, найденному для твердого калия в окрестности точки плавления [18]. Малое значение параметра Грюнрайзена ($\gamma_G = 1 - 1.5$) является свойством жидкостей, для которых характерно слабое затухание коллективных мод (слабая “ангармоничность”) [19]. Отмечавшаяся выше незначительная температурная деформация ЧС, по-видимому, является отражением этого обстоятельства.

Второй момент ЧС, согласно [14], дает возможность оценить усредненную по направлению

силовую постоянную поля межатомных взаимодействий:

$$\bar{K}(T) = \overline{\nabla^2 V_i} = \frac{M}{\hbar^2} \int_0^\infty \epsilon^2 g(\epsilon, T) d\epsilon, \quad (9)$$

где

$$\overline{\nabla^2 V_i} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (\partial^2 V / \partial x_i^2) \quad (10)$$

и $V(x)$ – потенциал силового поля, в котором движется частица. Из рис. 4 видно, что силовая постоянная убывает с ростом температуры. Это означает ослабление силового поля и может рассматриваться как проявление эффектов ангармонизма. Они, однако, невелики и в интервале температур 340 – 550 К не превосходят 7%.

Таким образом, из анализа результатов нейтронно-динамического эксперимента, выполненного на жидком калии в температурном интервале 340 – 550 К, получен частотный спектр колебаний атомов этого расплава. Установлено, что ЧС жидкого калия при температуре 340 К заметно отличается от фононного спектра твердого калия при 300 К, но находится в удовлетворительном согласии с результатами молекулярно-динамического расчета. Обнаруженная нами слабая температурная зависимость ЧС и силовой постоянной межатомных взаимодействий, а также найденное малое значение параметра Грюнрайзена ($\gamma_G = 1.3$) подтверждают существующее представление о жидких щелочных металлах и, в частности, о калии, как о слабо “ангармонической” жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов А.В., Благовещенский Н.М., Блинов Б.К. и др. // Атомная энергия. 1989. Т. 66. № 3. С. 316.
2. Заезжев М.В., Ивановский М.Н., Новиков А.Г. и др. Исследование микродинамики расплава калий–кислород методом неупругого рассеяния медленных нейтронов. Установка и методика эксперимента. Препринт ФЭИ - 2154. Обнинск, 1990. 20 с.
3. Новиков А.Г., Лисичкин Ю.В., Фомичев Н.К. // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 9. С. 2233.
4. Ионкин В.И., Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерные константы. 1989. Вып. 1. С. 19.
5. Гуревич И.И., Тарасов Л.В. Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965. 607 с.
6. Bee M. Quasielastic Neutron Scattering. Bristol; Philadelphia: A. Hilger, 1988. 437 p.
7. Lovesey S. // J. Phys. C. 1971. V. 4. № 18. P. 3057.
8. Morkel C., Glaser W. // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. № 5. P. 3383.
9. Gurskii Z.A., Chushak Ya. G. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 157. P. 557.
10. Miranda J. // J. Phys. F. 1986. V. 15. № 1. P. 1.

11. Чесноков А.П., Полухин В.А., Пастухов Э.А. // Расплавы. 1989. Т. 3. № 1. С. 65.
12. Egelstaff P. Introduction to the Liquid State. L.; N.Y.: Acad. Press, 1967. 236 p.
13. Hubbard J., Beeby J. // J. Phys. C. 1969. V. 2. № 2. P. 556.
14. Турчин В.Ф. Медленные нейтроны. М.: Госатомиздат, 1963. 327 с.
15. Kumar S., Visvamiswara M. // Phys. Lett. 1971. V. 37A. № 2. P. 143.
16. Vaks V.G., Zarochentsev E.V., Kravchuk S.P. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1978. V. 85. № 1. P. 63.
17. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 382 с.
18. Shouten D., Swenson C. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. № 6. P. 2175.
19. Марч Р., Паринелло М. Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях. М.: Мир, 1986. 319 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5

АПРИОРНЫЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ФЛЮИДОВ НА МИКРОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТАХ

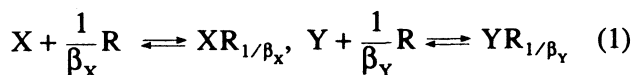
© 1994 г. А. М. Толмачев, Н. Г. Крюченкова, Т. О. Рябухова

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

Поступила в редакцию 29.10.92 г.

Метод априорного расчета характеристических кривых (изотерм) адсорбции компонентов смеси (ХККС) и других равновесных характеристик адсорбции, развитый ранее для бинарных систем, распространен на адсорбцию многокомпонентных смесей флюидов (газы, пары, жидкости) на микропористых адсорбентах (R_i). Показано, что расчеты ХККС, термодинамических функций, равновесных концентраций, коэффициентов равновесия и разделения и т.п. могут быть проведены на основе банка данных по адсорбции ограниченного набора бинарных систем без какой-либо экспериментальной информации об адсорбции многокомпонентных смесей на различных микропористых адсорбентах.

В рамках стехиометрической теории адсорбции (СТА) [1 - 3] адсорбция многокомпонентной смеси флюидов ($X, Y, 3, 4, \dots, i$) может быть охарактеризована набором процессов адсорбции компонентов на адсорбционных центрах адсорбента (R_i):



и конкурентного вытеснения любых пар компонентов из адсорбционного раствора при постоянных объемных долях всех других адсорбатов ($\theta_{XY} = \text{const}, z_{iR} = \text{const}, i = 3, 4, \dots$):



Равновесия соответствующих процессов описываются уравнениями "закона действующих масс" со стехиометрическими коэффициентами, зависящими (β_i - сильно, $\beta_{XY} = \beta_Y/\beta_X$ - весьма слабо) от температуры [1 - 3]:

$$\begin{aligned} \bar{K}_X(T) &= \frac{z_{XR} \gamma_{XR}}{z_X \gamma_X [(1 - k\theta_{XY} - k\sum z_{iR}) \gamma_R]^{1/\beta_X}} = \\ &= K_X(T, z_{XR}, z_{iR}) \frac{\gamma_{XR}}{\gamma_R^{1/\beta_X}}, \dots \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \bar{K}_{XY}(T) &= \frac{z_{XR} \gamma_{XR} (z_Y \gamma_Y)^{\beta_{XY}}}{z_X \gamma_X (z_{YR} \gamma_{YR})^{\beta_{XY}}} = \\ &= K_{XY}(T, z_{XR}, z_{iR}) \frac{\gamma_{XR}}{\gamma_{YR}^{\beta_{XY}}}, \dots \end{aligned} \quad (4)$$

В уравнениях (1) - (4) и далее $z_i = c_i / (c_i \gamma_i)_{\text{ст}}$, $z_{iR} = c_{iR} / (c_{iR} \gamma_{iR})_{\text{ст}}$, $c_i, c_{iR}, c_{i,\text{ст}}, c_{iR,\text{ст}}$ - концентрации компонентов в объемной (моль/л) и адсорбционной (моль/кг) фазах при равновесии и в стандартных состояниях компонентов, в качестве которых выбраны концентрации насыщенного пара ($c_{i,s}$) или чистой жидкости ($\tilde{c}_i^\circ$) (в случае $T > T_{\text{кр}}$ - "закритические" стандартные концентрации [1, 3, 4]) и равновесные им величины адсорбции ($c_{iR,\text{ст}} = c_{iR}^\circ$), $\gamma_i, \gamma_{iR}, \gamma_{i,\text{ст}}, \gamma_{iR,\text{ст}}$ - соответствующие коэффициенты активности, причем отсчетные состояния для $\tilde{\gamma}_{i,\text{ст}}$ в жидкости и адсорбционной фазе ($\gamma_{iR,\text{ст}}$) соответствуют выбранным стандартным состояниям, т.е. $\gamma_{i,\text{ст}} = 1$ и $\gamma_{iR,\text{ст}} = 1$, но $\gamma_{i,\text{ст}} = \gamma_{i,s}$; $\bar{K}_i, K_i, \bar{K}_{ij}, K_{ij}$ - термодинамические константы и коэффициенты равновесия процессов (1) и (2); θ_{ij} - доля заполнения объема микропор суммой адсорбатов i и j по отношению к заполнению в стандартных условиях ($\theta_{ij} = 1$); $N_{iR(j)}$ - доля i -го компонента от объема, занятого суммой адсорбатов i и j ; k - нормировочный множитель, определяющий выбор стандартного состояния адсорбента (c_R°) [1, 3]. В случае адсорбции из однокомпонентных объемных фаз соответствующие обозначения отмечаются индексом*, например $c_{iR}^*, \gamma_{iR}^*, \theta_i^*$ и т.д.

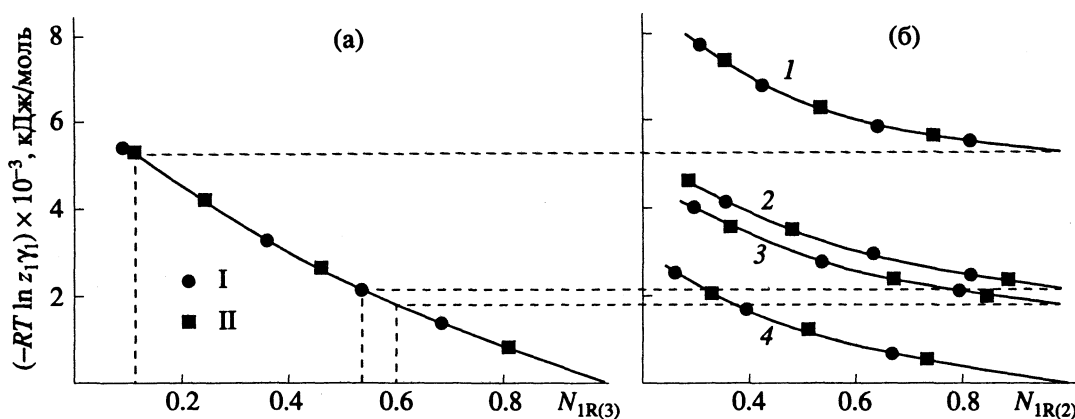


Рис. 1. Адсорбция (ХККС) этилацетата на цеолите СаХ из смесей: а – этилацетат (I) – бутиловый спирт (3) при $\theta_{13} = 1$, б – этилацетат (I) – пропиловый спирт (2) – бутиловый спирт (3) при $\theta_{12} = 0.1$ (I), 0.54 (2), 0.6 (3), 1.0 (4); $T = 293$ (I) и 323 К (II).

Из соображений баланса следует также

$$\begin{aligned} z_R + k\theta_{XY} + k \sum z_{iR} &= 1, \quad \beta_{ij} c_{iR}^o = c_{jR}^o, \\ c_{iR}^o &= k\beta_i c_{iR}^o, \quad c_R = c_R^o - \frac{c_{XR}}{\beta_X} - \frac{c_{YR}}{\beta_Y} - \sum \frac{c_{iR}}{\beta_i}, \\ \theta_{ij} &= \frac{\beta_{ij} c_{iR} + c_{jR}}{\beta_{ij} c_{iR}^o} = z_{iR} + z_{jR}, \\ N_{iR(i)} &= \frac{\beta_{ij} c_{iR}}{\beta_{ij} c_{iR} + c_{jR}} = \frac{z_{iR}}{\theta_{ij}}, \quad N_{iR(i)} + N_{jR(i)} = 1. \end{aligned} \quad (5)$$

При этом характеристические кривые компонентов смеси (ХККС), соответствующие процессам (1), представляют собой зависимости вида

$$[RT \ln z_X \gamma_X = f(N_{XR(Y)})]_{\theta_{XY}, z_{iR}, \dots}, \quad (6)$$

рассматриваемые вдоль сечения, соответствующего постоянным значениям всех z_{iR} , кроме произвольно выбранных двух (X, Y), и постоянному значению θ_{XY} .

Для описания равновесия в многокомпонентной системе необходим априорный (без использования какого-либо экспериментального материала по адсорбции рассматриваемой смеси) расчет равновесных концентраций компонентов в фазах (т.е. зависимостей (6)) в широком интервале температур, суммарных величин адсорбции и составов равновесных фаз и далее $\bar{K}_i$, K_i , $\bar{K}_{ij}$, K_{ij} , интегральных и дифференциальных термодинамических функций соответствующих процессов вдоль различных сечений с постоянными наборами тех или иных параметров, а также практически важных для оптимизации процессов разделения смесей веществ коэффициентов разделения соответствующих пар компонентов

$$\alpha_{XY} = c_{XR} c_Y / c_X c_{YR} = f(\theta_{XY}, z_{iR}, T, R_i). \quad (7)$$

При адсорбции жидких смесей поставленная задача может быть решена при использовании метода, развитого в работах [5 - 8] и распространенного на многокомпонентные смеси в [9 - 11]. Этот метод основан на сочетании СТА и особых, экспериментально обоснованных свойств характеристических кривых взаимного вытеснения компонентов (ХКВВ) адсорбционного раствора, соответствующих процессам (2). Однако в общем случае решение задачи может быть получено [12] только при сочетании СТА и особых свойств ХККС. В работе [12] применительно к адсорбции бинарных смесей флюидов было показано, что так же, как и ХКВВ [5 - 8], ХККС характеризуются выполнением трех экспериментально обоснованных свойств: "температурной инвариантности", "симбатности" и "подобия", позволяющих рассчитывать ХККС и далее равновесные концентрации компонентов, $\bar{K}_i$, K_i , $\bar{K}_{ij}$, K_{ij} , α и термодинамические функции процессов (1) и (2) при адсорбции большого числа бинарных смесей газов, паров или жидкостей на различных микропористых адсорбентах (R_i) в широком интервале температур и равновесных составов фаз без какой-либо информации об адсорбции этих смесей или составляющих их компонентов на основе банка данных об адсорбции ограниченного числа базовых бинарных смесей на одном из адсорбентов (R_i) при одной температуре и одном постоянном значении θ_{ij} . При этом каждый адсорбент должен быть охарактеризован изотермой (характеристической кривой (ХК)) некоторого "стандартного" пара (обычно бензол) при одной или двух температурах.

Так же, как и в случае ХКВВ [9 - 11], не вызывает сомнений возможность распространения указанных свойств ХККС на адсорбцию многокомпонентных смесей, причем особый интерес представляет использование первых двух (см. ниже),

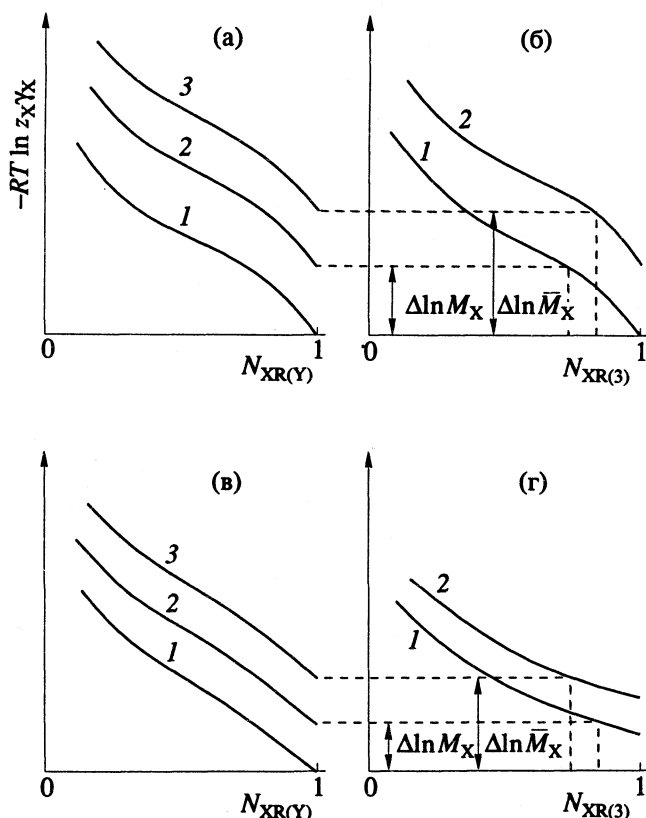


Рис. 2. Зависимости $RT \ln z_X \gamma_X = f(N_{XR})$ в системах: а – трехкомпонентных (X, Y, 3; $\theta_{XY} = \text{const}$, $z_{iR} = \text{const}$), б – двухкомпонентных (X, 3; $\theta_{X3} = \text{const}$, $z_{YR} = 0$); в – четырехкомпонентных (X, Y, 3, 4; $\theta_{XY} = \text{const}$, z_{3R} , $z_{4R} = \text{const}$), трехкомпонентных (X, 3, 4; θ_{X3} , $z_{4R} = \text{const}$, $z_{YR} = 0$); а: 1 – $\theta_{XY} = 1$, $z_{3R} = 0$; 2 – $\theta_{XY} < 1$, $z_{3R} = \text{const}$, $\theta_{XY3} = 1$; 3 – $\theta_{XY} < 1$, $\theta_{XY3} < 1$; б: 1 – $\theta_{X3} = 1$, $z_{3R} = 0$; 2 – $\theta_{X3} < 1$, $z_{3R} = \text{const}$, $\theta_{XY3} = 1$; 3 – $\theta_{X3} < 1$, $z_{3R} = \text{const}$, $\theta_{XY3} < 1$; в: 1 – $\theta_{XY} = 1$, z_{3R} , $z_{4R} = 0$; 2 – $\theta_{XY} < 1$, z_{3R} , $z_{4R} = \text{const}$, $\theta_{XY34} = 1$; 3 – $\theta_{XY} < 1$, z_{3R} , $z_{4R} = \text{const}$, $\theta_{XY34} < 1$; г: 1 – $\theta_{X3} = \theta_{XY3}$ (в), $\theta_{X34} = \theta_{XY34} = 1$; 2 – $\theta_{X3} = \theta_{XY3}$ (в), $\theta_{X34} = \theta_{XY34} < 1$. Пояснения в тексте.

точность расчетов на основе которых практически не уступает точности экспериментальных определений [12]. Действительно, на рис. 1 представлены ХККС при адсорбции трехкомпонентных жидких смесей на цеолите NaX, рассчитанные по данным [11]. Из рис. 1 видно, что ХККС температурно инвариантны, т.е., например [12]:

$$[RT \ln z_X \gamma_X(T) = RT_1 \ln z_X \gamma_X(T_1) + \Delta_X(T, T_1, \theta_X^* = \theta_{XY})]_{N_{XR(Y)}, \theta_{XY}, z_{iR}} \quad (8)$$

(в рассматриваемом случае поправки на отклонение от температурной инвариантности индивидуальных ХК компонентов X и Y (Δ) равны нулю [12].

Соответствующие ХККС (см. рис. 1) “симбатно” смещаются при переходе от θ_{XY} (1) к θ_{XY} (2)

($0.1 < \theta_{XY} \leq 1$) на постоянную при всех $0 < N_{XR} < 1$ величину $\Delta \ln \bar{M}_X$, $\Delta \ln \bar{M}_Y$, причем при данной температуре эти смещения могут быть рассчитаны по ХККС соответствующих компонентов, полученных в системах, содержащих на один компонент меньше (в данном случае системы X, 3 при $\theta_{X3} = 1$ и Y, 3 при $\theta_{Y3} = 1$ соответственно). При этом, как и в случае двухкомпонентных систем, ошибки расчетов близки к экспериментальным.

Таким образом, расчет равновесных характеристик адсорбции многокомпонентных смесей на микропористых адсорбентах может быть осуществлен следующим образом (см. рис. 2, 3). Поскольку в любом случае при $\theta_{XY} = 1$ система сводится к двухкомпонентной, то на первом этапе необходимый набор зависимостей (б) при $\theta_{XY} = 1$, $z_{iR} = 0$ для различных температур и микропористых адсорбентов (R_i) рассчитывается по уравнениям работы [12] по соответствующим базовым данным на основе использования свойства “подобия” ХККС в бинарных системах. На втором этапе последовательно рассчитываются смещения ХККС при изменении θ_{XY} от 1 до любых постоянных значений $\theta_{XY} > 0.1 - 0.15$ и соответствующих значений $z_{iR} = \text{const}$. В зависимости от числа компонентов смеси такие расчеты проводятся при последовательном выборе в качестве пар X, Y нескольких (минимально необходимых) комбинаций соответствующих адсорбтивов.

Расчет смещений при переходе от $\theta_{XY} = 1$ к $\theta_{XY} < 1$ показан на рис. 2 и проводится по соотношениям, аналогичным полученным в [12]:

$$RT \ln z_X \gamma_X(\theta_{XY}, z_{iR}, N_{XR(Y)}, T) = RT \ln z_X \gamma_X \times (\theta_{XY} = 1, z_{iR} = 0, N_{XR(Y)}, T) - \Delta \ln \bar{M}_X(\theta_{XY}, z_{iR}, T). \quad (9)$$

Так, в случае адсорбции трехкомпонентных (X, Y, i = 3) жидких растворов ($\theta_{XY3} = 1$) смещение ХККС для компонента X рассчитывается по ХККС этого же компонента из бинарного жидкого раствора X, 3 (см. рис. 2а, 2б, кривые 2а и 1б; θ_{X3} (б) = θ_{XY3} (а) = 1).

При адсорбции из газовой или паровой фаз для θ_{XY3} (а) < 1 соответствующее смещение кривой 3а находится по кривой 2б, полученной для бинарной смеси X, 3 при θ_{X3} (б) = θ_{XY3} (а) < 1. Значения $N_{XR(3)}$ находятся по соотношению (см. (5))

$$N_{XR(3)} = [z_{XR(3)} = \theta_{XY} \text{ (а)}] / [\theta_{X3} \text{ (б)} = \theta_{XY3} \text{ (а)}], \quad (10)$$

поскольку кривые рис. 2а при $N_{XR(Y)} = 1$ соответствуют адсорбционным растворам, в которых $z_{YR} = 0$ и $z_{XR} = \theta_{XY}$. Значения $\Delta \ln \bar{M}_X$ рассчитываются в этом случае по соотношению

$$\Delta \ln \bar{M}_X(\theta_{XY}, z_{3R}, T) = -RT \ln z_X \gamma_X(T, \theta_{X3} = \theta_{XY3} = \theta_{XY} + z_{3R}, z_{YR} = 0, N_{XR(Y)} = \theta_{XY} / \theta_{XY3}). \quad (11)$$

Аналогично может быть проведен расчет смещений ХККС для компонента Y и далее для ХКВВ:

$$\Delta \ln \bar{M}_{XY} = \Delta \ln \bar{M}_X - \beta_{XY} \Delta \ln \bar{M}_Y. \quad (12)$$

При адсорбции четырехкомпонентных X, Y, 3, 4 жидких растворов ($\theta_{XY34} = 1$) смещение ХККС для компонента X рассчитывается, например, по его ХККС из трехкомпонентного жидкого раствора X, 3, 4 (см. рис. 2в, 2г, кривые 2в и 1г, $\theta_{X3}(\Gamma) = \theta_{XY3}(\text{в})$, $\theta_{X34}(\Gamma) = \theta_{XY34}(\text{в}) = 1$).

При адсорбции из газовой или паровой фаз для $\theta_{XY34} < 1$ смещение кривой 3в находится по кривой 2г, полученной для адсорбции трехкомпонентного раствора X, 3, 4 при $\theta_{X3}(\Gamma) = \theta_{XY3}(\text{в})$, $\theta_{X34}(\Gamma) = \theta_{XY34}(\text{в}) < 1$, $N_{XR(3)} = \theta_{XY3}/\theta_{XY34}$.

Значение $\Delta \ln \bar{M}_X$ рассчитывается по соотношению, аналогичному (11) по данным для трехкомпонентного раствора (X, 3, 4):

$$\begin{aligned} \Delta \ln \bar{M}_X(\theta_{XY}, z_{3R}, z_{4R}, N_{XR(Y)}, T) = & -RT \ln z_X \gamma_X \times \\ & \times (\theta_{X3} = \theta_{XY3}, \theta_{X34} = \theta_{XY34}, z_{YR} = 0, \quad (11a) \\ & z_{4R}, N_{XR(3)} = \theta_{XY3}/\theta_{XY34}, T). \end{aligned}$$

Очевидно, что значения правой части (11a) могут быть рассчитаны по (11) на основе соответствующих бинарных систем и, таким образом, необходимые значения $\Delta \ln \bar{M}_i$ в любой i -компонентной системе (а следовательно, и зависимости (6)) могут быть получены только по данным для необходимого набора бинарных систем, которые в свою очередь рассчитываются по базовым данным [12].

Аналогичные расчеты могут быть приведены для любых других парных комбинаций компонентов и, таким образом, получен весь необходимый набор значений $z_{XR}, z_{YR}, z_{3R}, z_{4R}$. Расчеты в пяти- (и т.д.) компонентных системах проводятся как описано выше.

Переход к другим температурам осуществляется с использованием (8). Так, например, температурная зависимость K_X по данным при T_1 при заданных значениях $\theta_{XY}, N_{XR(Y)}, z_{iR}$ может быть представлена в виде [12]:

$$\begin{aligned} \ln K_X(T) = & \ln \theta_{XY} + \ln N_{XR(Y)} - \frac{T_1}{T} \ln z_X \gamma_X \times \\ & \times (T_1, \theta_{XY}, N_{XR(Y)}, z_{iR}) - \frac{1}{\beta_i(T)} \ln (1 - k\theta_{XY} - \\ & - k\sum z_{iR}) - \frac{\Delta_X(T, T_1, \theta_X^* = \theta_{XY})}{RT}. \quad (13) \end{aligned}$$

Таким образом, в результате последовательных расчетов, проводимых в соответствии со схемой, представленной на рис. 3, без использования какой-либо дополнительной экспериментальной информации об адсорбции многокомпонентных смесей или составляющих их компонентов, на

основе достаточно ограниченного банка данных для базовых бинарных систем [12] могут быть получены равновесные концентрации компонентов в обеих фазах, значения K_i, K_{ij}, α_{ij} и далее соответствующих термодинамических функций ($\Delta G_i, \Delta H_i, \Delta S_i$), характеризующих процессы (1) и (2), вдоль сечений с различным набором постоянных значений параметров в широком интервале температур и равновесных составов фаз на различных микропористых адсорбентах (R_i).

Приведем в качестве примера формулы для расчета значений $\ln z_X \gamma_X, \ln z_Y \gamma_Y, \ln K_X, \ln K_Y$ в трех- и четырехкомпонентных системах с учетом выводов для бинарных систем [12]. Исходя из соотношений (9), (11), (11a) и выводов в [12], получим для систем (X, Y, 3)

$$\begin{aligned} RT_{XY} \ln z_X \gamma_X(T_{XY}, \theta_{XY}, z_{3R}, N_{XR(Y)}) = & RT_{XY} \ln z_X^* \times \\ & \times \gamma_X^*(\theta_X^* = \theta_{XY3}, z_{YR} = 0, z_{3R} = 0, T_{XY}) + RT_{AB} \times \\ & \times \Phi_{A(B)}(N_{AR(B)} = N_{XR(Y)}, T_{AB}) + RT'_{AB} \times \\ & \times \Phi'_{A(B)}(N'_{AR(B)} = \theta_{XY}/\theta_{XY3}, T'_{AB}), \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT_{XY} \ln K_X(T_{XY}, \theta_{XY}, z_{3R}, N_{XR(Y)}) = & RT_{XY} \times \\ & \times \ln K_X^*(\theta_X^* = \theta_{XY3}, z_{YR} = 0, z_{3R} = 0, T_{XY}) + \ln N_{XR(Y)} + \\ & + \ln \theta_{XY} - \ln \theta_{XY3} - RT_{AB} \Phi_{A(B)}(N_{AR(B)} = N_{XR(Y)}, T_{AB}) - \\ & - RT_{AB} \Phi'_{A(B)}(N'_{AR(B)} = \theta_{XY}/\theta_{XY3}, T'_{AB}), \quad (15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT_{XY} \ln z_Y \gamma_Y(T_{XY}, \theta_{XY}, z_{3R}, N_{XR(Y)}) = & RT_{XY} \ln z_Y^* \times \\ & \times \gamma_Y^*(\theta_Y^* = \theta_{XY3}, z_{XR} = 0, z_{3R} = 0, T_{XY}) + \frac{1}{\beta_{XY}(T_{XY})} \times \\ & \times RT_{AB} \Phi_{B(A)}(N_{AR(B)} = N_{XR(Y)}, T_{AB}) + \frac{1}{\beta_{XY}(T_{XY})} \times \\ & \times RT'_{AB} \Phi'_{B(A)}(N'_{AR(B)} = \theta_{XY}/\theta_{XY3}, T'_{AB}), \quad (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT_{XY} \ln K_Y(T_{XY}, \theta_{XY}, z_{3R}, N_{XR(Y)}) = & RT_{XY} \times \\ & \times \ln K_Y^*(\theta_Y^* = \theta_{XY3}, z_{YR} = 0, z_{3R} = 0, T_{XY}) + \\ & + \ln(1 - N_{XR(Y)}) + \ln \theta_{XY} - \ln \theta_{XY3} - \frac{1}{\beta_{XY}(T_{XY})} \times \\ & \times RT_{AB} \Phi_{B(A)}(N_{AR(B)} = N_{XR(Y)}, T_{AB}) - \frac{1}{\beta_{XY}(T_{XY})} \times \\ & \times RT'_{AB} \Phi'_{B(A)}(N'_{AR(B)} = \theta_{XY}/\theta_{XY3}, T'_{AB}). \quad (17) \end{aligned}$$

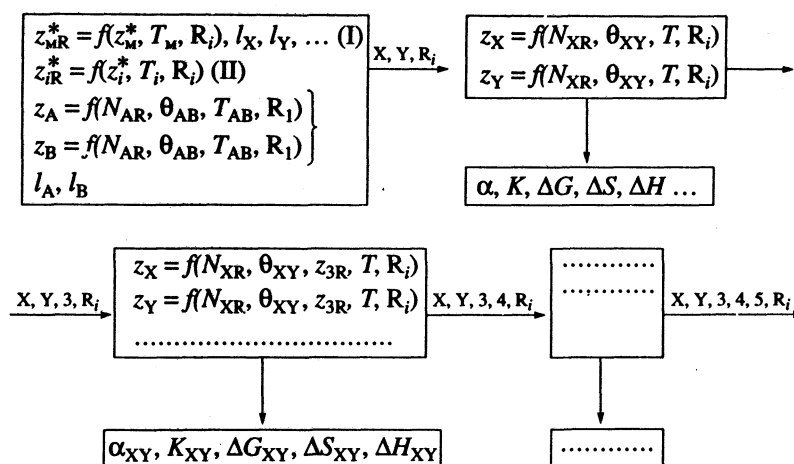


Рис. 3. Схема последовательного расчета равновесных характеристик адсорбции многокомпонентных смесей флюидов на микропористых адсорбентах.

Для адсорбции четырехкомпонентных систем (X, Y, 3, 4) имеем

$$RT_{XY} \ln z_X \gamma_X (T_{XY}, \theta_{XY}, z_{3R}, z_{4R}, N_{XR(Y)}) = RT_{XY} \times \\ \times \ln z_X^* \gamma_X^* (\theta_X^* = \theta_{XY34}, z_{3R} = 0, z_{4R} = 0, T_{XY}) + \\ + RT_{AB} \Phi_{A(B)} (N_{AR(B)} = N_{XR(Y)}, T_{AB}) + RT'_{AB} \times \\ \times \Phi'_{A(B)} (N'_{AR(B)} = \theta_{XY} / \theta_{XY3}, T_{AB}) + RT''_{AB} \times \\ \times \Phi''_{A(B)} (N''_{AR(B)} = \theta_{XY3} / \theta_{XY34}, T_{AB}), \quad (18)$$

$$RT_{XY} \ln z_Y \gamma_Y (T_{XY}, \theta_{XY}, z_{3R}, z_{4R}, N_{XR(Y)}) = RT_{XY} \times \\ \times \ln z_Y^* \gamma_Y^* (\theta_Y^* = \theta_{XY34}, z_{4R} = 0, z_{3R} = 0, T_{XY}) + \\ + \frac{1}{\beta_{XY}(T_{XY})} RT_{AB} \Phi_{B(A)} (N_{AR(B)} = N_{XR(Y)}, T_{AB}) + \\ + \frac{1}{\beta_{XY}(T_{XY})} RT'_{AB} \Phi'_{B(A)} (N'_{AR(B)} = \theta_{XY} / \theta_{XY3}, T_{AB}) + \\ + \frac{1}{\beta_{XY}(T_{XY})} RT''_{AB} \Phi''_{B(A)} (N''_{AR(B)} = \theta_{XY3} / \theta_{XY34}, T_{AB}). \quad (19)$$

Выражение для $\ln K_X$, $\ln K_Y$ строится аналогично (15) и (16) с учетом (18), (19) при замене $\ln \theta_{XY3}$ на $\ln \theta_{XY34}$. Комбинируя (14), (16) или (18), (19), легко получить выражение для ХКВВ.

Значения $\Phi_{A(B)}$, $\Phi_{B(A)}$ рассчитываются по базовым данным по соотношениям (26), (28) работы [12]. Индексами ' и '' в (14) - (19) отмечены дополнительные базовые системы. Если все компоненты однотипны по всем химическим свойствам, то базовые системы одинаковы, и величины $\Phi'_{i(j)}$, $\Phi''_{i(j)}$ могут быть заменены на $\Phi_{i(j)}$. В противном случае они выбираются по правилам, рассмотренным в [12]. Отметим также, что в правых

частях (14) - (19) переменными являются выражения, содержащие $\Phi_{A(B)}$ или $\Phi_{B(A)}$, которые изменяются при изменении $N_{AR(B)} = N_{XR(Y)}$.

Как показано в [12], основная ошибка расчетов возникает вследствие неточности рассчитываемых значений коэффициентов подобия при расчетах ХККС в бинарных системах по базовым данным на основе свойства "подобия" (10 - 15% в значениях K_i , K_{ij}). Поэтому при наличии экспериментальных данных в соответствующих бинарных системах точность последующих расчетов равновесия адсорбции многокомпонентных смесей практически не уступает точности эксперимента, выполнение которого чрезвычайно трудоемко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толмачев А.М. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 6. С. 529.
2. Толмачев А.М. // Там же. 1991. Т. 32. № 1. С. 10.
3. Tolmachev A.M. // Langmuir. 1991. № 7. Р. 1400.
4. Овчаренко И.Е., Фомкин А.А., Толмачев А.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. В печати.
5. Толмачев А.М., Артюшина Г.Г., Егоров Е.Н. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2117.
6. Артюшина Г.Г., Толмачев А.М., Егоров Е.Н. // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2122.
7. Артюшина Г.Г., Толмачев А.М., Егоров Е.Н. // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2127.
8. Артюшина Г.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988.
9. Рябухова Т.О., Рахлевская М.Н., Радзивилов М.С., Толмачев А.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 843.
10. Толмачев А.М., Рябухова Т.О., Рахлевская М.Н. // Там же. 1992. Т. 66. № 10. С. 2719.
11. Рябухова Т.О. Дис. ... канд. хим. наук. Саратов: СПИ, 1990.
12. Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г., Цурикова С.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 96.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.5

АДСОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПАРОВ НА ЦЕОЛИТЕ NaX

© 1994 г. Л. А. Ващенко, В. В. Кательникова, Н. Г. Крюченкова, А. М. Толмачев

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

Поступила в редакцию 29.10.92 г.

На основании ограниченной экспериментальной информации об адсорбции аргона, криптона, ксенона и азота и их бинарных смесей на цеолите NaX с использованием методов априорного расчета адсорбционных равновесий рассчитаны термодинамические характеристики адсорбции смесей ксенон-криптон и азот-аргон в широком интервале температур и равновесных составов фаз.

Экспериментальное изучение равновесия адсорбции бинарных смесей флюидов в широком интервале изменения температуры и равновесных составов фаз представляет собой весьма трудоемкую задачу. В настоящей работе были проведены расчеты термодинамических характеристик адсорбции на цеолите NaX бинарных смесей ксенон-криптон и азот-аргон в широком интервале изменения температур и равновесных составов фаз на основе ограниченной экспериментальной информации по адсорбции этих смесей, а также изотерм адсорбции составляющих их компонентов, полученных ранее [1, 2], с использованием методов априорного расчета адсорбционных равновесий, предложенных в работах [3, 4].

На рис. 1, 2 изотермы адсорбции аргона, азота, криптона и ксенона при различных температурах [1, 2] представлены в виде характеристических кривых (ХК), т.е. зависимостей вида

$$RT \ln z_i^* \gamma_i^* = f(\theta_i^*), \quad (1)$$

где $z_i^* = p_i^*/p_i^\circ \gamma_i^\circ$, $\theta_i^* = c_{iR}^*/c_{iR}^\circ$, p_i и c_{iR} – равновесные давление (кПа) и концентрация адсорбата (моль/кг) в адсорбционной фазе; p_i° , c_{iR}° – стандартные давление и концентрация адсорбата [4], γ_i° , γ_i^* – соответствующие коэффициенты активности. Индекс (*) относится к адсорбции индивидуальных адсорбтивов. Значения p_i° соответствуют давлению насыщенного пара чистых жидких адсорбтивов при данной температуре, а c_{iR}° – соответствующие им равновесные концентрации адсорбатов, которые находились путем обработки экспериментальных изотерм по уравнению Дубинина–Астахова [5]. При отсутствии изотерм при требуемой температуре значения c_{iR}° могут

быть рассчитаны на основании линейной зависимости [5]

$$\ln c_{iR}^\circ(T) = \ln c_{iR}^\circ(T_1) - \bar{\alpha}_i(T - T_1) \quad (2)$$

($\bar{\alpha}_i$ – коэффициент температурного расширения адсорбата). Соответствующие значения $f_i^\circ = p_i^\circ \gamma_i^\circ$ и c_{iR}° при выбранных для расчета температурах приведены в таблице.

Как видно из рис. 1б, 2б, ХК всех адсорбтивов представляют слабое отклонение от свойства “температурной инвариантности” [5] в области заполнений $\theta_i^* < 0.5 - 0.6$. Отметим, что ХК, полученные в [1, 2], хорошо согласуются с данными А.А. Фомкина в более широком интервале температур [6, 7].

В соответствии с [3, 4] экспериментальные данные по адсорбции бинарных смесей (X, Y) паров представлены на рис. 1, 2 в виде

Значения f_i° (кПа), c_{iR}° (моль/кг) на цеолите NaX для азота, аргона, криптона и ксенона и β_{XY} для смесей азот-аргон и ксенон-криптон при различных температурах

T, K	f_i°	c_{iR}°	f_i°	c_{iR}°	β_{XY}
	N ₂		Ar ₂		
100	766	9.85	240	10.8	1.10
140	3504	8.17	2261	9.39	1.15
160	6401	7.39	4123	8.17	1.14
	Kr		Xe		
150	610	7.17	34	5.58	0.89
170	1158	6.69	734	5.42	0.87
220	4715	5.64	885	5.00	0.81
270	11480	5.16	2734	4.62	0.78

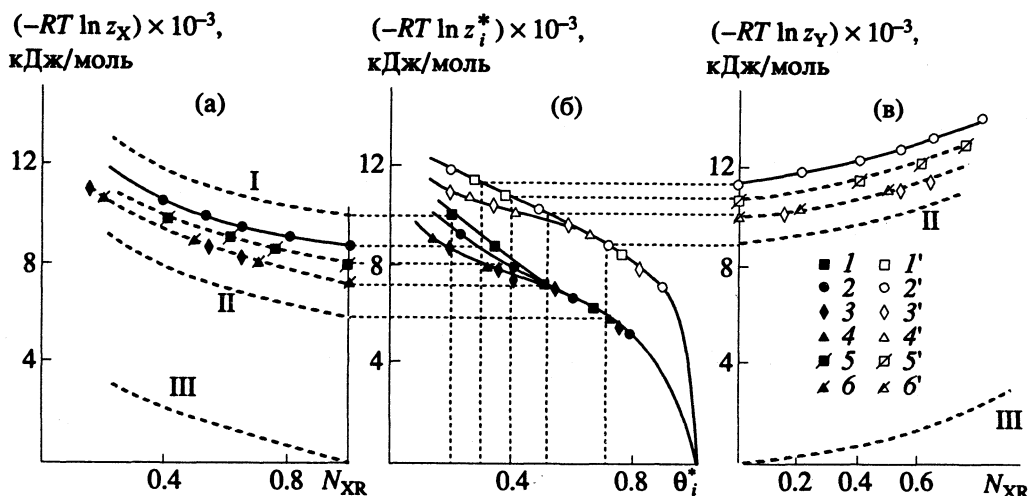


Рис. 1. Рассчитанные (пунктир) и экспериментальные (точки) ХККС (а, в) и ХК (б) для адсорбции компонентов X (1 - 6) и Y (1' - 6') и смеси криптон (X)–ксенон (Y) на цеолите NaX при 270 (1, 1'), 220 (2, 2', 5, 5', 6, 6'), 170 (3, 3'), 150 К (4, 4') и $\theta_{XY} = 0.2$ (кривая I, 270 К), 0.3 (2, 2'), 0.4 (5, 5'), 0.5 (3, 3', 6, 6'), 0.7 (кривая II, 250 - 270 К) и 1.0 (кривые III, 150 - 270 К). Пояснения в тексте.

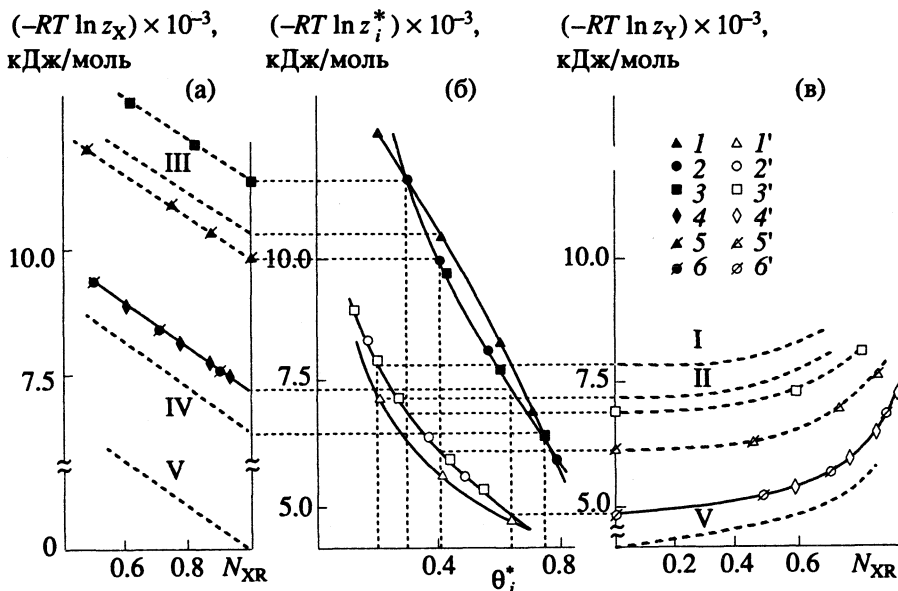


Рис. 2. Рассчитанные (пунктир) и экспериментальные (точки) ХККС (а, в) и ХК (б) для адсорбции компонентов X (1 - 6) и Y (1' - 6') и смеси азот (X)–аргон (Y) на цеолите NaX при 100 (1, 1'), 140 (2, 2', 4, 4'), 160 К (3, 3', 5, 5', 6, 6') и $\theta_{XY} = 0.2$ (кривая I, 140 - 160 К), 0.2 (кривая II, 100 К), 0.3 (3, 3'), 0.4 (6, 6'), 0.4 (кривая III, 100 К), 0.65 (4, 4', 6, 6'), 0.75 (кривая IV, 100 - 160 К) и 1.0 (кривые V, 100 - 160 К). Пояснения в тексте.

характеристических кривых адсорбции компонентов смеси (ХККС)

$$[RT \ln z_i \gamma_i = f(N_{iR})]_{\theta_{XY} = \text{const}}, \quad (3)$$

на основе которых могут быть рассчитаны также характеристические кривые взаимного вытеснения компонентов смеси (ХКВВ)

$$[RT(\beta_{XY}(T) \ln z_Y \gamma_Y - \ln z_X \gamma_X) = f(N_{XR})]_{\theta_{XY} = \text{const}}. \quad (4)$$

Здесь θ_{XY} – суммарная доля заполнения объема микропор адсорбатами по отношению к заполнению при стандартных условиях ($\theta_{XY} = 1$), N_{iR} – доля

объема, занимаемая i -м адсорбатом, от объема, занимаемого суммой компонентов X и Y:

$$\theta_{XY} = \frac{\beta_{XY} c_{XR} + c_{YR}}{\beta_{XY} c_{XR}^0} = z_{XR} + z_{YR}, \quad (5)$$

$$N_{XR} = \frac{\beta_{XY} c_{XR}}{\beta_{XY} c_{XR} + c_{YR}} = z_{XR} / \theta_{XY},$$

$\beta_i(T)$, $\beta_{XY}(T) = c_{YR}^0(T) / c_{XR}^0(T) = \beta_Y / \beta_X$ – стехиометрические коэффициенты процесса конкурентной адсорбции компонентов X и Y [3, 4] (см. таблицу):

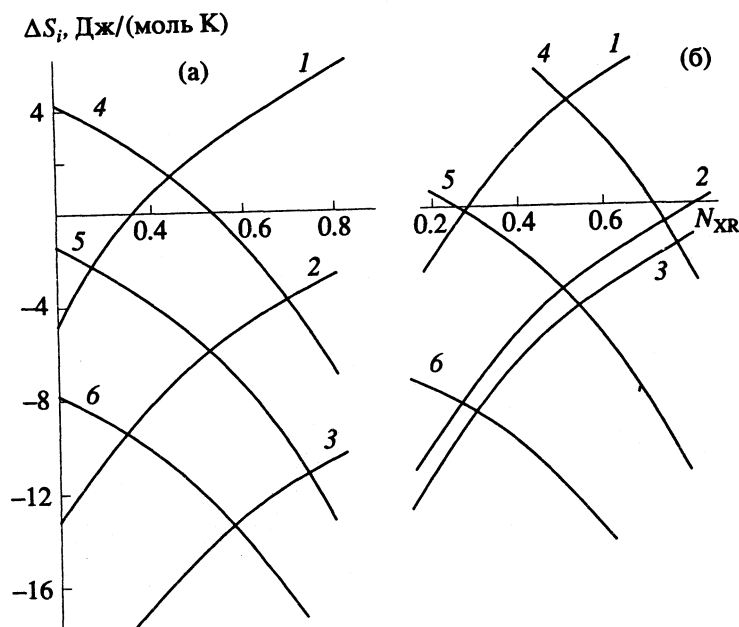


Рис. 3. Зависимости ΔS_i для адсорбции X (1 - 3) и Y (4 - 6) из их смеси на цеолите NaX от N_{XR} при $\theta_{XY} = 0.3$ (3, 6), 0.5 (2, 5), 0.7 (1, 4); X – азот (а), криптон (б), Y – аргон (а); ксенон (б).

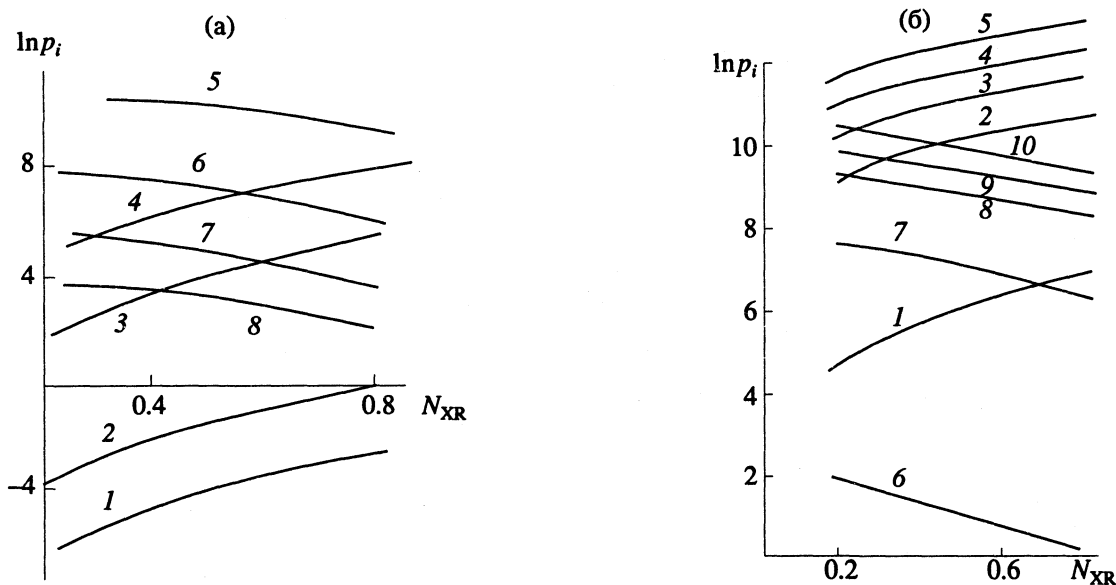
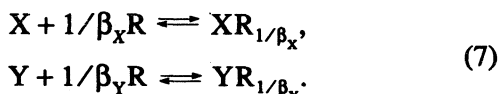


Рис. 4. Зависимости $\ln p_i$ от N_{XR} : а – адсорбция азота (1 - 4) и аргона (5 - 8) из их смеси на цеолите NaX при 100 К и $\theta_{XY} = 0.2$ (1, 8), 0.4 (2, 7), 0.8 (3, 6), 160 К и $\theta_{XY} = 0.4$ (4, 5); б – адсорбция криптона (1 - 5) и ксенона (6 - 10) из их смеси на цеолите NaX при 150 К и $\theta_{XY} = 0.4$ (1, 6), 220 К и $\theta_{XY} = 0.4$ (2, 7), 270 К и $\theta_{XY} = 0.2$ (3, 8), 0.4 (4, 9), 0.6 (5, 10).



и процессов их адсорбции из смеси:



Поскольку исходные экспериментальные зависимости вида (3) были получены при постоянных

значениях суммарного давления, то величина θ_{XY} несколько изменилась при изменении N_{iR} ($\Delta\theta_{XY} \sim 0.1 - 0.15$). Для получения ХККС при постоянных значениях θ_{XY} величины $RT \ln z_i \gamma_i$ пересчитывались в соответствии с [3] к некоторому среднему значению $\theta'_{XY} < \theta_{XY} < \theta''_{XY}$ с использованием ХК индивидуальных адсорбтивов и соотно-

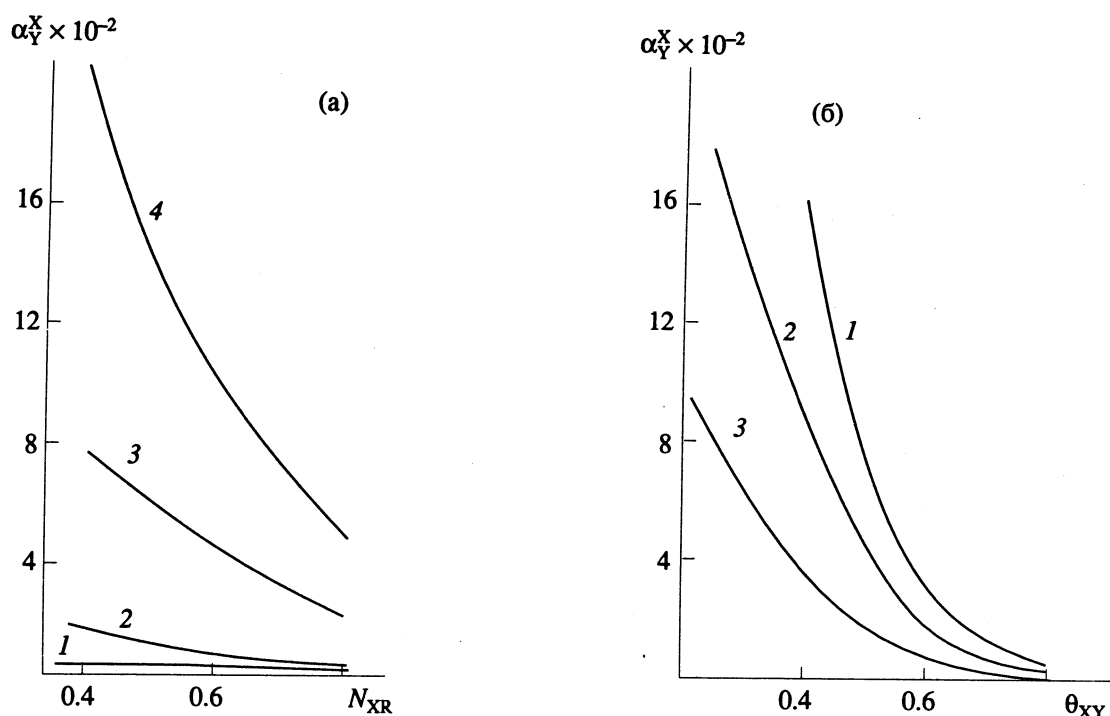


Рис. 5. Зависимости α_Y^X в системе N_2 -Ar-NaX от N_{XR} (а) при 160 К и $\theta_{XY} = 0.4$ (1), 100 К и $\theta_{XY} = 0.6$ (2), 0.4 (3), 0.2 (4) и от θ_{XY} (б) при 100 К и $N_{XR} = 0.4$ (1), 0.6 (2), 0.8 (3).

шения, вытекающего из “правила симбатности” ХККС [3]:

$$RT \ln z_i \gamma_i (\theta_{XY})_{N_{ir}} = RT \ln z_i \gamma_i (\theta'_{XY})_{N_{ir}} + RT \ln z_i^* \gamma_i^* (\theta_i^* = \theta'_{XY}) - RT \ln z_i^* \gamma_i^* (\theta_i^* = \theta'_{XY})_{N_{ir}} \quad (8)$$

Построенные таким образом ХККС (ХКВВ) считались экспериментальными, и все дальнейшие расчеты проводились на их основе. Если экспериментальные данные имелись при различных θ_{XY} и T , то в качестве исходных для расчетов выбирались зависимости (3) при одном значении θ_{XY} и T , а данные при других θ_{XY} и T сравнивались с рассчитанными и, таким образом, дополнительно подтверждали обоснованность методов, предложенных в [3] и основанных на двух общих свойствах ХККС.

1. Температурная зависимость ХККС однозначно определяется соответствующей зависимостью ХК. Если ХК температурно инвариантны, то и ХККС для различных температур не различаются. Если же ХК смещаются с изменением температуры на некоторую величину

$$\Delta_i(T, T_1, \theta_i^* = \theta_{XY}) = RT \ln z_i^* \gamma_i^* (\theta_i^* = \theta_{XY}, T) - RT \ln z_i^* \gamma_i^* (\theta_i^* = \theta_{XY}, T_1), \quad (9)$$

то и ХККС при всех N_{ir} симбатно смещаются на ту же величину Δ_i . Для рассматриваемых нами конкретных систем $\Delta_i = 0$ при $\theta_i^* = \theta_{XY} > 0.5 - 0.6$ и $\Delta_i \neq 0$ при $\theta_i^* = \theta_{XY} < 0.5 - 0.6$ (см. рис. 1, 2).

Таким образом, температурная зависимость ХККС, ХКВВ и далее термодинамические характеристики адсорбции смесей могут быть рассчитаны по ХККС при какой-либо одной температуре.

2. При изменении θ_{XY} в интервале $0.1 < \theta_{XY} \leq 1.0$ ХККС симбатно смещаются при всех N_{ir} на одну и ту же величину [3]. Это смещение легко находится по соответствующим ХК, как показано пунктирами на рис. 1, 2. Действительно, при $N_{ir} = 1$ соответствующие значения $RT \ln z_i \gamma_i$ должны, очевидно, совпадать с $RT \ln z_i^* \gamma_i^*$ при $\theta_i^* = \theta_{XY}$. Используя это свойство, можно по ХККС при каком-либо одном θ_{XY} построить их при других значениях θ_{XY} и, таким образом, рассчитать равновесные характеристики адсорбции в широком интервале изменений равновесного состава фаз (N_{XR}, θ_{XY}).

На рис. 1, 2 представлены результаты проведенных расчетов. Исходные ХККС представлены сплошными кривыми, рассчитанные – пунктирными. Различными значками отмечены экспериментальные данные. Так, для адсорбции смесей

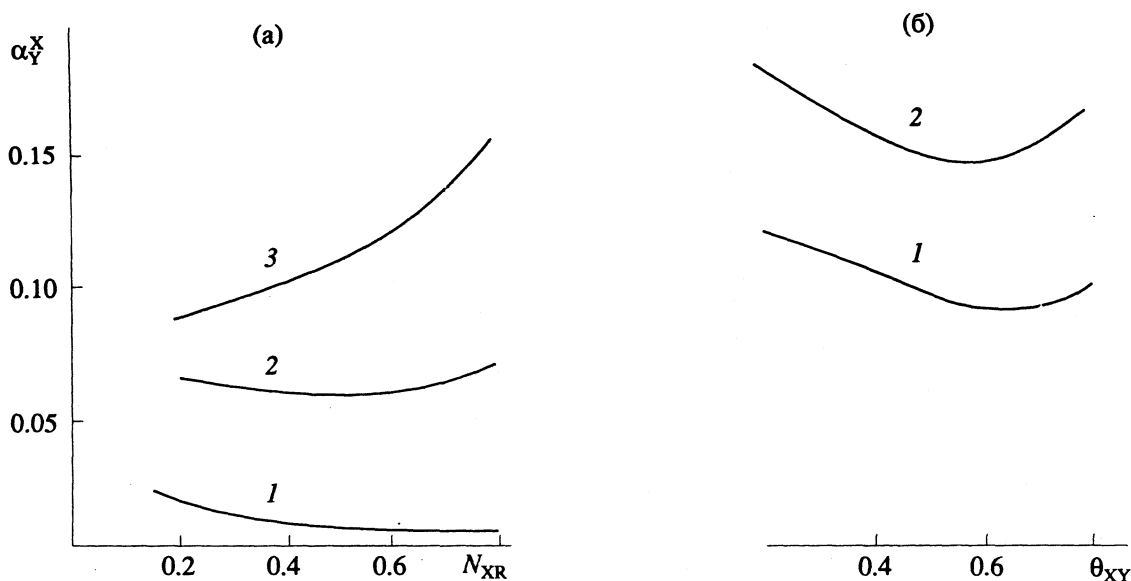


Рис. 6. Зависимость $\alpha_{YX}^{N_2}$ в системе Кг–Хе–NaX от N_{XR} (а) при $\theta_{XY} = 0.4$ и $T = 150$ (1), 220 (2), 270 К (3) и от θ_{XY} (б) при 270 К и $N_{XR} = 0.4$ (1), 0.8 (2).

азот (X)–аргон (Y) и криптон (X)–ксенон (Y) в качестве “базовых” были выбраны соответственно ХККС при $\theta_{XY} = 0.65$ и $T = 160$ К и ХККС при $\theta_{XY} = 0.30$ и $T = 220$ К.

Как видно из рис. 1, 2, ХККС, рассчитанные для других значений θ_{XY} и T , хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными, что дополнительно подтверждает надежность методов расчета, обоснованных в [3]. Ясно также, что возможности варьирования θ_{XY} и T при расчетах определяются наличием соответствующих данных об адсорбции индивидуальных адсорбтивов.

Как показано в [3], ошибки расчетов по описанной схеме не превышают, как правило, экспериментальные. Поэтому экспериментальные исследования равновесия адсорбции бинарных смесей веществ в широких интервалах изменений T , $0.1 < \theta_{XY} \leq 1.0$, $0 < N_{XR} < 1$ могут быть с успехом заменены соответствующими расчетами на базе ограниченного набора экспериментальных данных. По полученным зависимостям $RT \ln z_i \gamma_i = f(T, \theta_{XY}, N_{XR})$ могут быть проведены далее разнообразные расчеты соответствующих зависимостей равновесных характеристик адсорбции. В качестве примеров на рис. 3 - 7 представлены некоторые из них.

Отметим прежде всего, что зависимости дифференциальных мольных энтальпий адсорбции (ΔH_i), соответствующих переносу адсорбтива из стандартного состояния в объемной фазе в адсорбционный раствор заданного состава, совпадают с ХККС при $\Delta_i = 0$ и легко могут быть рассчитаны в общем случае ($\Delta_i \neq 0$) [3, 4]. Подчеркнем, что

значения $\Delta H_i = f(N_{XR})$ находятся не для постоянных величин адсорбции (c_{iR} , c_{jR}) компонентов, а для постоянных значений степени заполнения объема микропор суммой адсорбатов θ_{XR} . Соответствующие изменения дифференциальной мольной энтропии компонентов $\Delta S_i(N_{iR})_{\theta_{XY}}$ или $\Delta S_i(\theta_{XY})_{N_{iR}}$ рассчитываются по соотношению

$$\begin{aligned} \Delta S_i(N_{iR}, \theta_{XY}) = & R \ln N_{iR} + R \ln \theta_{XY} - \\ & - \frac{RT \beta_i(T_1) - RT_1 \beta_i(T)}{(T - T_1) \beta_i(T) \beta_i(T_1)} \ln(1 - k \theta_{XY}) - \\ & - \frac{\Delta_i(T, T_1, \theta_i^* = \theta_{XY})}{T - T_1} \end{aligned} \quad (10)$$

($k = 0.9$ – нормировочный множитель [3, 4]). Результаты расчетов $\Delta S_i(N_{iR})_{\theta_{XY}}$ представлены на рис. 3а, 3б. Температурная зависимость $\beta_i(T)$ находилась по (2) и (5) при $\beta_{N_2}(160) = 1$, $\beta_{Kr}(220) = 1$. Очевидно, что далее могут быть рассчитаны значения коэффициентов равновесия процессов (6) и (7) и т.д.

Используя данные таблицы и зависимости, приведенные на рис. 1, 2, можно также рассчитать зависимости парциальных давлений компонентов смеси и коэффициентов разделения α_Y^X от N_{XR} , θ_{XY} , T . На рис. 4 - 7 представлены в качестве примера некоторые из этих зависимостей.

Очевидно, что аналогично могут быть построены любые зависимости, интересующие

исследователя и, таким образом, использование методов, предложенных в [3, 4], позволяет существенно расширять объем получаемой информации об адсорбции смесей веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ващенко Л.А., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 6. С. 1248; № 7. С. 1637; № 12. С. 2661.
2. Ващенко Л.А., Кательникова В.В., Серпинский В.В. // Там же. 1980. № 10. С. 2396, 2400.
3. Толмачев А.М., Крюченкова Н.Г., Цурикова С.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1. С. 96.
4. Tolmatchev A.M. // Langmuir. 1991. № 7. P. 1400.
5. Dubinin M.M. // Progress in Surface and Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1.
6. Селиверстова И.И., Фомкин А.А., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 1. С. 201.
7. Фомкин А.А., Серпинский В.В., Беринг Б.П. // Там же. 1975. № 6. С. 1244.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ
СТЕНОК ПОР НА ИЗОТЕРМЫ СОРБЦИИ

© 1994 г. Е. В. Вотяков, Ю. К. Товбин

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

Поступила в редакцию 12.03.93 г.

Исследовано влияние неоднородности стенок пористых сорбентов на изотермы сорбции и на сдвиг критической температуры молекул сорбата. Рассмотрены примеры химической неоднородности плоских стенок, состоящих из атомов двух сортов, и примеры структурной неоднородности (стенки, содержащие моноатомные ступени и "столбики"). Потенциалы взаимодействия сорбент-сорбат и сорбат-сорбат приняты близкодействующими типа Леннарда-Джонса. Взаимодействия между молекулами сорбата учтены в квазихимическом приближении. Показано, что химические неоднородности плоских стенок "сглаживают" ступени изотермы, возникающие из-за послойного заполнения пространства поры, и проявляются, в основном, при заполнении первых трех монослоев; влияние структурных неоднородностей может распространяться на большее число монослоев. Обсуждено влияние ширины поры и характера неоднородности ее стенок на сдвиг критической температуры конденсации молекул сорбата внутри поры по сравнению с критической температурой тех же молекул вне поры.

Анализ изотерм сорбции пористых сорбентов служит одним из основных методов изучения их структуры [1, 2]. Для решения этой задачи необходимо, в первую очередь, знание процесса заполнения отдельной поры. Теоретически, в основном, рассматриваются поры, обладающие простейшей геометрией – цилиндрической или щелевидной – и, до настоящего времени, в приближении однородности стенок пор [3]. Главное отличие в заполнении внутреннего пространства поры от процесса адсорбции на открытой поверхности обусловлено тем, что существуют точки пространства, в которых молекулы сорбата испытывают влияние обеих стенок поры. (Для наглядности речь идет о щелевидных порах и исключаются эффекты, связанные с конечной длиной поры и распределением пор по ширине.) В микропорах такие точки создают области, объем которых соизмерим с объемом внутреннего пространства самой поры, а в мезопорах подобные области невелики. Следовательно, влияние таких областей является существенным в микро- и незначительным в мезопорах. Однако в любых ситуациях при условии того, что давление соответствует заполнению нескольких, ближайших к стенке, монослоев (такой диапазон давлений используют на практике для определения удельной поверхности пористых сорбентов), влияние свойств стенок на процесс сорбции оказывается значительным. Поэтому использование до настоящего времени предположения однородного характера стенок пор является существенным недостатком.

Экспериментально [4, 5] и теоретически [6 - 10] было доказано, что изотерма адсорбции на однородной поверхности имеет ступенчатый вид, обусловленный послойным характером заполнения подобных поверхностей. С другой стороны, присутствие неоднородностей на плоской поверхности приводит к "размыванию" ступеней изотермы. Этот вывод был сделан при анализе изотерм как для поверхностей, состоящих из большого числа адсорбционных центров (узлов), энергия связи которых с молекулами сорбата описывается непрерывной экспоненциальной функцией распределения [11], так и для поверхностей, составленных из атомов двух сортов [12]. Аналогичные "сглаженные" изотермы на практике обычно описывают упрощенными моделями типа БЭТ [13]. Однако в основе таких моделей лежит предположение об однородности поверхности. Другие подходы – обобщения модели БЭТ [14, 15] или аппроксимационное описание послойной адсорбции [16] для неоднородных поверхностей – также используют предположения о том, что неоднородности поверхности не проявляются при заполнениях второго и следующих монослоев. Поэтому такие теории не в полной мере учитывают влияние неоднородных свойств поверхности.

В настоящей работе исследуется полное влияние неоднородностей стенок пор на изотермы сорбции. С этой целью рассматриваются плоские неоднородные стенки, составленные из атомов двух сортов, а также структурно неоднородные стенки, содержащие моноатомные ступени и

“столбики” из атомов сорбента. Также обсуждается влияние свойств отдельной поры – ее ширины и характера неоднородностей стенок – на сдвиг критической температуры конденсации молекул сорбата, находящихся внутри поры, по сравнению с критической температурой этих молекул вне поры и на изменение давления насыщенного пара в поре по отношению к давлению насыщенного пара вне поры.

Модель, используемая в данной работе, построена на основе теории решеточного газа [3, 17, 18]. В этой теории считается, что молекулы могут занимать некоторые дискретные области пространства (адсорбционные центры или узлы), совокупность которых образует решетку. В каждом узле решетки может находиться только одна молекула, поэтому данный узел может быть либо занят, либо свободен. При рассмотрении сорбции в щелевидных порах решетка может быть получена путем разделения внутреннего пространства поры плоскостями, параллельными стенкам, на отдельные слои толщины порядка диаметра молекулы сорбата и разбиением каждого слоя на сорбционные центры. В цилиндрических порах роль плоскостей выполняют concentрические окружности и слои являются цилиндрическими. В случае однородных стенок все узлы в пределах одного слоя являются эквивалентными. Подобный традиционный подход ранее был использован как для изучения влияния поперечного размера поры на вид изотерм сорбции [19], так и для изучения сдвига критической температуры [20]. Однако решеточный метод может быть развит для учета любых типов неоднородностей поверхности [18, 21 - 23]. Рассмотрение данной модели начнем с изложения способа задания химической неоднородности плоских стенок [24].

Будем считать, что плоская поверхность состоит из t' различных сортов атомов сорбента, причем каждый атом лежит в основании сорбционного центра [12]. Сорт атома q , $1 \leq q \leq t'$, определяется его потенциалом взаимодействия с молекулой сорбата $E_q(l)$, где l есть расстояние между атомом и молекулой. Тогда состав поверхности может быть описан при помощи унарной функции распределения f_q^i , $1 \leq q \leq t'$, где f_q^i есть доля атомов

сорта q на поверхности, $\sum_{q=1}^{t'} f_q^i = 1$. Для описания строения поверхности вводится понятие кластера. Кластер $q\{m'\}p$ представляет собой совокупность центрального атома сорта q и p координационных оболочек вокруг центрального атома. Состояние каждой координационной оболочки описывается набором чисел $m'_{qp}(r)$, $1 \leq p \leq t'$, $1 \leq r \leq p$, удовлетворяющих равенству $\sum_{p=1}^{t'} m'_{qp}(r) = z'_q(r)$, где $m'_{qp}(r)$ есть число атомов сорта p в r -ой координационной оболочке атома сорта q и $z'_q(r)$ – координационное число атома сорта q в r -ой координа-

ционной оболочке. Фигурные скобки применяются для сокращенной записи всех наборов $m'_{qp}(r)$, характеризующих данный тип кластера. Если число различных наборов $m'_{qp}(r)$ для одного центрального атома (число различных типов кластеров) обозначить $\sigma'_q(p)$, а условную вероятность нахождения кластера $q\{m'\}p$ на поверхности – $d'(q\{m'\}p)$, то условие нормировки имеет вид $\sum_{\sigma'_q(p)} d'(q\{m'\}p) = 1$.

Рассмотрим щелевидную пору шириной κ (в единицах монослоев) с зеркально симметричными стенками, состав и строение которых заданы описанным выше способом. Тогда молекула газа, находящаяся в слое k , $1 \leq k \leq \kappa$, над кластером $q\{m'\}p$ взаимодействует с двумя стенками поры следующим образом:

$$Q(k, q\{m'\}p) = \Phi(k, q\{m'\}p) + \Phi(\kappa - k + 1, q\{m'\}p), \quad (1)$$

где $\Phi(k, q\{m'\}p)$ есть потенциал взаимодействия со стенкой [24],

$$\begin{aligned} \Phi(k, q\{m'\}p) = & E_q(l(k, 0)) + \\ & + \sum_{r=1}^p \sum_{p=1}^{t'} m'_{qp}(r) d'(q\{m'\}p) E_p(l(k, r)), \end{aligned} \quad (2)$$

где $l(k, r)$ есть расстояние между молекулой в слое k и атомом в r -ой координационной оболочке центрального атома кластера. Уравнение (2) учитывает взаимодействие только с поверхностными атомами, для учета взаимодействия молекулы с атомами в объеме адсорбента необходимо знание состава и строения его объемных слоев. Если $E_q(l)$ представляет потенциал типа Леннарда-Джонса (6 - 12), то уравнение (2) приводит к интегрированному потенциалу типа (4 - 10) [14, 24].

Кроме притяжения со стороны стенок, молекула также испытывает взаимодействие других молекул, находящихся внутри поры. Будем считать, что подобное латеральное взаимодействие является короткодействующим и распространяется не далее R координационных оболочек, если молекула находится в центральном узле. В работе учет подобного взаимодействия выполнен в квазихимическом приближении.

Уравнения (1) и (2) позволяют вычислить энергию связи для молекулы в каждом узле решетки. При этом различие в величинах указанных энергий для узлов, находящихся в одном слое, будет тем меньше, чем ближе к центру поры находится этот слой. Путем введения критерия Δ можно провести сравнение всех величин $Q(k, \xi)$ и $Q(k, \eta)$, $1 \leq \xi, \eta \leq \sum_{q=1}^{t'} \sigma'_q(p)$ и отнести узлы (k, ξ) и (k, η) к одному типу, если $|Q(k, \xi) - Q(k, \eta)| < \Delta$. В результате выполнения подобной процедуры для каждого слоя k , от $k = 1$ до $k = \kappa'$, где $\kappa' = \kappa/2$, для четного κ и $\kappa' = (\kappa + 1)/2$ для нечетного κ ,

каждому узлу решетки для внутреннего пространства поры будет присвоен свой тип. Пусть полное число типов узлов обозначается как t .

При рассмотрении плоских однородных стенок изложенный выше метод значительно упрощается. Очевидно, что для этого случая, тип узла совпадает с номером слоя, в котором данный узел находится, а полное число типов узлов t равняется k' . На рис. 1а показано поперечное сечение подобной поры, каждая клетка представляет собой узел, а число внутри клетки – тип узла. Вместо потенциала взаимодействия молекулы с каждым атомом сорбента в данном примере достаточно сразу определить потенциал взаимодействия молекулы со стенкой $\Phi(k)$. В данной работе функция $\Phi(k)$ была задана следующим образом: $\Phi(k) = \epsilon_A/k^n$, где ϵ_A и n есть параметры потенциала. Эта функция описывает притягивающий член потенциала (3 - 9) при $n = 3$, (4 - 10) при $n = 4$ и (6 - 12) при $n = 6$.

Путем соответствующего присвоения типов узлам легко можно выделить структурные неоднородности на поверхности. На рис. 1б показано поперечное сечение поры, содержащей монокристаллическую ступень ширины L , направленную перпендикулярно плоскости рисунка. В этом примере первый тип был присвоен узлам, находящимся у основания ступени, второй тип – узлам на краю террасы, третий тип – узлам, расположенным между узлами первого типа, четвертый тип – узлам, расположенным между узлами второго типа, и т.д. (см. рис. 1б). Схема идентификации узлов для стенок, содержащих один "столбик" на площадке $m \times m$ показана на рис. 1в: первый и второй типы относятся к узлам у вершины "столбика", третий тип – к узлам на центральной части "столбика", четвертый – к узлам у основания "столбика" и т.д. Присвоение или не присвоение отдельного типа какому-либо узлу зависит в первую очередь от величины локальной константы Генри a_q для узла типа q ($a_q = a_q^0 \exp(\beta Q_q)$), где a_q^0 – предэкспоненциальный фактор, Q_q – энергия связи молекулы в узле типа q , $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, и от числа соседей рассматриваемого узла в той координационной оболочке $z_q(r)$, $1 \leq r \leq R$. Данному узлу должен быть присвоен отдельный тип, если в решетке отсутствуют узлы с такими же численными значениями a_q и $z_q(r)$, $1 \leq r \leq R$. Тем не менее, даже в случае равенства указанных параметров, отнесение узла к отдельному типу может быть необходимо при большой величине латерального взаимодействия. Если при расчете равновесного распределения молекул по узлам решетки (см. ниже) получено, что заполнения узлов различных типов совпадают, следовательно, при данных параметрах расчета эти узлы могут быть отнесены к одному и тому же типу.

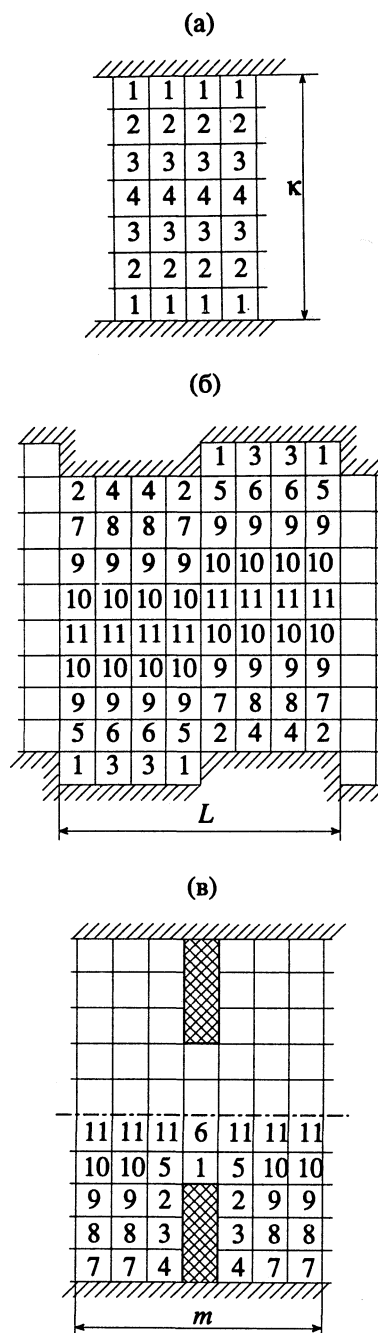


Рис. 1. Решеточные структуры для щелевидных пор с плоскими однородными (а), ступенчатыми (б) и столбчатыми (в) стенками.

Задание состава и строения решетки, в которой проведено присвоение типа каждому узлу, проводится таким же образом, как и для плоской поверхности, но уже в трехмерном пространстве поры. Пусть f_q есть доля узлов типа q , $\sum_{q=1}^t f_q = 1$, $d(q\{m\}R)$ – условная вероятность нахождения кластера $q\{m\}R$ в решетке. Запись $q\{m\}R$ относится к кластеру, который имеет центральный узел типа q и $m_{qp}(r)$ узлов типа p в r -ой

координационной оболочке вокруг центрального узла, $1 \leq p \leq t$, $1 \leq r \leq R$. Набор $m_{qp}(r)$, $1 \leq p \leq t$, удовлетворяет условию: $\sum_{p=1}^t m_{qp}(r) = z_q(r)$. Полное число всех кластеров с центральным узлом одного и того же типа, но с различным состоянием координационных оболочек обозначается $\sigma_q(R)$ и условие нормировки имеет вид: $\sum_{\sigma_q(R)} d(q \{m\} R) = 1$.

Изотерма сорбции и равновесное распределение молекул сорбата по узлам решетки получаются в результате решения системы алгебраических уравнений относительно заполнений узлов каждого типа, θ_q , $1 \leq q \leq t$, при фиксированном давлении молекул P вне поры, или при фиксированном усредненном полном заполнении поры θ [18, 22, 23]:

$$\theta = \sum_{q=1}^t f_q \theta_q, \quad a_q P (1 - \theta_q) = \theta_q \sum_{\sigma_q(R)} d(q \{m\} R) \times$$

$$\times \prod_{r=1}^R \prod_{p=1}^t [S_{qp}(r)]^{m_{qp}(r)},$$

$$S_{qp}(r) = 1 + x_{qp}(r) t_{qp}(r), \quad (3)$$

$$x_{qp}(r) = \exp [-\beta \epsilon_{qp}(r)] - 1,$$

$$t_{qp}(r) = 2\theta_p / [b_{qp}(r) + \delta_{qp}(r)],$$

$$b_{qp}(r) = \{\delta_{qp}^2(r) + 4x_{qp}(r)\theta_q\theta_p\}^{1/2},$$

$$\delta_{qp}(r) = 1 + x_{qp}(r) (1 - \theta_q - \theta_p),$$

где $\epsilon_{qp}(r)$ есть параметр латерального взаимодействия молекул, находящихся в узлах q и p типа на расстоянии r друг от друга (положительный знак $\epsilon_{qp}(r)$ соответствует притяжению); $t_{qp}(r)$ есть вероятность нахождения молекулы в узле типа p на расстоянии r от молекулы, находящейся в узле типа q . Функции $t_{qp}(r)$ и $S_{qp}(r)$ учитывают латеральное взаимодействие в квазихимическом приближении, и если $\epsilon_{qp}(r) \equiv 0$, то $t_{qp}(r) \equiv \theta_p$; $S_{qp}(r) \equiv 1$.

Во всех случаях, за исключением специально указанных, расчеты проводились при следующих значениях параметров: $a_q^\circ = a^\circ \equiv 1$, $R = 1$, $\epsilon_{qp}(r) = \epsilon_{qp}(1) \equiv \epsilon = 2.10$ кДж/моль для всех q и p , $T = 270$ К, объемная решетка имеет координационное число $z = 6$, а решетка для стенок пор $-z_s = 4$. Анализ влияния химической неоднородности был выполнен для $t' = 2$, $\kappa = 6$, $\rho = 6$, $\Delta = 0.05\epsilon$; $E_q(I) = \epsilon'_q \epsilon [2I^6 - I^{12}]$, $\epsilon'_1 = 2.8$; $\epsilon'_2 = 1.4$. Выражение для $E_q(I)$ выводится из стандартного потенциала Леннарда-Джонса ($E_q(s) = 4\epsilon'_q \epsilon [(\sigma_q/s)^6 - (\sigma_q/s)^{12}]$) при условии, что $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ и отсчет расстояния s ведется в единицах диаметра молекулы $d(s = ld)$, причем $d = 2^{1/6}\sigma$. (Такие условия законны, если диаметры атомов сорбента и молекулы сорбата близки [24].)

Функции $d'(q \{m'\} \rho)$ соответствовали пятнистому, хаотическому и регулярному строению поверхности. Пятнистое строение представляет собой совокупность макроскопических участков, границей между которыми можно пренебречь, и каждый участок составлен из атомов только одного сорта. Регулярная поверхность рассматривалась при $f'_1 = f'_2 = 0.5$, когда каждый атом одного сорта окружен атомами другого сорта, и наоборот ("шахматная доска"). Хаотическое строение может быть получено, если предположить, что атомы двух сортов идеально перемешаны на поверхности, и среднее количество атомов сорта p в r -ой координационной оболочке вокруг центрального атома сорта q является следующим: $m'_{qp}(r) d'(q \{m'\} \rho) = z'_q(r) f'_p$. В этом случае число различных типов кластеров быстро увеличивается при росте ρ , поэтому в работе конкретизировались только кластеры, различающиеся в первой координационной оболочке. Вероятность присутствия такого кластера на поверхности [18]:

$$d(q \{m'_{q1} = n, m'_{q2} = z_s - n\}) = C_{z_s - n}^{z'_q}(f'_1)^n \times$$

$$\times (1 - f'_1)^{z_s - n},$$

где $C_{z_s - n}^{z'_q}$ — биномиальные коэффициенты, $0 \leq n \leq z_s$. С учетом этих условий уравнение (2) может быть переписано следующим образом:

$$\Phi(k, q \{m'_{q1} = n, m'_{q2} = z_s - n\} \rho) = E_q(l(k, 0)) +$$

$$+ \sum_{p=1}^{t'} \{ m'_{qp} C_{z_s - n}^{z'_q}(f'_1)^n (1 - f'_1)^{z_s - n} E_p(l(k, 1)) +$$

$$+ \sum_{r=2}^{\rho} z'_q(r) f'_p E_p(l(k, r)) \} . \quad (4)$$

Изотермы сорбции в порах с различными типами неоднородностей стенок показаны на рис. 2. Кривые (1 - 4) рассчитаны для плоских однородных стенок при различных параметрах потенциала молекула — стенка (ϵ_A и n) и для различных κ . Увеличение ширины поры уменьшает вклад противоположной стенки в притяжение молекулы, поэтому при прочих равных параметрах появление в поре количества адсорбата, равного емкости монослоя, для кривой (4) ($\kappa = 4$) происходит раньше, чем для кривой (1) ($\kappa = 10$). Подобный эффект достигается и при изменении n от 3 до 4 (кривые (1, 2)).

Группа кривых (5 - 11) показывает влияние химической неоднородности на изотермы сорбции. Кривые (10, 11) рассчитаны для случаев, когда стенки поры состоят только из атомов первого ("сильного") сорта, или атомов второго ("слабого") сорта соответственно и, таким образом, описывают две предельные ситуации. Влияние

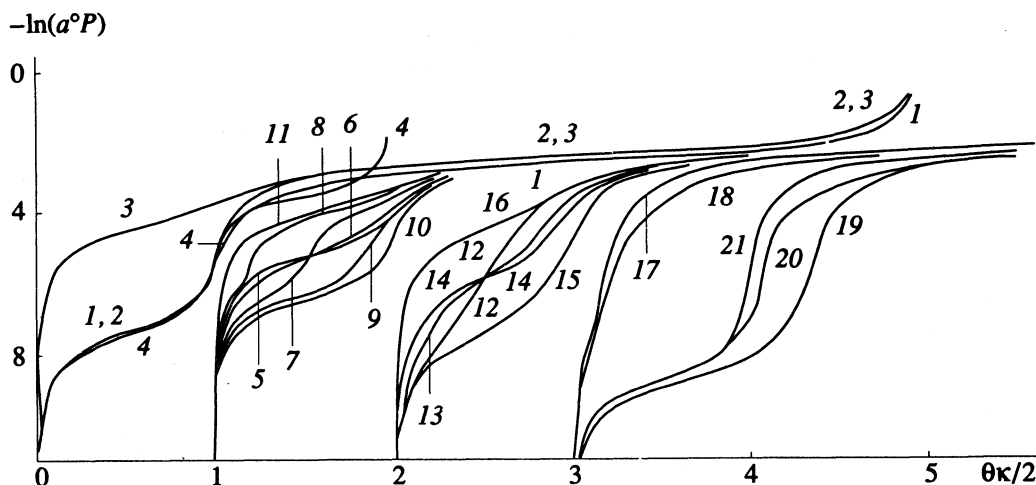


Рис. 2. Изотермы сорбции для щелевидных пор с плоскими однородными (1 - 4), плоскими неоднородными (5 - 11), ступенчатыми (12 - 16) и столбчатыми (17 - 21) стенками. Для кривых (1 - 4): $\epsilon_A = 16.8$ (1, 2, 4), 8.4 (3); $n = 3$ (1, 3, 4), 4 (2); $\kappa = 10$ (1 - 3), 4 (4). Для кривых (5 - 11) (сдвинуты на 1 единицу по оси абсцисс): $f_1' = 0$ (11), 0.15 (8), 0.5 (5 - 7), 0.85 (9), 1 (10); регулярное (5), хаотическое (6) и пятнистое (7 - 9) строение. Для кривых (12 - 16) (сдвинуты на 2 единицы по оси абсцисс): $Q_3 = Q_4 = (Q_1 + Q_2)/2$, $Q_1 = 21$ (12 - 15), 12.6 (16); $Q_2 = 4.2$ (12 - 14, 16), 12.6 (15); $L = 6$ (12), 10 (13, 15, 16), 20 (14). Для кривых (17 - 21) (сдвинуты на 3 единицы по оси абсцисс): $Q_1 = Q_2 = 21$ (17), $Q_1 = Q_2 = 21$, $Q_3 = Q_4 = 8.4$ (18), $Q_1 = Q_2 = Q_3 = Q_4 = Q_7 = 21$ (19), $Q_1 = Q_2 = Q_3 = 8.4$, $Q_4 = Q_7 = 21$ (20), $Q_4 = Q_7 = 21$ (21). Неуказанные $Q_q = 0$, все энергетические параметры в кДж/моль.

последовательного изменения при других равных условиях отражают кривые (7 - 9): с увеличением доли “сильных” атомов характерный перегиб на изотерме, связанный с их заполнением, сдвигается к большим концентрациям. Влияние топографии поверхности иллюстрируют кривые (5 - 7) при $f_1' = f_2'$. При данных значениях параметров вклад химической неоднородности проявляется, в основном, в первом слое, в последующих слоях качественный вид изотерм близок к случаю однородных стенок. С уменьшением температуры, а также с увеличением различия в потенциалах взаимодействия молекулы с атомами различного сорта, закономерности, наблюдаемые внутри монослоя, также могут присутствовать при заполнении второго и третьего слоев [24].

Процесс сорбции в порах, содержащих ступенчатые и “столбчатые” стенки, описывают кривые (12 - 16) и (17 - 21) соответственно. Изотермы (13, 15, 16) показывают влияние изменения энергий связи для молекул на различных участках ступени при постоянной ее ширине L ; а изотермы (12 - 14) – влияние изменения L при неизменности всех Q_q . Кривые для стенок со “столбиками” были рассчитаны для трех характерных ситуаций: а) притяжение “столбиков” сильнее, чем притяжение плоских участков (кривые (17, 18)); б) притяжение “столбиков” и плоских участков равны (кривая (19)) и в) притяжение “столбиков” слабее притяжения плоских участков (кривые (20, 21)). В зависимости от значений указанных молекулярных параметров изотермы могут су-

щественно различаться. Для объяснения формы кривой необходим анализ изменений локальных заселенностей $\theta_q(P)$ для узлов различного типа. Подобное рассмотрение для стенок, содержащих ступени и “столбики”, было выполнено в [25]. В этой же работе показано влияние неоднородных свойств стенок пор на изостерические теплоты сорбции и коэффициенты диффузии.

Изотермы адсорбции в координатах рис. 2 показывают ход кривых во всем диапазоне заполнения. На практике часто используют координаты $\theta - P$ или $\theta - P/P_0$, где P_0 – давление насыщенного пара. В этих координатах важное значение имеет ход изотермы в окрестности заполнения монослоя (речь идет об изотермах второго типа [1]). Существование точки перегиба трактуется как завершение заполнения монослоя и соответствующее количество адсорбированного вещества – как емкость монослоя. На рис. 3 показаны некоторые из изотерм адсорбции, присутствующие на рис. 2. Этот рисунок иллюстрирует влияние изменения характера неоднородной поверхности на ход изотерм в окрестности заполнения монослоя (стрелка указывает точку перегиба). Для данного набора молекулярных параметров заполнение, отвечающее точке перегиба, наиболее близко соответствует заполнению монослоя для однородной поверхности (кривая (1)), а наибольшее отклонение составляет порядка 40% для “столбчатых” стенок (кривая (19)). В общем случае отклонения могут быть больше. Кривая (12) имеет длинный “прямолинейный” участок. Началу этого участка, так называемая точка “Б” [1], также соответствует

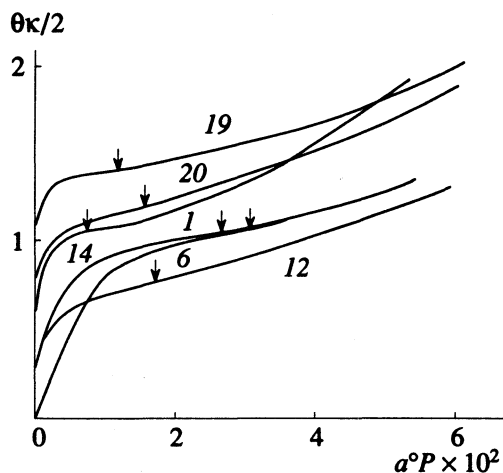


Рис. 3. Изотермы сорбции в координатах θ - P , параметры кривых как на рис. 2.

заполнение, весьма сильно отличающееся от монослойного. Эти примеры показывают, что эмпирические трактовки хода кривых полислойной адсорбции могут значительно отличаться от реальной молекулярной картины и их использование – это стремление иметь простые оценки емкости монослоя, хотя их теоретическое

обоснование достаточно ненадежное. Вопрос о точности таких оценок требует более детального исследования и будет рассмотрен в дальнейшем.

Важной особенностью пористых систем является отличие критических свойств флюида, находящегося внутри поры, от критических свойств этого флюида вне поры. В частности, теоретически было показано, что критическая температура конденсации для молекул, заключенных в узких щелевидных [20, 26] и цилиндрических [27, 28] порах (T_{pc}), меньше, чем критическая температура для этих молекул в объеме (T_c). Подобный эффект также был получен экспериментально [29] и при помощи методов численного моделирования [29 - 31]. Явление объясняется тем, что флюид в узких порах находится в промежуточной области между трехмерным состоянием (когда расстояние между стенками бесконечно велико) и состоянием более низкой размерности (двухмерным для щелевидной поры при $\kappa = 1$ или одномерным для цилиндрической поры при диаметре этой поры, близком к диаметру молекул сорбата). Критическая температура флюида при неизменной величине латерального притяжения увеличивается с увеличением размерности пространства (в одномерном случае $T_c = 0$, в двух- и

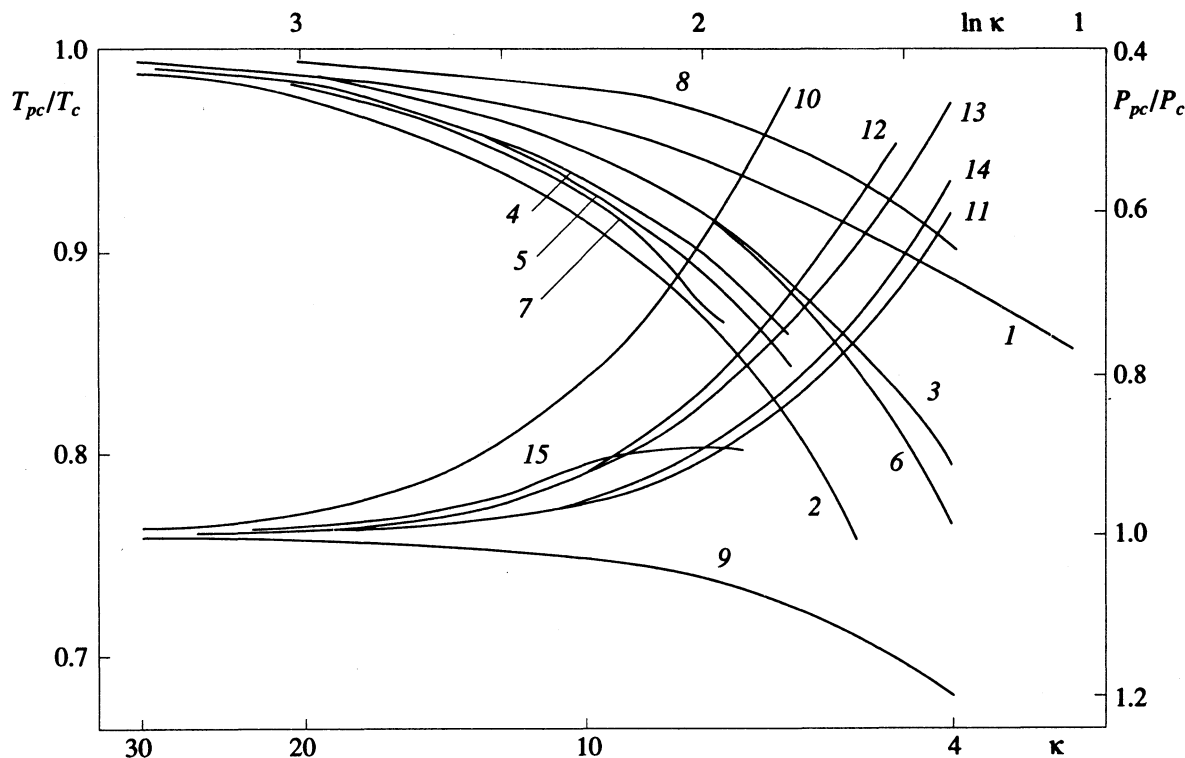


Рис. 4. Критическая температура (1 - 8) и давление (9 - 15) для флюидов в щелевидных порах как функция расстояния между стенками. Кривые (1 - 3) и (9 - 11) – плоские однородные стенки: $\epsilon_A = 0$ (1, 9), 16.8 (2, 10), $n = 3$ (1, 2, 9, 10); для кривых (3, 11): $Q_1 = 16.8$, другие $Q_k = 0$. Кривые (4, 5) и (12, 13) – плоские неоднородные стенки, $f_1' = 0.5$; пятнистое (4, 12) и регулярное (5, 13) строение. Кривые (6, 14) – ступенчатые стенки, параметры как у кривой (13) на рис. 2. Кривые (7, 15) – столбчатые стенки, параметры как у кривой (18) на рис. 2. Кривая (8) рассчитана в приближении молекулярного поля в [20] для плоских однородных и непритягивающих стенок. Все энергетические параметры в кДж/моль.

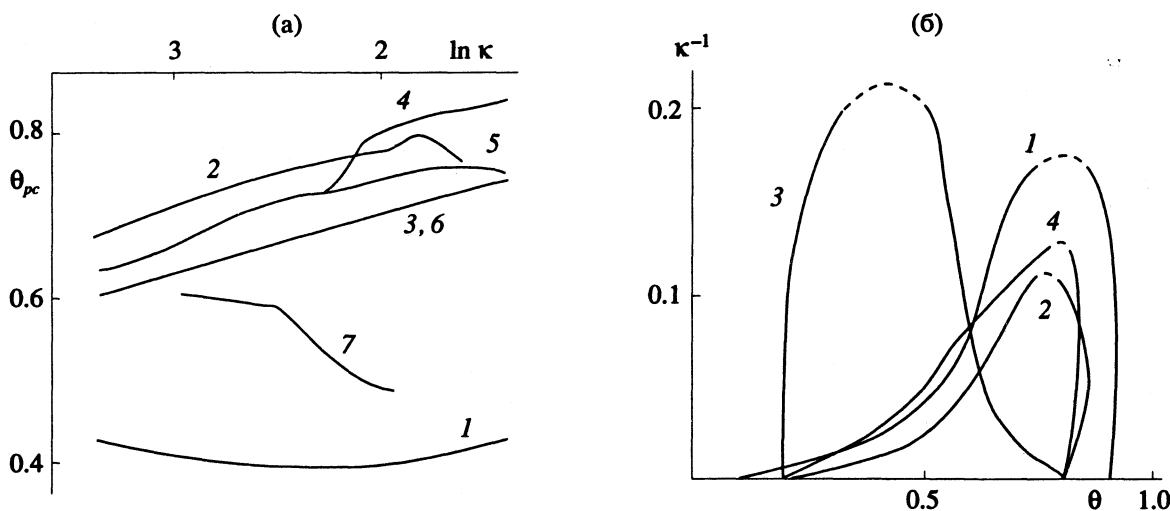


Рис. 5. Критическое заполнение поры как функция расстояния между стенками, параметры как у кривых на рис. 4 (а) и линии сосуществования плотной и разреженной фаз в порах (б): плоские однородные стенки (1 - 3), $\epsilon_A = 16.8$ (1, 2) и 0 (3) кДж/моль; пятнистые стенки, $f_1' = 0.5$ (4); $T/T_c = 0.8$ (1) и 0.9 (3, 4).

трехмерном — $T_c > 0$, причем $T_c(2D) > T_c(3D)$ [17]), следовательно, T_{pc} ниже, чем T_c . С другой стороны, внутреннее пространство поры даже в случае однородных стенок является энергетически неоднородным из-за убывания притяжения стенок с увеличением расстояния от них. В работе [32] в приближении молекулярного поля было показано, что введение неоднородности в двумерную решетку уменьшает критическую температуру. Данная причина является дополнительным объяснением отличия величин T_{pc} от T_c .

В настоящей работе изучались критические свойства флюидов, заключенных в щелевидных порах с неоднородными стенками. Поиск температуры T_{pc} проводился путем анализа изотерм, рассчитанных при различных температурах в окрестности T_c , и определения такой температуры, при которой на изотерме существует единственная точка, удовлетворяющая условию $d \ln P / d\theta = d^2 \ln P / d\theta^2 = 0$. Данная температура, а также величины P и θ , соответствующие указанной точке, являются критическими. Известно, что в квазихимическом приближении при $R = 1$ и координационном числе z координаты критической точки следующие [17]:

$$\begin{aligned} \theta_c &= 0.5; \quad \beta_c \epsilon = 2 \ln z / (z - 2); \\ a^\circ \exp(\beta_c Q) P_c &= \exp(-z/2\beta_c \epsilon). \end{aligned} \quad (5)$$

Эти выражения описывают критические параметры при $\kappa \rightarrow \infty$ (объемное состояние флюида) и при $\kappa = 1$ или 2 для плоских однородных стенок.

При анализе структурных неоднородностей, схемы присвоения типов узлам для пор, содержащих стенки со ступенями или "столбиками" (при значении κ большем, чем изображено на рис. 1б и 1в), дополнялись тем, что в центре поры поме-

щалось добавочное число слоев и все узлы в пределах одного слоя считались узлами одного типа.

Рисунок 4 иллюстрирует сдвиг критической температуры (T_{pc}/T_c) и давления (P_{pc}/P_c) в зависимости от ширины поры. Все кривые асимптотически приближаются к единице при увеличении κ , однако на скорость приближения влияют характер стенок и потенциал взаимодействия флюид-стенка. Отличия от объемных свойств при одинаковом κ возрастают при увеличении степени притяжения стенок (кривые (1, 2) и (9, 10)) и при увеличении неоднородности (кривые (3, 11) и (6, 14)). (Параметры кривых (3, 11) относятся к случаю однородных стенок, которые получаются при $L \rightarrow \infty$.) Влияние топографии химически неоднородных плоских поверхностей показано на примере кривых (4, 5) и (12, 13): отличие в критических параметрах для регулярных (кривые (5, 13)) и пятнистых (кривые (4, 12)) поверхностей стенок сохраняется до $\kappa = 10$. Свойства "столбчатых" стенок иллюстрируют кривые (7, 15). Кривая (8) была рассчитана в работе [20] для плоских, однородных и непритягивающихся стенок в приближении молекулярного поля и показана для сравнения; объемные критические параметры для этой кривой даны в приближении молекулярного поля $\theta_c = 0.5$; $\beta_c \epsilon = 4/z$.

На рис. 5а нанесены зависимости критического заполнения поры θ_{pc} как функции κ для тех же систем, что и на рис. 4. Величина θ_{pc} является более чувствительной к ширине поры, чем T_{pc} и P_{pc} : даже при $\kappa = 30$ ни одна из кривых $\theta_{pc}(\kappa)$ не находится вблизи объемного значения $\theta_c = 0.5$, хотя при тех же параметрах относительное отличие T_{pc} и P_{pc} от объемных величин составляет $10^{-3} - 10^{-4}$. Кроме этого для большинства кривых

наблюдается немонотонная зависимость $\theta_{pc}(\kappa)$. Это связано с тем, что при $\kappa \rightarrow \infty$ и $\kappa = 1$ значения θ_{pc} совпадают и равны 0.5 для плоских однородных стенок.

Рисунок 5б иллюстрирует диаграммы сосуществования разреженной (газ) и плотной (жидкость) фаз в щелевидных порах как функцию κ^{-1} при $T = \text{const}$. (Точки для диаграмм определялись путем интегрирования ван-дер-ваальсовских петель на изотермах и последующего применения правила равных площадей Максвелла [17].) При $\kappa^{-1} = 0$ ($\kappa \rightarrow \infty$) точки сосуществования двух фаз совпадают с точками пересечения объемной фазовой диаграммы, нанесенной в координатах $T-\theta$ линией, параллельной оси θ , при рассматриваемом значении температуры. Уменьшение κ сдвигает критическую температуру к более низким значениям, поэтому при некоторой величине $(\kappa^{-1})_c$ расслоение двух фаз в поре исчезает. Так как решеточная модель позволяет использовать только дискретные значения κ , достижение $(\kappa^{-1})_c$ показано пунктирными линиями. Подобно рассмотренным выше зависимостям характер стенок пор влияет на кривые сосуществования при $\kappa \leq 15$.

Анализ кривых на рис. 4 и 5 показывает, что неоднородные свойства стенок пор могут влиять на критические свойства флюидов. В большинстве случаев, эти свойства оказываются более чувствительными, чем изотермы сорбции. Например, действие неоднородностей стенок на изотермы является заметным в первых приповерхностных слоях (см. рис. 2), в то время как аналогичное влияние на критические свойства может распространяться до $\kappa \approx 10$. Это было продемонстрировано на примере регулярных и пятнистых поверхностей (кривые (4, 5)), а также на примере ступенчатых стенок (кривые (3, 6)). Поэтому при анализе критических характеристик, так же как и при анализе изотерм сорбции, необходимо учитывать неоднородные свойства стенок микро- и мезопор.

Кратко обсудим вопрос о сопоставлении полученных результатов с известными литературными данными. До настоящего времени сорбция и критические свойства флюидов в порах изучались при помощи теории решеточного газа в приближении молекулярного поля [19, 20], теории функционала плотности [27, 28], а также методами численного эксперимента [29 - 31]. Во всех случаях было принято приближение об однородном характере стенок пор. В [20] было показано, что отличие критических свойств флюидов внутри пор от объемных критических свойств увеличивается с уменьшением размера поры и увеличением притяжения стенок. Аналогичный результат получен в настоящей работе (см. рис. 4). Диаграммы сосуществования, подобные изображенным на рис. 5, определялись в [27, 30]. Указанные результаты также находятся в качественном согласии:

при уменьшении размера поры расслоение фаз исчезает. Количественного совпадения в критической области температур добиться невозможно, так как оценки объемной критической температуры в каждом из подходов различны.

В заключение отметим, что используемая модель [18, 21 - 23] позволяет на атомно-молекулярном уровне учитывать химические и структурные неоднородности стенок микро- и мезопор, и отражать их вклад в конечные макроскопические характеристики – изотермы сорбции, критические свойства молекул в порах, кривые сосуществования. Результаты модели качественно совпадают с имеющимися данными по исследованию критических характеристик флюидов методами численного эксперимента [29 - 31] и теорией функционала плотности [27, 28]. При исследовании влияния структурных неоднородностей на изотермы сорбции показано, что характерный перегиб на изотерме, возникающий при полном заполнении адсорбционных центров с сильным типом связи с молекулами сорбата, может наблюдаться при концентрациях, отличных от емкости монослоя. Указанный эффект свидетельствует о том, что существующие экспериментальные методики изучения структуры пористых сорбентов [1, 2], основанные на анализе упрощенных моделей типа БЭТ в приближении однородного характера стенок, в действительности получают некоторые усредненные эффективные параметры, не отражающие истинных особенностей системы. Более подробно этот вопрос будет исследован в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
2. Плаченов Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. Л.: Химия, 1988. 175 с.
3. Nicholson D., Parsonage N.G. Computer simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption. L.: Acad. Press, 1982. 387 p.
4. Август Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
5. Polley M.H., Schaeffer W.D., Smith W.R. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 469.
6. Halsey G.D. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 931.
7. Champion W.M., Halsey G.D. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 646.
8. Lane J.E. // J. Austral. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
9. Nicholson D., Silvester R.G. // J. Colloid. Interface Sci. 1977. V. 62. P. 447.
10. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1597.
11. Champion W.M., Halsey G.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. P. 974.
12. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Журн. физ. химии. В печати.

13. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 781 с.
14. Steele W.A. The Interaction of Gases with Solid Surfaces. Oxford: Pergamon Press, 1974. 222 p.
15. Островский В.Е. // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 849.
16. Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2162.
17. Хилл Т. Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
18. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 287 с.
19. Nicholson D. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1975. V. 71. P. 238.
20. Nakanishi H., Fisher M.E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 3239.
21. Товбин Ю.К. // Материалы межд. конф. "Электродинамика межфазной границы. Квантовые эффекты в слоях и пленках". Телави, 1984. Тбилиси: Мецниереба, 1986. С. 210.
22. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. С. 888.
23. Товбин Ю.К. // Там же. 1990. Т. 312. С. 917.
24. Товбин Ю.К., Вотяков Е.В. // Журн. физ. химии. В печати.
25. Tovbin Yu.K., Votyakov E.V. // Langmuir. In press.
26. Fisher M.E., Nakanishi H. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 5857.
27. Evans R., Marconi U.M.B., Tarasona P. // Ibid. 1986. V. 84. P. 2376.
28. Tarasona P., Marconi U.M.B., Evans R. // Mol. Phys. 1987. V. 60. P. 573.
29. Keizer A., Michalski T., Findenegg G.H. // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. P. 1495.
30. Panagiotopoulos A.Z. // Mol. Phys. 1987. V. 62. P. 701.
31. Peterson B.K., Gubbins K.E. // Ibid. 1987. V. 62. P. 215.
32. Товбин Ю.К. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 679.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.138.2+539.19

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОЙ ПЛАТИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРСОЕДИНЕНИЙ

© 1994 г. О. Л. Шека, Н. Б. Кондриков, Н. В. Добродей,
В. И. Вовна, Т. Б. Емелина, О. О. Клименко

*Научно-исследовательский физико-технический институт
при Дальневосточном государственном университете, Владивосток*

Поступила в редакцию 22.03.93 г.

Проведено комплексное электрохимическое, рентгенофотоэлектронное и квантово-химическое исследование процессов, происходящих в поверхностных слоях окисленной платины при электро-синтезе персоединений. Впервые установлено, что модифицирующим воздействием обладают ионы аммония, а также роданид-ионы, влияние которых раньше связывалось с внедрением в хемосорбционные слои соединений серы, причем атомы азота внедряются в первую координационную сферу металла, образуя частично замещенный диоксид платины $\text{PtO}_{1.67}\text{N}_{0.33}$, а атомы серы ограничиваются образованием только поверхностных соединений типа SO_4^{2-} , не вступая в ковалентную связь с атомами металла.

Анодные процессы на платиновых электродах при потенциалах выше 1.0 В протекают на окисленной поверхности [1]. Один из наиболее эффективных способов интенсификации таких процессов при электро-синтезе перекисных соединений – введение в электролиты различных добавок, повышающих выход по току целевых продуктов [2]. К сожалению, для выбора модифицирующих соединений, как правило, не существует строгих теоретических обоснований, а природа их действия, за некоторым исключением, не устанавливалась [2, 3]. Важным на этом пути представляется установление химического состава и электронного строения поверхностных слоев модифицированных платиновых электродов. Структура поверхностных слоев окисленной платины может быть определена методом рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии [2, 4, 5]. При этом часто исследователи дают противоречивую информацию. В частности, для окисленной без присутствия модификаторов поверхности платины идентифицировались следующие формы: PtO , $\text{Pt}(\text{OH})_2$, PtO_2 , $\text{PtO}(\text{OH})_2$ и $\text{Pt}(\text{OH})_4$; степень окисленности металла определялась, как правило, из сдвига линий $\text{Pt}4f_{7/2, 5/2}$. При введении в электролит модификаторов важно установить, проникают ли атомы модифицирующих соединений в координационную сферу платины, частично замещая кислород, или они могут образовывать лишь поверхностные соединения.

В качестве добавок в электролит обычно вводят неорганические соли, которые при растворе-

нии частично или полностью диссоциируют с образованием ионов. Следовательно, необходимо рассматривать влияние на анодный процесс и катионов, и анионов [2]. Длительное время считалось, что основное модифицирующее воздействие на поверхностные слои платиновых электродов оказывают атомы серы [1, 3, 6]. При этом в качестве модифицирующих соединений, как правило, использовались роданид-ионы. И хотя в РФЭ-эксперименте интенсивность сигнала, соответствующего ионизации $\text{N}1s$ -уровня, заметно превышала аналогичную величину для $\text{S}2p$ -уровня (а в [1] $\text{S}2p$ -сигнал отсутствовал вообще), основное внимание все-таки уделялось сере. В работах [1, 3, 6] не было сделано каких-либо строгих заключений о характере ее связи с платиной либо с кислородом на поверхности. Авторы [1] по величине энергии ионизации $\text{N}1s$ -уровня (399.4 эВ) сделали вывод о существовании азота на поверхности в форме $\text{Pt}-\text{CNO}$. Основным аргументом в пользу этого послужило близкое значение аналогичной величины для $\text{K}-\text{CNO}$ [7]. Не были проанализированы ни воздействие атомов кислорода, находящихся в той же координационной сфере, ни сама возможность образования такого типа соединения с точки зрения современных квантово-химических представлений.

Задача нашей работы – получение различных типов модифицированных платиновых электродов, оценка их электрохимических характеристик, определение химического состава поверхностных слоев и построение модели их электрон-

ного строения с целью объяснения физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы Pt (1×1 см) с площадью поверхности 2 см^2 подвергались предварительной очистке химическими и электрохимическими методами. Первоначально проводилась их обработка концентрированной азотной кислотой, затем смесью концентрированной серной кислоты и перекиси водорода в соотношении 1 : 3. После этого образцы в растворе NaOH (0.1 н.) поляризовались 30 мин катодным током (150 мА) и 15 мин анодным током (100 мА), затем в 0.1 н. растворе H_2SO_4 15 мин катодным током (200 мА). После каждой стадии химической очистки и после завершения электрохимической обработки образцы промывались бидистиллятом. После очистки они помещались в электрохимическую ячейку, находившуюся при комнатной температуре (293 К). Была использована ячейка с разделением катодного и анодного пространств пористой мембраной. В качестве вспомогательного катода была выбрана платиновая проволока, а в качестве электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод.

Для задания необходимой величины анодного тока использовался потенциостат ПИ-50-1 с подключенным программатором ПР-8. Карбонатно-боратный электролит состоял из 0.15 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ч. д. а.), 1.0 М Na_2CO_3 (х. ч.) и бидистиллята. Электроды подвергались поляризации в гальваностатическом режиме анодными токами плотностью 275 мА/см^2 . По окончании электролиза они вынимались из ячейки, промывались бидистиллятом и просушивались на воздухе в течение 3 мин. Затем электроды помещались в пробирки, которые после продувки аргоном сразу же запаивались. В табл. 1 приведены условия приготовления трех образцов для РФЭ-эксперимента (следует отметить, что анализ состава электролита после электролиза химическим и физическим (ИК-спектроскопия) методами показал полную идентичность продуктов окисления добавок $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NaCNS, за исключением сульфат-аниона для роданида натрия).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировались с помощью спектрометра ESCALAB. Основное внимание было обращено на определение энергии ионизации и интенсивности линий $\text{O}1s$, $\text{N}1s$, $\text{S}2p$ и $\text{Pt}4f_{7/2, 5/2}$. На основании этих данных определялись зарядовые состояния атомов, идентифицировался вид соединения, в которые они входят, устанавливался процентный атомный состав поверхностных слоев электродов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для интерпретации экспериментальных данных были проведены расчеты электронной структуры заряженных кластеров, моделирующих твердотельные соединения платины(IV), квантово-химическими методами ППДП/1 и X_α -дискретного варьирования (X_α -ДВ). Для расчетов методом ППДП/1 была использована стандартная параметризация Попла [8]. Расчеты проводились в релятивистском базисе. Выбор этого метода обусловлен отсутствием параметризации для атомов платины в более современных полумпирических методах. Расчеты электронной структуры кластеров методом X_α -ДВ [9] проводились в базисе численных волновых функций нейтральных атомов, расширенном поляризационными слэтеровскими $6p$ -функциями платины с показателем экспоненты $\xi = 1.5$. Для большей наглядности и удобства интерпретации расчет электронного строения кластера $(\text{PtO}_6)^{8-}$, моделирующего твердотельный оксид платины(IV), проводился в усредненной геометрии (точечная группа симметрии O_h) с расстояниями Pt–O, взятыми из работы [10]. При моделировании замещения кислорода ионы N^{3-} , S^{2-} и CN^- помещались в позицию удаляемого иона кислорода. Расстояние C–N в кластере $(\text{PtO}_5\text{CN})^{7-}$ взято такое же, как и в кристалле KCN [11].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приводятся результаты РФЭ-исследования для всех трех образцов. Получены значения энергии ионизации (ϵ_i) уровней $\text{Pt}4f_{7/2}$, $\text{Pt}4f_{5/2}$, $\text{O}1s$, $\text{N}1s$, $\text{S}2p$ и процентный атомный состав,

Таблица 1. Условия приготовления образцов ($i = 275 \text{ мА/см}^2$, τ – время поляризации)

Образец	Модификатор	ϕ , В	τ , с
1	–	2.20	1000
2	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0.03 М)	2.78	7000
3	NaCNS (0.024 М)	2.89	2000

Таблица 2. Результаты РФЭ-исследования трех платиновых электродов

Уровень	ϵ_i , эВ	s , ат. %	ϵ_i , эВ	s , ат. %	ϵ_i , эВ	s , ат. %
	образец 1		образец 2		образец 3	
$\text{Pt}4f_{7/2}$	71.1	53.5	71.0	54.2	71.1	52.14
$\text{O}1s$	530.8	46.5	530.8	44.2	530.8	40.55
$\text{N}1s$	–	–	399.8	1.6	399.5	5.58
$\text{S}2p$	–	–	–	–	167.8	1.73

Примечание. Для уровня $\text{Pt}4f_{7/2}$ указанные энергии ионизации соответствуют неокисленной платине, для уровня $\text{Pt}4f_{5/2}$ они составляют 74.2 эВ, диоксида платины для этого уровня соответствует линия 77.0 эВ (в случае всех образцов).

определенный из нормированных значений интенсивностей сигналов. Высокое значение доли платины объясняется глубиной выхода регистрируемых электронов, захватывающей слой неокисленной платины. Об этом же свидетельствует невысокое отношение интенсивностей сигналов $Pt^{4+}4f_{5/2}/Pt^{0}4f_{5/2}$ (1 : 4). Эти данные хорошо согласуются с результатами проведенных ранее РФЭ-исследований адсорбции PtO_2 на чистой Pt [12]. Там же показано, что сдвиг линии $4f_{5/2}$ для платины в диоксиде по сравнению с чистым металлом составляет ~2.9 эВ, в согласии с нашими данными (2.7 эВ), позволившими идентифицировать платину в высшей степени окисления. Из [7] известно, что сдвиг этой линии для $Pt(OH)_4$ больше, чем для PtO_2 . Сравнивая результаты нашей работы с табличными данными, мы пришли к выводу, что в описанных выше условиях электролиза пересоединения на поверхности платинового электрода образуются слои именно диоксида платины, а не какого-либо другого соединения этого металла. В работе [1] в условиях, близких в нашем, идентифицирован гидроксид платины(IV). Однако авторы не приводят полученные ими численные значения энергии ионизации $Pt^{4+}4f_{7/2, 5/2}$ -уровней, ограничиваясь демонстрацией рисунка, из которого непонятны их аргументы в пользу присутствия $Pt(OH)_4$.

При полученном отношении сигналов $Pt^{4+}4f/Pt^{0}4f$ нет реальной возможности определить энергию ионизации $Pt^{4+}4f_{7/2}$ -уровня, так как эта линия находится на низкоэнергетическом склоне значительно более интенсивной $Pt^{0}4f_{5/2}$ -линии. Поэтому в табл. 2 не приводится ее значение.

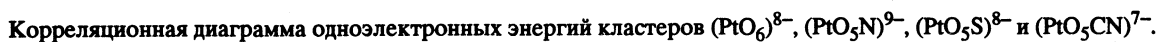
Из табл. 1 и 2 видно, что при введении в электролит модифицирующей добавки карбоната аммония в РФЭ-спектре регистрируется сигнал, соответствующий ионизации $N1s$ -уровня (399.8 эВ). И хотя процентное содержание азота в поверхностных слоях невелико, его связь с окружающими атомами является прочной и заметно модифицирующее воздействие на электрохимические характеристики электродов.

Известно [1, 2, 6], что наибольшей степени модификации платиновые электроды подвергаются при введении в карбонатно-боратный электролит роданид-ионов. При этом заметно улучшаются их электрохимические характеристики: поляризационная кривая сдвигается в анодную область при внесении добавок в электролит; тот же эффект наблюдается при снятии анодной поляризационной кривой в чистом карбонатно-боратном электролите, но на предварительно модифицированном электроде (кинетическое последствие). Одни авторы объясняют это влиянием серы [6], а другие – азота [2]. Спектр РФЭ образца 3 показал присутствие в поверхностных слоях и на поверхности этого электрода и азота, и серы (табл. 2). Доля азота заметно выше, а энергия ионизации $S2p$ -уровня указывает на то, что сера находится

в высшей степени окисления [7]. Как и для образца 2, атомы азота прочно связаны с поверхностью.

Для того чтобы объяснить наблюдаемые явления, нами была предпринята попытка построения теоретической модели электронного и пространственного строения поверхностных слоев немодифицированных и модифицированных электродов. Как было отмечено выше, твердотельный диоксид платины моделируется кластером $(PtO_6)^{8-}$. Из рисунка видно, что расчеты методами ППДП/1 и X_{α} -ДВ дают весьма противоречивые результаты относительно последовательности и структуры валентных заполненных молекулярных орбиталей (МО) кластера. Известно [13], что метод ППДП/1 плохо передает абсолютные значения энергии ионизации в приближении теоремы Купманса и последовательность заполненных орбиталей π - и σ -типов уже для простых систем. Для заряженных кластеров соединений тяжелых металлов качество расчетов еще хуже. В связи с этим расчеты методом ППДП/1 были использованы нами только для получения относительных характеристик, таких как величина расщепления или стабилизации орбиталей, а также для оценки устойчивости выбранного кластера. Быстрота расчетов этим методом позволила охватить широкий круг модельных соединений, выбрать из них наиболее устойчивые и конкретизировать задачу для X_{α} -ДВ-метода. В [14] показано, что расчеты данным методом дают наиболее достоверную картину электронного строения для оксидов переходных металлов.

Шкала на рисунке приводится для значений энергии связи относительно уровня Ферми, за который были приняты положения верхних заполненных орбиталей для каждого кластера. Для $(PtO_6)^{8-}$ – это МО $1t_{1g}$, согласно X_{α} -ДВ-расчетам (нумерация орбиталей начинается с нижней валентной МО). Эта орбиталь по своему характеру является несвязывающей, чисто кислородной. Атомные орбитали (АО) платины в нее вклада не дают. Следом за ней на глубине 0.13 эВ находится разрыхляющая орбиталь π -типа $2t_{2g}$, на 24.6% состоящая из $Pt5d$ -АО. Орбитали $3t_{1u}$ (–0.34 эВ) и $1t_{2u}$ (–0.56 эВ) имеют кислородный характер. Причем $1t_{2u}$ -МО, так же как и $1t_{1g}$, образуется исключительно в результате взаимодействия $O2p$ -АО. В $3t_{1u}$ -МО небольшой вклад дают $O2s$ -АО (5.9%) и p -орбитали металла (1.1%). По своей природе $2t_{1u}$ -МО (–1.85 эВ) близка к $3t_{1u}$ -МО, а $2a_{1g}$ -МО (–2.36 эВ) вместо вклада p -АО платины имеет невысокую s -заселенность металла (2.7%). Связывающие σ -($2e_g$) и π -($1t_{2g}$) орбитали имеют энергии –5.46 и –5.54 эВ соответственно. Энергетическое расстояние между разрыхляющей $2t_{2g}$ -МО и связывающей $2e_g$ -МО составляет 5.33 эВ. Три самых глубоких валентных орбитали $1t_{1u}$ (–15.69 эВ), $1e_g$ (–15.81 эВ) и



кую вероятность внедрения азота в первую координационную сферу платины и образования с ней прочной связи. Последнее хорошо объясняет трудность удаления азота химическим способом из поверхностных слоев после обработки электрода в электролите, включающем в себя азотсодержащий модификатор. Более высокое процентное O-N-замещение ($\text{PtO}_{1.33}\text{N}_{0.67}$; замещение двух атомов кислорода в кластере) ведет к сильному уменьшению заселенности перекрывания связей Pt-O, и кластер становится неустойчивым. Таким образом, данные РФЭ-анализа (табл. 2) позволяют судить о количестве однозамещенных кластеров $(\text{PtO}_2\text{N})^{\theta-}$, образующихся в поверхностных слоях окисленной платины под воздействием модификатора. Можно заключить, что наибольшей модификации азотом подвергаются электроды, обработанные в присутствии модификатора NaCNS (по РФЭ-данным, может модифицироваться каждый второй кластер). Это соответствует электрохимическим данным, свидетельствующим о наилучших модифицирующих качествах роданид-ионов [1, 2]. Ионы аммония слабее модифицируют поверхность окисленной платины. Из РФЭ-данных (табл. 2) видно, что при

этом модифицируются не более 15% кластеров $(\text{PtO}_6)^{8-}$, тем не менее в данном случае фиксируется модификация поверхности платины азотом в "чистом" виде.

Диаграмма на рисунке демонстрирует изменения в электронном строении твердотельного оксида $\text{PtO}_{1.67}\text{N}_{0.33}$ (кластер $(\text{PtO}_5\text{N})^{9-}$) по сравнению с чистым диоксидом платины. Верхняя занятая $7e$ -МО имеет преимущественно $\text{N}2p$ -характер. Она, как и $1a_2$ -МО, генетически связана с $1t_{1g}$ -МО кластера $(\text{PtO}_6)^{8-}$. Расщепление этих МО составляет 1.87 эВ. Так как орбиталь $1a_2$ остается чисто лигандной, то такое расщепление можно объяснить в основном приобретением орбиталью $7e$ антисвязывающего характера. Следует отметить, что разрыхляющие орбитали $5e$ и $2b_1$, соответствующие $2t_{2g}$ -МО кластера $(\text{PtO}_6)^{8-}$, по своему энергетическому положению оказываются выше несвязывающих орбиталей $1a_2$ и $2b_2$. Связывающие орбитали $2e_g$ и $1t_{2g}$, практически вырожденные в кластере $(\text{PtO}_6)^{8-}$ ($\Delta\delta = 0.08$ эВ), расщепляются в кластере $(\text{PtO}_5\text{N})^{9-}$ на группу орбиталей ($4a_1$, $2e$, $2b_2$ и $1b_1$). Энергетическое расстояние между верхней связывающей орбиталью $4a_1$ и нижней разрыхляющей $2b_1$ составляет 4.7 эВ, что на 0.63 эВ меньше, чем в кластере $(\text{PtO}_6)^{8-}$. Из сравнения плотностей состояний кластеров $(\text{PtO}_6)^{8-}$ и $(\text{PtO}_5\text{N})^{9-}$ видно, что частичное замещение азотом кислорода приводит к образованию вблизи уровня Ферми дополнительной структуры.

При замещении одного атома кислорода в координационной сфере платины на серу (кластер $(\text{PtO}_5\text{S})^{8-}$; формальная формула $\text{PtO}_{1.67}\text{S}_{0.33}$) наблюдается усиление ковалентной связи Pt-O по сравнению с кластером $(\text{PtO}_6)^{8-}$: $Q_{\text{Pt-O}} = +0.128$, $Q_{\text{Pt-O}^*} = +0.142$. В то же время заселенность перекрывания связи Pt-S имеет большое отрицательное значение: $Q_{\text{Pt-S}} = -0.595$. Это свидетельствует о малой вероятности внедрения атома серы в первую координационную сферу платины. Обнаруженный на РФЭ-спектре сигнал, соответствующий ионизации $\text{S}2p$ -уровня, идентифицирует поверхностные соединения серы для образца 3. По значению энергии сигнала можно утверждать, что сера находится в высшей степени окисления, вероятно, в виде сульфат-ионов. Именно эти соединения обнаруживаются в растворе при очистке поверхности данного электрода.

Для того чтобы проверить вероятность образования связи атомом азота с платиной через мостиковый атом углерода (такое предположение выдвинуто в работе [1]), нами проведен расчет кластера $(\text{PtO}_5\text{CN})^{7-}$. Из диаграммы рисунка видно, что его электронное строение сходно с электронным строением кластера $(\text{PtO}_5\text{S})^{8-}$. Един-

ственным принципиальным отличием является резкое понижение энергии МО $3e$ и $5a_1$ серозамещенного соединения, происходящее вследствие большого положительного перекрывания АО углерода и азота, образующих МО $2e$ и $5a_1$ кластера $(\text{PtO}_5\text{CN})^{7-}$. Заселенность перекрывания связи C-N равна +0.612. Также положительными остаются и аналогичные величины для Pt-O -связей: $Q_{\text{Pt-O}} = +0.106$, $Q_{\text{Pt-O}^*} = +0.137$. В то же время заселенность перекрывания связи платины с атомом заместителя в первой координационной сфере, как и для кластера $(\text{PtO}_5\text{S})^{8-}$, отрицательна: $Q_{\text{Pt-S}} = -0.391$. Это и объясняет сходность электронного строения кластеров $(\text{PtO}_5\text{S})^{8-}$ и $(\text{PtO}_5\text{CN})^{7-}$, а также их существенные отличия от электронного строения кластера $(\text{PtO}_5\text{N})^{9-}$.

Из изложенного следует, что вероятность образования частично CN -замещенного диоксида платины в поверхностных слоях электрода крайне мала, так же как и частично серозамещенного соединения. Отметим также, что для кластера $(\text{PtO}_5\text{CN})^{7-}$ расчеты дают отрицательную величину заселенности перекрывания и для Pt-N -связи: $Q_{\text{Pt-N}} = -0.036$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaderavek M., Paseka I. // *Electrochim. Acta*. 1989. V. 34. № 2. P. 121.
2. Кондриков Н.Б., Киселев Е.Ю., Кучма И.В. и др. // *Электрохимия*. 1990. Т. 26. № 5. С. 580.
3. Потапова Г.Ф., Касаткин Э.В., Лубнин Е.Н. // Там же. 1987. Т. 23. № 5. С. 679.
4. Wagner N., Brummer N. // *Crystal Res. & Technol.* 1984. V. 19. № 9. P. 1259.
5. Goodenough J.B., Hamnett A., Kennedy B.J., Week S.A. // *Electrochim. Acta*. 1987. V. 32. № 8. P. 1233.
6. Колотыркин Я.М., Яковлева А.А., Клещевников И.А. и др. // Докл. АН СССР. 1984. № 4. С. 920.
7. Carlsson A.T. *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. N.Y.: Plenum Press, 1974. P. 352.
8. Pople J.A., Santry D.P., Segal G.A. // *J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 3089.
9. Gutsev G.L., Levin A.A. // *Chem. Phys.* 1980. V. 51. P. 459.
10. Rogers D.B., Shannon R.D., Sleight A.W., Gillson J.L. // *Inorg. Chem.* 1969. V. 8. P. 841.
11. Уэлс А. Структурная химия. М.: Мир, 1988. Т. 3. С. 36.
12. Peuckert M., Bonzel H.P. // *Surf. Sci.* 1984. V. 145. P. 239.
13. Загородник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир, 1979. С. 210.
14. Добродей Н.В. Неэмпирические кластерные модели электронного строения и рентгеновские спектры оксидов переходных nd -металлов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Владивосток: ИАПУ ДВО АН СССР, 1990. 16 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.2:(546.834-31+547.52/59)

КОРРЕЛЯЦИЯ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ОРБИТАЛЬНЫМИ ЭНЕРГИЯМИ МОЛЕКУЛ АДСОРБАТОВ

© 1994 г. Н. В. Николенко, В. Г. Верещак, Н. В. Пархоменко

Днепропетровский химико-технологический институт

Поступила в редакцию 23.03.93 г.

Адсорбционная активность органических соединений на диоксиде циркония(IV) сопоставлена с результатами расчетов электронного строения их молекул расширенным методом Хюккеля. Установлена корреляция величин адсорбции органических веществ из водных растворов с энергиями вакантных орбиталей их изолированных молекул. Сделан вывод, что максимальной адсорбционной активностью на ZrO_2 обладают молекулы с энергией незанятых орбиталей, равной -7.2 эВ.

В настоящее время адсорбционные свойства оксидов металлов детально исследованы многими авторами в связи с потребностями как практики, так и теории. Вместе с тем актуальными остаются вопросы прогнозирования поверхностной активности оксидных адсорбентов на основании индивидуальных физических или химических свойств адсорбатов. Такие корреляции, хотя и ограничены рамками той или иной теоретической модели, особенно полезны в практическом отношении.

В настоящей работе исследованы хемосорбционные свойства ZrO_2 по отношению к органическим соединениям в водных растворах. Общеизвестно, что величины адсорбции из растворов определяются соотношением сольватационных и адсорбционных свойств молекул. Для изменения свободной энергии Гиббса в этом случае справедливо равенство [1]:

$$\Delta G_{\text{набл}} = \Delta G_{\text{ист}} - \Delta G_{\text{сольв}}, \quad (1)$$

где $\Delta G_{\text{набл}}$ – экспериментально наблюдаемая энергия адсорбции; $\Delta G_{\text{ист}}$ – гипотетическое “истинное” изменение энергии Гиббса при адсорбции в отсутствие растворителя; $\Delta G_{\text{сольв}}$ – энергия Гиббса, расходуемая на разрушение сольватных оболочек адсорбата и адсорбента. Согласно (1), при выборе параметров корреляции $\Delta G_{\text{набл}}$ со свойствами адсорбатов необходимо учитывать как их сольватационные характеристики, так и способность к взаимодействию с поверхностью адсорбента. В водных растворах в связи с существенным вкладом водородных связей величина $\Delta G_{\text{сольв}}$ оксидных поверхностей относительно велика. Поэтому все случаи повышенной адсорбции органических молекул из водных растворов на оксидах относятся к специфическому (химическому) взаимодействию адсорбата и адсорбента [1, 2]: $|\Delta G_{\text{ист}}| \gg |\Delta G_{\text{сольв}}|$. При этом условии уравнение (1) допускает существование линейных корреляций $\Delta G_{\text{набл}}$ и $\Delta G_{\text{ист}}$, а следовательно,

возможна и корреляционная зависимость между адсорбцией из раствора и физико-химическими свойствами адсорбата без количественного учета эффектов сольватации.

Такого рода корреляция для ZrO_2 была предложена авторами [3], сопоставившими в одинаковых экспериментальных условиях величины адсорбции $^1(G)$ широкого ряда ароматических соединений с их первыми адиабатическими потенциалами ионизации (I_a). Был сделан вывод, что повышенной хемосорбционной активностью на ZrO_2 обладают соединения с $I_a = 7.1, 7.95$ и 9.6 эВ. При этом авторы основывались на представлениях об экстремальном характере зависимости Γ (I_a) [2]. Природа данного явления до сих пор дискуссионна (обзор теоретических моделей см. в [4]) и, по-видимому, различна для сорбентов с различными электронными свойствами (металлов, их оксидов или, например, органических полимеров). По нашему мнению, корректный выбор параметра корреляции адсорбционных и электронных свойств соединений возможен только на основании корректной модели взаимодействия в данной адсорбционной системе. Например, в случае оксидов переходных металлов следует учитывать, что адсорбция молекулы на поверхности возможна посредством участия не только ее занятых, но и вакантных орбиталей [5]. В связи с этим в данной работе изучена возможность описания адсорбционных свойств ZrO_2 с точки зрения сопоставления энергий вакантных орбиталей молекул органических соединений. Мы основывались на представлениях теории возмущения

¹ Авторами [3] изучена адсорбция из растворов с одинаковой исходной концентрацией органических соединений (1×10^{-3} М). В этом случае при достаточно большой удельной поверхности адсорбента найденные значения Γ можно считать пропорциональными $\Delta G_{\text{набл}}$ [2].

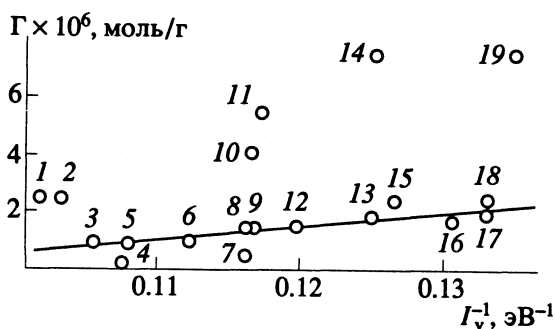


Рис. 1. Сопоставление величин адсорбции органических соединений на ZrO_2 с обратными величинами первых вертикальных потенциалов ионизации их молекул: 1 – бензонитрил, 2 – бензальдегид, 3 – бензамид, 4 – фурфурол, 5 – 2-пиколиин, 6 – 2,6-лутидин, 7 – хинолин, 8 – фенол, 9 – резорцин, 10 – флороглюцин, 11 – пирокатехин, 12 – *n*-крезол, 13 – анилин, 14 – α -метилнафталин, 15 – α -нафтол, 16 – *m*-толуидин, 17 – α -нафтиламин, 18 – дифениламин, 19 – *N,N*-диметиланилин.

молекулярных орбиталей (ВМО) [6], позволяющей сопоставить результат взаимодействия двух электронных систем с соотношением их орбитальных энергий. Например, для взаимодействия двух орбиталей с энергиями ϵ_i и ϵ_j ($\epsilon_i \neq \epsilon_j$) выигрыш в энергии взаимодействия (ΔE), согласно теории ВМО, определяется уравнением:

$$\Delta E = (H_{ij} - \epsilon_i S_{ij})^2 / (\epsilon_i - \epsilon_j), \quad (2)$$

где H_{ij} – матричный элемент оператора взаимодействия; S_{ij} – интеграл перекрытия орбиталей.

Согласно (2), максимальный выигрыш энергии достигается при совпадении орбитальных энергий взаимодействующих орбиталей. При этом образующаяся связывающая орбиталь должна быть занята парой электронов, а разрыхляющая должна оставаться вакантной [6].

По-видимому, с этой точки зрения можно объяснить и установленные в [3] закономерности: максимальной адсорбционной активностью на ZrO_2 должны обладать те соединения, для которых достигается совпадение энергий занятых и свободных уровней адсорбента и адсорбата. Определяющим взаимодействием, как известно [6], являются взаимодействия граничных орбиталей: высших занятых (ВЗМО) и низших свободных (НСМО). Представляет интерес рассмотреть возможность интерпретации полученных в [3] адсорбционных данных с позиций двух способов взаимодействия: ВЗМО (адсорбат) $\rightarrow$ НСМО (адсорбент) и ВЗМО (адсорбент) $\rightarrow$ НСМО (адсорбат).

Как следует из (2), величины ΔE и ϵ_j связаны обратнопропорциональной зависимостью, и для постоянных H_{ij} , S_{ij} и ϵ_i в координатах $\Delta E(\epsilon_j^{-1})$ должна наблюдаться линейная зависимость. Поэтому мы сопоставили величины адсорбции органи-

ческих соединений на ZrO_2 (по данным [3]) с обратными величинами первых вертикальных ионизационных потенциалов (I_v) их молекул (рис. 1). Значения вертикальных, а не адиабатических потенциалов ионизации использованы нами по той причине, что они являются лучшей характеристикой энергии ВЗМО, чем адиабатические потенциалы [7].

По нашему мнению, все изученные органические соединения можно разделить на две группы (за исключением хинолина и фурфурола): для первой группы веществ величины Γ хорошо коррелируют с Γ_v^{-1} , линейно уменьшаясь с ростом потенциалов ионизации; для второй группы корреляция Γ с Γ_v^{-1} отсутствует, но при этом все соединения этой группы обладают повышенной адсорбционной активностью. Последнее обстоятельство позволяет предположить, что при адсорбции соединений, условно отнесенных нами ко второй группе (см. рис. 1), кроме взаимодействия ВЗМО (адсорбат) $\rightarrow$ НСМО (адсорбент), имеет место некоторое дополнительное взаимодействие.

В связи с “выпадением” данных для хинолина и фурфурола из предложенной нами схемы деления адсорбатов на две группы мы повторно изучили адсорбцию этих соединений на ZrO_2 по методике [3]. Установлено, что электронные спектры растворов хинолина и фурфурола после добавления к ним навески оксида существенно изменяются. По-видимому, указанные соединения химически взаимодействуют с поверхностью оксида циркония с образованием неустойчивых соединений, продукты распада которых не адсорбируются на оксиде. Поэтому правильно оценить адсорбционную активность хинолина и фурфурола, к сожалению, не представляется возможным.

Повышенная адсорбционная активность бензонитрила, бензальдегида, флороглюцина, пирокатехина, *N,N*-диметиланилина, α -нафтола и α -метилнафталина может быть объяснена с позиций взаимодействия ВЗМО активного центра поверхности ZrO_2 и НСМО адсорбатов. С целью проверки этого предположения мы сопоставили величины Γ органических соединений с их энергиями НСМО. Для оценки орбитальных энергий НСМО нами был выполнен квантово-химический расчет изученных соединений расширенным методом Хюккеля. Как следует из сопоставления Γ и $\epsilon_{НСМО}^{-1}$ (рис. 2), адсорбция бензонитрила, α -метилнафталина, пирокатехина, *N,N*-диметиланилина и флороглюцина и в этом случае не подчиняется линейной зависимости $\Gamma(\epsilon_{НСМО}^{-1})$. Для соединений, подчиняющихся данной корреляции, величина Γ уменьшается с увеличением абсолютного значения $\epsilon_{НСМО}$. По нашему мнению, эти

результаты можно объяснить, если учесть взаимодействие не только граничных орбиталей, но и иных занятых и вакантных орбиталей адсорбатов и адсорбента.

Для иллюстрации нашей точки зрения на рис. 3 приведена схематическая диаграмма энергетических уровней ZrO_2 и молекулы адсорбата в одноэлектронном приближении. Уровни ZrO_2 представлены в виде зон определенной ширины, так как в кристалле оксида существует бесконечное число соответствующих электронных состояний. В стехиометрическом оксиде циркония заполнены только σ - и π -зоны, а уровень Ферми лежит посередине запрещенной зоны между π - и π^* -зонами ZrO_2 . В данной системе можно выделить две группы взаимодействий:

1) между занятыми уровнями адсорбата и свободными уровнями оксида; выигрыш энергии этого взаимодействия можно описать формулой, аналогичной (2):

$$\Delta E' = 2 \sum_i^{\text{ЗМО}} \sum_j^{\text{СМО}} \frac{(H_{ij} - \epsilon_i S_{ij})^2}{\epsilon_i - \epsilon_j}, \quad (3)$$

где сумма удвоена потому, что каждая i -тая орбиталь содержит по два электрона; свободные орбитали обозначены индексом j ;

2) между свободными уровнями адсорбата и заполненными уровнями оксида; выигрыш энергии в этом случае равен

$$\Delta E'' = 2 \sum_j^{\text{СМО}} \sum_i^{\text{ЗМО}} \frac{(H_{ij} - \epsilon_i S_{ij})^2}{\epsilon_i - \epsilon_j}. \quad (4)$$

Суммирование в формулах (3) и (4) имеет смысл только для тех орбиталей, для которых интеграл перекрывания отличен от нуля. Также следует учесть, что для относительно больших разностей $|\epsilon_i - \epsilon_j|$ вкладом таких орбиталей в общую сумму ΔE можно пренебречь. В связи с этим при незначительных отличиях величин H_{ij} и S_{ij} всех взаимодействующих орбиталей общий выигрыш в рассматриваемой системе с хорошим приближением можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E' + \Delta E'' \approx \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 \approx \\ &\approx \Delta E_2 + \Delta E_3 \end{aligned} \quad (5)$$

(где индексы 1, 2 и 3 соответствуют взаимодействиям, указанным на рис. 3).

Как следует из (4) и (5), при совпадении энергий π -уровня ZrO_2 и вакантного уровня молекулы адсорбата величина ΔE достигает своего максимального значения. Теоретическая зависимость $\Delta E(\epsilon)$ представлена справа на рис. 3. Для экспериментального подтверждения данных представлений мы сопоставили величины Γ изученных соединений с энергиями не только низших, но и всех последующих (высших) свободных орбиталей их молекул. На полученной зависимости $\Gamma(\epsilon_{\text{СМО}})$ нами установлено наличие относительно широ-

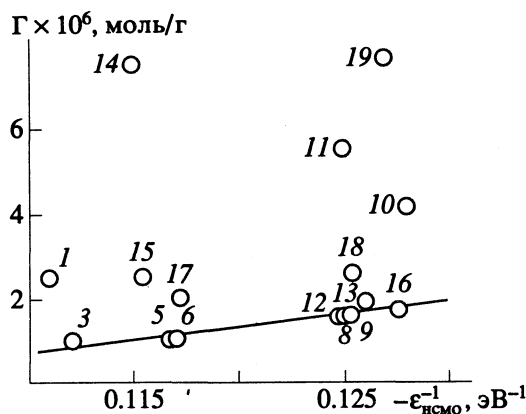


Рис. 2. Сопоставление величин адсорбции органических соединений с обратными величинами энергий низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО). Нумерация точек соответствует рис. 1.

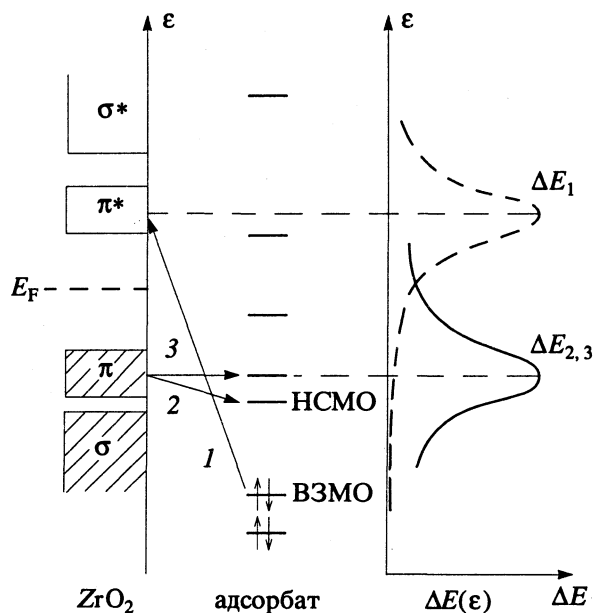


Рис. 3. Схематическая диаграмма энергий уровней МО ZrO_2 и молекулы адсорбата. Справа представлена зависимость выигрыша энергии от степени совпадения энергий взаимодействующих орбиталей.

кого экстремума при $\epsilon = -7.2$ эВ (рис. 4), объединяющего точки всех соединений. не подчиняющихся линейной корреляции $\Gamma(\epsilon_{\text{НСМО}}^{-1})$ (см. рис. 2). Следует отметить, что все вещества, величины Γ которых линейно коррелируют с обратными значениями энергий их НСМО, не имеют уровней с энергиями в интервале $-(6.8 - 7.8)$ эВ.

Отметим также, что установленная зависимость $\Gamma(\epsilon_{\text{СМО}})$ хорошо согласуется с приведенной выше гипотезой о возможности деструктивной хемосорбции фурфурола и хинолина на ZrO_2 . Дело в том, что молекулы этих соединений имеют вакантные уровни с энергиями, совпадающими с экстремумом на кривой $\Gamma(\epsilon_{\text{СМО}})$ (положение этих

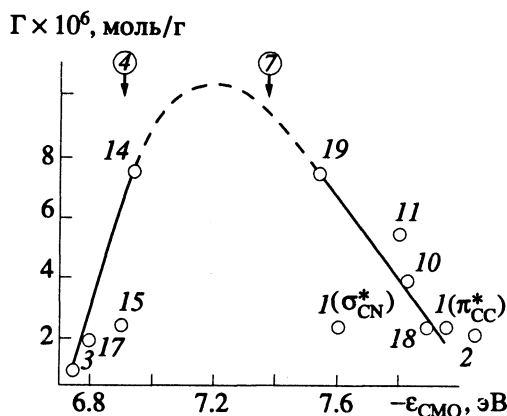


Рис. 4. Сопоставление величин адсорбции органических веществ на ZrO_2 с энергиями свободных орбиталей их молекул. Нумерация точек соответствует рис. 1.

уровней отмечено стрелками на рис. 4). Такое совпадение свидетельствует, по-видимому, о принципиальной возможности образования химической связи хинолина и фурфурола с ВЗМО оксида.

Из представленной на рис. 4 зависимости несколько выпадает точка для бензонитрила, который обладает меньшей адсорбционной активностью, чем следует из усредненной кривой $\Gamma(\epsilon_{CMO})$. По нашему мнению, это несоответствие можно интерпретировать как проявление стерического фактора во взаимодействии молекулы бензонитрила с поверхностью оксида. Дело в том, что все представленные на рис. 4 вещества взаимодействуют с ZrO_2 посредством π^* -орбиталей бензольного кольца молекулы, тогда как ближайшая к -7.2 эВ орбиталь бензонитрила — σ_{CN}^* ($\epsilon = -7.6$ эВ). По-видимому, вследствие стерических затруднений бензонитрил адсорбируется на поверхности оксида при участии не σ_{CN}^* , а π_{CC}^* -орбитали, которая имеет энергию -7.95 эВ. В этом случае точка для бензонитрила хорошо согласуется с общей зависимостью $\Gamma(\epsilon_{CMO})$.

Таким образом, максимальной адсорбционной активностью на ZrO_2 обладают молекулы с орбитальными энергиями, близкими к -7.2 эВ. Для более детального экспериментального подтверждения предложенной модели адсорбции молекул органических веществ на ZrO_2 , представляет интерес сопоставить полученные результаты с энергиями π - и σ -уровней оксида. К сожалению, в литературе отсутствуют сведения о расчетах зонной структуры ZrO_2 . Нам не известны также какие-либо экспериментальные исследования электронной структуры валентной зоны оксида циркония. Косвенно энергию связей электронов π - и σ -уровней можно оценить, если сопоставить ZrO_2 с его электронным аналогом по периодической системе — оксидом титана(IV). Оксиды ZrO_2

и TiO_2 имеют различные кристаллические решетки: у оксида циркония атомы кислорода расположены в вершинах квадратной антипризмы, тогда как атом титана имеет октаэдрическое окружение. Поэтому в приближении теории кристаллического поля термы d -электронов титана и циркония расщепляются различно: для $[TiO_6]^n$ на $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ - и $e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ -уровни, а для $[ZrO_8]^m$ — на $a_2(d_{z^2})$ -, $e_2(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$ - и $e_3(d_{xz}, d_{yz})$ -уровни [8]. Высшими заполненными уровнями TiO_2 в этом приближении является e_g -уровень, а ZrO_2 — e_2 -уровень, энергия которого по абсолютной величине даже при всех прочих равных условиях меньше, чем e_g -уровня TiO_2 . Данный вывод не изменяется и в приближении метода МО, когда учитывается π -взаимодействие для t_{2g} -орбиталей $[TiO_6]^n$ и a_2 -орбитали $[ZrO_8]^m$. В связи с этим можно полагать, что энергия связи электронов π -уровней ZrO_2 будет меньше, чем у TiO_2 . Согласно [9], для модельного кластера TiO_2 орбитальные энергии его π -зоны расположены в интервале от -6.7 до -10.5 эВ. Установленное нами значение (-7.2 эВ) для заполненного π -уровня ZrO_2 лежит несколько выше средней величины этого интервала (-8.6 эВ), что хорошо согласуется с изложенными выше представлениями и подтверждает предложенную нами модель адсорбционных взаимодействий.

Таким образом, можно сделать вывод, что орбитальные энергии молекул адсорбатов являются достаточно удобным параметром корреляции их адсорбционных и электронных свойств. Установленные закономерности позволяют прогнозировать адсорбционную активность органических молекул по отношению к оксиду циркония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко, И.Г. Рода. Л.: Химия, 1990. С. 256.
2. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков: Вища шк., 1989. С. 144.
3. Грабчук А.Д., Нечаев Е.А., Повещенко Л.Н. // Вопр. химии и хим. технологии. 1989. Вып. 89. С. 35.
4. Нечаев Е.А., Куприн В.П. // Итоги науки и техн. ВИНИТИ. Сер. Электрохимия. 1989. Т. 29. С. 93.
5. Крылов О.В., Киселев В.Ф. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах. М.: Химия, 1981. С. 288.
6. Реакционная способность и пути реакций / Под ред. Г. Клопмана. М.: Мир, 1977. С. 383.
7. Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications / Ed. by C.R. Brundle, A.D. Baker. L.: Acad. Press, 1977. V. 1. P. 459.
8. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных соединений: Введение в теорию. Л.: Химия, 1986. С. 288.
9. Wolfram T., Hurst R., Morin F.J. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 1151.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ КONTИНУАЛЬНОГО ВАРИАНТА УРАВНЕНИЯ АДсорбЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ (УРАВНЕНИЯ ЛЕЙНА)

© 1994 г. Г. Л. Аранович

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

Поступила в редакцию 26.03.93 г.

Рассмотрено нелинейное уравнение адсорбционного равновесия в квазихимическом приближении (уравнение Лейна). Для континуального варианта этого уравнения построены аналитические решения. Получена формула для величины гиббсовской адсорбции.

Для исследования адсорбционных равновесий с учетом строения адсорбционного слоя используются решеточные модели [1 - 3]. Итогом расчета таких моделей обычно являются уравнения, определяющие зависимость концентраций компонентов от расстояния до поверхности адсорбента. Такие уравнения могут быть получены в различных приближениях. Если отвлечься от второстепенных деталей, то в настоящее время существует два главных варианта приближений: квазихимическое и приближение молекулярного поля. Расчет решеточной модели адсорбата в приближении молекулярного поля для бинарной системы приводит к классическому уравнению типа Оно-Кондо [3]. В настоящее время получено аналитическое решение континуального варианта этого уравнения, в рамках такого расчета проведен анализ гиббсовской адсорбции [4].

Приближение молекулярного поля не учитывает корреляционных эффектов. Квазихимическое приближение более высокого порядка и учитывает корреляции, однако приводит к существенно более сложному нелинейному уравнению типа Лейна [5].

ИСХОДНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Уравнение Лейна [5] может быть приведено к следующему виду ($i \geq 2$):

$$\begin{aligned} f(y_i, y_{i+1}) + f(y_i, y_{i-1}) - 2f(y_i, y_i) + \\ + \frac{1}{2} z_0 \ln \frac{(y_i - p_k)(1 - y_i)^2}{(1 - y_i - p_k) y_i^2} - \\ - \frac{1}{2} z_0 \ln \frac{(y_\infty - p_\infty)(1 - y_\infty)^2}{(1 - y_\infty - p_\infty) y_\infty^2} + \\ + \ln \frac{y_i}{1 - y_i} - \ln \frac{y_\infty}{1 - y_\infty} = 0, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$f(y_i, y_k) = \frac{1}{2} z_b \ln \frac{(y_i - p_k)(1 - y_i)^2 p_k}{(1 - y_k - p_k) y_i^2 (p_k + y_k - y_i)}, \quad (2)$$

причем величина p_k определяется из соотношения

$$\frac{(y_i - p_k)(1 - y_k - p_k)}{p_k(p_k - y_i + y_k)} = \exp \frac{\Delta}{z_0 k_B T}. \quad (3)$$

В приведенных формулах для бинарной системы приняты следующие обозначения: y_i — мольная доля первого компонента в i -м монослое адсорбата, z_0 — координационное число в объеме, z_Γ — координационное число в плоскости монослоя,

$$z_b = \frac{1}{2} (z_0 - z_\Gamma), \quad y_\infty = \lim_{i \rightarrow \infty} y_i,$$

$$p_\infty = \lim_{k \rightarrow \infty} p_k, \quad k = i, i \pm 1,$$

k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}$ — энергия "взаимообмена" (ε_{ij} — энергии взаимодействия ближайших соседей).

ПЕРЕХОД ОТ РЕШЕТОЧНОГО УРАВНЕНИЯ К КОНТИНУАЛЬНОМУ

Для получения аналитического решения уравнения Лейна перейдем к его континуальному варианту (условия возможности такого перехода см. в [2, с. 168]). Для этого вместо конечных разностей

$$f(y_i, y_{i+1}) - f(y_i, y_i) \quad (4)$$

запишем соответствующие дифференциалы. Получим

$$f(y_i, y_{i+1}) - f(y_i, y_i) = (y_{i+1} - y_i) \frac{\partial f(y_i, q)}{\partial q} \bigg|_{q=y_i}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (1), находим

$$\begin{aligned} & (y_{i+1} + y_{i-1} - 2y_i) \left. \frac{\partial f(y, q)}{\partial q} \right|_{q=y_i} + \\ & + \frac{1}{2} z_0 \ln \frac{(y_i - p_i)(1 - y_i)^2}{(1 - y_i - p_i)y_i^2} - \\ & - \frac{1}{2} \ln \frac{(y_\infty - p_\infty)(1 - y_\infty)^2}{y_\infty^2(1 - y_\infty - p_\infty)} + \\ & + \ln \frac{y_i}{1 - y_i} - \ln \frac{y_\infty}{1 - y_\infty} = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

При переходе к континуальному варианту выражение $y_{i+1} + y_{i-1} - 2y_i$ представляет вторую производную от функции $y(x)$, характеризующей зависимость мольной доли первого компонента от расстояния до поверхности адсорбента. Заменяя указанное выражение на d^2y/dx^2 , а также y_i на $y(x)$, вместо (6) получим

$$d^2y/dx^2 + \varphi(y) = 0, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi(y) = & \left[\frac{1}{2} z_0 \ln \frac{(y - p)(1 - y)^2}{(1 - y - p)y^2} - \right. \\ & - \frac{1}{2} z_0 \ln \frac{(y_\infty - p_\infty)(1 - y_\infty)^2}{y_\infty^2(1 - y_\infty - p_\infty)} + \ln \frac{y}{1 - y} - \\ & \left. - \ln \frac{y_\infty}{1 - y_\infty} \right] / \left. \frac{\partial f(y, q)}{\partial q} \right|_{q=y}, \end{aligned} \quad (8)$$

$$f(y, q) = \frac{1}{2} z_b \ln \frac{(y - p_0)(1 - y)^2 p_0}{(1 - q - p_0)y^2(p_0 + q - y)}, \quad (8a)$$

причем величины p_0 и p определяются из соотношений:

$$\frac{(y - p_0)(1 - q - p_0)}{p_0(p_0 - y + q)} = \exp \frac{\Delta}{z_0 k_B T}, \quad (9a)$$

$$\frac{(y - p)(1 - y - p)}{p^2} = \exp \frac{\Delta}{z_0 k_B T}, \quad (9b)$$

соответственно $y_\infty = y(\infty)$, p_∞ — решение уравнения (9b) при $y = y_\infty$.

ПОСТРОЕНИЕ РЕШЕНИЯ

Умножим почленно уравнение (7) на dy/dx , получим

$$\frac{d^2y}{dx^2} \frac{dy}{dx} + \frac{dy}{dx} \varphi(y) = 0, \quad (10)$$

но

$$\frac{d^2y}{dx^2} \frac{dy}{dx} = \frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left[\left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right]. \quad (11)$$

Кроме того,

$$\frac{dy}{dx} \varphi(y) = \frac{d}{dx} [\alpha(y)], \quad (12)$$

где

$$\alpha(y) = \int_{y_\infty}^y \varphi(y) dy. \quad (13)$$

Подставляя (11) и (12) в (10) и интегрируя, получаем

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 + \alpha(y) = \text{const}. \quad (14)$$

Величина const в (14) равна нулю, так как при $x \rightarrow \infty$ имеем $y \rightarrow y_\infty$ (поэтому $\alpha(y) \rightarrow 0$) и также $dy/dx \rightarrow 0$. Таким образом, уравнение (14) после преобразований сводится к следующему:

$$\frac{dy}{dx} = \pm \left[2 \int_y^{y_\infty} \varphi(y) dy \right]^{1/2}, \quad (15)$$

В уравнении (15) могут быть разделены переменные, и решение принимает вид:

$$x = \int_{y_0}^y dy / \left[2 \int_y^{y_\infty} \varphi(y) dy \right], \quad (16)$$

где $y_0 = y(0)$, а знак + или — определяется выбором положительного направления x .

ГИББСОВСКАЯ АДсорбция

Выражение (16) представляет искомую зависимость $y(x)$. По этой зависимости может быть рассчитана гиббсовская адсорбция Γ :

$$\Gamma = \int_0^\infty (y - y_\infty) dx. \quad (17)$$

Так как $dx = dy(dy/dx)^{-1}$, то (17) приобретает вид:

$$\Gamma = \int_{y_0}^{y_\infty} \frac{y - y_\infty}{(dy/dx)} dy. \quad (18)$$

Как уже отмечалось, знак в (15) определяется выбором положительного направления x . Выбирая $x > 0$ при $dy/dx < 0$ и подставляя (15) со знаком "минус" в (18), получаем

$$\Gamma = \int_{y_0}^{y_\infty} \frac{(y - y_\infty) dy}{\left[2 \int_y^{y_\infty} \varphi(y) dy \right]^{1/2}}. \quad (19)$$

Выражение (19) представляет точную формулу для гиббсовской адсорбции в рамках континуального варианта квазихимического приближения (континуального варианта уравнения Лейна).

В случае монотонно убывающего профиля концентраций ($dy/dx < 0$ при $0 \leq x < \infty$) можно получить точное условие возможности обращения Γ в бесконечность (для вакансионного раствора, моделирующего однокомпонентный пар, это – условие конденсации). При монотонно убывающем профиле концентраций $dy/dx = 0$ только в точке $y = y_\infty$. Тогда из (15), (19) следует, что необходимым условием, при котором $\Gamma \rightarrow \infty$, является

$$\lim_{y \rightarrow y_\infty} \frac{1}{y - y_\infty} \left[2 \int_y^{y_\infty} \varphi(y) dy \right]^{1/2} = 0. \quad (20)$$

При $y \rightarrow y_\infty$ имеем

$$\int_y^{y_\infty} \varphi(y) dy \approx (y_\infty - y) \varphi(y). \quad (21)$$

Поэтому (20) упрощается и принимает вид

$$\lim_{y \rightarrow y_\infty} \frac{\varphi(y)}{y - y_\infty} = 0. \quad (22)$$

Так как $\varphi(y_\infty) = 0$, то формула (22) эквивалентна условию:

$$\left. \frac{d\varphi}{dy} \right|_{y=y_\infty} = 0. \quad (22a)$$

Для получения явного вида функции $\varphi(y)$ найдем $(\partial f / \partial q)_{q=y}$. Дифференцируя (8a) по q , имеем

$$\left(\frac{\partial f}{\partial q} \right)_{q=y} = \frac{(z_b/2)}{1 - y - p_0} \times \left[\frac{2y - 1}{y - p_0} \left(\frac{\partial p_0}{\partial q} \right)_{q=y} + \frac{2p_0 + y - 1}{p_0} \right]. \quad (23)$$

Последовательно логарифмируя и дифференцируя по q соотношение (9a), получаем

$$\left(\frac{\partial p_0}{\partial q} \right)_{q=y} = \frac{(y - 1)(y - p_0)}{2y - 2y^2 - p_0}. \quad (24)$$

После подстановки (24) в (23) и полагая $q = y$ в (9a), после преобразований находим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial q} \right)_{q=y} = \frac{z_b(p - y + y^2)}{p(2y - 2y^2 - p)}, \quad (25)$$

где p удовлетворяет условию (9б).

Подстановка (25) в (8) дает явный вид функции $\varphi(y)$:

$$\varphi(y) = \psi(y)\beta(y), \quad (26)$$

где функция $\psi(y)$ может быть представлена формулой

$$\psi(y) = \frac{1}{2} z_0 \ln \frac{(y - p)(1 - y_\infty - p_\infty)}{(1 - y - p)(y_\infty - p_\infty)} + (z_0 - 1) \ln \frac{(1 - y)y_\infty}{y(1 - y_\infty)}, \quad (27)$$

функция $\beta(y)$ определяется соотношением

$$\beta(y) = \frac{p(2y - 2y^2 - p)}{z_b(p - y + y^2)}, \quad (28)$$

причем p – решение уравнения (9б).

Покажем, что сомножитель $\beta(y)$ не имеет нулей, т.е. уравнение $\beta(y) = 0$ не имеет физически допустимых решений. Как следует из (28), уравнение $\beta(y) = 0$ эквивалентно следующему:

$$p(2y - 2y^2 - p) = 0. \quad (29)$$

Из (9б) имеем $p \neq 0$, поэтому (29) упрощается:

$$2y - 2y^2 - p = 0. \quad (30)$$

Выражая p из (30) и подставляя в (9б), после преобразований находим

$$-\frac{(1 - 2y)^2}{4y(1 - y)} = \exp \frac{\Delta}{z_0 k_B T}. \quad (31)$$

Левая часть (31) меньше нуля, так как $0 < y < 1$; правая же часть – больше нуля. Поэтому уравнение (31) решений не имеет. Отсюда следует, что все нули функции $\varphi(y)$ содержатся в сомножителе $\psi(y)$.

Для использования формулы (22a) получим $d\varphi/dy|_{y=y_\infty}$. Так как $\psi(y_\infty) = 0$, а также

$$\frac{d\varphi}{dy} = \frac{d\psi}{dy} \beta + \frac{d\beta}{dy} \psi, \quad (32)$$

то

$$\left. \frac{d\varphi}{dy} \right|_{y=y_\infty} = \beta(y_\infty) \left. \frac{d\psi}{dy} \right|_{y=y_\infty}. \quad (33)$$

Логарифмирование и последующее дифференцирование (9б) по y дает

$$\frac{dp}{dy} = \frac{p(1 - 2y)}{2y - 2y^2 - p}. \quad (34)$$

Дифференцирование (27) по y с учетом (34) приводит к соотношению

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = \left\{ z_0 - (z_0 - 1) \left(2 - \frac{p}{y(1 - y)} \right) \right\} \times \frac{p}{z_b(p - y + y^2)}. \quad (35)$$

В соответствии с (33) формула (22a) эквивалентна следующей

$$d\psi/dy|_{y=y_\infty} = 0. \quad (36)$$

Подстановка (35) в (36) дает

$$p_{\infty} = \frac{z_0 - 2}{z_0 - 1} y_{\infty} (1 - y_{\infty}). \quad (37)$$

Подставляя в свою очередь (37) в (96), после преобразований получаем

$$y_{\infty} (1 - y_{\infty}) = \frac{z_0 - 1}{(z_0 - 2)^2 \left(\exp \frac{\Delta}{z_0 k_B T} - 1 \right)}. \quad (38)$$

Соотношение (38) определяет значение y_{∞} , при котором возможно условие $\Gamma \rightarrow \infty$. Критическое значение $y_{\infty} = 0.5$. В этом случае (38) после преобразований принимает вид

$$\frac{z_0}{z_0 - 2} = \exp \frac{\Delta}{2z_0 k_B T}. \quad (39)$$

Формула (39) совпадает с известным соотношением для верхней критической точки рассло-

ения объемных растворов в квазихимическом приближении (см., например, формулу (11.55) в [6]).

Аналізу расходимости Γ будет посвящена специальная работа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
2. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М.: Мир, 1986. 375 с.
3. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 263.
4. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1.
5. Lane J.E. // Aust. J. Chem. 1968. V. 21. P. 827.
6. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1956. С. 478.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 543.422.25

**ПРИРОДА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫХ МЕМБРАН К ИОНАМ РЯДА ЩЕЛОЧНЫХ
МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
НА ЯДРАХ ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{133}\text{Cs}$**

© 1994 г. В. И. Волков, Е. А. Сидоренкова, С. А. Корочкова, Н. А. Новиков,
И. Б. Сокольская, С. Ф. Тимашев

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

Поступила в редакцию 19.04.93 г.

Изучен механизм взаимодействия ионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ с сульфогруппами перфторированных сульфокатионитовых мембран. Установлено, что принципиальную роль в избирательном транспорте ионов этого ряда играет образование контактных ионных пар катион-сульфогруппа и структура гидратных комплексов катионов. Найден диапазон влагосодержаний, при которых следует ожидать наиболее эффективного разделения катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ .

Перфторированные сульфокатионитовые мембраны характеризуются высокой избирательностью к ионам ряда щелочных металлов. В этих мембранах существует сеть транспортных каналов [1], и лимитирующей стадией диффузии противоионов является перескок гидратированных катионов между соседними сульфогруппами [2]. Поэтому для понимания природы селективности перфторированных мембран прежде всего необходимо установить особенности взаимодействия сульфогруппа-катион. Как показали работы по исследованию состояния и подвижности ионов Li^+ и Na^+ [1 - 4] в сульфокатионитовых мембранах, непосредственную информацию о характере связи противоион-ионогенная группа и о частоте трансляционных движений катионов может дать метод гетероядерного ЯМР.

В литературе имеются соответствующие данные, относящиеся только к ионам Na^+ и Li^+ , однако для более глубокого понимания природы формирования избирательности мембран, а также и для практических целей необходимы сведения о состоянии и транспорте через сульфокатионитовые мембраны ионов других щелочных металлов. Необходимо выяснить и круг проблем, связанных с влиянием необменнопоглощенного электролита в мембране на перенос отдельных компонентов, с взаимодействием различных ионов при их переносе в мембране.

Цель данной работы заключалась в исследовании состояния ионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ и их диффузионной подвижности в перфторированных сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК методами ядерного магнитного резонанса высокого разрешения на ядрах ${}^7\text{Li}$, ${}^{23}\text{Na}$, ${}^{133}\text{Cs}$. Мембраны с обменной емкостью 0.90 мг-экв/см^3 после кондиционирования [5] измельчали в порошок с разме-

рами частиц, не превышающих $1 \times 1 \text{ мм}$, который затем переводили по методике [5] в солевые формы Li^+ , Na^+ , Cs^+ . Для приготовления образцов с определенным влагосодержанием порошок в данной ионной форме после набухания в воде выдерживали в эксикаторе в насыщенных парах воды до достижения постоянного веса. Затем порошок насыпали в тонкостенные ампулы (внешний диаметр 9 мм), требуемое влагосодержание достигали подсушиванием в термостате при температуре 50°C , после чего ампулу запаивали. Влагосодержание определяли гравиметрически.

Для получения образцов в смешанной ($\text{Na}^+ + \text{Cs}^+$)-форме порошок выдерживали в фиксированном объеме раствора солей хлоридов натрия и цезия. Содержание ионов Na^+ и Cs^+ в растворах измеряли методом жидкостной хроматографии, а

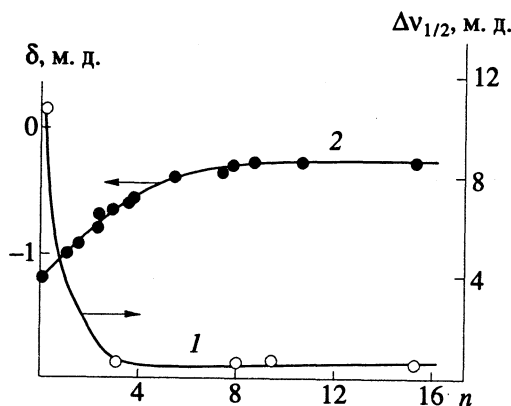


Рис. 1. Зависимости полуширины линии ЯМР на полувысоте (кривая 1) и химического сдвига (кривая 2) ядер ${}^7\text{Li}$ от влагосодержания в Li^+ -форме перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК.

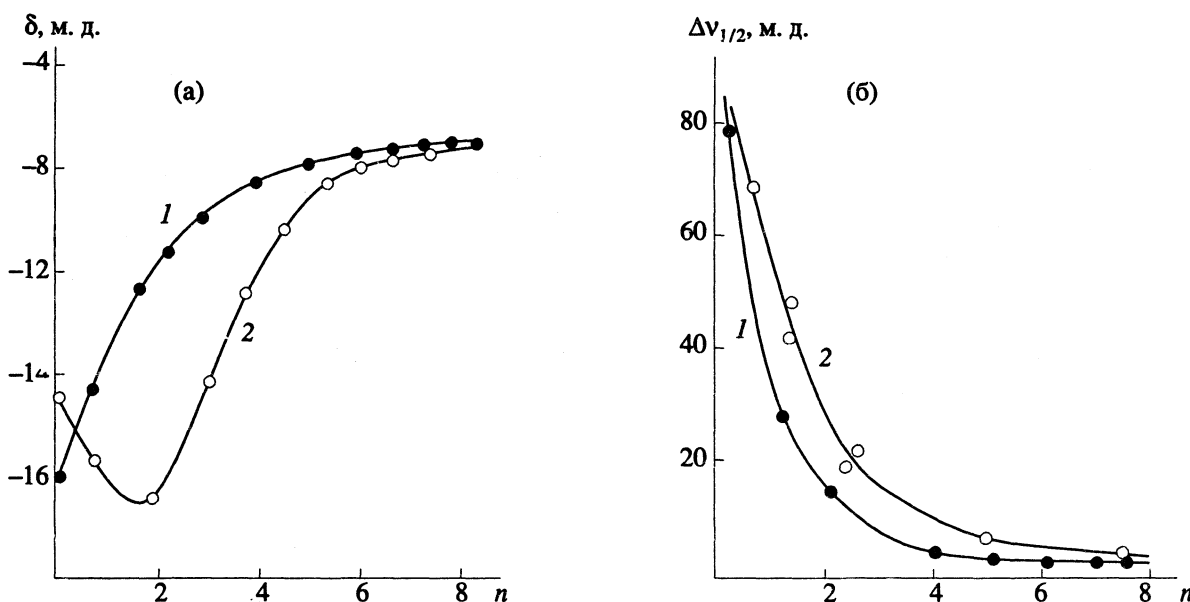


Рис. 2. Зависимости химических сдвигов (а) и полуширины линии (б) ядер ^{23}Na от влагосодержания в перфторированных сульфокатионитовых мембранах в Na^+ -форме (кривая 1) и смешанной ($\text{Na}^+ + \text{Cs}^+$)-форме (кривая 2). Мольные доли Na^+ и Cs^+ в мембране составляли 0.57 и 0.43 соответственно.

в фазе полимера – методом рентгеновской электронной микроскопии [6].

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре АМ-360 фирмы "Bruker" на частотах 139.909; 95.223; 47.223 МГц для ядер ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs соответственно. В качестве эталонов использовали 1 М растворы хлоридов лития, натрия и цезия в дейтерированной воде.

Из всего ряда щелочных металлов сигналы ЯМР были обнаружены только для ядер ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs . Эти ядра имеют квадрупольный момент, и по этой причине основной вклад как в химический сдвиг δ , так и в ширину $\Delta\nu_{1/2}$ линии ЯМР дает взаимодействие квадрупольного момента ядра Q с градиентом q электрического поля, создаваемым молекулами воды гидратного окружения и SO_3^- -группами на ядре [3, 4]. Анализ формы линии ЯМР показал, что линии ЯМР ядер ^7Li , ^{23}Na , ^{133}Cs являются однородными и имеют лоренцову форму, так что $\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_2$, где T_2 – время поперечной ядерной магнитной релаксации. В соответствии с теорией Хаббарта [7], поперечная релаксация является многокомпонентной и, в частности, двухкомпонентной для ядер со спином $I = 3/2$ (ядра ^7Li , ^{23}Na). Однако, согласно [3], можно с достаточной для наших оценок точностью считать, что $\frac{1}{T_{2s}} \ll \frac{1}{T_{2f}}$, где T_{2f} и T_{2s} – быстрая и медленная компоненты спада поперечной намагниченности. С учетом этого $\Delta\nu_{1/2} = 1/\pi T_{2f} \sim K\tau_d$, где τ_d – время корреляции трансляционных движений катиона [2], $K = e^2 Q q / \hbar$, где e – заряд элек-

трона, $\hbar$ – постоянная Планка. Параметр K характеризует величину взаимодействия квадрупольного момента ядра Q с градиентом электрического поля q и имеет размерность $[\text{с}^{-2}]$ [2, 3]. Таким образом, ширина линии (а также и химический сдвиг) оказываются очень чувствительными к изменению градиента электрического поля q , а следовательно, к структуре и динамике ближайшего окружения ионов щелочных металлов. На рис. 1–3 представлены зависимости от n химических сдвигов δ и полуширин линий (на полувысоте) $\Delta\nu_{1/2}$ ядер щелочных металлов в Li^+ -, Na^+ -, Cs^+ -формах мембран МФ-4СК (где n – число молекул воды, приходящееся на одну SO_3^- -группу). Для ядер ^7Li и ^{23}Na кривые $\delta(n)$ состоят из двух участков: в области малых n от 0 до 6 наблюдается более резкое изменение химического сдвига, в то время как при больших значениях n величина δ меняется слабо. Для ядер ^{133}Cs химический сдвиг практически не изменяется во всем диапазоне n , и лишь начиная с $n < 2$, его величина незначительно смещается в сторону сильных полей.

Линии ЯМР резко уширяются с уменьшением влагосодержания, начиная с $n < 3 - 4$ для ^7Li (кривая 1 на рис. 1), $n < 4 - 5$ для ^{23}Na (кривая 1 на рис. 2б) и с $n < 1 - 2$ для ^{133}Cs (кривая 1 на рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что значения этих характерных влагосодержаний для катионов Li^+ и Na^+ близки к максимальным числам гидратации h_0 (максимальному количеству молекул воды в первой гидратной оболочке иона) этих катионов. По данным ЯМР высокого разрешения

на протонах воды в указанных системах величины h_0 составляют 3.3 ± 0.7 и 4.3 ± 0.7 для катионов Li^+ и Na^+ соответственно [8]. Заметим, что изменение химического сдвига δ ядер ^7Li и ^{23}Na происходит при больших значениях n и носит более плавный характер по сравнению с аналогичными изменениями ширины линий $\Delta\nu_{1/2}$ для этих ядер (ср. кривые 1, 2 на рис. 1 и кривые 1 на рис. 2а, 2б).

Наблюдаемые зависимости химических сдвигов и ширины линий ЯМР от влагосодержания n можно понять следующим образом. При $n \gg h$ гидратное окружение катионов такое же, как и в водных растворах их солей и может быть охарактеризовано величиной химических сдвигов δ_p и шириной линий ЯМР $\Delta\nu_p$, полученных из зависимостей $\delta(n)$ и $\Delta\nu_{1/2}(n)$ на рис. 1 - 3 при $n \rightarrow \infty$. В этих условиях противоион и сульфогруппа образуют разделенную ионную пару. Другой предельный случай: $n < h_0$, когда молекул воды недостаточно для заполнения всех мест координации вокруг иона, так что в первой гидратной сфере катиона может оказаться SO_3^- -группа. В результате образования такой контактной ионной пары происходит искажение симметрии гидратной оболочки и уменьшение частоты поступательных движений ионов τ_d^{-1} . Оба эти фактора приводят к возрастанию величин химических сдвигов и ширины линий ЯМР ядер ионов щелочных металлов.

Следующей причиной роста τ_d с уменьшением n могут быть стерические препятствия для трансляционного перемещения ионов, возникающие из-за сужения транспортных каналов в результате дегидратации мембраны [3, 9, 10]. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния ширина транспортного канала L при дегидратации может изменяться от 5 нм (Na^+ -форма, максимальное влагосодержание) до 2.5 - 3 нм, приближаясь к расстоянию между скелетными фторуглеродными цепями негидратированного полимера [9, 10].

Обозначим значения химических сдвигов и ширины линий ЯМР ядер противоионов в контактной ионной паре при $n \leq h_0$ через δ_k и $\Delta\nu_k$ соответственно. Тогда зависимости $\delta(n)$ и $\Delta\nu(n)$ упрощенно представим в виде

$$\delta = p_k \delta_k + p_p \delta_p, \quad (1)$$

$$\Delta\nu = p_z \Delta\nu_z + p_p \Delta\nu_p, \quad (2)$$

p_k, p_p - относительные доли контактных и разделенных ионных пар соответственно ($p_k + p_p = 1$); p_z, p_n - соответственно относительные доли фиксированных около SO_3^- -группы и подвижных противоионов ($p_z + p_n = 1$). В соотношениях (1) и (2) учитывалось то, что между катионами, находящимися в двух указанных состояниях, осуществляется быстрый обмен с частотой $\nu_{\text{об}} \gg (\Delta\nu_k - \Delta\nu_p)$; $(\delta_k - \delta_p)\nu_N$, где ν_N - частота ЯМР наблюдаемого ядра.

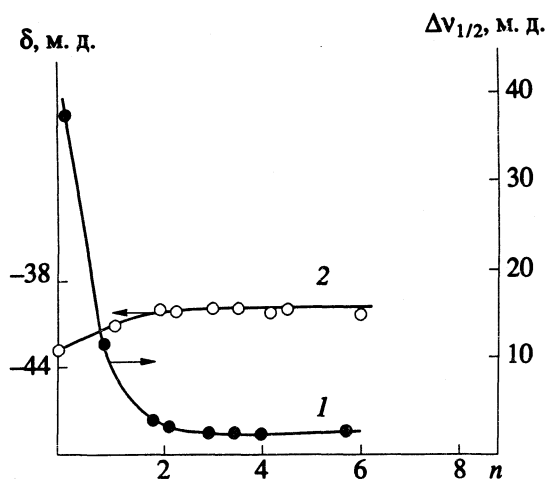


Рис. 3. Зависимости полуширины линии (кривая 1) и химического сдвига (кривая 2) ядер ^{133}Cs от влагосодержания в Cs^+ -форме перфторированной сульфокатионитовой мемbrane МФ-4СК.

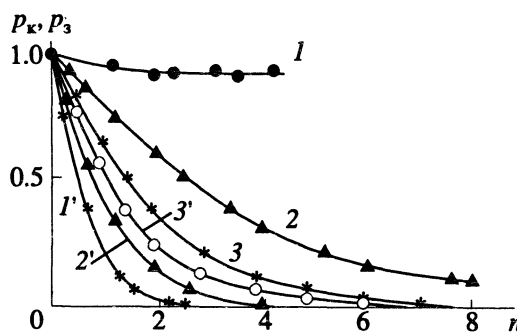


Рис. 4. Зависимости от влагосодержания долей контактных ионных пар p_k , рассчитанных из химических сдвигов ЯМР по (1), и долей p_z катионов металлов, фиксированных у сульфогрупп, рассчитанных из ширины линии ЯМР по (2) в Cs^+ -, Li^+ -, Na^+ -формах перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК. Кривые 1, 2, 3 - p_k и кривые 1', 2', 3' - p_z для катионов Cs^+ , Li^+ , Na^+ соответственно. (Для расчета кривой 1 из (1) в качестве δ_p было принято значение химического сдвига ядер ^{133}Cs в 1 н. растворе CsCl в D_2O .)

Следует обратить внимание на то, что величины p_k, p_p и p_z, p_n могут существенно отличаться друг от друга, они имеют различный физический смысл. Так, например, p_k характеризует долю ионов, непосредственно взаимодействующих с SO_3^- -группами, а p_z - долю ионов, фиксированных около SO_3^- -групп, при этом образование контактной ионной пары не единственная причина, приводящая к возрастанию времени жизни иона на сульфогруппе.

Зависимости p_k и p_z от n приведены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, величина $p_z < p_k$ при всех значениях n (кривые 2', 3' и кривые 2, 3).

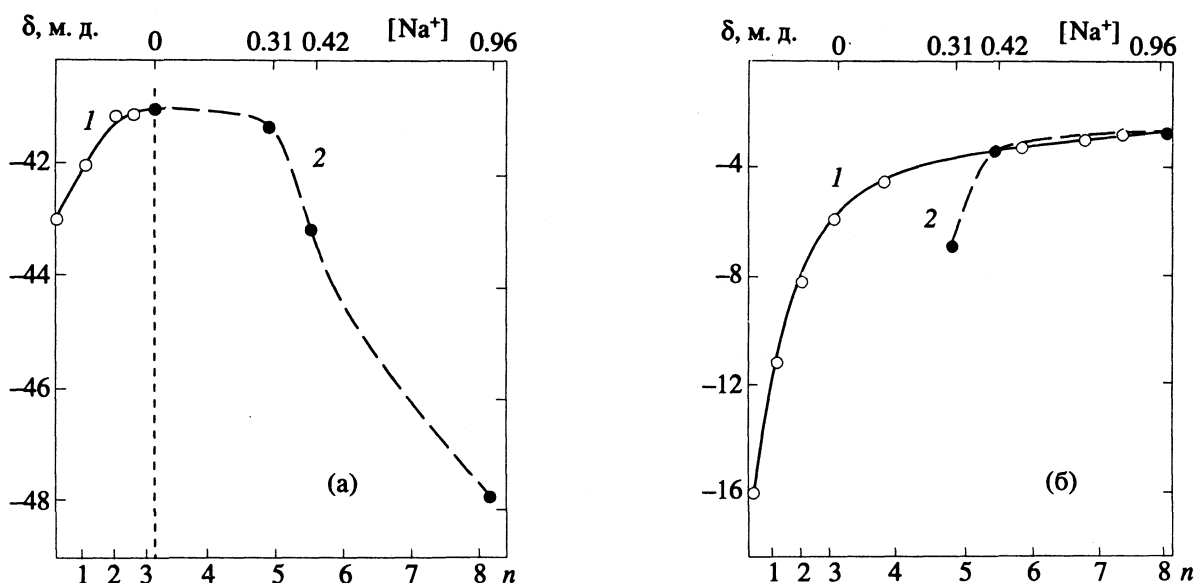


Рис. 5. Зависимости химического сдвига ядер ^{133}Cs (а) и ^{23}Na (б) от влагосодержания (кривая 1) и мольной доли ионов натрия (кривая 2) в перфторированных сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК.

на рис. 4). Кроме этого величина p_k для Li^+ больше, чем для Na^+ (кривые 2, 3, рис. 4), в то время как доля фиксированных у сульфогрупп катионов p_z в Li^+ -форме мембраны несколько выше, чем в Na^+ -форме мембраны (кривые 2', 3', рис. 4). Полная аналогия зависимостей $p_k(n)$ и $p_z(n)$ для ионов Li^+ и Na^+ указывает на то, что наиболее важным фактором, управляющим подвижностью этих катионов в мембране, является взаимодействие катион-сульфогруппа. В свою очередь, величина этого взаимодействия определяется структурой гидратного комплекса катиона и степенью связанности вода гидратации-катион.

В силу того, что гидратированный ион $Li(H_2O)_4^+$ [1, 8] имеет тетраэдрическую симметрию и существенно меньшие размеры по сравнению с гидратированным ионом $Na(H_2O)_6^+$ [1, 8], он, даже при $n > h_0$, может достаточно близко подойти к сульфогруппе и в результате этого происходит искажение его гидратной оболочки, приводящее к дополнительному сдвигу линии ЯМР δ_k . При таком взаимодействии ион Li^+ не контактирует с сульфогруппой непосредственно, поэтому значительного замедления трансляционных движений иона Li^+ не наблюдается. По этой причине зависимости $p_k(n)$ (кривая 2, рис. 4) и $p_z(n)$ (кривая 2', рис. 4) заметно различаются. В отличие от иона Li^+ ион Na^+ только тогда испытывает воздействие сульфогруппы (вызывающее сдвиги линии ЯМР), когда сульфогруппа входит в ближайшее окружение иона. Образование контактной ионной пары $Na^+SO_3^-R$ сопровождается уменьшением диффузионной подвижности,

поэтому кривые $p_k(n)$ (кривая 3, рис. 4) и $p_z(n)$ (кривая 3', рис. 4) весьма близки.

Выводы о состоянии ионов Li^+ и Na^+ в перфторированных сульфокатионитовых мембранах, сделанные на основе ЯМР ядер 7Li , ^{23}Na , подтверждаются результатами исследования протонного магнитного резонанса воды в Li^+ - и Na^+ -формах этих мембран. Согласно этим данным, ион Li^+ , имеющий большую энергию гидратации, сохраняет в своей гидратной оболочке 4 молекулы воды при $n > 4$, в то время как для иона Na^+ непосредственный контакт с сульфогруппой возможен, начиная с $n = 6$ и ниже [1, 2, 8].

Рассмотрим поведение иона Cs^+ в Cs^+ -форме мембраны. Как уже указывалось выше, для катиона $^{133}Cs^+$, в отличие от катионов $^7Li^+$ и $^{23}Na^+$, химический сдвиг практически не изменяется при варьировании влагосодержания n . Это означает, что симметрия ближайшего окружения ионов Cs^+ не зависит от n и лишь несколько изменяется при удалении последней молекулы воды, о чем свидетельствует сдвиг линии ЯМР в сильное поле в полностью дегидратированных образцах (кривая 2, рис. 3).

Таким образом, при всех значениях n ионы Cs^+ непосредственно взаимодействуют с сульфогруппами мембран ($p_k = 1$ во всем диапазоне n — кривая 1 на рис. 4). Это объясняется тем, что для иона Cs^+ энергия гидратации меньше, чем энергия взаимодействия молекул воды друг с другом, что обычно характеризуют термином "отрицательная гидратация" [11]. В этом случае молекулы воды координируются не около иона Cs^+ , а у других центров гидратации (например, SO_3^- -групп, эфирного кислорода), так что гидратной оболочки

у иона Cs^+ практически нет. При полной дегидратации мембраны, по-видимому, удаляется последняя молекула воды, расположенная у сульфогруппы. Это дает возможность иону Cs^+ несколько изменить свое местоположение около SO_3^- -группы, что сопровождается незначительным изменением величины градиента электрического поля на ядре ^{133}Cs . Такое представление о гидратации иона Cs^+ в перфторированной сульфокатионитовой мембране хорошо согласуется с тем фактом, что при малых n ($n = 2 - 3$) молекулы воды в мембранах в Cs^+ -форме имеют наибольшую подвижность по сравнению с другими ионными формами мембран [8].

Как следует из рис. 4 (кривые 1' - 3'), ион Cs^+ в указанном интервале n обладает значительно большей подвижностью, чем ионы Li^+ , Na^+ . Этот результат согласуется с фактом более высокой проницаемости иона Cs^+ по сравнению с ионом Na^+ в мембранах МФ-4СК, установленным методом радиоактивных индикаторов. Высокую подвижность иона Cs^+ можно объяснить, если учесть, что в данном случае единственным препятствием, которое необходимо преодолеть иону Cs^+ для того, чтобы совершить трансляционный скачок, является разрыв связи Cs^+SO_3^- , в то время как ионам с "положительной" гидратацией (Li^+ , Na^+) необходимо преодолевать дополнительные барьеры, связанные с перестройкой их гидратного окружения и разрывом водородных связей между молекулами воды. Резкое уменьшение частоты трансляционных движений иона Cs^+ (так же как и ионов Li^+ , Na^+) при $n \rightarrow 0$ (кривая 1, рис. 1; кривая 1, рис. 2б; кривая 1, рис. 3) связана с тем, что при полной дегидратации мембраны происходит резкое сужение транспортных каналов и стерические препятствия становятся основной причиной падения диффузионной подвижности. Таким образом, варьируя влагосодержание n и изменяя тем самым условия гидратации катионов, можно изменить скорость диффузионного транспорта конкретных ионов.

Важным этапом в изучении природы селективной сорбции ионов щелочных металлов является исследование совместной сорбции ионов различного типа из их смесей. Определенный интерес представляет пара ионов Na^+ и Cs^+ с сильно различающимися гидратационными свойствами [9]. Избирательность сорбции мембраной ионов Na^+ , Cs^+ из водного раствора характеризуется коэффици-

ентом селективности $K_{\text{Cs/Na}} = \frac{\bar{c}_{\text{Cs}} c_{\text{Na}}}{c_{\text{Na}} \bar{c}_{\text{Cs}}}$ (где $\bar{c}$ - кон-

центрация ионов в мембране, а c - концентрация ионов в растворе). Хроматографическим методом и методом рентгеновской электронной микроскопии при различных соотношениях Na^+ и Cs^+

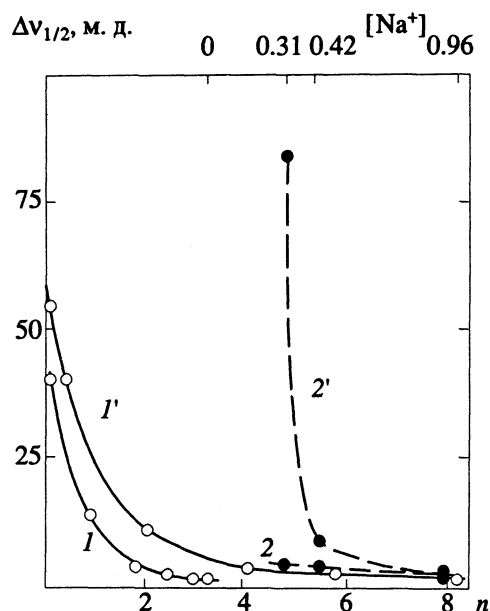


Рис. 6. Зависимости полуширины линий ядер ^{23}Na и ^{133}Cs от влагосодержания (кривые 1', 1 соответственно) и доли ионов натрия и цезия (кривые 2', 2 соответственно) в перфторированных сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК.

в смеси растворов NaCl и CsCl были определены коэффициенты селективности пары Na^+/Cs^+ .

При суммарном значении концентрации ионов в растворе, равном 0.1 М и доли ионов натрия в растворе 0.50; 0.85 и 0.95 коэффициенты селективности оказались равными 1.42; 1.93 и 7.50 соответственно [6]. Аналогичный эффект роста коэффициента селективности с уменьшением концентрации хлорида цезия в смеси растворов NaCl и CsCl наблюдали в других сульфокатионитах, в частности в сульфокатионитах Dowex 50w [12]. При исследовании переноса ионов Na^+ и Cs^+ через мембрану, проведенном методом радиоактивных индикаторов, было обнаружено возрастание проницаемости иона Cs^+ при уменьшении его доли в растворе.

Для более обоснованного понимания причин преимущественной сорбции и переноса иона Cs^+ через перфторированные сульфокатионитовые мембраны по сравнению с ионом Na^+ был использован метод ЯМР. Были изучены зависимости химических сдвигов и ширин линий ЯМР ядер ^{23}Na и ^{133}Cs от влагосодержания и доли ионов $\text{Na}^+(\text{Cs}^+)$ в мембране в смешанной ($\text{Na}^+ + \text{Cs}^+$)-форме. Соответствующие данные приведены на рис. 2, 5, 6 (мембрана в смешанной форме находилась в контакте с водой и имела максимальное влагосодержание). Как видно из рис. 5а (кривая 2), возрастание относительной доли ионов Na^+ сопровождается сдвигом линии ЯМР ^{133}Cs в сильное поле, как и в случае уменьшения влагосодержания (рис. 5а, кривая 1). При этом изменение подвижности

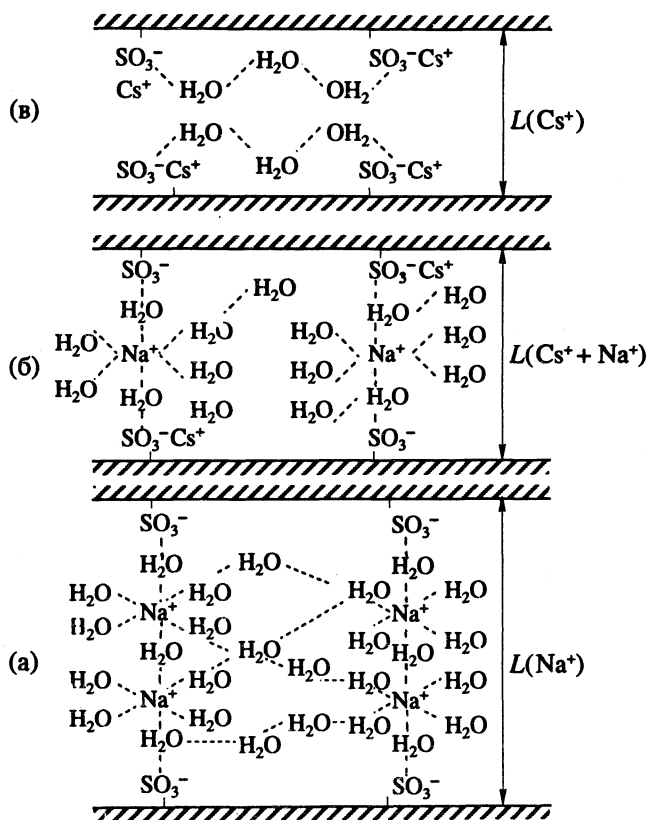


Рис. 7. Изменения ширины транспортного канала L в перфторированных сульфокатионитовых мембранах МФ-4СК при переходе от Cs^+ - к Na^+ -ионной форме. $L(\text{Na}^+) > L(\text{Na}^+ + \text{Cs}^+) > L(\text{Cs}^+)$. По данным [10] при максимальных влагосодержаниях $L(\text{Cs}^+) \approx 3.2$ нм, $L(\text{Na}^+) \approx 4.5$ нм.

ионов Cs^+ не зафиксировано: ширина линии ЯМР ^{133}Cs не изменяется (кривая 2, рис. 6). Для ионов Na^+ с ростом содержания ионов Cs^+ в мембране наблюдается сильнополюсное смещение линии ЯМР ^{23}Na (кривая 2, рис. 5б) и уширение линии ЯМР – кривая 2', рис. 6.

Важно отметить, что возрастание химического сдвига и ширины линии ЯМР ^{23}Na в смешанной форме наступает при больших n по сравнению с индивидуальной Na^+ -формой мембраны (кривые 1 и 2, рис. 5б и кривые 1' и 2', рис. 6). Аналогичный эффект смещения в область более высоких n наблюдается на зависимостях химических сдвигов и ширин линий ^{23}Na от влагосодержания в смешанной ($\text{Na}^+ + \text{Cs}^+$)-форме мембраны при фиксированном соотношении Na^+/Cs^+ (рис. 2а и 2б). На рис. 2а (кривая 2) обращает внимание наличие минимума δ для ^{23}Na в области $n \approx 2$. Отметим, что при этих n никаких аномальных изменений ширины линии ЯМР ^{23}Na (кривая 2, рис. 2б) и коэффициентов самодиффузии воды [8] не обнаружено.

Наблюдаемые зависимости изменений химических сдвигов и ширин линий с учетом изученных в предыдущей части основных закономер-

ностей гидратации и динамики движений ионов Na^+ и Cs^+ в мембранах в чистых Na^+ - и Cs^+ -формах позволяют представить следующую картину взаимного влияния ионов на состояние и подвижность друг друга. Присутствие иона Na^+ , как наиболее сильного центра гидратации, приводит к тому, что большая часть молекул воды группируется у иона Na^+ , а ион Cs^+ практически дегидратируется. Дегидратация ионов Cs^+ усиливается по мере увеличения доли ионов Na^+ в мембране. Об этом свидетельствует сдвиг линии ЯМР ^{133}Cs в сильные поля с ростом содержания ионов Na^+ в мембране (кривая 2, рис. 5а).

Следует заметить, что это смещение несколько превышает сдвиг линии ЯМР ^{133}Cs в чистой Cs^+ -форме мембраны при $n \rightarrow 0$ (ср. кривые 1 и 2, рис. 5а). Такое отличие химических сдвигов может быть вызвано тем обстоятельством, что поскольку ион Cs^+ не содержит гидратной оболочки, он “чувствует” электрические поля, создаваемые не только ближайшей сульфогруппой, но и ионами и молекулами, расположенными у соседних сульфогрупп, которые могут существенно отличаться, если в качестве ближайшего соседа выступает не Cs^+ , а Na^+ . Таким образом, в присутствии ионов Na^+ ионы Cs^+ непосредственно взаимодействуют с сульфогруппами, несмотря на большое влагосодержание.

Принципиальными для транспорта ионов Cs^+ в ($\text{Na}^+ + \text{Cs}^+$)-ионной форме мембраны по сравнению с чистой Cs^+ -формой является то обстоятельство, что гидратированные ионы Na^+ увеличивают ширину транспортных каналов $L(\text{Na}^+ + \text{Cs}^+)$, $L(\text{Na}^+) = 4.5$ нм $> L(\text{Na}^+ + \text{Cs}^+) > L(\text{Cs}^+) = 3.2$ нм, ликвидируя стерические препятствия для перемещения иона Cs^+ (рис. 7). По этой причине независимо от содержания ионов Na^+ в мембране ионы Cs^+ имеют высокую трансляционную подвижность, о чем свидетельствует малая ширина линии ЯМР (кривая 2, рис. 6). Таким образом, присутствие в качестве иона-конкурента иона Na^+ с большей энергией гидратации создает предпосылки для селективного транспорта иона Cs^+ , поскольку, сохраняя высокую диффузионную подвижность, ион Cs^+ непосредственно взаимодействует с сульфогруппой, образуя контактную ионную пару.

Для иона Na^+ наблюдается следующая картина: возрастание доли ионов Cs^+ приводит к росту химического сдвига и ширины линии ЯМР, начиная с содержания Cs^+ в мембране от 50% и выше (рис. 2, 5б, 6). Причем при одних и тех же значениях n химический сдвиг (кривые 1, 2, рис. 2а и кривые 1, 2, рис. 5б) ширина линии (кривые 1, 2, рис. 2б и кривые 1', 2', рис. 6) в смешанной ($\text{Na}^+ + \text{Cs}^+$)-ионной форме больше, чем для индивидуальной Na^+ -формы мембраны. Отсюда следует, что присутствие катиона Cs^+ уменьшает симметрию гидратного окружения катиона Na^+ и

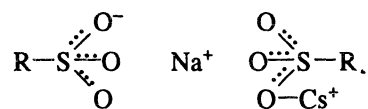
его диффузионную подвижность. Факт такого влияния ионов Cs^+ на состояние ионов Na^+ в мембране можно понять следующим образом: в случае "чистой" Na^+ -формы мембраны молекулы воды гидратации соседних катионов Na^+ взаимодействуют между собой, образуя водородные связи (рис. 7в). Такое перекрывание гидратных оболочек приводит к тому, что эффективное количество молекул воды, приходящееся на катион, больше, чем n , так как одни и те же молекулы воды могут участвовать в формировании гидратных оболочек двух соседних катионов Na^+ . В силу этого ионы Na^+ имеют высокосимметричное гидратное окружение и высокую диффузионную подвижность, что сопровождается узкой линией ЯМР и малым значением величины химического сдвига. Ион Cs^+ , располагаясь между ионами Na^+ , препятствует перекрыванию гидратных оболочек ионов Na^+ (рис. 7б). Это обстоятельство не только уменьшает симметрию гидратного окружения иона Na^+ , но и затрудняет трансляционные перескоки ионов Na^+ между соседними сульфогруппами [1]. В результате этого величины δ и $\Delta\nu$ для ядра ^{23}Na больше, чем в "чистой" Na^+ -форме мембран.

Другой причиной уменьшения диффузионной подвижности ионов Na^+ является сужение транспортных каналов в $(\text{Na}^+ + \text{Cs}^+)$ -форме по сравнению с Na^+ -формой мембран (рис. 7а, рис. 7б; $L(\text{Na}^+ + \text{Cs}^+) < L(\text{Na}^+) \approx 4.5$ нм) и в результате этого возрастают стерические препятствия для движения ионов Na^+ . Таким образом, на основании анализа зависимостей δ и $\Delta\nu_{1/2}$ для ^{23}Na от доли ионов Cs^+ в мембране можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания Cs^+ , начиная с 50% и выше, происходит резкое уменьшение трансляционной подвижности ионов Na^+ и усиливается их взаимодействие с сульфогруппами.

На основании изложенных выше представлений о взаимном влиянии ионов Na^+ и Cs^+ на их перенос в мембране можно сделать следующие предположения об условиях селективного транспорта этих ионов. При больших содержаниях ионов Cs^+ как ионы Na^+ , так и ионы Cs^+ образуют контактные ионные пары с сульфогруппами и мы не наблюдаем высокоизбирательной сорбции какого-либо из ионов. С уменьшением содержания ионов Cs^+ в мембране доля контактных ионных пар $\text{NaSO}_3\text{--R}$ резко уменьшается, и поэтому возрастает селективность мембран к ионам Cs^+ . Отсюда становится понятным рост коэффициентов селективности $K_{\text{Cs/Na}}$ [6] и проницаемости ионов Cs^+ с уменьшением доли ионов Cs^+ в мембране.

В смешанной $(\text{Na}^+ + \text{Cs}^+)$ -ионной форме мембран величина химического сдвига ядер ^{23}Na возрастает с уменьшением влагосодержания, начи-

ная с $n \approx 2$ (кривая 2, рис. 2а). Такое смещение линии ЯМР в слабые поля свидетельствует о росте симметрии электронного поля, создаваемого молекулами сольватной оболочки катиона Na^+ с уменьшением влагосодержания. Важно отметить, что при этом диффузионная подвижность иона Na^+ продолжает падать (ширина линии ЯМР ^{23}Na возрастает с уменьшением n — рис. 2б, кривая 2). Этот эффект можно понять из представлений о структуре транспортных каналов в перфторированных сульфокатионитовых мембранах [1, 9]. Дегидратация мембран способствует сближению сульфогрупп, принадлежащих различным скелетным фторуглеродным цепям, и при $n \rightarrow 0$ сульфогруппы соседних цепей могут сближаться настолько, что возможно образование ассоциатов типа:



Такая возможность обусловлена тем, что энергия связи контактной ионной пары $\text{Na}^+\text{SO}_3^-\text{--R}$ больше, чем в паре $\text{Cs}^+\text{SO}_3^-\text{--R}$. В этом случае симметрия окружения иона Na^+ повышается, что приводит к сдвигу линии в слабые поля.

Таким образом, проведенные исследования показали, что принципиальную роль в избирательном транспорте ионов ряда щелочных металлов в перфторированных сульфокатионитовых мембранах играет образование контактных ионных пар катион-сульфогруппа и структура гидратных комплексов катионов. Найден диапазон влагосодержаний, при которых следует ожидать наиболее эффективного разделения катионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ .

На примере совместной сорбции катионов Na^+ и Cs^+ установлен механизм взаимного влияния этих ионов на их диффузионный транспорт. Полученные результаты позволяют понять повышенную избирательность перфторированных ионообменных мембран к ионам Cs^+ при сорбции этих ионов из растворов, содержащих ионы натрия и цезия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
2. Волков В.И., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 209.
3. Нестеров И.А., Волков В.И., Пухов К.К., Тимашев С.Ф. // Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 1155.

4. Komoroski R.A., Mauritz K.A. // ASA S series. 1982. V. 180. P. 113.
5. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 208.
6. Сидоренкова Е.А., Корочкова С.А., Волков В.И. и др. // Тез. докл. 7 Всесоюз. конф. "Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии". Воронеж, 1 - 4 октября 1991 г. Воронеж, 1991. С. 429.
7. Hubburd P.S. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 985.
8. Волков В.И., Сидоренкова Е.А., Тимашев С.Ф., Лакеев С.Г. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 1021.
9. Озерин А.Н., Ребров А.В., Якунин А.И. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28. С. 254.
10. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1687.
11. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 180 с.
12. Yeager H.L., Steck A. // Anal. Chem. 1979. V. 51. P. 862; 1980. V. 52. P. 1215.

ФОТОХИМИЯ
И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.141

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ФОТОПЕРЕНОСА
ЭЛЕКТРОНА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ.ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$

АКЦЕПТОРАМИ ЭЛЕКТРОНА

© 1994 г. И. В. Соболева, М. Г. Кузьмин

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

Поступила в редакцию 28.04.93 г.

Рассмотрены кинетические закономерности реакции фотопереноса электрона в микрогетерогенных системах. Изучено тушение люминесценции *трис*-бипиридилного комплекса $\text{Ru}(\text{II})$ в гомогенных (этанольных) и мицеллярных растворах додецилсульфата натрия акцепторами электрона (хинонами и нитроароматическими соединениями) и определены константы скорости тушения (k_q). Показано, что в большинстве исследованных систем в мицеллярных растворах наблюдается моноэкспоненциальность затухания люминесценции комплекса Ru , что свидетельствует о достаточно быстром обмене молекулами тушителя между мицеллами и усреднении его концентрации за время жизни комплекса $\text{*Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$. Определены истинные константы k_q в мицеллярной фазе. Показано, что в системах, для которых k_q лежат в кинетической области, скорость тушения в мицеллярных растворах определяется концентрацией тушителя, находящегося внутри мицелл ("внутреннее" тушение).

Организованные молекулярные системы, такие, как мицеллы, везикулы, липидные мембраны и другие ансамбли, образуемые поверхностно-активными веществами (ПАВ), могут иметь очень сложную внутреннюю структуру и неоднородные физические и химические свойства. В настоящее время для изучения структуры этих систем и локальных свойств в различных внутренних областях такого микрореактора используются различные физико-химические методы [1 - 3]. Однако некоторые физические и химические явления в таких системах могут быть рассмотрены с помощью весьма простых моделей. Усреднение динамических свойств и микроокружения за время изучаемых процессов позволяет во многих случаях избежать рассмотрения неоднородности внутренней структуры и свойств этих систем.

Так называемая псевдофазная модель микрогетерогенных систем, рассматривающая эти системы как состоящие из двух или более фаз: одной – объемной фазы и одной или более микрофаз (псевдофаз), – вполне удовлетворительно описывает количественно большой ряд химических и физических явлений во многих классах организованных молекулярных систем. Она позволяет начать с формальной количественной теории и обобщения закономерностей кинетики реакций в таких системах в терминах физической химии и химической кинетики, а затем уже переходить к обсуждению молекулярных механизмов влияния молекулярной организации на скорости реакций.

Цель данной работы – определение истинных констант скорости фотопереноса электрона в микрофазе организованных молекулярных систем. В качестве таких систем выбраны мицеллярные растворы додецилсульфата натрия (ДСН) и измерены константы скорости тушения возбужденных ионов *трис*-бипиридилного комплекса рутения $\text{*Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ различными акцепторами электрона. Известно, что ионы $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ хорошо сольбилизируются мицеллами ДСН и локализованы вблизи их границы [4]. Мы изучали константы скорости тушения люминесценции для выяснения влияния сольбилизации в микрофазе на окислительно-восстановительные свойства реагентов, которое будет подробно обсуждаться в следующей статье.

В мицеллярной микрофазе происходит концентрирование гидрофобных молекул тушителя, зависящее как от их коэффициентов распределения, так и от концентрации мицелл в растворе. Известны также эффекты, обусловленные локализацией взаимодействующих реагентов в различных областях мицелл [5 - 8] и дискретным распределением молекул реагента между мицеллами [5, 9 - 14]. Поскольку в мицеллярных растворах скорость тушения определяется концентрацией тушителя внутри мицеллярной фазы, истинные константы скорости тушения нельзя определять только из зависимости квантовых выходов или

даже времен затухания люминесценции от суммарной концентрации тушителя в мицеллярном растворе. Некоторые особенности кинетики фотопереноса электрона в таких растворах рассмотрены ранее в [15].

Существует два кинетических типа фотореакций в мицеллярных растворах и других микрогетерогенных системах, обусловленные разным соотношением скоростей реакции и релаксации распределения молекул реагента по частицам микрофазы (например, мицеллам, везикулам). Первый тип осуществляется в том случае, когда молекулы реагента могут переходить из мицеллы в мицеллу или обмениваться с водной фазой существенно быстрее скорости гибели возбужденного состояния люминофора. При этом происходит как бы усреднение числа молекул реагента по мицеллам, приводящее к псевдомономолекулярной кинетике превращения возбужденных частиц, и может быть использована псевдофазная модель [3, 16, 17] кинетики реакций в микрогетерогенных системах. Распределение тушителя между мицеллярной микрофазой и объемной водной фазой может быть описано с помощью коэффициента распределения

$$\rho = [Q]_m/[Q]_v, \quad (1)$$

где $[Q]_m$ и $[Q]_v$ – концентрации тушителя в мицеллярной и водной фазе соответственно. Микроскопическое рассмотрение системы равновесий между мицеллами и тушителем в растворах [16] приводит к аналогичному выражению для равновесного распределения тушителя между мицеллами и объемной фазой; при этом константа связывания молекул тушителя с мицеллами $K_b = \rho v_m z$, где v_m – мольный объем ПАВ, z – число агрегации (для ДСН: $v_m = 0.3$ л/моль и $z = 62$ [18]).

Второй кинетический тип осуществляется в том случае, когда скорость обмена молекулами реагента между мицеллами или с объемной фазой существенно меньше скорости гибели возбужденных частиц и необходимо учитывать дискретный характер распределения молекул реагента по мицеллам. Это приводит к тому, что на одну возбужденную молекулу в разных мицеллах приходится разное количество молекул реагента и кинетическая кривая превращения возбужденных молекул представляет собой сумму кинетических кривых ряда псевдомономолекулярных реакций, соответствующих разным локальным концентрациям реагента, т.е. является неэкспоненциальной [3]. Микроскопическое рассмотрение приводит к распределению Пуассона числа молекул тушителя между мицеллами [16], т.е. вероятность P_s найти в данной мицелле s молекул тушителя Q равна:

$$P_s = \langle S \rangle^s e^{-\langle S \rangle} / s!, \quad (2)$$

где $\langle S \rangle = [Q]_0 / (1/\rho v_m z + [M])$ – среднее число молекул тушителя на мицеллу; $[Q]_0$ – общая концентрация тушителя в растворе; $[M]$ – концентрация

мицелл ($[M] = [\text{ПАВ}] - \text{ККМ} / z$); ККМ – критическая концентрация мицеллообразования. При этом доля мицелл, не содержащих молекул тушителя, равна $P_0 = e^{-\langle S \rangle}$.

Для каждого из этих крайних кинетических типов необходимо использовать свой метод определения истинных бимолекулярных констант скорости реакции из наблюдаемых кинетических кривых гибели возбужденных частиц [3, 16].

В качестве тушителей в данной работе использованы такие акцепторы электрона, которые имеют не слишком большие коэффициенты распределения между мицеллярной и водной фазами ($< 10^3$), чтобы обеспечить достаточно быстрый обмен молекулами тушителя между мицеллами и усреднение его концентрации за время жизни возбужденных ионов $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Додецилсульфат натрия фирмы “SERVA” использовали без дальнейшей очистки. В качестве тушителей применяли нитро- и цианопроизводные ароматических соединений, которые предварительно перекристаллизовывали, и хиноны, которые очищали возгонкой. Этиловый спирт марки “гидролизный А” использовали без дальнейшей очистки.

Для определения истинных констант скорости тушения в мицеллярной фазе (k_q) и коэффициентов распределения (ρ) изучали кинетику затухания люминесценции комплексов $\text{*Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ при разных концентрациях тушителей и мицелл. Для приготовления раствора ДСН в воде заданной концентрации смесь озвучивали в течение 10 мин при 35°C, затем в этом растворе готовили растворы люминофора и тушителя и вновь озвучивали 5 мин при термостатировании. Растворы для измерений готовили путем смешивания этих растворов и исходного раствора ДСН в определенных соотношениях. Перед измерением растворы выдерживали при термостатировании 30 мин и более. Концентрации люминофора и тушителя в растворах контролировали спектрофотометрически.

Спектры люминесценции измеряли на спектрофлуориметре “PERKIN ELMER” LS 50 при термостатировании (30°C). В связи с тем, что ряд тушителей поглощает в области возбуждения комплекса рутения, расчет квантового выхода люминесценции Φ_0/Φ проводили с учетом изменения оптической плотности растворов на длине волны возбуждения (измеренные величины интенсивности люминесценции умножали на коэффициент $10^{\Delta D/2}$, где ΔD – изменение оптической плотности на длине волны возбуждения при данной концентрации тушителя по сравнению с раствором без тушителя).

Константы скорости внутреннего (k_q^{int}) и внешнего (k_q^{ext}) тушения $^*\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, константы комплексообразования в основном состоянии K_c^m в мицеллярных растворах ДСН, а также коэффициенты распределения тушителей между мицеллярной и водной фазами (ρ) и в системе гексан-вода (ρ')

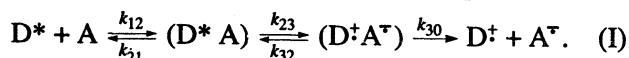
Тушитель	A, эВ [24]	k_q^{int} , $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	k_q^{ext} , $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	K_c^m , M^{-1}	ρ	ρ'
Толухинон	1.85	2.2×10^9	6.6×10^{10}	9	30	—
Дурухинон	1.59	—	—	—	(100)	10
1,3-Динитробензол	1.65	9.9×10^7	1.6×10^{10}	13	160	15
3-Нитробензальдегид	1.41	6.9×10^7	2.7×10^9	1	40	2
9-Цианантрацен	1.27	$< 1 \times 10^6$	—	—	—	—
4-Хлорнитробензол	1.26	5.6×10^7	3.0×10^{10}	—	540	100
4-Фторнитробензол	1.12	3.0×10^7	9.0×10^8	—	30	—
4-Нитротолуол	0.95	2.4×10^7	1.3×10^9	—	54	—
1,2-Дицианбензол	0.95	$< 7 \times 10^6$	—	—	—	—
4-Нитроанизол	0.91	2.5×10^7	9.6×10^9	—	400	—
Хинальдиновая к-та	0.82	7.4×10^6	7.4×10^8	—	100	—
Бензофенон	0.62	$< 1 \times 10^4$	—	—	(5000)	500

Константы скорости тушения определяли по изменению времени затухания люминесценции комплексов $^*\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, что дает возможность пренебречь конкурентным поглощением возбуждающего света тушителем, так как большинство использованных тушителей имеют в спектре поглощения полосу в области 400 - 440 нм, перекрывающуюся со спектром поглощения $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}}^{\text{ab}} = 452 \text{ нм}$). Времена затухания люминесценции комплекса измеряли на импульсном наносекундном флуорометре с длительностью вспышки $\sim 1 \text{ нс}$ и с разверткой 10 нс на канал при термостатировании в присутствии воздуха. Для возбуждения использовали стеклянный светофильтр СЗС-22, имеющий широкую полосу пропускания в области 400 - 500 нм. Длина волны регистрации люминесценции комплекса — 610 нм. Каждое измерение проводили в течение одинакового времени (30 мин), после чего измеряли фон с помощью кюветы с раствором ДСН той же концентрации в аналогичных условиях. Для расчета времени жизни из кинетической кривой затухания люминесценции комплекса вычитали фон. Полученную кинетическую кривую обрабатывали с помощью компьютерных программ "Statgraf" в случае моноэкспоненциального затухания или "Кинетика" для неэкспоненциального затухания.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для сравнения константы скорости тушения были измерены как в мицеллярных растворах ДСН, так и в гомогенных спиртовых растворах.

Для реакций фотопереноса электрона в гомогенных растворах общепринята кинетическая схема, предложенная Ремом и Веллером [19, 20]:



В соответствии с этой схемой эффективная константа скорости тушения k_q определяется следующим образом:

$$k_q = k_{12} / [1 + (1 + k_{32}/k_{30})k_{21}/k_{23}] \quad (2)$$

Видно, что в зависимости от соотношения между собой констант k_{21} и k_{23} , а также k_{32} и k_{30} физический смысл определяемой из эксперимента константы скорости тушения будет разный. В том случае, когда диссоциация образующейся ион-радикальной пары ($\text{D}^+ \text{A}^-$) превалирует над обратным переносом электрона (т.е. $k_{30} \gg k_{32}$ и $k_{30} \gg k_{32}k_{21}/k_{23}$)

$$k_q = K_{12}k_{23}, \text{ где } K_{12} = k_{12}/k_{21} \quad (3)$$

Если же в возбужденном состоянии устанавливается равновесие между ионной парой ($\text{D}^+ \text{A}^-$) и исходными реагентами ($\text{D}^* + \text{A}$), т.е. $k_{30} \ll k_{32}$ и $k_{30} \ll k_{32}k_{21}/k_{23}$:

$$k_q = K_{12}K_{23}k_{30}, \text{ где } K_{23} = k_{23}/k_{32} \quad (4)$$

В работах [21 - 23] было показано, что при тушении возбужденного комплекса $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ акцепторами электрона (в отличие от доноров электрона) в ацетонитриле для систем, в которых $k_q < 10^{10} \text{ л/(моль с)}$, реализуется случай, когда в возбужденном состоянии устанавливается равновесие между реагентами и ион-радикальной парой.

При тушении комплексов $^*\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ константа

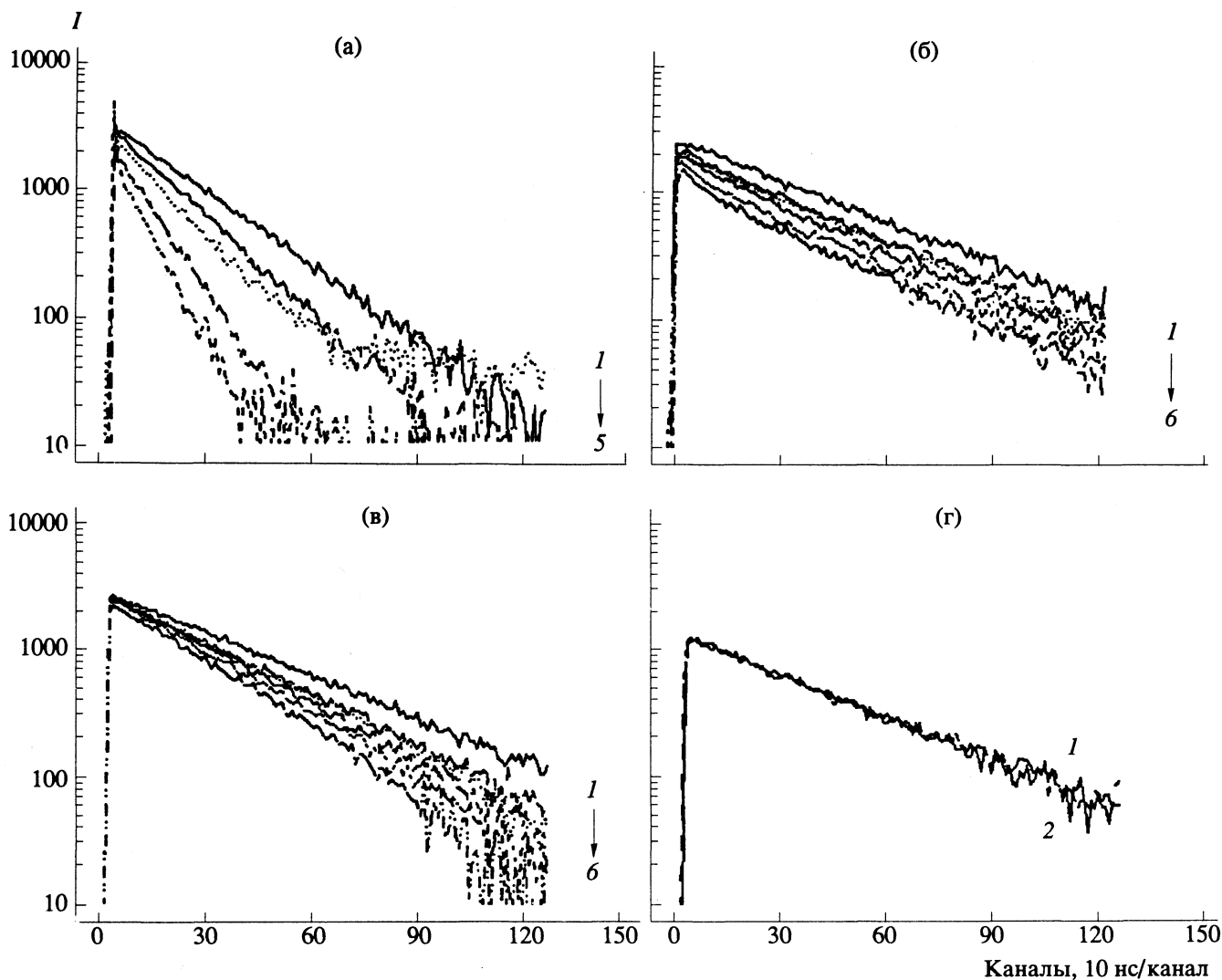


Рис. 1. Кинетические кривые затухания люминесценции комплекса $*\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ в присутствии: а – duroхинона в этаноле: $[\text{Q}]_0 = 0$ (1), 0.69×10^{-3} (2), 1.38×10^{-3} (3), 2.75×10^{-3} (4), 4.13×10^{-3} М (5); б – duroхинона в 0.4 М растворе ДСН: $[\text{Q}]_0 = 0$ (1), 0.85×10^{-3} (2), 1.28×10^{-3} (3), 1.71×10^{-3} (4), 2.14×10^{-3} (5), 2.56×10^{-3} М (6); в – 4-фторнитробензола в 0.17 М растворе ДСН: $[\text{Q}]_0 = 0$ (1), 0.84×10^{-3} (2), 1.26×10^{-3} (3), 1.61×10^{-3} (4), 2.11×10^{-3} (5), 2.53×10^{-3} М (6); г – бензофенона в 0.4 М растворе ДСН: $[\text{Q}]_0 = 0$ (1), 4.5×10^{-2} М (2).

скорости гибели ион-радикальной пары k_{30} (которая включает в себя как диссоциацию ионной пары, так и обратный перенос электрона, приводящий к основному состоянию $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$) значительно меньше ($3 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$), чем в случае тушения незаряженных возбужденных органических молекул ($\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$), из-за того что электростатическое взаимодействие между образовавшимися анионом акцептора электрона и катионом рутения с зарядом $3+$ препятствует их разделению. Таким образом, для этих систем справедливо выражение (5).

В данной работе кинетика затухания люминесценции комплекса в спиртовых растворах во всех случаях как в отсутствие, так и в присутствии

тушителя была моноэкспоненциальной (рис. 1), время жизни комплекса $*\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ в присутствии воздуха составляло 240 нс. Эффективная константа скорости тушения, определенная в соответствии с уравнением Штерна–Фольмера, по линейной зависимости времени жизни (τ) от концентрации тушителя Q , зависит от сродства к электрону тушителя (таблица). Это подтверждает, что тушение в исследованных системах происходит по механизму переноса электрона. Аналогичные зависимости были получены ранее для тушения возбужденного комплекса $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ донорами и акцепторами электрона в других растворителях [21 - 23, 25, 26].

В ряде изученных нами систем наблюдалось несовпадение зависимостей квантового выхода люминесценции (ϕ_0/ϕ) и времени затухания люминесценции (τ_0/τ) комплекса рутения от концентрации тушителя (рис. 2). В общем случае это различие свидетельствует либо о комплексообразовании в основном состоянии (статическом тушении), либо с наличии равновесия в возбужденном состоянии. В первом случае константа комплексообразования K_c в основном состоянии определяется по уравнению

$$\phi_0\tau/\phi\tau_0 = 1 + K_c[Q]. \quad (6)$$

Во втором случае, когда наблюдается равновесие в возбужденном состоянии между исходными реагентами и ионной парой:

$$\phi_0/\phi = (1 + K_{12}K_{23}k_{30}\tau_0[Q])(1 + K_c[Q]), \quad (7)$$

$$\tau_0/\tau = \{1 + K_{12}K_{23}k_{30}\tau_0[Q]\}/(1 + K_{12}K_{23}[Q]), \quad (8)$$

$$\phi_0\tau/\phi\tau_0 = (1 + K_{12}K_{23}[Q])(1 + K_c[Q]) \approx \approx 1 + (K_{12}K_{23} + K_c)[Q]. \quad (9)$$

Когда в системе наблюдается комплексообразование в основном состоянии, то, как видно из уравнения (7), зависимость ϕ_0/ϕ от $[Q]$ отклоняется от линейной в положительную сторону, а τ_0/τ линейно зависит от $[Q]$. Если же статическое тушение отсутствует, то ϕ_0/ϕ линейно зависит от $[Q]$. В свою очередь, в соответствии с уравнением (8), отрицательное отклонение τ_0/τ от линейности свидетельствует об установлении равновесия в возбужденном состоянии. Зависимость $\phi_0\tau/\phi\tau_0$ от $[Q]$, согласно уравнению (9), в общем случае дает сумму констант комплексообразования в основном состоянии и равновесия в возбужденном состоянии.

Во всех мицеллярных растворах, кроме системы, где в качестве тушителя использовался

дурохинон, кинетика затухания люминесценции $*Ru(bipy)_3^{2+}$ была моноэкспоненциальной; время жизни в разных образцах ДСН в присутствии воздуха варьировалось в диапазоне 330 - 420 нс. Моноэкспоненциальность затухания флуоресценции свидетельствует о кинетической эквивалентности всех ионов $*Ru(bipy)_3^{2+}$ в исследуемом временном диапазоне (>10 нс).

Отношение τ_0/τ в мицеллярных растворах линейно зависит от общей концентрации тушителя в растворе $[Q]_0$ в соответствии с уравнением Штерна-Фольмера (рис. 3). Таким образом, в данном случае обратимостью образования ионной пары можно пренебречь ($k_{30} \gg k_{32}$). Чтобы найти истинные константы скорости тушения в мицеллярной фазе из эффективных констант Штерна-Фольмера, измеренных в мицеллярном растворе, необходимо более детально рассмотреть кинетические механизмы тушения в мицеллярных системах. Для этого, во-первых, необходимо знать истинную концентрацию тушителя в мицеллярной фазе и, во-вторых, необходимо быть уверенным в том, что наблюдаемое тушение действительно определяется константой скорости взаимодействия в мицеллярной фазе. Первая проблема легко решается путем измерения констант Штерна-Фольмера при разных концентрациях мицелл.

Вторая проблема связана с тем, что моноэкспоненциальность затухания люминесценции в присутствии тушителя может наблюдаться в мицеллярных системах в двух случаях.

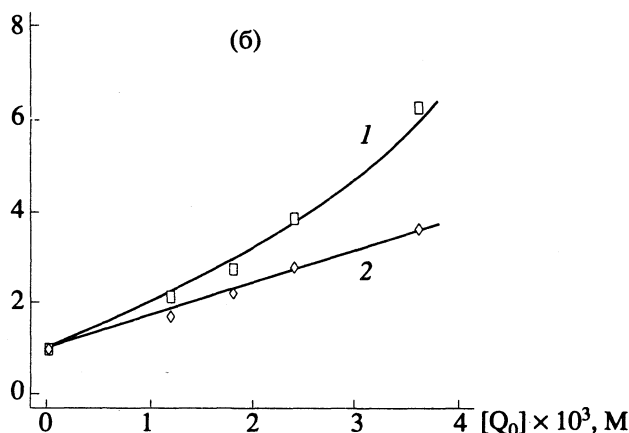
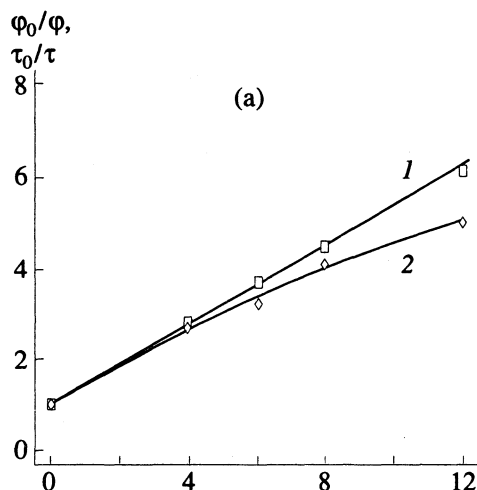


Рис. 2. Зависимости квантовых выходов ϕ_0/ϕ (1) и времен затухания люминесценции τ_0/τ (2) $*Ru(bipy)_3^{2+}$ от концентрации 1,3-динитробензола в этаноле (а) и в 0.2 М растворе ДСН (б).

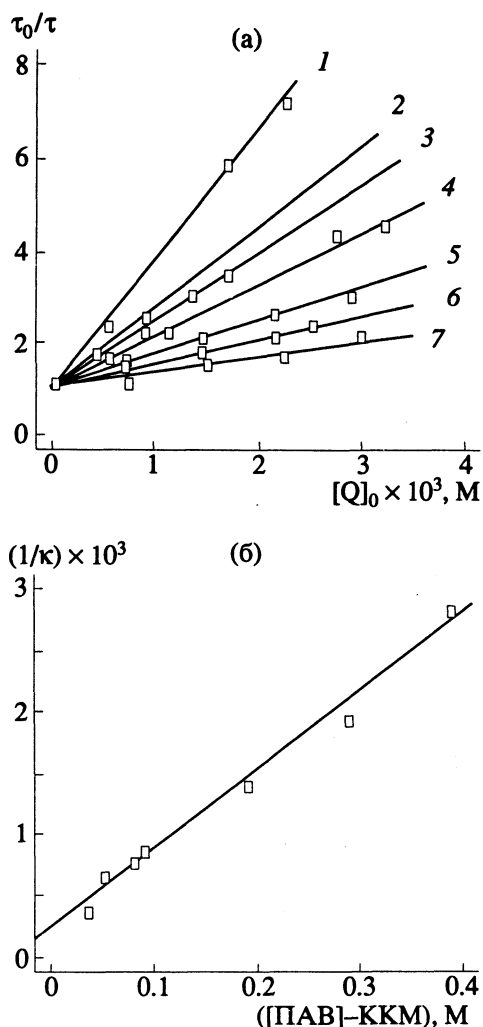


Рис. 3. Зависимости времен затухания люминесценции $*Ru(bipy)_3^{2+}$ τ_0/τ от концентрации тушителя для разных концентраций ДСН: 1 – 0.045, 2 – 0.06, 3 – 0.09, 4 – 0.1, 5 – 0.2, 6 – 0.3, 7 – 0.4 М (а), а также зависимость обратной константы тушения $(1/\kappa)$ от концентрации ДСН для тушения люминесценции $*Ru(bipy)_3^{2+}$ 1,3-динитробензолом (б).

1. При сравнимых величинах $k_q[Q]_m$ и $1/\tau_0$ и быстром обмене тушителем между мицеллой и объемной фазой или между мицеллами:

$$1/\tau_0 \sim k_q[Q]_m, \quad k_q \ll k_{out} + k_e[M], \\ \rho v_m([ПАВ] - ККМ) \sim 1.$$

Здесь k_{out} – константа скорости выхода тушителя из мицеллы, k_e – константа скорости обмена тушителем между мицеллами. В этом случае скорость тушения определяется концентрацией тушителя внутри мицеллярной фазы и константой скорости внутримицеллярного тушения, и его можно назвать “внутренним”, т.е. тушителем, находящимся в мицеллярной фазе. Тогда, с учетом

возможности комплексообразования в основном состоянии:

$$\Phi_0/\Phi = (\tau_0/\tau) (1 + K_c [Q]_m) = (\tau_0/\tau) \times (1 + K_c [Q]_0 / \{1/\rho + v_m([ПАВ] - ККМ)\}), \quad (10)$$

$$\ln I(t) = \ln I(0) - (1 + k_q \tau_0 [Q]_m) t / \tau_0, \quad (11)$$

$$\tau_0/\tau = 1 + k_q \tau_0 [Q]_0 / \{1/\rho + v_m([ПАВ] - ККМ)\} = 1 + \kappa [Q]_0, \quad (12)$$

$$1/\kappa = 1/k_q \tau_0 \rho + v_m([ПАВ] - ККМ) / k_q \tau_0. \quad (13)$$

2. При чрезвычайно быстром тушении внутри мицеллярной фазы, сравнимых скоростях спонтанной гибели возбужденных молекул и входа тушителя из объемной фазы в мицеллу и неполной сольюбилизации тушителя:

$$1/\tau_0 \ll k_q [Q]_m, \quad [Q]_v k_{in} \sim 1/\tau_0, \\ \rho v_m([ПАВ] - ККМ) \sim 1.$$

При этом молекулы люминофора, находящиеся в мицеллах, содержащих хотя бы одну молекулу тушителя, не будут люминесцировать, имитируя статическое тушение, а каждый вход молекулы тушителя в мицеллу будет приводить к тушению, т.е. скорость динамического тушения определяется скоростью входа тушителя в мицеллу. Такое тушение с эффективной константой скорости k_q^{ext} можно назвать “внешним” тушением люминофора, находящегося в мицелле, тушителем, приходящим извне, из водной фазы, в мицеллу. В этом случае с учетом комплексообразования в основном состоянии имеем

$$\Phi_0/\Phi = e^{(S)} (\tau_0/\tau) (1 + K_c [Q]_m) = e^{(S)} (\tau_0/\tau) \times (1 + K_c [Q]_0 / \{1/\rho + v_m([ПАВ] - ККМ)\}), \quad (14)$$

$$\ln I(t) = \ln I(0) - (1 + k_q^{ext} \tau_0 [Q]_v) t / \tau_0. \quad (15)$$

Время затухания люминесценции зависит от концентрации тушителя в водной фазе:

$$\tau_0/\tau = 1 + k_q^{ext} \tau_0 [Q]_v = 1 + k_q^{ext} \tau_0 [Q]_0 / \{1 + \rho v_m([ПАВ] - ККМ)\} = 1 + \kappa [Q]_0, \quad (16)$$

$$1/\kappa = 1/k_q^{ext} \tau_0 + \rho v_m([ПАВ] - ККМ) / k_q^{ext} \tau_0. \quad (17)$$

Как видно из уравнений (12), (16), выражения для зависимостей τ_0/τ в обоих случаях получаются сходными и лишь физический смысл рассчитываемых констант скорости разным. Различить оба механизма лишь на основании получаемых зависимостей τ_0/τ от $[Q]_0$ не представляется возможным.

Однако их можно различить, используя тот факт, что при “внешнем” тушении люминофор, находящийся в мицеллах, содержащих хотя бы одну молекулу тушителя, не может люминесцировать, т.е. должно наблюдаться существенное “статическое” тушение, которое можно найти из отношения квантовых выходов люминесценции или из отношения начальных интенсивностей

кинетических кривых (в их максимумах) затухания люминесценции в соответствии с соотношением

$$\varphi\tau_0/\varphi_0\tau = I(0)/I_0(0) = e^{-\langle S \rangle} / (1 + K_c[Q]_m). \quad (18)$$

Следует обратить внимание на то, что при измерениях величин φ и $I(0)$ необходимо учитывать поглощение тушителя на длине волны возбуждения люминесценции.

В исследованных нами системах для всех изученных акцепторов электрона, у которых $A < 1.5$ эВ, отношения φ_0/φ и τ_0/τ в мицеллярных растворах совпали при всех концентрациях тушителей. Сравнивая (7) - (9), (10) и (14), видим, что такое совпадение возможно при условии, что $k_{30} \gg k_{23}$, и только в случае "внутреннего" тушения при отсутствии комплексообразования в основном состоянии, так как для "внешнего" тушения зависимости φ_0/φ и τ_0/τ должны отличаться на величину $e^{\langle S \rangle}$. Для исследованных систем, исходя из значений ρ и использованных концентраций $[Q]_0$, имеем $\langle S \rangle$ от 0.5 до 4 и $e^{\langle S \rangle}$ от 1.6 до 55.

Для систем, где в качестве акцепторов использовали толухинон и 1,3-динитробензол, наблюдается различие между величинами φ_0/φ и τ_0/τ (рис. 2) как в гомогенных, так и в мицеллярных растворах. Однако в этанольных растворах зависимость φ_0/φ от $[Q]$ при этом линейна и зависимость τ_0/τ сублинейна, а в мицеллярных растворах, наоборот, зависимость φ_0/φ сверхлинейна, а зависимость τ_0/τ линейна. Таким образом, в этаноле в возбужденном состоянии устанавливается равновесие между реагентами и ион-радикальной парой, что совпадает с данными работы [22] для ацетонитрила. Следует отметить, что для акцепторов электрона, у которых $A < 1.5$ эВ, зависимости φ_0/φ от $[Q]$ в этаноле не измерялись, поэтому сказать что-либо о том, совпадают ли в этих системах зависимости φ_0/φ и τ_0/τ , нельзя. Однако отклонение от линейности в ряде случаев зависимости τ_0/τ при больших $[Q]$, а также данные работы [22] дают основание полагать, что в гомогенных растворах при тушении люминесценции $*Ru(bipy)_3^{2+}$ акцепторами электрона с $A < 1.5$ эВ наблюдается равновесие в возбужденном состоянии между реагентами и ион-радикальной парой.

В мицеллярных растворах ДСН в возбужденном состоянии равновесие не устанавливается, что делает обоснованным высказанное ранее при рассмотрении кинетики фотопереноса электрона в микрогетерогенных системах предположение, что $k_{30} \gg k_{32}$. Причиной различия зависимостей φ_0/φ и τ_0/τ в этом случае может быть либо комплексообразование в основном состоянии, либо "внешнее" тушение. Однако экспериментальные значения $\varphi\tau_0/\varphi_0\tau$ уменьшаются с ростом концентрации тушителя существенно медленнее, чем рассчитанные по уравнению (2) значения P_0 (для $S = 0$) (рис. 4). Это различие свидетельствует о

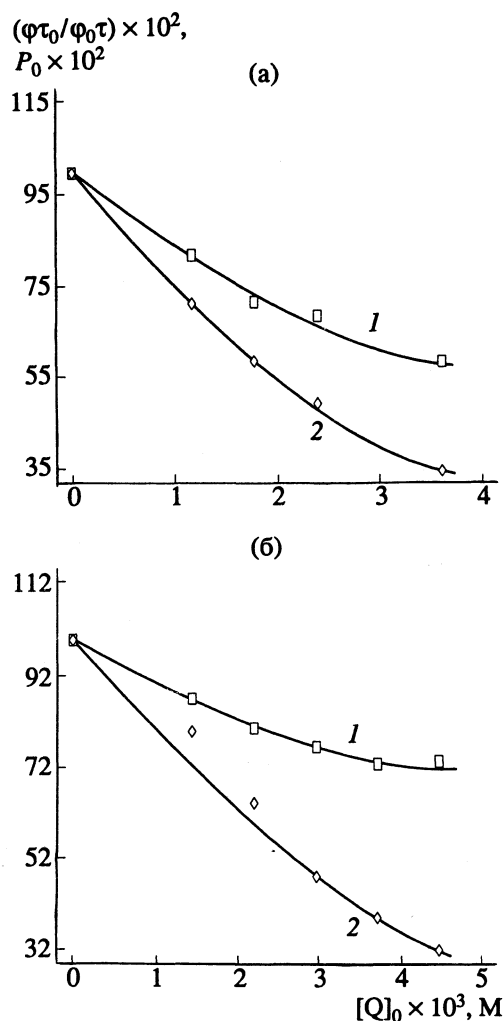


Рис. 4. Зависимости отношения $\varphi\tau_0/\varphi_0\tau$ (1) и доли мицелл (P_0), не содержащих тушителя (2), от концентрации тушителя: 1,3-динитробензола (а), толухинона (б) в 0.2 М растворе ДСН.

том, что в этих системах может наблюдаться либо некоторый небольшой вклад "внешнего" тушения в общее тушение (который может привести лишь к слабому завышению суммарной константы скорости динамического тушения по сравнению с истинной константой скорости "внутреннего" тушения), либо комплексообразование в основном состоянии. Комплексообразование в основном состоянии в мицеллярных системах наблюдали и ранее [27 - 29]. При этом при тушении катиона парафрата образование комплекса в основном состоянии наблюдается спектрофотометрически [29]. Комплексообразование в основном состоянии проявляется в спектрах поглощения мицеллярных растворов при значительно меньших общих концентрациях тушителя по сравнению с гомогенными спиртовыми растворами из-за концентрирования тушителя при сольubilизации. Истинные константы комплексообразования в

основном состоянии в мицеллярной фазе K_c^m определяли по уравнению (10).

В случае тушения толухиноном вызывают удивление высокие величины найденных констант скорости как для "внешнего", так и для "внутреннего" тушения, значительно превышающие константы k_{diff} , рассчитанные из коэффициентов диффузии [30], как для мицеллярной (1.5×10^8 л/(моль с)), так и для водной фазы (4.4×10^9 л/(моль с)).

Бензофенон не тушит люминесценцию $*Ru(bipy)_3^{2+}$ в мицеллярном растворе (не изменяется ни квантовый выход, ни время жизни люминесценции) (рис. 1). Чтобы оценить верхнюю границу констант k_q в этом случае, необходимо знать коэффициент распределения бензофенона между мицеллярной и водной фазами. Нельзя определить значение ρ из данных по кинетике люминесценции и в случае duroхинона, где в присутствии тушителя кинетика затухания люминесценции была неэкспоненциальной. Для того чтобы оценить величину ρ для этих двух тушителей спектрофотометрическим методом, были измерены коэффициенты распределения ряда тушителей между водой и гексаном. Полученные значения (ρ') приведены в таблице. Видно, что для нитросоединений коэффициенты распределения в системе гексан-вода примерно на порядок ниже, чем в мицеллярном растворе ДСН.

Различие коэффициентов распределения, измеренных в мицеллярных растворах и в системе вода-гептан, наблюдалось также ранее для производных нафталина [31]. Для бензофенона и duroхинона на основании полученных значений ρ' можно оценить величины ρ для мицеллярных растворов. В данном случае точность определения величины ρ не столь важна, важно лишь только, что большая часть тушителя действительно находится внутри мицелл. Используя полученное таким образом значение ρ для бензофенона, в соответствии с уравнением (13), можно оценить максимально возможную величину k_q в этой системе (таблица).

Таким образом, проведенное исследование кинетики фотопереноса электрона в мицеллярных растворах на примере реакции тушения люминесценции возбужденного трис-бипиридилного комплекса рутения акцепторами электрона в мицеллах ДСН показало, что тушение в данных системах действительно происходит внутри мицеллярной фазы. Определены истинные бимолекулярные константы скорости тушения внутри мицеллярной фазы и коэффициенты распределения тушителей между фазами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-03-4987).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balzani V., Scandola F. // *Supramolecular Photochemistry*. Horwood, 1991. 546 p.
2. *Supramolecular Photochemistry* / Ed. by V. Balzani. Dordrecht: Reidel, 1987. 483 p.
3. Kalyanasundaram K. // *Photochemistry in Microheterogeneous System*. N.Y.: Acad. Press, 1987. 388 p.
4. Meisel D., Matheson M.S., Rabani J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1978. V. 100. № 1. P. 117.
5. Pyter R.A., Raneachandran C., Mukerjee P. // *J. Phys. Chem.* 1982. V. 86. № 22. P. 3206.
6. Mukerjee P., Cardinal J.R. // *Ibid.* 1982. V. 82. № 4. P. 1620.
7. Mukerjee P. // *Solution Chemistry of Surfactants* / Ed. by K.L. Mittal. N.Y.: Plenum Press, 1979. V. 1. P. 153.
8. Abuin E.B., Valenzuela E., Lissi E.A. // *J. Coll. Interface Sci.* 1984. V. 101. № 2. P. 401.
9. Moroi J. // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 17. P. 2186.
10. Dederen J.C., Van der Auweraer M., de Schryver F.C. // *Ibid.* 1981. V. 85. № 9. P. 1198.
11. Encinas V., Guzman E., Lissi E.A. // *Ibid.* 1983. V. 87. № 23. P. 4776.
12. Abuin E.B., Lissi E.A. // *J. Coll. Interface Sci.* 1983. V. 95. № 1. P. 198.
13. Encinas M.V., Lissi E.A. // *Photochem. Photobiol.* 1986. V. 44. № 5. P. 579.
14. Abuin E., Encinas M.V., Lissi E.A. et al. // *Bol. Soc. Chil. Quim.* 1990. V. 35. № 1. P. 113.
15. Van der Auweraer M., Dederen C., Palms-Windels C. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. № 7. P. 1800.
16. Kuzmin M.G., Zaitsev N.K. // *The Interface Structure and Electrochemical Processes at the Boundary Between Two Immiscible Liquids* / Ed. by V.E. Kazarinov. B.; Heidelberg: Springer-Verlag, 1987. 246 p.
17. Yekta A., Aikawa M., Turro N.J. // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V. 63. № 3. P. 543.
18. Moroi J., Humphry-Baker R., Gratzel M. // *J. Coll. Interface Sci.* 1987. V. 119. № 2. P. 588.
19. Rehm D., Weller A. // *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1969. B. 73. № 8/9. S. 834.
20. Rehm D., Weller A. // *Israel. J. Chem.* 1970. V. 8. № 2. P. 259.
21. Kitamura N., Kim H.-B., Okano S. et al. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. № 15. P. 5750.
22. Kim H.-B., Kitamura N., Kawanishi Y. et al. // *Ibid.* 1989. V. 93. № 15. P. 5757.
23. Kitamura N., Obata R., Kim H.-B. // *Ibid.* 1989. V. 93. № 15. P. 5764.
24. Kebarle P., Chowdhury S. // *Chem. Rev.* 1987. V. 87. № 3. P. 513.
25. Bock C.R., Connon J.A., Gutierrez A.R. et al. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. № 17. P. 4815.
26. Garrera H., Cosa J.J., Previtali C.M. // *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 1991. V. 56. № 2. P. 267.
27. Waka Y., Hamamoto K., Mataga N. // *Chem. Phys. Lett.* 1978. V. 53. № 2. P. 242.
28. Atik S.S., Kwan C.L., Singer L.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. № 13. P. 5696.
29. Martens F.M., Verhoeven J.W. // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85. № 13. P. 1773.
30. Humphry-Baker R., Gratzel M. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. № 2. P. 847.
31. Gonzalez M., Vera J., Abuin E.B. et al. // *J. Coll. Interface Sci.* 1984. V. 98. № 1. P. 152.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.141

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ФОТОПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ. ВЛИЯНИЕ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РЕАГЕНТОВ

© 1994 г. М. Г. Кузьмин, И. В. Соболева

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

Поступила в редакцию 28.04.93 г.

Изучено влияние солюбилизации реагентов в мицеллах на их электронодонорные и электроноакцепторные свойства и константы скорости фотопереноса электрона. С этой целью проведено сравнение закономерностей этих реакций в гомогенных растворах (ацетонитриле, этаноле и воде) и в мицеллах додецилсульфата натрия (ДСН) на примере системы $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ + органические акцепторы электрона, характеризующейся очень сильным различием констант скорости тушения и разности редокс-потенциалов реагентов в водной и неводной среде. На основании полученных данных по зависимости констант скорости тушения от изменения свободной энергии фотопереноса электрона сделан вывод, что реакция в мицеллах контролируется концентрациями и диффузией реагентов в мицеллярной фазе, но энергетика переноса электрона соответствует не относительно малополярной фазе, а водной среде. Этот эффект объяснен изменением локального окружения реагирующих молекул в процессе реакции, гидратацией образующейся после переноса электрона ион-радикальной пары и ее диссоциацией.

Реакции переноса электрона играют чрезвычайно важную роль во многих процессах в природных (биологический фотосинтез, окислительное фосфорилирование и т.п.) и искусственных (фотографические и фотохромные материалы, преобразование солнечной энергии и др.) организованных молекулярных системах. Чтобы понять природу таких процессов и научиться управлять ими, необходимо знать, какое влияние оказывает молекулярная организация на реакционную способность доноров и акцепторов электрона и механизмы элементарных стадий переноса электрона.

В данной работе была поставлена задача изучить влияние солюбилизации реагентов в мицеллах на их электронодонорные и электроноакцепторные свойства и константы скорости переноса электрона. В предыдущей работе мы измерили константы скорости тушения люминесценции ион-рутений-трис-бипиридила $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ акцепторами электрона в мицеллах додецилсульфата натрия (ДСН), а также в гомогенных растворах: ацетонитриле, этаноле и воде. Система $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ + органические акцепторы электрона представляет интерес для изучения влияния микроокружения на реакционную способность, поскольку для нее характерно очень сильное различие констант скорости тушения и разности редокс-потенциалов реагентов в водной и неводных средах.

Хорошо известна зависимость констант скорости реакций фотопереноса электрона от их энергетики в гомогенных растворах [1 - 3], широко используемая как для предсказания констант скорости этих реакций и анализа механизмов различных процессов, так и для определения редокс-потенциалов реагентов.

В микрогетерогенных системах, в отличие от гомогенных растворов, имеется много дополнительных факторов, влияющих на кинетику и энергетику реакций. Помимо таких факторов, как локальная диэлектрическая проницаемость, вязкость и электростатический потенциал микрофазы, оказывающих обычное влияние на энергетику и константы скорости реакции, в микрогетерогенных системах наблюдаются кинетические эффекты, которые отражают специфику структуры и динамики микрофазы, например, эффекты, обусловленные локализацией взаимодействующих реагентов в различных областях мицелл [4 - 7], или дискретным распределением молекул реагента между мицеллами [8 - 15]. Исходя из всего сказанного выше, очень важно выяснить, в какой мере сохраняется в микрофазе взаимосвязь констант скорости с энергетикой реакций переноса электрона, присущая истинным растворам, и как изменяются редокс-потенциалы реагентов при солюбилизации.

Зависимости констант скорости фотопереноса электрона, определенных методом тушения флуоресценции, от изменения свободной энергии

реакции в мицеллярных растворах изучались и ранее [8, 16 - 20]. Так, авторы [16, 17] изучали влияние редокс-потенциалов и гидрофобных свойств реагентов на константы скорости фотопереноса электрона. Однако авторы измеряли псевдомомолекулярные константы скорости тушения внутри мицелл. Проводить же сравнение таких констант для разных тушителей можно только в том случае, когда известны локальные концентрации тушителей внутри мицеллярной фазы, зависящие не только от суммарной концентрации тушителя в растворе, но и от концентрации мицелл и коэффициента распределения тушителя между мицеллярной и водной фазами.

В других работах, посвященных этой проблеме [8, 18 - 20], при расчете констант скорости также не учитывалось распределение реагентов между фазами. К тому же во всех работах, где изучалась зависимость констант скорости фотопереноса электрона от энергии реакции в мицеллярных растворах, полученные авторами или рассчитанные нами из литературных данных константы скорости лежат в области, где скорость реакции лимитируется диффузией, а наибольший интерес представляет именно кинетическая область. Кроме того, следует отметить, что для изучения зависимости констант скорости тушения от свободной энергии переноса электрона целесообразно изучать серии тушителей, обладающих сходной структурой и одинаковыми зарядами.

Методика эксперимента и методы расчета истинных бимолекулярных констант скорости тушения внутри мицеллярной фазы были приведены в предыдущей статье [21]. Полученные значения констант скорости тушения в разных

растворителях и в мицеллярной фазе приведены в табл. 1. При этом следует отметить, что те из измеренных нами констант скорости, которые достоверно относятся к взаимодействию внутри мицеллярной фазы (т.е. так называемые константы скорости "внутреннего" тушения k_q^m), находятся в кинетической области.

Значения ΔG_{et} при тушении люминесценции в гомогенных растворах обычно рассчитывают по формуле [22]:

$$\Delta G_{et} = E_{1/2}(D/D^+) - E_{1/2}(A/A^-) - E^*(D) - \omega_r + \omega_p, \quad (1)$$

где $E^*(D)$ – энергия возбуждения люминофора, ω_r и ω_p – электростатические энергии взаимодействия ионов реагентов и продуктов соответственно. Поскольку тушители во всех изучавшихся нами системах являются незаряженными молекулами, то $\omega_r = 0$. При изучении тушения люминесценции комплекса рутения в ацетонитриле [22, 23, 25, 26] расчет ΔG_{et}^{an} проводился, исходя из электрохимических потенциалов реагентов, измеренных в ацетонитриле, а величина ω_p рассчитывалась по формуле:

$$\omega_p = (z_a z_b e^2 / \epsilon d) / (1 + \beta d \mu^{1/2}), \quad (2)$$

где z_a и z_b – заряды ионов продуктов, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, d – сумма радиусов молекул донора и акцептора, μ – ионная сила среды, $\beta = (8\pi N e / 1000 \epsilon k_B T)$. Для исследованных систем в ацетонитриле $\mu = 0$, $z_a = +3$, $z_b = -1$, $d = 1.09$ нм, $\epsilon = 37.5$ и $\omega_p = -13.4$ кДж/моль. Полученные величины ΔG_{et}^{an} использовались нами в качестве общей шкалы во всех растворителях, включая мицеллярные растворы. Изменения

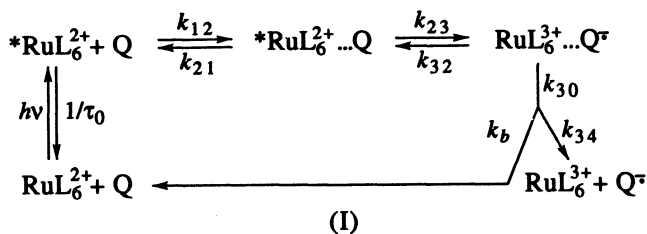
Таблица 1. Изменение свободной энергии переноса электрона, рассчитанное для ацетонитрила (ΔG_{et}^{an}) и воды (ΔG_{et}^w) и константы скорости тушения $^*\text{RuL}_6^{2+}$ в ацетонитриле (k_q^{an}), этаноле (k_q^a), воде (k_q^w) и мицеллярных растворах ДСН (k_q^m)

Тушитель	(ΔG_{et}^{an}), эВ	(k_q^{an}), $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	(k_q^a), $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	(k_q^m), $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$	(ΔG_{et}^w), эВ	(k_q^w), $\text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$
Толухинон	-0.36 ^{a)}	9.0×10^9	4.0×10^9	2.2×10^9	-1.13	3.5×10^9
Дурохинон	-0.11 ^{a)}	3.8×10^9	1.8×10^9	–	-0.95	4.4×10^9
1, 3-Динитробензол	-0.05 ^{a)}	1.7×10^9	1.4×10^9	9.9×10^7	-0.79	–
3-Нитробензальдегид	0.07 ^{a)}	4.1×10^7	1.0×10^8	6.9×10^7	-0.76	–
4-Хлорнитробензол	0.11 ^{a)}	7.8×10^6	6.6×10^7	5.6×10^7	(-0.69)	–
4-Фторнитробензол	0.18 ^{a)}	7.2×10^5	2.4×10^7	3.0×10^7	(-0.64)	–
4-Нитротолуол	0.32 ^{a)}	–	5.7×10^6	2.4×10^7	-0.43	–
4-Нитроанизол	0.33 ^{a)}	–	$< 8 \times 10^5$	2.5×10^7	-0.69	4.2×10^9
Хинальдиновая к-та	(0.76)	–	–	7.4×10^6	-0.18	2.0×10^9
Бензофенон	(1.13)	–	$< 5 \times 10^6$	$< 1 \times 10^4$	0.116	–
Ацетофенон	(1.17)	–	–	–	0.186	1.0×10^7

Примечание. ^{a)} По данным работ [22, 23]. Величины, приведенные в скобках, рассчитаны из потенциалов полуволны, определенных по формулам $E_{1/2} = 0.8 - 1.45A$ для воды и $E_{1/2} = 0.64 - 1.85A$ для ацетонитрила, где A – сродство к электрону в газовой фазе [24].

свободной энергии переноса электрона в зависимости от среды будут обсуждаться ниже.

Процессы, протекающие при тушении люминесценции комплексов $*\text{RuL}_6^{2+}$, описываются следующей кинетической схемой [23, 25, 26]:



В соответствии с этой схемой, константа скорости тушения выражается через константы скорости элементарных стадий следующим образом:

$$k_q = k_{12} / [1 + (1 + k_{32}/k_{30})k_{21}/k_{23}]. \quad (3)$$

При этом в зависимости от соотношения констант k_{21} , k_{23} и k_{32} , k_{30} (т.е. от того, устанавливается ли в возбужденном состоянии равновесие и какое именно) получаем различные выражения для k_q . Изучение окислительного тушения люминесценции $*\text{RuL}_6^{2+}$ незаряженными акцепторами электрона в ацетонитриле [23] показало, что в тех случаях, когда в возбужденном состоянии $\Delta G_{23} < -21$ кДж/моль, диссоциация ионной пары ($\text{RuL}_6^{3+} \dots Q^-$) превалирует над обратным переносом электрона, приводящим к возбужденному $*\text{RuL}_6^{2+}$ ($k_{30} \gg k_{32}$):

$$k_q = K_{12}k_{23}, \quad \text{где } K_{12} = k_{12}/k_{21}. \quad (4)$$

При $\Delta G_{et} \geq -21$ кДж/моль, в возбужденном состоянии устанавливается равновесие между реагентами и ион-радикальной парой ($k_{30} \ll k_{32}$) и

$$k_q = K_{12}K_{23}k_{30}, \quad \text{где } K_{23} = k_{23}/k_{32}. \quad (5)$$

Такое равновесие является особенностью именно окислительного тушения $*\text{RuL}_6^{2+}$, так как образующаяся в результате фотопереноса электрона ион-радикальная пара имеет достаточно большое время жизни (~2 нс). Такое большое время жизни ион-радикальной пары объясняется сильным электростатическим взаимодействием между трехзарядным катионом RuL_6^{3+} и анион-радикалом акцептора. В случае же восстановительного тушения $*\text{RuL}_6^{2+}$, когда образуется однозарядный катион RuL_6^+ и катион-радикал тушителя, или тушения незаряженного цис-дицианобис(1,10-фенантролин)рутения(II), когда также образуются однозарядные ионы, время жизни пары составляет пикосекунды, и диссоциация ионной пары превалирует над обратным переносом электрона [26].

В соответствии с теорией переходного состояния, константы скорости k_{ij} (где $ij = 23, 32, 30$)

могут быть выражены через энергии Гиббса активации этих процессов следующим образом:

$$k_{ij} = (\kappa k_B T / h) \exp(-\Delta G_{ij}^{\ddagger} / RT), \quad (6)$$

где κ – электронный трансмиссионный коэффициент.

Тогда, учитывая, что $K_{23} = \exp(-\Delta G_{23}/RT)$, зависимость константы скорости тушения от энергии активации стадии переноса электрона имеет следующий вид для разных соотношений констант k_{30} и k_{32} :

$$1) k_{30} \gg k_{32}$$

$$k_q = k_{12} / [1 + k_{21} v_{23}^{-1} \exp(\Delta G_{23}^{\ddagger} / RT)], \quad (7)$$

$$2) k_{30} \ll k_{32}$$

$$k_q = k_{12} / \{ 1 + k_{21} [v_{23}^{-1} \exp(\Delta G_{23}^{\ddagger} / RT) + k_{30}^{-1} \exp(\Delta G_{23} / RT)] \}, \quad (8)$$

здесь v_{23} – частотный фактор для k_{23} , а $\Delta G_{23} \approx \Delta G_{et}$.

Зависимость энергии активации от энергии Гиббса переноса электрона (ΔG_{23}) описывается эмпирическим уравнением Веллера [2]

$$\Delta G_{23}^{\ddagger} \approx \Delta G_{23} / 2 + [(\Delta G_0^{\ddagger})^2 + (\Delta G_{23} / 2)^2]^{1/2} \quad (9)$$

или теоретическим уравнением Маркуса [3]

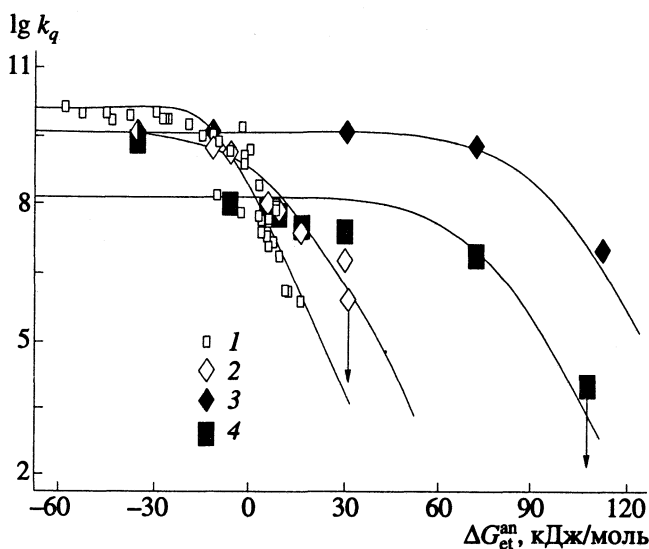
$$\Delta G_{23}^{\ddagger} = (\lambda / 4) (1 + \Delta G_{23} / \lambda)^2, \quad (10)$$

где $\Delta G_0^{\ddagger} = \lambda / 4$ – параметр, соответствующий энергии активации при $\Delta G_{23} = 0$; λ – суммарная энергия реорганизации реагентов и растворителя. Оба эти уравнения дают близкие зависимости $\Delta G_{23}^{\ddagger}$ от ΔG_{23} при не слишком больших положительных или отрицательных значениях ΔG_{23} (уравнение Маркуса, однако, предсказывает реализуемое на практике только в особых случаях уменьшение констант скорости при сильно отрицательных значениях ΔG_{23}).

Для того чтобы проанализировать влияние различных свойств среды на константы скорости тушения, полученные экспериментальные зависимости k_q от $\Delta G_{et}^{\text{ан}}$ аппроксимировали уравнениями (9) и (11)

$$k_q \approx k_{12} / [1 + b \exp(\{ \Delta G / 2 + [(\Delta G_0^{\ddagger})^2 + (\Delta G / 2)^2]^{1/2} \} / RT)], \quad (11)$$

где $\Delta G = \Delta G_{et}^{\text{ан}} + \delta$, и подбирали параметры k_{12} , $\Delta G_0^{\ddagger}$ и δ (при этом коэффициент $b = k_{21} v_{23}^{-1}$ имеет величину 0.01 [26]). Параметр δ формально учитывает изменение ΔG_{23} в данной среде по сравнению с величиной $\Delta G_{et}^{\text{ан}}$, рассчитанной из редокс-потенциалов реагентов в ацетонитриле по уравнению (1) (рисунок). Следует отметить, что этот параметр δ на самом деле включает в себя не только истинное изменение ΔG_{23} в данной среде



Зависимости констант скорости тушения люминесценции RuL_6^{2+} акцепторами электрона в ацетонитриле (1) (по данным работ [22, 23]), этаноле (2), воде (3) и мицеллах ДСН (4) от энергии Гиббса переноса электрона $\Delta G_{\text{et}}^{\text{an}}$, рассчитанной, исходя из редокс-потенциалов реагентов в ацетонитриле (уравнение (1)).

по сравнению с ацетонитрилом ($\Delta\Delta G$), но и отношения констант k_{21} и k_{30} или k_{21} и v_{23} . Если в возбужденном состоянии устанавливается равновесие между ион-радикальной парой и реагентами (т.е. $k_{30} \ll k_{32}$ и $k_{21}k_{32}/k_{23}k_{30} \gg 1$) уравнение (8) преобразуется в

$$\ln k_q \approx \ln k_{12} - [\Delta G + RT \ln(k_{21}/k_{30})]/RT \quad (12)$$

и

$$\delta = \Delta\Delta G + RT \ln(k_{21}/k_{30}). \quad (13)$$

Если же превалирует диссоциация ион-радикальной пары ($k_{30} \ll k_{32}$ и $k_{21} \gg k_{23}$), то в пределе ($\Delta G_{\text{et}} \gg \Delta G_0^*$) получим аналогичное выражение:

$$\delta = \Delta\Delta G + RT \ln(k_{21}/v_{23}). \quad (14)$$

Сравнивая зависимости, полученные для ацетонитрила, этанола, воды и мицеллярной фазы (табл. 2), видим, что в этом ряду 1) меняется диффузионный предел, определяемый константами скорости тушения при сильно отрицательных значениях $\Delta G_{\text{et}}^{\text{an}}$, 2) наблюдается сдвиг по оси $\Delta G_{\text{et}}^{\text{an}}$ (при этом величина δ определяется главным образом точками при положительных значениях $\Delta G_{\text{et}}^{\text{an}}$) и 3) меняется кривизна в области, переходной от горизонтальной к наклонной ветви зависимости (при ΔG_{23} , близких к нулю).

К сожалению, нам не удалось проследить больший участок на зависимости k_q от $\Delta G_{\text{et}}^{\text{an}}$ в мицеллярных растворах, что связано с экспериментальными трудностями в подборе тушителей,

являющихся слабыми акцепторами и хорошо сольбилизирующихся мицеллами. К тому же для хинольдиновой кислоты, константа скорости тушения которой в мицеллярных растворах имеет наименьшую из полученных нами величин, неизвестен электрохимический потенциал в ацетонитриле, что делает невозможным прямой расчет величин $\Delta G_{\text{et}}^{\text{an}}$ в ацетонитриле для этой системы. Однако, исходя из значения $E_{1/2}$ хинольдиновой кислоты в воде (-0.86 В [28]), величину $\Delta G_{\text{et}}^{\text{an}}$ в ацетонитриле можно оценить (≥ 0.4 эВ). Другой механизм тушения (например, перенос энергии) в этой системе невозможен, так как низшее возбужденное состояние комплекса RuL_6^{2+} имеет энергию меньше (2.1 эВ) [29], чем T_1 -уровень производных хинолина (2.7 эВ) [30].

Уменьшение предельной диффузионной константы скорости (k_{12}) в этаноле, воде и мицеллах ДСН по сравнению с ацетонитрилом полностью соответствует изменению вязкости этих растворителей (1.0, 1.1, 0.3 сПз для воды, этанола, ацетонитрила соответственно [31] и 30 сПз для ДСН [32]).

Для ацетонитрила величина δ является положительной, а для остальных растворителей отрицательной, и ее абсолютная величина растет при переходе от этанола к мицеллам ДСН и воде (табл. 2). Полученное для ацетонитрила значение δ совпадает с величиной ω_p , использованной при расчете $\Delta G_{\text{et}}^{\text{an}}$ из данных по редокс-потенциалам реагентов по уравнению (1), но имеет обратный знак. Это свидетельствует о том, что экспериментальное значение ω_p в данной системе близко к нулю.

Имеющиеся в литературе данные по расчету величин ΔG_0^* для тушения комплексов $^*\text{RuL}_6^{2+}$ в ацетонитриле [22] дают большую величину (17.8 кДж/моль), чем полученная нами (10 кДж/моль). Однако авторы этой работы проводили моделирование, варьируя только ΔG_0^* , не учитывая возможности отличия истинных ΔG_{et} от рассчитанных по уравнению (1). Лучшая аппроксимация получается при варьировании двух параметров (ΔG_0^* и δ). При этом меньшая величина ΔG_0^* обусловлена наличием сдвига по оси ΔG_{et} , а ΔG_0^* и δ взаимосвязаны. Анализируя уравнение (11), можно показать, что в кинетической области при $k_q \ll k_{12}$ и фиксированных значениях ΔG_{et} и k_q величины δ и ΔG_0^* взаимосвязаны

$$\Delta G = \Delta G_{\text{et}}^{\text{an}} + \delta = \beta - (\Delta G_0^*)^2/\beta, \quad (15)$$

где $\beta = -2.3RT[\lg(k_q/k_{12}) + \lg b]$. Точность определения ΔG_0^* весьма мала, но при $k_q/k_{12} < 10^{-2}$, она сравнительно слабо влияет на рассчитываемую

величину δ . При варьировании ΔG_0^* от 10 до 20 кДж/моль рассчитанная для данных значений k_q величина ΔG меняется $\sim$ на 10 кДж/моль.

Уменьшение параметра δ при переходе к этанолу может быть обусловлено двумя причинами: 1) изменением ΔG_{et} , 2) возрастанием k_{30} и переходом к необратимой реакции образования ион-радикальной пары. Для такого сильного изменения δ (–26 кДж/моль) по сравнению с ацетонитрилом необходимо, чтобы $k_{30} \gg 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Однако в предыдущей статье [21] мы показали на основании нелинейной зависимости τ_0/τ от концентрации тушителя, что в этаноле в исследуемых системах сохраняется обратимость этой стадии. Таким образом, наиболее вероятной причиной уменьшения δ является изменение ΔG_{et} ($\delta \approx \Delta \Delta G$).

Полученные в этанольных, водных и мицеллярных растворах ДСН значения ΔG_0^* близки между собой и совпадают с литературными данными для водных растворов. Однако имеющиеся в литературе данные по расчету ΔG_0^* для мицеллярных растворов ДСН дают значительно большее значение этой величины [18]. Очевидно, это связано с тем, что авторы использовали не истинные, а эффективные константы скорости тушения, и исследовали другие люминофоры и другие тушители. Для водных и мицеллярных растворов мы имеем слишком мало значений k_q в кинетической области, чтобы достаточно точно определить и ΔG_0^* , и δ .

В мицеллярных растворах величина δ оказалась значительно большей, чем в органических растворителях и приближается к величине δ в воде. Важно отметить, что экспериментальные значения редокс-потенциалов как RuL_6^{2+} , так и использованных акцепторов электрона в водных растворах и в ацетонитриле сильно различаются, хотя различие в рассчитанных по уравнению (2) величинах ω_r для воды и ацетонитрила невелико (–6.7 и –13.4 кДж/моль соответственно) и определяется лишь различием в их диэлектрических проницаемостях ($\epsilon = 37.5$ и 78 для ацетонитрила и воды соответственно). Экспериментальный потенциал окисления RuL_6^{2+} при переходе от ацетонитрила к воде уменьшается с 1.29 до 1.03 эВ (относительно SCE) [33], а потенциалы восстановления акцепторов электрона возрастают на 0.65 – 0.92 эВ [28]. Эти изменения приводят к уменьшению разности ($E_{1/2}(\text{RuL}_6^{3+}/\text{RuL}_6^{2+}) - E_{1/2}(\text{A/A}^-)$) на 0.91 – 1.18 эВ. Величины ΔG_{et} (табл. 1), рассчитанные из экспериментальных значений редокс-потенциалов в водном растворе, примерно на 90 кДж/моль меньше, чем в ацетонитриле. Кроме того, ΔG_{et} зависит от энергии возбуждения $E^*(\text{RuL}_6^{2+})$, которая в мицеллярных

растворах заметно меньше, чем в гомогенных. Спектры люминесценции RuL_6^{2+} в ацетонитриле, воде и этаноле практически совпадают ($\lambda_{\text{max}} = 608 - 610 \text{ нм}$), а в мицеллярных растворах ДСН спектр сдвинут в длинноволновую сторону ($\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ нм}$). В качестве $E^*(\text{RuL}_6^{2+})$ брали энергию, соответствующую точке перегиба на коротковолновой ветви спектра испускания. При этом для ацетонитрила, воды и этанола $E^*(\text{RuL}_6^{2+}) = 209$, а для ДСН – 200 кДж/моль. Это приводит к уменьшению ΔG_{et} в мицеллярном растворе по сравнению с ацетонитрилом еще на 9 кДж/моль.

Сильное различие величин ΔG_{et} в водных и неводных растворах подтверждается величинами констант скорости тушения. Так, в водном растворе для 4-нитроанизола $k_q = 4.2 \times 10^9 \text{ л/(моль с)}$, а в ацетонитриле и этаноле она меньше и равна 10^6 л/(моль с) . Таким образом, ΔG_{23} должно очень сильно зависеть от локализации взаимодействующих RuL_6^{2+} и акцепторов электрона. Обсуждение причин такого резкого различия редокс-потенциалов в водных растворах и в ацетонитриле выходит за рамки данной статьи.

Наблюдаемая в мицеллах ДСН величина δ составляет около 80 кДж/моль. Такую величину δ никак нельзя приписать возрастанию константы k_{30} , однако она близка к изменению разности редокс-потенциалов $^*\text{RuL}_6^{2+}$ [33] и использованных акцепторов электрона в водных [28] по сравнению с неводными растворами. Таким образом, в изученных системах ΔG_{23} в мицеллах ДСН оказываются близкими к ΔG_{et} в водном растворе. В то же время спектральные свойства RuL_6^{2+} в мицеллярных растворах ДСН (максимум испускания, полуширина полосы испускания [34]), а также величина диффузионного предела константы скорости характерны для сред с малой полярностью и высокой вязкостью. Сопоставляя эти факты, можно прийти к выводу, что в процессе взаимодействия $^*\text{RuL}_6^{2+}$ с акцептором электрона

Таблица 2. Константы скорости диффузии (k_{12}), параметры ΔG_0^* и δ в разных растворителях

Растворитель	k_{12} , л/(моль с)	ΔG_0^* , кДж/моль		δ , кДж/моль
		эксперимент	литература	
Ацетонитрил	1.46×10^{10}	10 ± 2	17.8 [22]	+14
Этанол	3.99×10^9	20 ± 2	–	–12
Вода	4.39×10^9	(~20)	22 [27] 25 [18]	–100
ДСН	1.46×10^8	(~20)	54 [18]	–80

в мицеллах происходит изменение локального окружения и проявляется влияние молекул воды. Действительно, судя по величине изотопного эффекта D_2O/H_2O во времена жизни комплексов Ru и Os в водных и мицеллярных растворах ДСН, около 30% поверхности лигандов RuL_6^{2+} доступны для молекул воды [35]. Кроме того, другие данные также показывают [36, 37], что ионы RuL_6^{2+} локализованы во внешней сфере мицеллы. Необходимо отметить, что имеющиеся в литературе данные по сравнению реакций фотопереноса электрона в водных и мицеллярных растворах [18] также дают большую величину сдвига по оси ΔG_{et} в водных растворах по сравнению с мицеллярными.

Образующаяся при переносе электрона гидратированная ион-радикальная пара должна диссоциировать достаточно быстро ($k_{30} > 10^{10} \text{ c}^{-1}$) [26] и ее образование будет необратимым ($k_{30} \gg k_{32}$).

Таким образом, полученные нами данные по влиянию солюбилизации в мицеллах на константы скорости тушения по механизму переноса электрона свидетельствует о том, что реакция в мицеллах контролируется концентрациями и диффузией реагентов в мицеллярной фазе, но энергетика переноса электрона соответствует не относительно малополярной мицеллярной фазе, а водной среде. Этот эффект, вероятно, связан с изменением локального окружения реагирующих молекул в процессе реакции, гидратацией образующейся после переноса электрона ион-радикальной пары и ее диссоциацией. Следовательно, солюбилизация в мицеллярной фазе позволяет изменять локальные концентрации реагентов, сохраняя в то же самое время их эффективные редокс-потенциалы в водной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-03-4987).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rehm D., Weller A.* // Israel. J. Chem. 1970. V. 8. № 2. P. 259.
2. *Rehm D., Weller A.* // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1969. B. 73. № 8/9. S. 834.
3. *Marcus R.A.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 4. P. 966.
4. *Pyter R.A., Raneachandran C., Mukerjee P.* // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 22. P. 3206.
5. *Mukerjee P., Cardinal J.R.* // Ibid. 1962. V. 86. № 14. P. 1620.
6. *Mukerjee P.* // Solution Chemistry of Surfactants // Ed. by K.L. Mittal. N.Y.: Plenum Press, 1979. V. 1. P. 153.
7. *Abuin E.A., Valenzuela E., Lissi E.A.* // J. Coll. Interface Sci. 1984. V. 101. № 2. P. 401.
8. *Van der Auweraer M., Dederen C., Palms-Windels C. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 7. P. 1800.
9. *Moroi J.* // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. № 17. P. 2186.
10. *Yekta A., Aikawa M., Turro N.J.* // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 63. № 3. P. 543.
11. *Dederen J.C., Van der Auweraer M., de Schryver F.C.* // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. № 9. P. 1198.
12. *Encinas M.V., Guzman E., Lissi E.A.* // Ibid. 1983. V. 87. № 23. P. 4770.
13. *Abuin E.A., Lissi E.A.* // J. Coll. Interface Sci. 1983. V. 95. № 1. P. 198.
14. *Encinas M.V., Lissi E.A.* // Photochem. Photobiol. 1986. V. 44. № 5. P. 579.
15. *Abuin E., Encinas M.V., Lissi E.A. et al.* // Bol. Soc. Chil. Quim. 1990. V. 35. № 1. P. 113.
16. *Miyashita T., Murakata T., Jamaguchi J. et al.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 3. P. 497.
17. *Miyashita T., Murakata T., Matsuda M.* // Ibid. 1983. V. 87. № 23. P. 4529.
18. *Hashimoto S., Thomas J.K.* // Ibid. 1985. V. 89. № 13. P. 2771.
19. *Costa S.M.B., Macanita A.L.* // Ibid. 1980. V. 84. № 19. P. 2409.
20. *Croonen Y., Gelade Y., Van der Zegel M. et al.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 87. № 8. P. 1426.
21. *Соболева И.В., Кузьмин М.* // Журн. физ. химии. В печати.
22. *Bock C.R., Connor J.A., Gutierrez A.R. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 17. P. 4815.
23. *Kim H.-B., Kitamura N., Kawanishi Y. et al.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 15. P. 5757.
24. *Kebarle P., Chowdhury S.* // Chem. Rev. 1987. V. 87. № 3. P. 513.
25. *Kitamura N., Kim H.-B., Okano S. et al.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 15. P. 5750.
26. *Kitamura N., Obata R., Kim H.-B. et al.* // Ibid. 1989. V. 93. № 15. P. 5764.
27. *Amonyal E., Zidler B., Keller P. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 74. № 2. P. 314.
28. *Добош Д.* // Электрохимические константы. М.: Мир, 1980. 365 с.
29. *Kalyansundaran K.* // Coordination Chemistry Reviews. 1982. V. 46. P. 159.
30. *Landolt-Börnstein* // Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Ser. Group II. V. 3. B.: Springer-Verlag, 1967. 416 p.
31. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж и др.* // Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 518 с.
32. *Humphry-Baker R., Gratzel M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. № 2. P. 847.
33. *Lytle F.E., Hercules D.M.* // Photochem. Photobiol. 1971. V. 13. № 1. P. 123.
34. *Meisel D., Matheson M.S., Rabani J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 1. P. 117.
35. *Hauenstein B.L.Jr., Dressick W.J., Buell S.L. et al.* // Ibid. 1983. V. 105. № 13. P. 4251.
36. *Russell J.C., Whitten D.J.* // Ibid. 1982. V. 104. № 22. P. 5937.
37. *Colaneri M.J., Kevan L., Schmehl R.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 1. P. 397.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 547.567+547.671

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 9,10-АНТРАХИНОНА И АНТРАЦЕНА

© 1994 г. Т. Е. Сивачек*, В. С. Мартынюк*, Ю. Я. Боровиков**,
В. П. Маковецкий**, М. А. Резников**

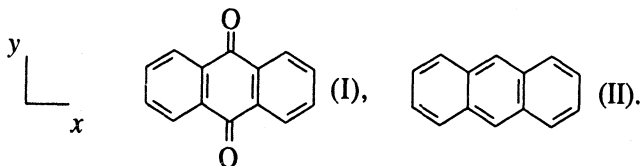
Академия наук Украины, *Научно-инженерный центр "Сонар", Киев

**Институт инженерной физики, Киев

Поступила в редакцию 27.01.93 г.

В интервале температур 21 - 236°C изучены удельная электропроводность и диэлектрический отклик поликристаллических 9,10-антрахинона и антрацена, проанализированы их электронные спектры. Энергии темновой генерации заряженных частиц в соединениях найдены равными 3.9 и 3.0 эВ. В диэлектрических спектрах обнаружены релаксационные поглощения, связанные с переориентациями свободных молекул, рассчитаны термодинамические параметры этих процессов. В инфранизкочастотной области спектра антрахинона обнаружены поглощения, связанные с релаксацией больших агрегатов молекул.

Электропроводность (κ) твердых хинонов, обладающих высокой биологической активностью, практически не исследована, несмотря на то, что данные по κ их комплексов представлены в литературе достаточно полно [1, 2]. Причинами этому были значительные трудности очистки соединений и их сравнительно небольшая химическая устойчивость. В работе [3] приводится значение энергии темновой генерации зарядов $W = 1.46 - 1.60$ эВ для 9,10-антрахинона, но не приводятся первичные данные и не описывается способ очистки соединения. Кроме того, для исследованных монокристаллов антрацена не была обнаружена анизотропия проводимости, в то время как в предшествующей работе [4] она была зафиксирована достаточно четко. Все это побудило нас более подробно изучить электрические свойства антрахинона. Для сравнения, как и в [4], рассматривались свойства его близкого структурного аналога – антрацена, одновременно являющегося "пробным камнем" при проверке качества теорий полупроводниковых свойств органических соединений. Структурные формулы 9,10-антрахинона (I) и антрацена (II) приведены ниже:



Используемые в настоящей работе соединения (I, II) с содержанием основного продукта более 99% очищали следующим образом: антрацен – двукратной перекристаллизацией из бензола, антрахинон – трехкратной перекристаллизацией из толуола и последующей возгонкой в вакууме. Дальнейшая очистка соединений в контрольных опытах не изменяла их электропроводности и параметры релаксации. Методы ГЖХ и

тонкослойной хроматографии показали содержание примесей меньше 0.005%. Образцы веществ для измерений величин κ и диэлектрической релаксации брались в виде таблеток диаметром 20 мм, толщиной (l) 1.5 - 3.0 мм, запрессованных под давлением 9600 атм. Получаемые результаты в условиях опытов не зависели от величины l и приложенного напряжения электрического поля. Для измерений использовали свежеочищенные соединения. Методики измерений и приготовления тонких пленок веществ для изучения электронных спектров были те же, что и ранее [5], толщина пленок была порядка 0.1 мм. Измерения величин κ проводили как при нагревании образцов, так и при их охлаждении, скорость изменения температуры (T) составляла ~ 0.5 К/мин. При изучении диэлектрического отклика длина фронта импульса составляла 1 мкс, напряжение в максимуме 40 В. Погрешности измерений κ составляли 1%, логарифмов частот релаксаций (f_0) – 0.2%.

На рис. 1 приведены данные по электропроводности антрахинона в интервале 178 - 236°C. Нагревание до этих температур, как показали исследования УФ-спектров, оказывалось вполне достаточным для того, чтобы из антрахинона удалась основная масса адсорбированных им кислорода и паров воды; выше 240°C наблюдалась заметная возгонка вещества.

Механизм электропроводности антрахинона, подобно [3], был принят электронным, что является типичным для многоядерных ароматических соединений [1, 2, 8]. Для антрацена такой механизм проводимости был экспериментально установлен многими авторами. Дополнительным подтверждением этим данным явилось обнаруженное нами отсутствие существенной релаксации тока в соединении (I) при отключении

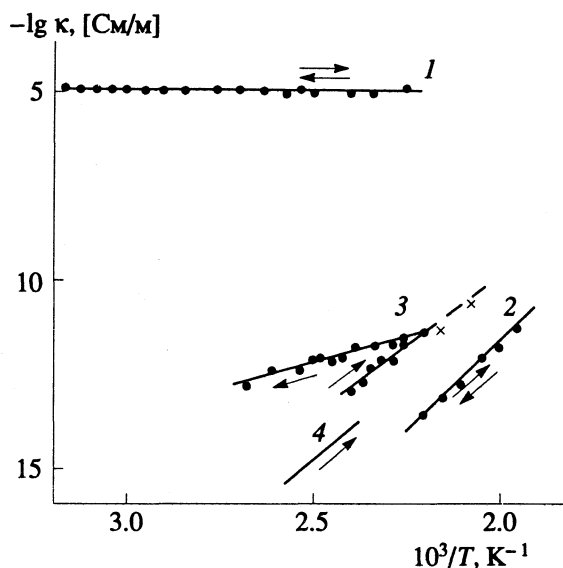


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности ($\pm 1\%$): 1 – поликристаллический антрахинон на частоте 1 кГц, 2 – поликристаллический антрахинон на постоянном токе, 3 – поликристаллический антрацен на постоянном токе ($\times$ – данные [6], выборочно), 4 – монокристалл антрацена вдоль оси c на постоянном токе по данным [7].

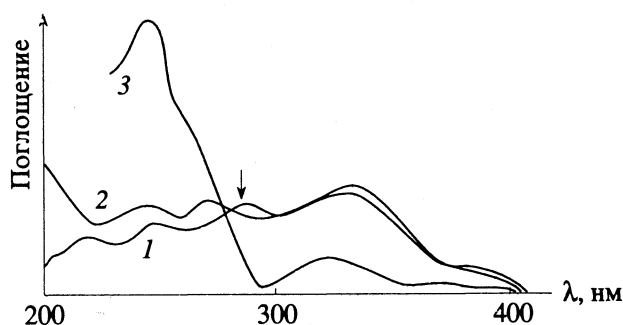


Рис. 2. Общий вид электронных спектров: 1 – поликристаллическая пленка антрахинона после “отжига”, 2 – то же до отжига, 3 – антрахинон в n -диоксане по данным [9].

постоянного напряжения или переключения его полярности. Расчеты по уравнению (1)

$$\kappa = C e^{-\frac{W}{2kT}}, \quad (1)$$

где C – константа, k – постоянная Больцмана, привели к величине W антрахинона 3.86 ± 0.10 эВ – в два с лишним раза большей, чем в работе [3]. Одновременно мы попытались определить W из электронных спектров. Полученные спектры твердых пленок антрахинона (рис. 2) оказались чувствительными к наличию адсорбированных газов, они существенно отличаются от его спектров в растворах. При обработке этих данных мы исходили из представлений о том, что величине W с точностью до малой поправки на диссоциацию экситонов (~ 0.1 эВ) обычно соответствует длин-

новолновый край полосы оптического поглощения (λ_D) в электронном спектре [10]. Значение λ_D приведенной на рис. 2 группы полос составляет ~ 410 нм, чему соответствует энергия кванта света 3.0 эВ, значительно меньшая 3.86 эВ (полученной W отвечает $\lambda = 320$ нм). Соответственно, полосой экситонного поглощения твердого антрахинона, по всей вероятности, является полоса ~ 287 нм, обозначенная на рис. 2 стрелкой. Полосы ~ 333 нм (π – π^* -переход с моментом, параллельным оси x) и ~ 390 нм (n – π^* -переход [11, 12]) являются полосами поглощения внутрizonных переходов. То обстоятельство, что в обоих случаях не образуются лабильные экситоны, скорее всего, является следствием того, что эти электронные переходы сопровождаются сравнительно небольшими миграциями зарядов.

Электропроводность твердого антрацена исследовалась в нескольких десятках работ. В сводке его наиболее достоверных физических констант [8] приводится значение $W = 3.9$ эВ – совпадающее с нашими данными для антрахинона. Учитывая подобие геометрического строения соединений и элементы сходства в их электронных спектрах, можно было бы признать это совпадение вполне закономерным, если бы не одно обстоятельство: кривая фототока в антраcene в [1] повторяет кривую его светопоглощения в длинноволновой области спектра вплоть до значения $\lambda_D \approx 410$ нм. Из этого следует, что, в отличие от антрахинона, длинноволновое поглощение в антраcene связано с генерацией экситонов, и величина его W с точностью до указанной выше поправки составляет не 3.9, а 3.0 эВ. Для выяснения причин этого несоответствия мы проанализировали работы, посвященные исследованиям фотопроводимости и к антрацена по РЖХим и сводкам в [1, 8, 13].

В большинстве работ исследовались свойства монокристаллов. Наиболее достоверные данные по фотопроводимости, по мнению авторов [13], получены в работе [14]. При сопоставлении данных этой работы с данными в [1] возникают опасения, что в [14] исследована лишь область “коротковолновой” проводимости и оставлена без внимания область менее выраженной “длинноволновой” проводимости. Диаграмма направленности к монокристаллического антрацена почти сферическая с узким провалом вдоль оси c до значения $\sim 0.2 \kappa_{\max}$ [4]. Электропроводность прессованных порошков соединения при таком ее характере должна быть близкой к $\kappa_{\max}$. Большинство полученных значений κ превышает данные для поликристаллических образцов в работе [6]. Из этого следует, что большая часть авторов работала с плохо очищенными образцами.

В работе [7] вдоль оси c монокристаллов получены значения κ (рис. 1), более чем на порядок меньшие, чем в работе [6]. В нескольких случаях отмечено явление температурного гистерезиса

проводимости. В расчетах величин W отдавалось предпочтение кривым нагревания.

Как следует из рис. 1, наблюдается хорошее согласие наших данных с данными работы [6], дающее основание считать, что нам удалось достичь собственных значений к антрацена. Несколько большие значения полученных проводимостей обусловлены использованием нами примерно в пять раз больших давлений прессования. Сопоставление с данными работы [7] позволяет предположить, что для более чистых, чем в [4], монокристаллов величина κ вдоль оси c не в пять раз, а на ~ 1.2 порядка меньше проводимостей вдоль осей a, b . Наблюдалось несовпадение величин κ , полученных при нагревании образцов и при их охлаждении, указывающее на то, что с изменением температуры в антрацене протекают медленные релаксационные процессы. В подобных случаях равновесные значения κ могут отвечать одной из полученных зависимостей либо иметь промежуточные численные значения. Процессу охлаждения соответствует эффективное значение $W = 1.1 \pm 0.1$ эВ, процессу нагревания — $3.0 (\pm 0.1)$ эВ, что совпадает с приведенными выше спектральными данными и является, по нашему мнению, наиболее вероятным значением W антрацена. Косвенно из этих данных следует, что в соединении быстро устанавливается электронное равновесие при повышении температуры и медленно устанавливается равновесие при ее понижении. В случае изучавшегося нами 3-цианопиридин-N-оксида наблюдалась обратная картина.

Наиболее вероятное значение κ антрацена при 300 К составляет по данным [8] 10^{-22} См/м. Экстраполяцией на эту температуру нижней ветви зависимости (3) рис. 1 получаем значение κ , равное 10^{-20} См/м. Отметим, что для антрацена, содержащего примесей примерно на порядок больше, по сравнению с данными рис. 1, мы получали те же значения κ в области пониженных температур и большие значения κ в области высоких температур, т.е. усредненная прямая шла под большим углом наклона к оси абсцисс. Это могло явиться причиной неточности оценок W и κ^{300} в некоторых предшествующих работах. Для антрахинона экстраполированная величина κ^{300} составляет 10^{-23} См/м. Эти данные не соответствуют выводам [15] о том, что соединения с хининовой структурой обладают большей проводимостью, чем углеводороды того же размера. На рис. 1 приведена также температурная зависимость κ антрахинона, измеренная на частоте $f = 1$ кГц. Полученные проводимости на 6–8 порядков больше величин κ на постоянном токе. Можно было предположить на основании этого, что, несмотря на специфику геометрии молекул и тщательную очистку соединения, в нем реализуются какие-то механизмы поглощения электромагнитной энергии в окрестностях указанной f . Для проверки этого предположения мы изучили отклик образцов соединения на прямоугольный электри-

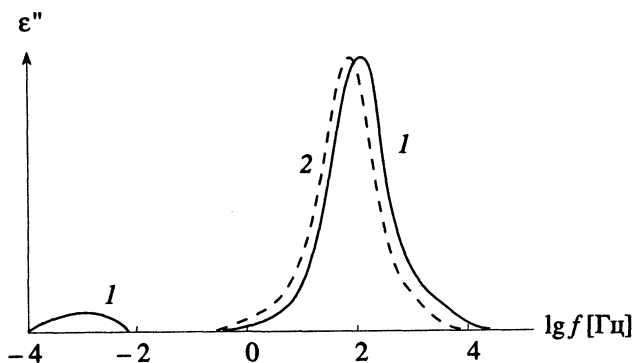


Рис. 3. Общий вид диэлектрических спектров антрахинона (1) при 23°C и антрацена (2) при 20°C (ϵ'' — диэлектрические потери, масштаб условный).

ческий импульс. В полученном диэлектрическом спектре (рис. 3) действительно наблюдается явно выраженное чисто дебаевское релаксационное поглощение. При 23°C значение $\lg f_0$ равно 2.15, при 70°C — 2.6. По порядку величины это соответствует частотам релаксации свободных молекул близкой молекулярной массы в сходных условиях опытов. На основании стандартных соотношений термодинамики

$$\tau = \frac{hN}{RT} e^{\frac{\Delta F}{RT}}, \quad \Delta F = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

$$\Delta H = R \frac{d \ln \tau}{d(1/T)} - RT,$$

где τ — время релаксации, равное $1/(2\pi f_0)$; h — постоянная Планка; N — число Авогадро; R — универсальная газовая постоянная; ΔF , ΔH , ΔS — изменения свободной энергии, энтальпии и энтропии в процессе релаксации, были оценены величины ΔF (13.3 ± 0.1 ккал/моль при 23°C, 14.7 ± 0.1 ккал/моль при 70°C), ΔH (3.8 ± 0.1 ккал/моль) и ΔS (-32 ± 1 э. е.). Отрицательный знак величины ΔS указывает на то, что степень упорядочения в кристаллах в результате элементарных актов релаксации увеличивается. То обстоятельство, что релаксация свободных молекул антрахинона проявляется в диэлектрических спектрах, свидетельствует, что в условиях опытов они не являются полностью центросимметричными и имеют какой-то дипольный момент (μ). Наряду с этим поглощением при 23°C в инфранизкочастотной области спектра соединения наблюдается другое более слабое релаксационное поглощение энергии. Кривая ϵ'' в этом случае более соответствует зеркальному отражению кривой Давидсона–Коула, чем полуокружности Коула–Коула. При 70°C это поглощение в спектре уже не просматривается. Данная релаксация, по нашему мнению, имеет прямое отношение ко времени установления в веществе температурного равновесия, κ наблюдавшимся в случае антрацена особенностям изменения проводимости и должна быть связана с

перемещениями как единого целого больших агрегатов молекул. На основании полученного значения f_0 мономеров и качественно оправдывающегося релаксационного уравнения Дебая, согласно которому для разных частиц в одной и той же среде

$$\frac{1}{f_0} \sim \frac{V_m}{T}, \quad (3)$$

где V_m – мольный объем, можно предположить, что данные агрегаты содержат при 23°C до 10^5 молекул и имеют линейный размер (r) порядка 10^{-5} мм. Это близко к минимальным значениям r доменов в сегнетоэлектриках [16].

В диэлектрическом спектре антрацена также наблюдается дебаевское поглощение энергии, связанное с ориентационной релаксацией молекул. Величина $\lg f_0$ при 21°C равна 2.0, при 76°C – 2.35. Рассчитанные по ним величины ΔF соответственно равны 12.5 ± 0.1 и 15.5 ± 0.1 ккал/моль, $\Delta H = 2.3 \pm 0.1$ ккал/моль, $\Delta S = 35$ и 38 ± 1 э. е. Значения этих параметров хорошо согласуются с соответствующими параметрами антрахинона. Следует при этом отметить, что у обоих соединений мы наблюдали очень слабые диэлектрические отклики. При 18°C величина $\epsilon''_{\max}$ антрахинона исчислялась десятитысячными долями единицы ϵ , $\epsilon''_{\max}$ антрацена была примерно на порядок большей. Такое соотношение диэлектрических потерь соответствует меньшей температуре плавления антрацена, что благоприятствует большей степени термической диссоциации его кристаллической решетки и повышению концентрации релаксирующих свободных молекул. Не исключено, что молекулы антрацена при этом также несколько более полярны. Поглощения энергии в инфранизкочастотной области мы у антрацена не наблюдали, несмотря на наличие у него релаксации к. Возможно, что соответствующее поглощение у этого соединения не проявляется в диэлектрических спектрах или проявляется на частотах, меньших минимально доступных нам 10^{-4} Гц. Следует также отметить, что, вопреки высказывавшимся мнениям (например, [17]), мы не наблюдали у соединений в охваченном частотном интервале релаксаций, связанных с существованием “ловушек” зарядов, заполненных “испарившимися” с поверхностей электродов электронами. В чистом антрацене четко прослеживаются три уровня ловушек глубиной 0.6, 0.7 и 0.8 эВ [1]. По [17] их наличие должно было обусловить шесть областей релаксационного поглощения.

Наличие небольших дипольных моментов у классических “центросимметричных” молекул или молекул с “компенсированными” связевыми моментами в литературе отмечалось неоднократно. Так, например, в спектре жидкого *n*-гексана тоже наблюдается релаксационное поглощение, молекулы жидкого бензола имеют μ порядка 0.01D [18]. Для газообразного этана в [19] приводится значение $\mu = 0.011$ D. Высказывался ряд

гипотез относительно причин их появления [18]. В работе [20] наличие дипольных моментов у рассмотренных соединений объясняется вибранным взаимодействием – стабилизацией состояния молекул, обусловленного смещением характеристик их основного и возбужденного электронных состояний. Вследствие реализации этого взаимодействия вообще не должны существовать полностью симметричные химические соединения.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены температурные зависимости удельной электропроводности поликристаллических антрахинона и антрацена, рассчитаны энергии темновой генерации зарядов. Определены частоты и термодинамические параметры релаксации свободных молекул. В диэлектрическом спектре антрахинона обнаружены поглощения, связанные с релаксацией больших агрегатов молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М.: Мир, 1970. 696 с.
2. Сильбанс Л.С., Розенштейн Л.Д., Айрапетянц А.В. и др. Органические полупроводники. М.: Наука, 1968. 547 с.
3. Плотников Ю.Н. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. № 11. С. 3104.
4. Mette H., Pick H. // Z. Phys. 1953. В 134. № 5. S. 566.
5. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Николаенко Т.К. и др. // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. № 5. С. 1026.
6. Мицкевич П.К., Башмакова М.Н. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 6. С. 1606.
7. Itoh U., Takeishi K., Anzai H. // J. Phys. Soc. Jap. 1973. V. 35. № 3. P. 810.
8. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. Т. I. М.: Мир, 1985. 544 с.
9. Справочник химика. Л.: Химия, 1967. 919 с.
10. Гусейнов Р.М., Кукоз Ф.И. Электронные процессы в твердых электролитах. Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1986. 128 с.
11. Kuboyata A., Kozima I., Maeda I. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1982. V. 55. № 11. P. 3635.
12. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. 216 с.
13. Силиньш Э.А., Курик М.В., Чанек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Рига: Зинатне, 1988. 329 с.
14. Kato K., Braun C. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 1. P. 172.
15. Инокути Х., Акамату Х. Электропроводность органических полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 214 с.
16. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 555 с.
17. Белов А.А., Шахпаронов М.И. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2848.
18. Боровиков Ю.Я. Диэлектрометрия в органической химии. Киев: Наук. думка, 1987. 216 с.
19. Hirota E., Matsumura C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. P. 981.
20. Берсукер И.Б. // Теорет. и эксперим. химия. 1991. Т. 27. № 3. С. 262.

УДК 543.8

ОСОБЕННОСТИ КРИТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ БИНАРНОЙ СИСТЕМЕ, ОБРАЗУЮЩЕЙ НАС-ТОЧКУ

© 1994 г. С. В. Пасечник, В. А. Баландин, С. Ш. Чахоян, А. С. Кашицын

Московский институт приборостроения

Поступила в редакцию 17.02.93 г.

Показано, что в бинарных смесях 608 - 6010 поведение критической части коэффициента поглощения ультразвука вблизи фазового перехода нематик-смектик может быть описано универсальной зависимостью, которая сохраняется как для смектика *A*, так и для смектика *C*. Определена концентрационная зависимость подгоночного параметра ΔT^* , обращающегося в нуль при концентрации, соответствующей *NAC*-точке на фазовой диаграмме.

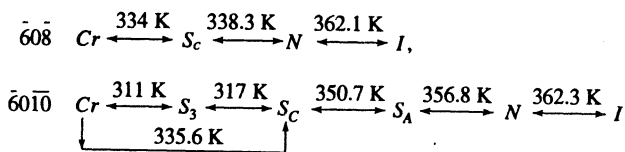
Исследование жидких кристаллов представляет уникальную возможность для изучения общих свойств фазовых переходов и специфических черт, связанных с различиями в структурах мезофаз. Для жидких кристаллов характерно разнообразие фазовых переходов, например, изотропная жидкость–нематик ($I-N$), нематик–смектик A ($N-S_A$), нематик–смектик C ($N-S_C$), смектик A –смектик C (S_A-S_C) и т.д., которые могут быть как первого, так и второго рода. Одним из наиболее чувствительных методов исследования динамических процессов, протекающих в окрестности фазовых переходов и связанных с развитыми флуктуациями параметров порядка, является акустический.

Как правило, с приближением к фазовому переходу наблюдается существенное возрастание характерных времен динамических процессов. В этом плане особый интерес представляют исследования в области низких ультразвуковых частот (ниже 1 МГц), в которую смещается частотный спектр флуктуаций параметра порядка в окрестности фазового перехода. К настоящему времени такие исследования проведены в отдельных соединениях для фазовых переходов $N-I$, $N-S_A$, S_A-S_C [1 - 3]. Новые возможности в изучении фазовых переходов открываются при исследовании жидкокристаллических смесей, компоненты которых имеют различный полиморфизм, при этом на фазовых диаграммах возможно появление особых точек.

В настоящей работе приведены результаты акустических исследований фазовых переходов в бинарной жидкокристаллической системе, образующей трикритическую NAC-точку. Компонентами системы являлись два эфира алкоксибензойных кислот — *n*-гексилоксифениловый эфир *n*-октилоксибензойной кислоты ($\bar{608}$) и *n*-гекси-

ЛОКСИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР *n*-ДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ (6010).

В данных веществах классифицированы следующие фазы [4]:



Температуры фазовых переходов определены при наблюдении под микроскопом текстурных изменений при охлаждении образца из изотропной фазы, а затем уточнялись в процессе акустических измерений. Особенность данной бинарной системы – существование на фазовой диаграмме трикритической NAC-точки, в окрестности которой может быть реализован плавный переход от одного вида полиморфизма (характерного для $\overline{60} \overline{8}$) к другому (свойственному $\overline{60} \overline{10}$) при изменении концентрации компонентов. Кроме того, в окрестности NAC-точки меняется и род фазового перехода (от первого ко второму) между нематической и смектическими фазами с возрастанием концентрации $\overline{60} \overline{10}$. Нами указанная система исследована при концентрациях (x) $\overline{60} \overline{10}$ в $\overline{60} \overline{8}$, равных 0, 0.10, 0.23, 0.295, 0.326 и 1.0 мол. доли.

Измерения коэффициента поглощения α , а также скорости ультразвука c выполнены резонаторным методом [2] в интервале частот 0.3 - 1.2 МГц в образцах, ориентированных магнитным полем индукции $B = 0.3$ Т при $\vec{B} \parallel \vec{q}$ и $\vec{B} \perp \vec{q}$ ($\vec{q}$ – волновой вектор). Методика измерений описана в работах [3, 5].

На рис. 1 - 3 представлены температурные зависимости коэффициента поглощения и скорости

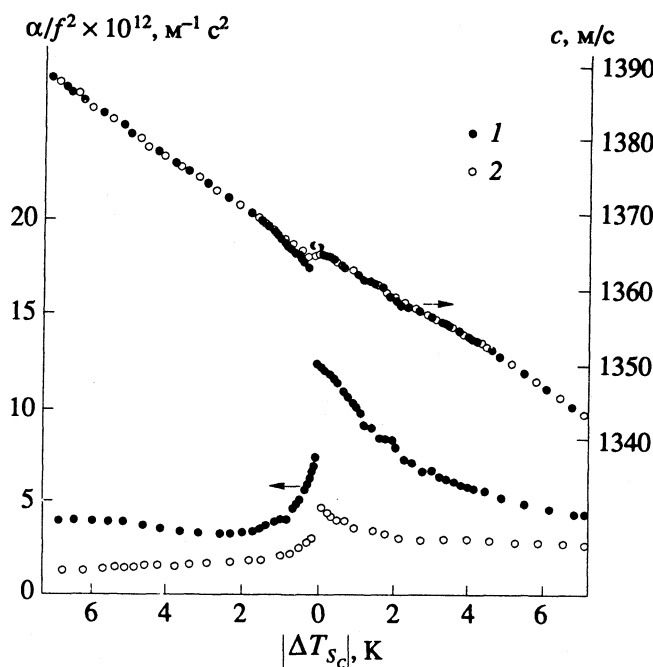


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента поглощения и скорости ультразвука в $\bar{608}$ при $f = 0.36$ МГц и $\bar{B} \parallel \bar{q}$ (1), $\bar{B} \perp \bar{q}$ (2).

ультразвука на частоте 0.36 МГц для $\bar{B} \parallel \bar{q}$ и $\bar{B} \perp \bar{q}$ в $\bar{608}$, $\bar{6010}$ и в бинарной смеси при концентрации $x = 0.326$ мол. доли $\bar{6010}$. Это значение близко к соответствующему трикритической NAC-точке данной системы ($x = 0.331$) [6]. Как видно из рисунков, фазовые переходы сопровождаются появлением аномалий в температурных зависимостях акустических параметров, которые сильнее выражены для случая $\bar{B} \parallel \bar{q}$. С изменением x наблюдается трансформация вида аномалий в окрестности перехода из нематической в смектические (S_A или S_C) фазы. В $\bar{608}$, где реализуется фазовый переход первого рода $N-S_C$, имеет место скачкообразное изменение акустических параметров при температуре перехода (T_S). В $\bar{6010}$, где переход из N - в S_A -фазу близок ко второму роду, аномалия коэффициента поглощения ультразвука вблизи T_S имеет вид расхожимости, при этом изменяется температурный коэффициент скорости (скачок данного параметра отсутствует). Изменение характера аномалий происходит в окрестности NAC-точки, что иллюстрируется рис. 3.

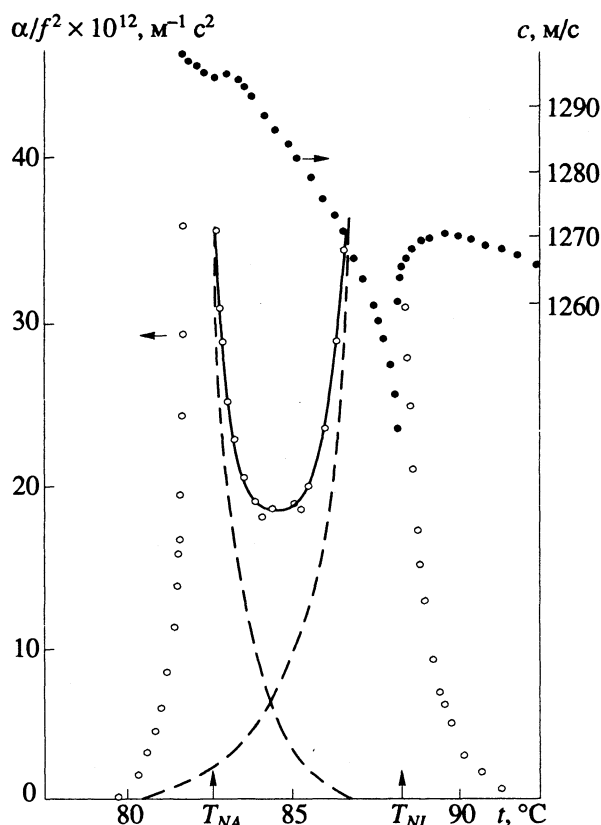


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента поглощения и скорости ультразвука в $\bar{6010}$ для случая $\bar{B} \parallel \bar{q}$, $f = 0.36$ МГц.

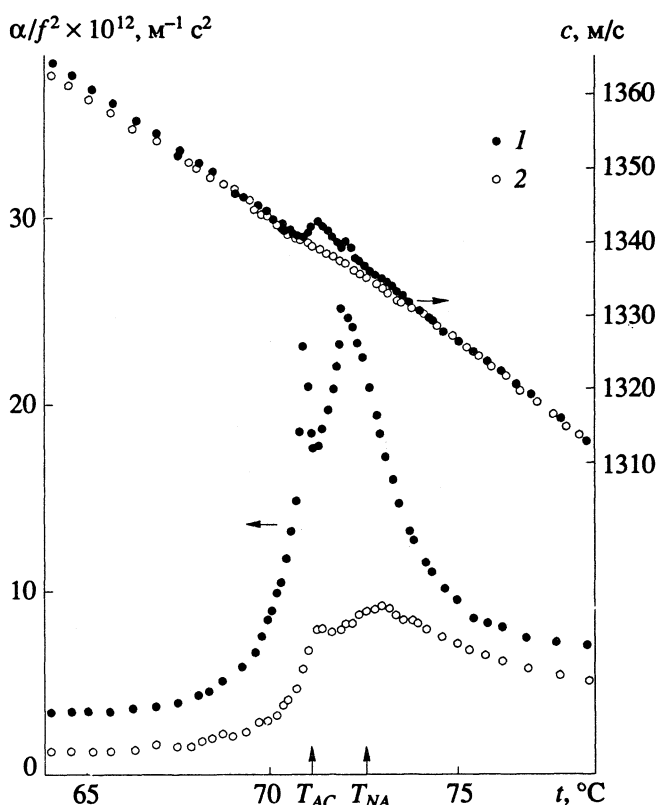


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента поглощения и скорости ультразвука в бинарной смеси для $x = 0.326$ мол. доли $\bar{6010}$ при $f = 0.36$ МГц и $\bar{B} \parallel \bar{q}$ (1), $\bar{B} \perp \bar{q}$ (2).

Наличие существенных аномалий в поглощении ультразвука в окрестности T_S даже в тех объектах, где этот переход первого рода, например в $\overline{60\overline{8}}$, свидетельствует о присутствии в указанной области развитых флуктуаций смектического параметра порядка. В связи с этим имеет смысл выделить критический вклад в поглощение ультразвука по линии переходов из нематической в смектические фазы. Такая процедура выполнена для нематической фазы в случае $\overline{B} \parallel \overline{q}$, где аномалии поглощения наиболее существенны.

На рис. 4 изображены температурные зависимости критической части поглощения ультразвука ($\tilde{\alpha}/f^2$) для различных концентраций. Выделение критической части в $\overline{60\overline{8}}$, а также в смесях осуществлялось путем вычитания из экспериментально полученных величин α/f^2 значений коэффициента поглощения, экстраполированных от изотропно-нематического перехода в соответствии с простой степенной зависимостью вида:

$$\alpha/f^2 = A(T_c - T)^{-\gamma}, \quad (1)$$

где T_c — температура просветления, а значения параметров A и γ представлены ниже:

x , мол. доли	0	0.100	0.230	0.295	0.326
$A \times 10^{12}$, $\text{м}^{-1} \text{с}^2$	49.4	42.0	43.7	54.6	51.7
γ	0.996	0.938	0.924	1.05	1.00

Параметры A и γ определялись путем аппроксимации по методу наименьших квадратов экспериментальных данных зависимостью (1), которая справедлива и для других соединений [7]. Для соединения $\overline{60\overline{10}}$, для которого интервал существования нематической фазы существенно меньше, чем для смесей и $\overline{60\overline{8}}$, выделение критической части коэффициента поглощения ультразвука представляет более сложную задачу, связанную с сильным взаимным влиянием фазовых переходов $N-S_A$ и $I-N$ (рис. 2). В этом случае мы основывались на следующем: во-первых, как видно из приведенных выше данных, а также из результатов исследований других авторов [8, 9], в области низких ультразвуковых частот в гидродинамическом пределе коэффициент поглощения в нематической фазе расходится к температуре просветления с критическим показателем ~ 1 ; во-вторых, экспериментальные результаты, полученные для соединений, имеющих широкий интервал существо-

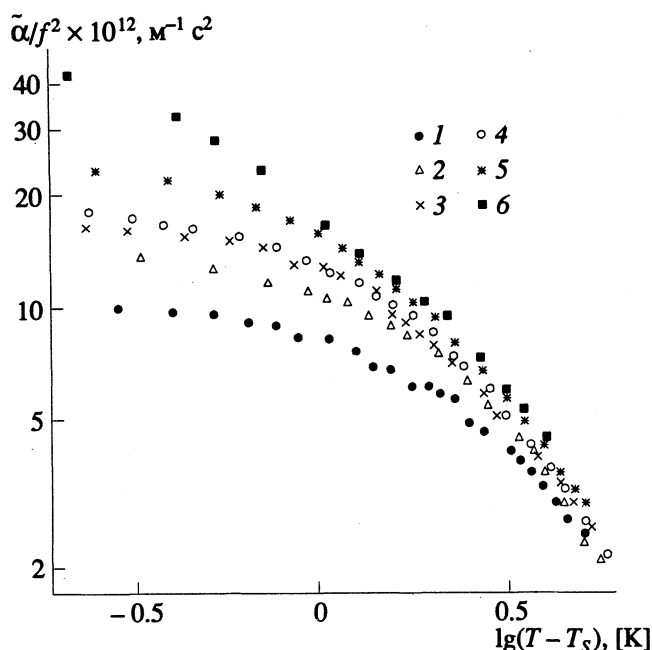


Рис. 4. Температурные зависимости критической части поглощения ультразвука ($\tilde{\alpha}/f^2$) для различных концентраций компонентов бинарной смеси x : 1 — 0, 2 — 0.100, 3 — 0.230, 4 — 0.295, 5 — 0.326, 6 — 1.000.

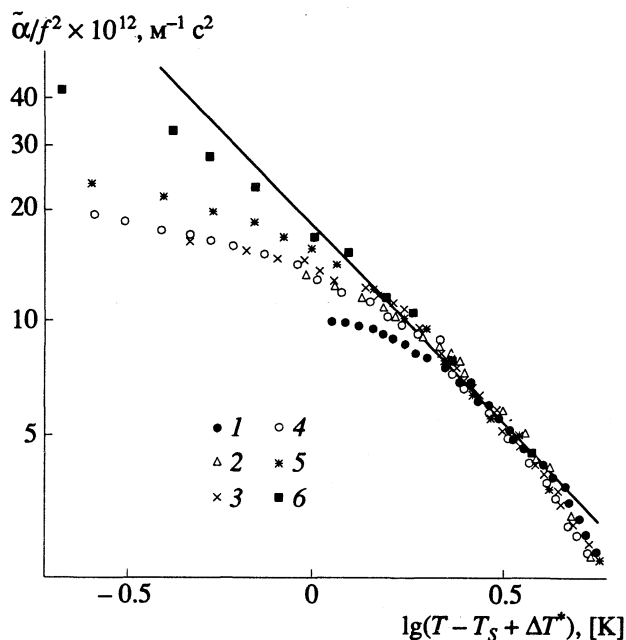


Рис. 5. Универсальная зависимость критической части коэффициента поглощения ультразвука $(\tilde{\alpha}/f^2)(T - T_S + \Delta T^*)$ при $f = 0.36$ МГц, $\overline{B} \parallel \overline{q}$; 1 — 6 — см. рис. 4.

вания нематической фазы [8] в области перехода нематик—смектик A , также дают критический показатель коэффициента поглощения в гидродинамическом пределе ~ 1 . В связи с этим аппроксимация экспериментальных данных для $\overline{60\overline{10}}$ в

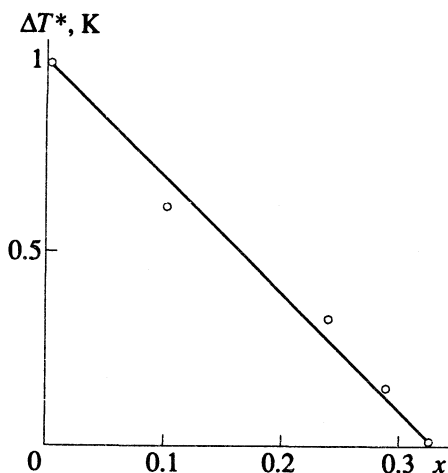


Рис. 6. Концентрационная зависимость параметра подгонки $\Delta T^* = |T_S - T^*|$, x — мол. доли $\overline{6010}$.

температурном интервале существования нематической фазы проводилась выражением вида:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \left(\frac{\alpha}{f^2} \right)_{I-N} + \left(\frac{\alpha}{f^2} \right)_{N-S} = A(T_c - T)^{-1} + B(T - T_S)^{-1}. \quad (2)$$

Здесь предполагалось, что регулярная часть коэффициента поглощения ультразвука много меньше критической. Подчеркнем, что аппроксимация проводилась в области температур, где отсутствовала частотная зависимость коэффициента поглощения, в нашем случае при $(T - T_S) > 2$ К. Определенные таким образом параметры A и B составили $A = 43.3 \times 10^{-12} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$, $B = 18 \times 10^{-12} \text{ м}^{-1} \text{ с}^2$. Аппроксимационная кривая, построенная согласно (2), показана на рис. 2.

Таким образом, критический вклад в величину α/f^2 , связанный с переходом нематик–смектик A , определялся для $\overline{6010}$ путем вычитания из экспериментальных значений первого слагаемого выражения (2).

Как видно из рис. 4, температурная зависимость критической части поглощения в области температур $(T - T_S) > 2$ К для всех представленных объектов имеет сходный характер. Вблизи T_S наблюдается характерное уменьшение наклона зависимости $\tilde{\alpha}/f^2(T - T_S)$, которое минимально для $\overline{6010}$. При анализе зависимостей, представленных на рис. 4, необходимо принимать во внимание тот факт, что, как отмечалось выше, с увеличением концентрации компонента $\overline{6010}$ происходит наряду с трансформацией типа фазового перехода из нематической в смектическую фазу (от перехода нематик–смектик C к нематик–смектик A), также и изменение рода перехода от первого ко

второму. При этом для фазового перехода нематик–смектик C , являющегося переходом первого рода, можно ввести температуру расхожимости T^* , отличающуюся от T_S , и попытаться получить универсальную зависимость критической части коэффициента поглощения, вводя в качестве подгоночного параметра величину $\Delta T^* = (T_S - T^*)$:

$$\tilde{\alpha}/f^2 = B^*(T - T_S + \Delta T^*)^{-1}. \quad (3)$$

Полученный результат показан на рис. 5.

Действительно, в области $(T - T_S) > 2$ К наблюдается универсальная зависимость $\tilde{\alpha}/f^2$ от величины $(T - T_S + \Delta T^*)$, при этом для всех исследованных объектов близки как критические показатели, так и абсолютные значения критической части коэффициента поглощения. Как видно из рис. 5, величина показателя расхожимости на участке универсальности близка к единице (сплошная линия), что соответствует выводам флуктуационной теории в гидродинамическом пределе для фазового перехода $N-S_A$ [10, 11]. Отметим, что изменение вида фазового перехода фактически сводится к приближению температуры расхожимости T^* к T_S . Этот факт отмечался, в частности, при калориметрических исследованиях данной системы [12, 13]. Концентрационная зависимость подгоночного параметра ΔT^* показана на рис. 6. Данный параметр линейно уменьшается при увеличении концентрации $\overline{6010}$, при этом точка пересечения зависимости $\Delta T^*(x)$ с осью абсцисс, как и следовало ожидать, близка к NAC -точке, где имеет место смена рода фазового перехода. Значение ΔT^* для $\overline{608}$ соответствует оценке, выполненной в [13] на основе калориметрических измерений. Отклонение от универсальности имеет место в непосредственной близости от температуры перехода в смектическую фазу, причем с ростом концентрации $\overline{6010}$ температура, при которой наблюдается это отклонение, приближается к T^* . Одна из возможных причин наблюдаемого отклонения может быть связана с нарушением условия гидродинамического предела ($\omega t \ll 1$). В этом случае полученные экспериментальные данные свидетельствуют о смещении спектра характеристических времен флуктуаций смектического параметра порядка в область больших частот при увеличении концентрации $\overline{6010}$. Подчеркнем, что данные рис. 5 позволяют предположить, что симметрия смектической фазы не играет существенной роли в критических процессах вблизи нематико-смектического фазового перехода. По-видимому, наличие смектических кластеров со слоевой структурой более существенно, чем ориентационная структура этих кластеров (директор совпадает или отклонен от нормали к смектическим слоям).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thiriet Y., Martinoty P. // J. Physique. 1979. V. 40. № 8. P. 789.
2. Balandin V.A., Pasechnik S.V., Prokopjev V.I., Shmelyoff O.Ya. // Liq. Cryst. 1988. V. 3. № 10. P. 1319.
3. Баландин В.А., Гурович Е.В., Кашицын А.С. и др. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 485.
4. Demus D., Demus H. Flüssige kristalle in tabellen. VEB deutscher verlag für grundstoffindustrie. Leipzig, 1973.
5. Кононенко В.С. // Акуст. журн. 1987. Т. 23. № 4. С. 688.
6. Anisimov M.A., Voronov V.P., Kulkov A.O., Kholmurodov F. // J. Physique. 1985. V. 46. P. 2137.
7. Пасечник С.В., Баландин В.А., Прокопьев В.И., Шмелев О.Я. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 471.
8. Баландин В.А., Пасечник С.В., Прокопьев В.И., Шмелев О.Я. // Акуст. журн. 1987. Т. 33. № 4. С. 583.
9. Кашицын А.С. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИП, 1989.
10. Swift J., Mulvaney B.J. // J. Phys. Lett. 1979. V. 40. № 13. P. 287.
11. Swift J., Mulvaney B.J. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. № 9. P. 4523.
12. Анисимов М.А. Критические исследования в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. 245 с.
13. Холмуродов Ф. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МИП, 1988. 88 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЯХ

© 1994 г. А. А. Кислицын, А. М. Фадеев

Тюменский государственный университет

Поступила в редакцию 30.04.93 г.

Экспериментально исследованы диэлектрические свойства высоковязких нефтей Русского, Ван-Еганского и Лыя-Ельского месторождений в диапазоне частот от 1 кГц до 35 МГц и температур от 5 до 95°C. В исследуемом диапазоне обнаружена дисперсия диэлектрических параметров, обусловленная релаксационной поляризацией полярных соединений – смол и асфальтенов. Показано, что зависимость комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* от частоты описывается моделью Гаврильяка–Негами. Определены значения релаксационных параметров (наиболее вероятное время релаксации, ширина и асимметрия спектра и др.). Сделан вывод, что на основании полученных результатов можно полностью описать поведение исследованных нефтей в электромагнитном поле в широком диапазоне частот и температур.

Информация о диэлектрических параметрах нефтей необходима в различных областях нефтяной технологии. Добыча высоковязких нефтей сопряжена с рядом трудностей (низкий дебит скважины, образование пробок в скважинах и трубопроводах). Одним из перспективных методов борьбы с этими осложнениями является высокочастотный электромагнитный прогрев. Для выбора оптимальной частоты и мощности излучения необходимо знать диэлектрические параметры нефтей в зависимости от частоты и температуры. Кроме того, диэлектрические измерения нефтей могут дать информацию об их составе, размерах структурных образований и т.д.; эти данные могут быть использованы для диэлькометрического экспресс-анализа.

Диэлектрические свойства некоторых нефтей исследовались в работе [1], где была обнаружена область дисперсии в диапазоне частот 40 кГц - 140 МГц, обусловленная дипольной релаксационной поляризацией асфальтенов и смол, причем температурные и частотные зависимости ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ вполне согласуются с теоретическими представлениями о процессах ориентационной поляризации полярных жидкостей.

Цель данной работы – исследование диэлектрических свойств высоковязких нефтей Русского, Ван-Еганского и Лыя-Ельского месторождений (такие данные ранее не публиковались) и описание этих свойств достаточно простыми полупирическими моделями Коула–Коула и Гаврильяка–Негами для того, чтобы с помощью небольшого количества экспериментально найденных констант иметь возможность определять значения ϵ' , ϵ'' , $\operatorname{tg} \delta$ с хорошей точностью в широком частотном и температурном диапазонах.

Измерения на частоте 1 кГц выполнялись цифровым мостом ВМ 559, а в диапазоне частот 50 кГц - 35 МГц – измерителем добротности ВМ 560. В качестве измерительной ячейки ис-

пользовался цилиндрический конденсатор, его термостатирование осуществлялось с помощью водяного термостата УТУ-4. Точность измерений на частоте 1 кГц составила для $\epsilon' - 0.5\%$, для $\operatorname{tg} \delta - 2\%$; в диапазоне частот 50 кГц - 35 МГц для $\epsilon' - 2\%$, для $\operatorname{tg} \delta - 10\%$. Вязкость нефтей измерялась с помощью ротационного вискозиметра “Реотест 2”, точность измерений 3%.

Полученные экспериментальные зависимости ϵ' и $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg} \delta$ от частоты f и температуры T полностью опубликованы в [2].

Для описания диэлектрических свойств исследуемых нефтей была взята модель диэлектрической релаксации Гаврильяка–Негами [3], как наиболее общая. Согласно этой модели, зависимости ϵ^* , ϵ' , ϵ'' от частоты электромагнитного поля $\omega = 2\pi f$ могут быть представлены в виде

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\beta}]^{\gamma}} + \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0}, \quad (1)$$

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + r^{-\gamma/2} (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \cos(\gamma\theta), \quad (2)$$

$$\epsilon''(\omega) = r^{-\gamma/2} (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \sin(\gamma\theta) + \sigma / (\omega\epsilon_0), \quad (3)$$

где

$$r = \left[1 + (\omega\tau_0)^{1-\beta} \sin \frac{\beta\pi}{2} \right]^2 + \left[(\omega\tau_0)^{1-\beta} \cos \frac{\beta\pi}{2} \right]^2,$$

$$\theta = \arctg \left[(\omega\tau_0)^{1-\beta} \cos \frac{\beta\pi}{2} / (1 + (\omega\tau_0)^{1-\beta} \sin \frac{\beta\pi}{2}) \right],$$

τ_0 – наиболее вероятное время релаксации молекул диэлектрика, ϵ_s и ϵ_{∞} – пределы ϵ' соответственно при $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow \infty$, σ – сквозная проводимость, β и γ – параметры, характеризующие соответственно ширину и асимметрию спектра, их значения лежат в пределах: $0 \leq \beta < 1$, $0 < \gamma \leq 1$. При $\gamma = 1$ модель Гаврильяка–Негами

Таблица 1. Диэлектрические параметры высоковязких нефтей

$t, ^\circ\text{C}$	ϵ_s	ϵ_∞	$\tau_0, \text{мкс}$	$\sigma, \text{нСм/м}$	β	γ
Русская нефть						
5	2.705	2.276	8.353	0.6699	0.02	0.219
10	2.656	2.227	4.191	0.7982	0.128	0.245
20	2.628	2.299	2.493	1.4318	0.192	0.276
25	2.616	2.287	1.859	1.7941	0.252	0.345
30	2.622	2.293	0.984	2.3119	0.336	0.361
50	2.559	2.230	0.161	7.6560	0.453	0.448
70	2.510	2.281	0.0284	18.365	0.535	0.538
90	2.481	2.252	0.0106	46.025	0.626	1.00
Ван-Еганская нефть						
15	3.288	2.377	0.8853	5.554	0.607	1.00
20	3.315	2.304	0.5838	10.416	0.628	1.00
25	3.306	2.395	0.4434	10.820	0.630	1.00
30	3.267	2.356	0.2991	15.076	0.652	1.00
35	3.265	2.354	0.1817	20.892	0.653	1.00
40	3.237	2.326	0.1146	29.032	0.667	1.00
50	3.196	2.335	0.0570	54.431	0.695	1.00
60	3.173	2.312	0.0265	93.657	0.702	1.00
Лыя-Ельская нефть						
10	3.511	2.705	128.31	0.0882	0.349	0.446
20	3.502	2.696	62.893	0.182	0.455	0.557
30	3.391	2.685	12.041	0.508	0.613	1.00
40	3.387	2.681	9.952	2.235	0.689	1.00
50	3.337	2.631	3.168	6.447	0.711	1.00
60	3.279	2.673	1.534	19.657	0.755	1.00
70	3.190	2.584	0.354	33.980	0.758	1.00

переходит в модель Коула–Коула для диэлектрика с симметричным спектром.

Формулы (1) - (3) содержат шесть параметров: τ_0 , σ , ϵ_s , ϵ_∞ , β , γ . Процедура обработки заключалась в подборе на компьютере методом покоор-

динатного спуска [4] такого набора указанных параметров, при котором модельные зависимости (1) - (3) наилучшим образом соответствовали экспериментальным данным. Наилучшее соответствие понималось так, как принято в методе наименьших квадратов: по минимальному значению остаточной дисперсии [5]:

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2,$$

где y_i и $\hat{y}_i$ – экспериментальные и модельные значения, n – количество экспериментальных точек.

Аналогичным образом были обработаны экспериментальные данные по вязкости нефтей. В качестве модельной зависимости вязкости нефти от температуры была взята обобщенная формула Андраде [6]:

$$\mu = \mu_\infty \exp [E_\mu / R (T - T_s)],$$

где E_μ – энергия активации вязкости, μ_∞ – высокотемпературный предел вязкости, T_s – температура полного затвердевания.

Результаты обработки диэлектрических параметров приведены в табл. 1, вязкости – в табл. 2. Значения критерия Фишера [5] находились в пределах от 35 до 950, что свидетельствует о хорошем согласии модельных зависимостей с экспериментальными данными.

Из анализа табл. 1 можно сделать следующие выводы:

1. Проницаемость ϵ_s монотонно уменьшается с ростом температуры для всех трех нефтей, а высокочастотный предел ϵ_∞ определенной зависимости от температуры не обнаруживает; значения этого параметра разбросаны вокруг некоторого среднего характерного для каждой нефти.

2. Время релаксации τ_0 монотонно и быстро уменьшается, а проводимость σ растет с увеличением температуры для всех трех нефтей.

3. Параметр β монотонно увеличивается с ростом температуры, т.е. ширина спектра релаксации растет с температурой у всех трех нефтей, а

Таблица 2. Молекулярные и энергетические параметры высоковязких нефтей

Параметр	Русская	Ван-Еганская	Лыя-Ельская
$a, \text{\AA}$	10 ± 1	7.0 ± 0.3	12 ± 1.7
$\alpha_0 \times 10^{27}, \text{м}^3$	3 ± 1	1.4 ± 0.3	5.9 ± 0.7
$P_0 \times 10^{30}, \text{Кл м}$	13 ± 2	7.2 ± 0.8	20 ± 5
$E_\sigma, \text{МДж/кмоль}$	42.5 ± 0.3	48.4 ± 0.3	85.7 ± 0.8
$\sigma_\infty, \text{См/м}$	$(5.61 \pm 0.08) \times 10^{-2}$	3.55 ± 0.04	$(4.32 \pm 0.07) \times 10^5$
$E_\beta, \text{МДж/кмоль}$	0.40 ± 0.04	0.43 ± 0.02	0.16 ± 0.03
$t_\beta, ^\circ\text{C}$	-10.7 ± 0.5	-89.6 ± 0.3	-8.1 ± 0.7
$-G$	1.506	0.0	0.339
$E_\mu, \text{МДж/кмоль}$	11.1 ± 0.6	38.3 ± 3.5	13.5 ± 1.4
$\mu_\infty, \text{Па с}$	$(9.8 \pm 0.6) \times 10^{-6}$	$(6.3 \pm 0.05) \times 10^{-9}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
$t_s, ^\circ\text{C}$	-101.7 ± 1.5	-233 ± 5	-101.5 ± 2.5
ϵ_∞	2.268 ± 0.061	2.345 ± 0.041	2.665 ± 0.044

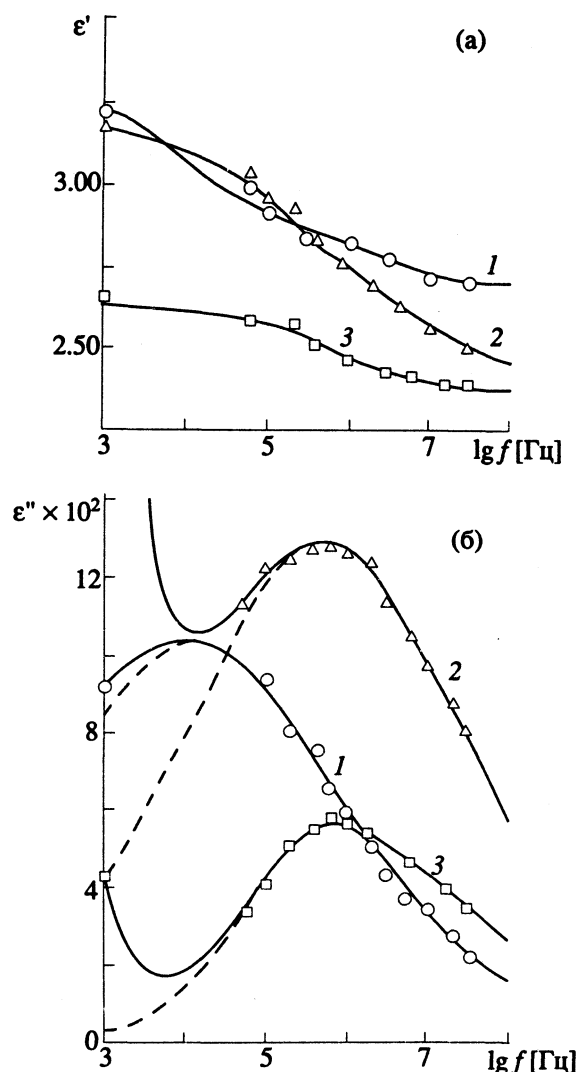


Рис. 1. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' (а) и диэлектрических потерь ϵ'' (б) нефтей некоторых месторождений при 30°C. Штриховой линией показаны релаксационные потери при отсутствии потерь сквозной проводимости; 1 - Лыя-Ельская, 2 - Ван-Еганская, 3 - Русская нефть.

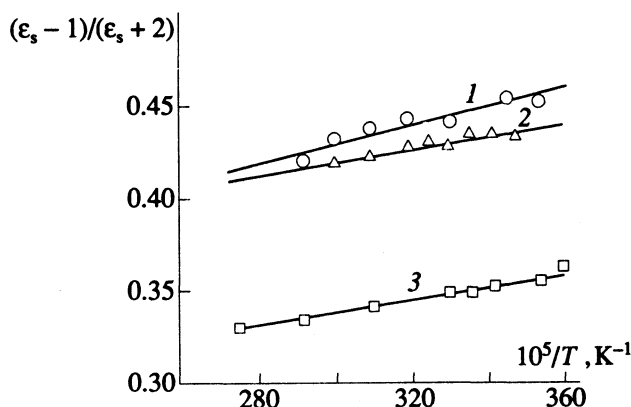


Рис. 2. Температурные зависимости молярной поляризуемости нефтей некоторых месторождений; 1 - 3 - см. рис. 1.

асимметрия спектра уменьшается с увеличением температуры у Русской и Лыя-Ельской нефти (параметр γ растет). У Ван-Еганской нефти асимметрия спектра отсутствует во всем исследованном температурном диапазоне.

На рис. 1 в качестве примера приведены частотные зависимости диэлектрических параметров нефтей, вычисленные по формулам (2) и (3) с параметрами из табл. 1 при 30°C с указанием соответствующих экспериментальных точек.

Для оценки радиуса полярных молекул a (точнее, радиуса сферы, в которую заключена дипольная молекула) была использована модельная связь между этой величиной, наиболее вероятным временем релаксации τ_0 и вязкостью μ [7]:

$$a = [kT\tau_0(T)/4\pi\mu(T)]^{1/3}.$$

Результаты вычислений показывают, что параметр $\tau_0 T / \mu$ для всех трех нефтей не обнаруживает зависимости от температуры; его значения разбросаны вокруг некоторой средней величины, из которой можно оценить средний радиус полярных молекул каждой нефти. Результаты этих оценок (табл. 2) находятся в хорошем согласии с полученными методами рентгеноструктурного анализа [8].

Достаточно четкая зависимость $\epsilon_s(T)$ для всех трех нефтей позволяет обработать эти данные по формуле Ланжевена-Мосотти [7]:

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{N_A \rho}{3M} \left(\alpha_0 + \frac{p_0^2}{3kT\epsilon_0} \right), \quad (4)$$

и оценить в результате этой обработки среднюю поляризуемость α_0 и средний дипольный момент p_0 молекул, входящих в состав нефти. Отношение плотности ρ нефти к ее молекулярной массе M , входящее в формулу (4), оценивалась с помощью полученных ранее значений радиуса молекул a [7]:

$$M = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho N_A.$$

Как видно из рис. 2, указанные зависимости хорошо аппроксимируются прямыми линиями для всех трех нефтей. Соответствующие значения α_0 и p_0 , вычисленные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 2.

Зависимость сквозной проводимости $\sigma(T)$, обусловленной наличием в жидкой нефти свободных носителей заряда (главным образом, ионов солей), аппроксимировалась формулой

$$\sigma(T) = \sigma_\infty \exp [-E_\sigma / RT],$$

где E_σ - энергия активации, σ_∞ - высокотемпературный предел проводимости.

Как видно из рис. 3, зависимости $\ln \sigma$ от обратной температуры хорошо аппроксимируются прямыми линиями для всех трех нефтей. Параметры E_σ и σ_∞ , вычисленные по методу наименьших квадратов, приведены в табл. 2. Высокотемпературные пределы проводимости σ_∞ у разных нефтей

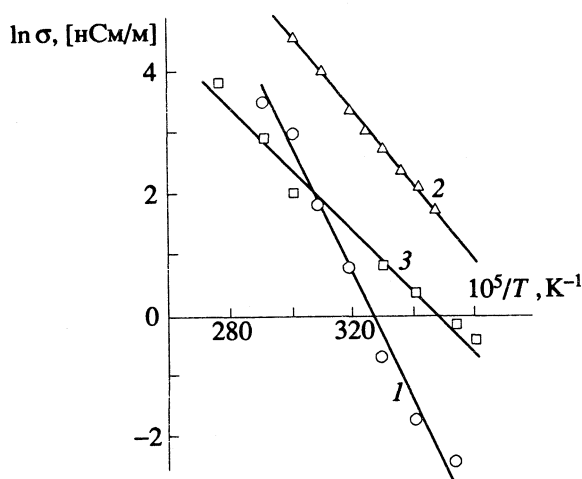


Рис. 3. Температурные зависимости удельной сквозной проводимости σ нефтей некоторых месторождений; 1 - 3 - см. рис. 1.

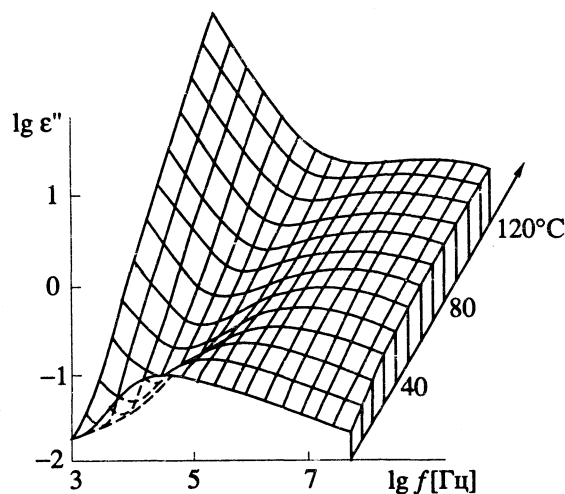


Рис. 4. Зависимости диэлектрических потерь ϵ'' от частоты и температуры для нефти Русского месторождения.

сильно различаются, что объясняется, на наш взгляд, различным содержанием в них пластовой воды с растворенными в ней минеральными солями.

Нам неизвестны работы, в которых была бы установлена какая-либо связь параметров ширины β и асимметрии γ спектра релаксации с молекулярными характеристиками диэлектриков. Анализируя значения параметра β из табл. 1, мы обнаружили, что $\beta(T)$ хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью вида

$$\beta(T) = \exp [E_\beta / R (T - T_\beta)]. \quad (5)$$

Параметры E_β и T_β подбирались как и при обработке значений вязкости; из значения приведены в табл. 2. Формула (5) предсказывает монотонное уменьшение ширины спектра при стремлении температуры к величине T_β . При $T \leq T_\beta$ формула (5) теряет смысл, что указывает на ограниченную область ее применимости.

В результате анализа значений параметра γ нами обнаружено, что для Русской нефти они хорошо аппроксимируются (за исключением последней точки при 90°C) зависимостью

$$\gamma = \exp [G (1 - \beta(T))], \quad (6)$$

где параметр G определяется усреднением отношения $G = \ln \gamma / (1 - \beta)$ по всем температурам. Формула (6) пригодна и для Ван-Еганской нефти, если положить $G = 0$. Для Лыя-Ельской нефти точность аппроксимации по формуле (6) хуже: погрешность достигает 20 - 25%.

В табл. 2 включены также значения ϵ_∞ , полученные простым усреднением этих величин из табл. 1.

Большинство параметров всех трех исследованных нами высоковязких нефтей имеют близкие друг к другу значения, что указывает на сходство их состава и хорошо согласуются с данными, полученными другими авторами при исследо-

вании нефтей и нефтепродуктов, содержащих смолы и асфальтены [1, 9].

Приведенные в табл. 2 параметры дают возможность с хорошей точностью вычислять значения $\epsilon'(f, T)$ и $\epsilon''(f, T)$ по формулам (2), (3), что позволяет полностью описать поведение каждой нефти в электромагнитном поле в широком диапазоне частот и температур. На рис. 4 в качестве примера приведен "трехмерный" график, изображающий зависимость $\epsilon''(f, T)$ для Русской нефти.

Авторы благодарят академика РАН Р.И. Нигматулина за внимание к работе и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чистяков С.И., Денисова Н.Ф. Саяхов Ф.Л. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1972. № 5. С. 53.
2. Ахметов А.Т., Кислицын А.А., Фадеев А.М., Чебаков А.А. Исследование процессов тепломассопереноса в многофазных системах при воздействии высокочастотного электромагнитного излучения: Отчет о НИР. ВНИИЦ, № госрегистрации 01920007658, инв. № 029.30001449. Тюмень: Тюменский гос. ун-т, 1992. 75 с.
3. Гаврильяк С., Негами С. // Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. С. 118 - 137.
4. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. М.: Наука, 1980.
5. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М.: Высш. шк., 1982.
6. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
7. Потапов А.А., Мецник М.С. Диэлектрическая поляризация. Иркутск: Изд-во Иркутск. ун-та, 1986.
8. Yen Teh Fu, Erdmon I.G., Sarceno A. // J. Anal. Chem. 1962. V. 34. № 6. Р. 694.
9. Нестеров А.Н. Фазовые равновесия и обратимые переходы в нефтяных остатках: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИНХ, 1987. 160 с.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 537.11

БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

© 1994 г. Г. В. Леплянин*, В. Н. Салимгареева*, З. Х. Куватов**,
Ш. М. Кагарманов**, А. Н. Чувывров**

*Российская академия наук, Уральское отделение, Институт органической химии

**Башкирский государственный университет, Уфа

Поступила в редакцию 09.04.93 г.

Показано, что электропроводность полиацетилена (ПА), допированного ферроценом и ацетилацетонатом железа, практически не зависит от его надмолекулярной структуры. Синтезированы и исследованы образцы ПА кристаллической, аморфной и смешанной структур. Установлено, что допирование полимера приводит к снижению его проводимости; влияние давления на электропроводность как недопированных, так и допированных полимеров незначительно, однако оно резко возрастает после пиролиза образцов и зависит от исходной структуры полимеров, температуры пиролиза и природы допанта. Наибольшее изменение проводимости, вызванное давлением, обнаружено у образцов со смешанной структурой и пиролизированных при температурах $\geq 500^\circ\text{C}$.

Электропроводность полимеров с системой сопряженных двойных связей зависит от давления. Эта зависимость обнаружена у продуктов поликонденсации многоатомных фенолов с ангидридами ароматических кислот [1], допированного иодом полиацетилена (ПА) [2], продуктов высокотемпературного пиролиза виниловых полимеров, в частности, полиакрилонитрила [3, 4].

Настоящая работа посвящена исследованию барической зависимости электропроводности продуктов термоллиза ПА, получаемого дегидрохлорированием поливинилхлорида (ПВХ). Пиролиз осуществляли при температурах 400 и 500°C , при которых образуются продукты состава $(\sim\text{C}_x\text{H}\sim)_n$, (где $x = 1.5 - 2.0$), характеризующиеся, как было показано ранее [5], максимальной концентрацией парамагнитных центров. Термолизованные ПА являются промежуточными между линейными полимерами с сопряженными связями и продуктами карбонизации (угли, графит), имеют развитую трехмерную структуру из шестичленных циклов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пиролизированные образцы ПА различной надмолекулярной структуры, допированные и недопированные железоорганическими соединениями (ферроценом и ацетилацетонатом железа). Они вводились для выяснения влияния примесей железа на электропроводность полимера.

Образцы ПА получали дегидрохлорированием ПВХ гидрооксидом калия в присутствии катализаторов фазового переноса по методике, описанной в [6]. Продукты полного дегидрохлорирования

ПВХ представляли собой ПА различной надмолекулярной структуры, определяемой условиями синтеза. Аморфный полимер получали при дегидрохлорировании водным раствором КОН в растворителях, смешивающихся с водой, кристаллический – в растворе нитробензола. Дегидрохлорирование в растворе нитробензола гранулированным или порошкообразным гидрооксидом калия приводит к синтезу ПА смешанной структуры: аморфной с включением $\sim 20\%$ кристаллической гексагональной модификации.

Допирование осуществляли ферроценом и ацетилацетонатом железа (AcAcFe) двумя способами. Первый способ заключался в обработке ПА 1.5%-ным раствором допантов в абсолютном этаноле с последующей промывкой продукта этанолом до

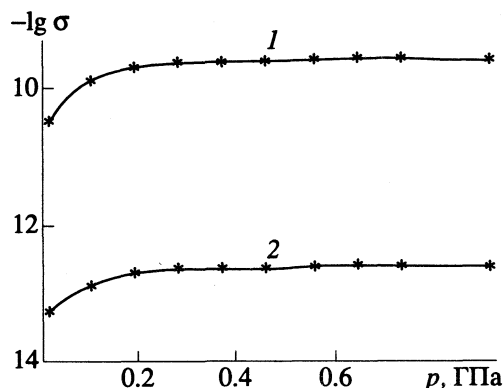


Рис. 1. Барические зависимости электропроводности недопированного ПА аморфной, кристаллической и смешанной структур (1) и допированного железоорганическими соединениями (2). Содержание железа: 1 – 0, 2 – от 0.035 до 8.16 мас. %.

прекращения окрашивания. По второму пути допирование осуществляли во время синтеза полимера в присутствии в реакционной среде либо ферроцена, либо ацетилацетоната железа с концентрацией 40 мас. % по отношению к навеске ПВХ, либо их смеси. Очистку и сушку продукта проводили согласно методике [6].

Термообработку проводили в кварцевой трубке в вакууме (остаточное давление $\sim 10^{-3}$ мм рт. ст.). Нагревание до определенной температуры осуществляли со скоростью 1.5 К/мин, прогревание при каждой температуре проводили в течение 2 ч. Загрузку и выгрузку образцов проводили в атмосфере инертного газа (аргона). Состав продуктов устанавливали элементным анализом.

Удельное электрическое сопротивление измеряли четырехзондовым методом в ячейках с электродами из нержавеющей стали с помощью автоматического моста переменного тока Е 7 - 8 на частоте 1 кГц при комнатной температуре. Конструкция измерительных ячеек позволяла получать таблетки ПА толщиной 50 - 300 мкм.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-02.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электропроводность полиацетилена при приложении давления до 0.24 ГПа незначительно повышается. Дальнейшее повышение давления не изменяет ее (рис. 1, кривая 1). Электропроводность не зависит от надмолекулярной структуры полимера: ее значения одинаковы для полиацетилена кристаллической, аморфной и смешанной структур при давлениях до 1 ГПа. Допированные либо ферроценом, либо АсАсFe, либо их смесью образцы ПА характеризуются меньшими значениями электропроводности, чем недопированный образец (рис. 1, кривая 2). Природа допанта, способ его введения в полимер, а также количество его в продукте не влияют на проводимость. Образованные раствором АсАсFe образцы ПА характеризуются одинаковой проводимостью. Она меняется при приложении давления столь же незначительно, как и у недопированного.

Электропроводность полиацетилена зависит от температуры его обработки: с ее повышением проводимость растет (рис. 2). В пиролизированных образцах наблюдается влияние надмолекулярной структуры на электрофизические свойства. Проводимость термолизованного при 500°C ПА смешанной структуры выше, чем у полимера кристаллической и аморфной структуры (рис. 3). Изменение электропроводности при повышении давления до 1 ГПа у пиролизованного ПА кристаллической и аморфной структуры составляет 1.5 - 2.0 порядка, в то время как для продукта термолиза полимера смешанной структуры - 3. Для дальнейших исследований использовали полимер этой структуры.

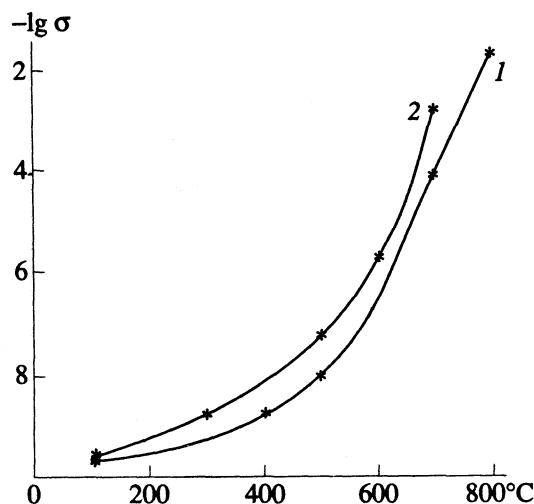


Рис. 2. Зависимости электропроводности ПА кристаллической (1) и смешанной (2) структур от температуры термообработки.

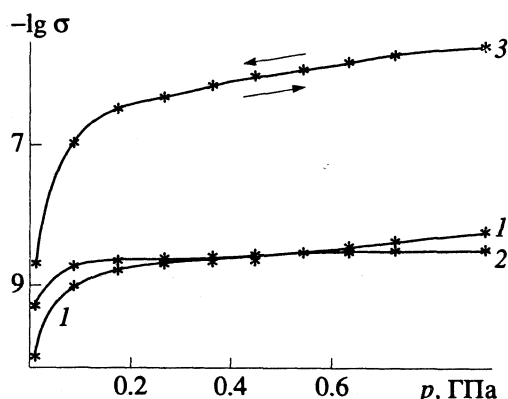


Рис. 3. Барические зависимости электропроводности образцов термолизованного при 500°C ПА аморфной (1), кристаллической (2) и смешанной структур (3).

Изменение электропроводности при сжатии термолизованых в интервале 100 - 400°C образцов ПА незначительно и не зависит от температуры обработки. Резкий рост проводимости наблюдается у образцов, термолизованых при температурах $\geq 500^\circ\text{C}$. Изменение проводимости при повышении давления до 1 ГПа составляет 3.0 порядка и не меняется в области 500 - 700°C. Циклическое сканирование давления не приводит к гистерезису (рис. 3, кривая 3), что отличает эти продукты от известных полупроводников. С повышением температуры измерений проводимость, хотя и слабо, растет, что объединяет эти продукты с полупроводниками.

Допант влияет на электропроводность образующихся при термолизе структур, причем природа допанта играет существенную роль: проводимость продукта термолиза при 400 и 500°C ПА, полученного в присутствии АсАсFe, ниже, а с

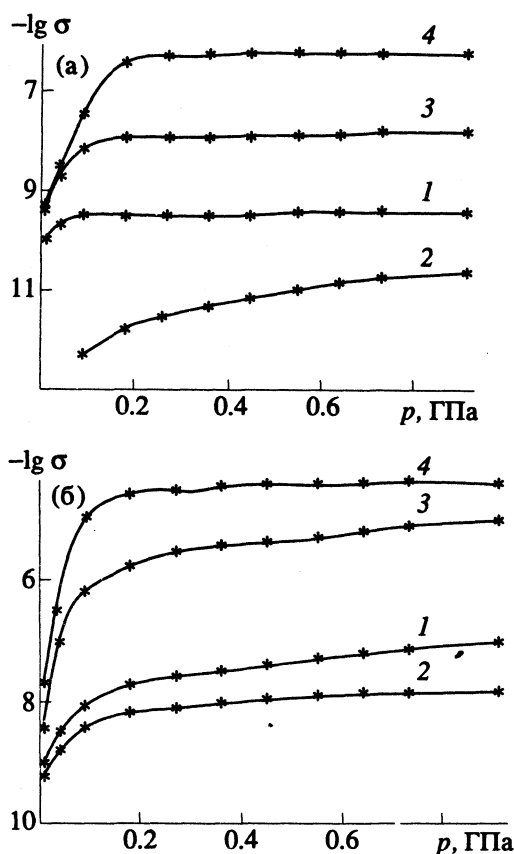


Рис. 4. Барические зависимости электропроводности термолизированных при 400 (а) и 500°C (б) образцов ПА смешанной структуры, синтезированных в отсутствие добавок (1) и в присутствии AsAcFe (2), ферроцена (3) и смеси AsAcFe с ферроценом (4). Содержание железа: 1 – 0, 2а – 6.63, 2б – 7.76, 3 – 0.03, 4а – 8.8, 4б – 9.6 мас. %.

ферроценом выше, чем пиролизованного полимера, не содержащего допант (рис. 4). Электропроводность пиролизованного ПА, полученного в присутствии смеси AsAcFe и ферроцена, оказывается выше, чем в присутствии ферроцена. Изменения электропроводности при сжатии продуктов пиролиза при 400°C оказываются одинаковыми для образцов ПА, полученных в присутствии как ферроцена, так и AsAcFe , и составляют 1.5 по-

рядка (рис. 4а). Природа допанта влияет на рост проводимости образцов, пиролизованных при 500°C (рис. 4б): при повышении давления до 1 ГПа у продукта, содержащего ферроцен, она составляет 3.5 порядка, в то время как в случае AsAcFe изменение меньше, чем у недопированного полимера, и равно 2.0 порядка. Образцы полимера, полученного в присутствии смеси AsAcFe и ферроцена и пиролизованного при 400 и 500°C, характеризуются изменением электропроводности, равным 2.5 и 4.0 порядка соответственно. Следовательно, изменение электропроводности продуктов термолитиза допированных полиацетиленов зависит от температуры термообработки. Концентрация железа в продуктах пиролиза допированных образцов ПА не влияет на электропроводность. Полимер, допированный AsAcFe и содержащий после отжига 6.6 – 7.8% Fe, характеризуется меньшей, а допированный ферроценом и содержащий после термообработки 0.03% Fe – большей электропроводностью, чем продукт отжига недопированного ПА, не содержащий железа в своем составе.

Очевидно, электропроводность пиролизованных полиацетиленов зависит как от предыстории образца (надмолекулярная структура), так и от структуры полимера, реализуемой при термообработке в присутствии допантов или продуктов их превращения, и от природы последних.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pohe H.A., Rembaum A., Henry A. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 14. P. 2699.
2. Леплянин Г.В., Колосницын В.С., Гаврилова А.А. и др. // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 10. С. 1411.
3. Айрапетянц А.В., Власова Р.М. // Там же. 1965. Т. 1. № 11. С. 1400.
4. Jiro Osugi, Kiminiko Hara // Rev. Phys. Chem. Jpn. 1966. V. 36. № 1. P. 20.
5. Леплянин Г.В., Салимгареева В.Н., Чувывров А.Н. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32Б. № 4. С. 258.
6. Леплянин Г.В., Салимгареева В.Н., Санникова Н.С. и др. // Там же. Т. 32А. № 6. С. 1291.

УДК 539.196:535.375

АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ЖИДКОГО АЦЕТОНА
ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

© 1994 г. И. С. Перельгин, И. Г. Иткулов, А. С. Краузе

Уфимский государственный авиационный технический университет

Поступила в редакцию 07.04.93 г.

Методом спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния света исследована самоассоциация молекул ацетона в чистой жидкости и растворах в неполярном растворителе. Определено относительное содержание мономерных молекул ацетона и молекул ацетона в составе циклических и цепочечных димеров. Рассчитаны константа и энтальпия образования циклических димеров в жидком ацетоне.

Самоассоциация молекул в жидкостях оказывает значительное влияние на их физико-химические свойства и проявляется в спектрах комбинационного рассеяния света (КР) в виде сложной структуры полос, обусловленных колебаниями атомов, через которые осуществляется преимущественно взаимодействие между молекулами в ассоциате. Данная работа посвящена изучению самоассоциации молекул жидкого ацетона и является продолжением проводимых нами систематических исследований ассоциации молекул диполярных апротонных растворителей методом спектроскопии КР [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры КР получали на спектрометре ДФС-24 с температурной приставкой, позволявшей поддерживать заданную температуру в интервале 290 - 340 К с точностью 0.2 К. Источником возбуждения спектров КР служила линия 488 нм аргонового лазера мощностью 1 Вт. Использовали стандартную 90-градусную геометрию освещения образца, при которой регистрируются спектры I_{VV} и I_{VH} . В качестве неполярного растворителя использовали четыреххлористый углерод. Растворы готовили из тщательно очищенных и осушенных ацетона и четыреххлористого углерода.

Математическую обработку спектров проводили на ПЭВМ "Электроника-85", она заключалась в разложении сложных контуров на составляющие и определении их параметров с одновременным исключением аппаратных искажений. Форма индивидуальных составляющих аппроксимировалась симметричной кривой вида произведения функций Гаусса и Лоренца. Такая кривая не накладывает жестких ограничений на форму контура и допускает ее варьирование от чисто лоренцевой до чисто гауссовой, что особенно важно для полос молекул, входящих в сос-

тав различных ассоциатов, форма контуров которых зависит от характера их взаимодействия с окружением. Погрешность в определении концентрации молекул в составе различных ассоциатов, найденная из разброса экспериментальных значений, во всех случаях не превышала 10%, точность определения положения максимумов полос составляла $\pm 1 \text{ см}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ацетон является диполярным апротонным растворителем с относительно невысоким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 20.7$). Дипольный момент молекулы ($\mu = 2.86 \text{ D}$) локализован преимущественно на карбонильной группе и направлен вдоль оси симметрии молекулы (C_{2v}). Невысокое значение диэлектрической проницаемости и значительный дипольный момент, локализованный на определенной группе атомов в

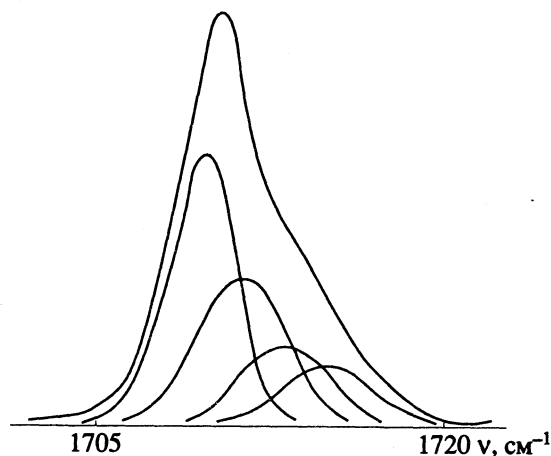


Рис. 1. Полоса колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ в чистом ацетоне и результаты ее деления на составляющие.

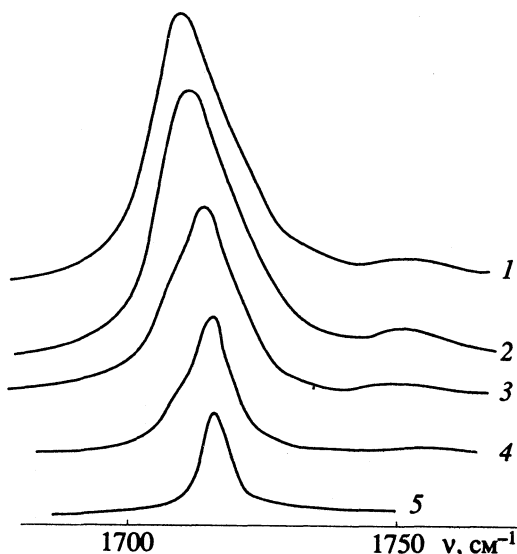


Рис. 2. Полоса колебаний $\nu(\text{C}=\text{O})$ в жидком ацетоне (1) и его растворах в четыреххлористом углероде (2 - 5) различного состава: 2 - 1 : 1; 3 - 1 : 10; 4 - 1 : 50; 5 - 1 : 100.

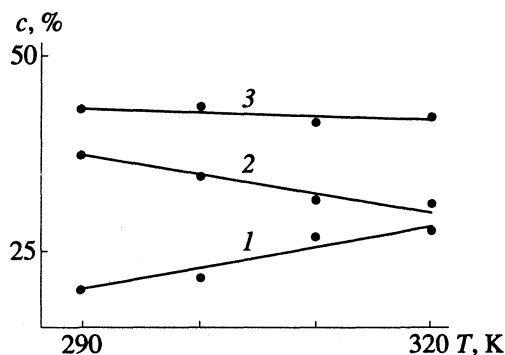


Рис. 3. Температурные зависимости относительного содержания мономеров (1), цепочечных (2) и циклических (3) ассоциатов в жидком ацетоне.

молекуле, обуславливают самоассоциацию молекул в жидком ацетоне. Наиболее отчетливо в спектрах КР самоассоциация молекул ацетона проявляется в сложной структуре полосы валентных колебаний $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1709 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

Вопрос о причинах сложной структуры полосы валентного колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ ацетона рассматривался неоднократно (см., например, [2, 3]). Высказывалось предположение, что контур этой полосы искажен резонансом Ферми. Присутствие второй достаточно интенсивной компоненты дублета Ферми дает вклад в контур полосы колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$, что учитывалось при его разложении на составляющие. Однако расстояние между компонентами дублета ($\sim 35 \text{ см}^{-1}$) значительно превосходит их ширину ($\sim 15 \text{ см}^{-1}$), и этот вклад лишь незначительно превышает погрешность измерения интенсивности.

Варьирование температуры и разбавление ацетона неполярным растворителем позволяют выделить в контуре этой полосы четыре составляющие с максимумами 1709, 1711, 1713 и 1717 см^{-1} (рис. 1 и 2). Изменение температуры и концентрации ацетона приводит к перераспределению интенсивностей этих составляющих и не меняет их положения в спектре. При максимальном разбавлении (0.02 мол. доли) в спектре остается одна полоса 1717 см^{-1} , которую следует отнести к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ молекул ацетона в мономерном состоянии. Полосы 1713, 1711 и 1709 см^{-1} обусловлены колебаниями $\nu(\text{C}=\text{O})$ молекул ацетона в составе ассоциатов.

В диполярных апротонных растворителях наиболее вероятно образование простейших ассоциатов — димеров [1]. Наиболее устойчивыми являются параллельное (цепочечное) и антипараллельное (циклическое) расположения молекулярных диполей в димере. Более устойчивы циклические димеры, поэтому интенсивность полосы, обусловленной колебаниями $\nu(\text{C}=\text{O})$ молекул ацетона в цепочечных димерах, более подвержена влиянию температуры, чем в циклических. С ростом температуры интенсивность составляющей 1709 см^{-1} уменьшается сильнее, чем составляющих 1711 и 1713 см^{-1} , поэтому ее следует отнести к колебаниям молекул ацетона в составе цепочечных димеров, а остальные составляющие 1711 и 1713 см^{-1} — к колебаниям молекул ацетона в составе циклических димеров.

Поляризационные измерения показывают, что из четырех составляющих сложного контура только одна 1713 см^{-1} в большей степени деполаризована, чем остальные. Это позволяет отнести полосу 1713 см^{-1} к антифазным, а полосу 1711 см^{-1} — к синфазным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ молекул ацетона в составе циклических димеров. Интересно отметить, что в ацетоне различие в положении максимумов меньше, чем в исследованных нами ранее диполярных апротонных растворителях, что объясняется меньшей величиной дипольного момента молекулы ацетона [1].

Сложная структура полосы колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ ацетона позволяет просто объяснить наблюдавшийся в ряде работ эффект несовпадения ее максимумов в спектрах изотропного и анизотропного рассеяния [4 - 6]. Различие в степени деполаризации составляющих этой полосы приводит к тому, что огибающие контура в спектре изотропного и анизотропного рассеяния имеют несовпадающие максимумы. Рассматривать такое несовпадение как расщепление колебательного уровня в результате резонансного взаимодействия молекул, на наш взгляд, некорректно, поскольку различные составляющие такого сложного контура обусловлены молекулами ацетона в различном локальном окружении и резонансное взаимодействие между ними маловероятно. Следует отметить, что и теоретический расчет величины

несовпадения, обусловленного взаимодействием между молекулярными диполями ацетона, дает значение на порядок меньше экспериментального [6, 7].

Предполагая сечение рассеяния не зависящим от того, в состав какого ассоциата входят молекулы ацетона, по интегральным интенсивностям составляющих сложного контура полосы колебания $\nu(\text{C}=\text{O})$ можно определить относительное содержание различных типов ассоциатов в жидком ацетоне и в его растворах в неполярном растворителе. Результаты расчетов представлены в таблице. Видно, что в чистом ацетоне молекулы находятся преимущественно в составе ассоциатов, доля мономерных молекул составляет ~20 %. На рис. 3 представлены температурные зависимости относительного содержания мономерных молекул и молекул в составе циклических и цепочечных димеров в чистом ацетоне. По мере разбавления ацетона в неполярном растворителе происходит постепенное разрушение ассоциатов, и при концентрациях ниже 0.02 мол. доли в растворе присутствуют практически только мономерные молекулы ацетона. При концентрации ацетона не выше 0.1 мол. доли в растворе присутствуют преимущественно мономерные молекулы ацетона и молекулы ацетона в циклических димерах. Это позволяет определить в этом интервале концентраций константу димеризации K_d для циклических димеров, которая при температуре 290 К оказалась равной (0.9 ± 0.3) л/моль. Температурные изменения констант

Содержание (%) мономерных молекул (I), циклических (II) и цепочечных (III) димеров в ацетоне и его растворах в CCl_4

х, мол. доли	I	II	III
1.00	20	43	37
0.50	30	35	25
0.25	51	33	16
0.10	70	25	5
0.05	90	10	—
0.01	100	—	—

K_d позволяют оценить энтальпию димеризации циклических димеров: $\Delta H = -(4.9 \pm 1.4)$ кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перельгин И.С., Иткулов И.Г., Краузе А.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 2. С. 573; 1992. Т. 66. № 11. С. 2965.
2. Forel M.T., Fouassier M. // Spectrochim. Acta. 1967. V. 23A. № 7. P. 1977.
3. Mailloux M., Weinman J., Weinman S. // C. r. Acad. Sci. 1973. V. 276C. № 5. P. 379.
4. Лаврик Н.Л., Наберухин Ю.И. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. № 1. С. 84.
5. Корсунский В.И., Лаврик Н.Л., Наберухин Ю.И. // Там же. 1976. Т. 41. № 5. С. 794.
6. Dybal I., Schneider B. // Spectrochim. Acta. 1985. V. 41A. № 5. P. 691.
7. McHale J.L. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 1. P. 30.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ ВОДЫ НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ
В ОБЛАСТИ МАЛЫХ ДАВЛЕНИЙ

© 1994 г. С. Я. Тронин*, А. П. Корнюшин*, А. В. Ларин**, М. Е. Селин**

*Военная академия химической защиты, Москва

**Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 21.08.92 г.

Методом газовой хроматографии при температурах от 330 до 400 К измерены удельные удерживающие объемы воды на активных углях. Для четырех образцов активных углей рассчитаны значения теплот адсорбции воды.

Адсорбция паров воды активными углями имеет особенности, обусловленные малой ролью дисперсионных сил и решающим влиянием водородных связей на характеристики адсорбционного равновесия [1]. В области малых давлений адсорбция воды, по-видимому, обязана образованию водородных связей между молекулами адсорбтива и кислородсодержащими активными центрами, расположенными в адсорбционном пространстве микропор. В последующем возможно образование комплексов из ассоциированных молекул воды [2].

Линейность начальных участков изотерм в интервале относительных давлений от 0.002 до 0.05 отмечена при изучении адсорбции воды на сарановом активном угле [3]. Полученные в [4, 5] результаты свидетельствуют о наличии выпуклого участка изотермы адсорбции воды в области малых давлений. В то же время данные о теплотах адсорбции воды на активных углях в области малых давлений весьма противоречивы. Для сарановых активных углей известны значения теплот адсорбции воды от 30 [6] до 65 кДж/моль [3]. Последняя величина приблизительно в 1.5 раза выше теплоты конденсации воды, изменяющейся от 40 до 44 кДж/моль в интервале температур от 373 до 293 К. В [5] значения теплот адсорбции воды на активных углях составляют 25 - 35 кДж/моль и заметно зависят от степени заполнения.

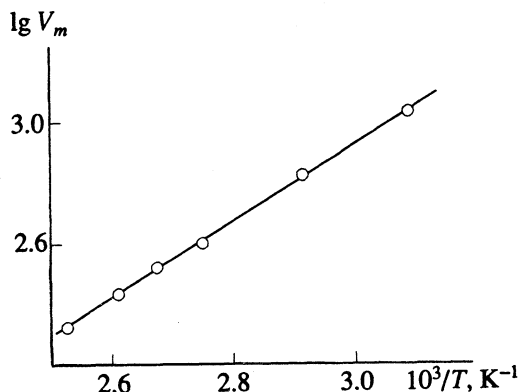
Цель данной работы – определение теплот адсорбции воды на активных углях в области малых давлений методом газовой хроматографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – активные угли, отличающиеся параметрами пористой структуры (см. таблицу). Методика исследования аналогична использованной ранее [7]. Измерения удельных удерживаемых объемов воды проводили на газовом хроматографе “Цвет-4” с детектором по теп-

лопроводности. Скорость газа-носителя гелия ~1.6 см³/с. Диаметр колонки 4 мм, длина слоя адсорбента 8 - 20 см. Измерения проводили при температурах от 330 до 400 К. Объемы проб насыщенного в атмосфере гелия водяного пара составляли 0.5 - 2.0 см³. При вводе первых проб хроматографические пики по своей форме и площади не воспроизводились.

В дальнейшем элюируемые пики воды становились воспроизводимыми и в большинстве случаев были симметричны. Значения их концентраций в максимуме пика составляли 10⁻⁴ - 10⁻³ величины относительного давления. По времени выхода максимума воспроизводимого пика воды за вычетом времени выхода газа-метки неона рассчитывали удельный удерживаемый объем воды. Полученные зависимости логарифма удельного удерживаемого объема воды от обратной температуры были линейны (пример – см. рисунок). Рассчитанные из этих зависимостей значения теплот адсорбции воды на активных углях представлены в таблице.



Зависимость удельного удерживаемого объема (V_m , см³/г) воды на активном угле АУ-3 от температуры (зернение активного угля 0.5 - 0.8 см, длина слоя 18 см, внутренний диаметр колонки 0.4 см).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из результатов, представленных в таблице, видно, что теплоты адсорбции воды для изученных активных углей лежат в интервале от 25 до 28 кДж/моль и эти значения существенно ниже теплот конденсации воды, равной, например, 40 кДж/моль при 373 К. Для изученных активных углей наблюдается прямопропорциональная корреляция между теплотой адсорбции воды и характеристической энергией адсорбции. Дальнейшие исследования и увеличение набора активных углей с измеренными теплотами адсорбции воды позволит более достоверно трактовать обнаруженную корреляцию.

Полученные экспериментальные данные можно объяснить особенностями адсорбционно-го взаимодействия молекул воды с активным углем при малых заполнениях, когда взаимодействие адсорбат-адсорбат мало, а теплота адсорбции определяется в основном взаимодействием адсорбат-адсорбент.

В [8] высказано предположение, что при наличии поверхностных кислородных соединений в микропорах активного угля адсорбция первой молекулы воды может быть обусловлена суммой ван-дер-ваальсова взаимодействия и образования одной водородной связи. Авторы [9], исходя из представления о том, что адсорбированная молекула воды является невращающимся вибратором, делают вывод, что каждая молекула воды при адсорбции на углеродных адсорбентах связывается с двумя соседними хемосорбированными атомами кислорода.

Можно предположить, что изученные в данной работе активные угли обладают набором активных центров кислотного и основного характера, а адсорбируемые молекулы воды участвуют в образовании одной и/или двух водородных связей с поверхностным кислородом. Тогда с учетом этого механизма, а также на основании оценок [8] о значениях теплот ван-дер-ваальсовой адсорбции и образования 1 - 2 водородных связей теплоты адсорбции воды могут изменяться в интервале от 18 до 28 кДж/моль. Эти оценочные значения теплот адсорбции паров воды на активных углях в области малых давлений согласуются с экспериментальными данными (см. таблицу) и результатами прямых калориметрических измерений [10].

Предложенный механизм в целом соответствует положениям локализованной адсорбции

Параметры микропористой структуры активных углей и теплоты адсорбции воды, измеренные методом газовой хроматографии

Уголь	W_0 , см ³ /г	E_a , кДж/моль	Q , кДж/моль
АУ-1	0.14	29.2	28.4
АУ-2	0.20	27.4	27.6
АУ-3	0.27	20.7	25.2
АУ-4	0.56	23.2	25.6

Обозначения: W_0 – предельный объем микропор, E_a – характеристическая энергия адсорбции, Q – теплота адсорбции.

Ленгмюра, посредством которой интерпретированы особенности адсорбции паров воды в области малых давлений в [4]. Экстраполяцией зависимостей логарифмов удельных удерживаемых объемов от обратной температуры определены удельные удерживаемые объемы воды на активных углях при 293 К. Эти значения изменяются в широком интервале (от 1500 до 3600 см³/г) и соответствуют величинам констант Генри, рассчитанных из данных [4] по измерениям констант уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 9.
2. Juhola A.J., Wiig E.O. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2069.
3. Dacey J.R., Clunie J.C., Thomas D.G. // Trans. Faraday Soc. 1958. V. 54. № 2. P. 250.
4. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Дубинин М.М. и др. // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. М.: Наука, 1983. С. 151.
5. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Дубинин М.М., Якубов Т.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 9. С. 1934.
6. Гвоздович Т.К., Киселев А.В., Яшин Я.И. // Нефтехимия. 1968. Т. 8. С. 476.
7. Дубинин М.М., Николаев К.М., Селин М.Е., Трошин С.Я. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 32.
8. Чепурной С.Г. // Там же. 1984. № 6. С. 1225.
9. Barrer R.M., Stuart W.I. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. P. 3307.
10. Дубинин М.М., Исирикян А.А., Регент Н.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 1. С. 233.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 531.3:546.785

КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ КАРБОНИЛА ВОЛЬФРАМА
НА ПОВЕРХНОСТИ МОЛИБДЕНА

© 1994 г. А. К. Баев, В. И. Подопригора

Белорусский технологический институт, Минск

Поступила в редакцию 06.08.92 г.

В квазистационарных условиях исследована кинетика термического разложения карбонила вольфрама на поверхности пиролитического молибдена. Определена энергия активации процесса разложения.

Важная роль взаимодействия металл–металл на стабильность металлоорганических соединений и гетерогенный механизм их разложения теоретически обоснована в работе [1]. Тем не менее все еще нет конкретных физико-химических данных, числовые значения которых позволили бы разработать научные подходы получения биметаллических пленок и сплавов газофазовой эпитаксией разложением элементоорганических соединений. В связи с этим остается актуальной задача изучения процесса разложения металлоорганических соединений с целью установления реальных кинетических характеристик. Их накопление позволит рассмотреть коррелятивную связь кинетических и термодинамических свойств, структурно-энергетическое соответствие, а также позволит дать рекомендации в решении конкретных практических задач получения пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение кинетики термического разложения карбонила вольфрама на поверхности молибдена проводили в квазистационарных условиях [2, 3].

В качестве газа-носителя использовали водород, очищенный гранулированной медью, ангидроном, активированным углем и аскаритом. Хроматографический анализ показал содержание основного компонента ~100%.

Скорость газа-носителя определяли на выходе катарометра с помощью реометра и газовых часов с точностью до 1%. Температуру в сублиматоре и реакторе поддерживали постоянной в течение всего эксперимента с точностью ± 0.20 К. Чувствительность катарометра по оксиду углерода при использовании в качестве газа-носителя водорода составляла 3×10^{-2} об. %. Пленки молибдена получали разложением его карбонила при 543 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термическое разложение $W(CO)_6$ на поверхности молибдена проведено в интервале 508 - 568 К. Типичные серии кинетических кривых для разложения $W(CO)_6$ приведены на рис. 1 в координатах степень превращения – время. Кривые имеют характерную для гетерогенных реакций форму. На первоначальном участке скорость разложе-

Кинетические характеристики термического разложения $W(CO)_6$ на поверхности молибдена

T, K	$W_{\max} \times 10^{-2},$ c^{-1}	$t_{\max}, c$	$\alpha_{\max}, \%$	$W_{уд}, m^{-2} c$				a, c	σ	q	$\phi \times 10^{-6},$ $r^{-1} c^{-3}$	$\kappa \times 10^{-4},$ $r^{-1} c^{-3}$
				(1)	(2)	(3)	(4)					
508	0.95	62	0.30	0.247	0.202	0.191	0.177	57	7.8	2.07	0.7	0.037
515	1.34	44	0.30	0.350	0.287	0.269	0.236	41	9.2	2.12	2.0	0.104
523	1.87	31	0.31	0.456	0.394	0.376	0.361	29.6	8.8	2.13	6.1	0.258
531	2.55	23	0.30	0.704	0.541	0.513	0.491	20.9	8.6	2.13	15.3	0.801
536	3.30	15	0.30	0.821	0.702	0.663	0.603	16.9	9.4	2.16	30.8	1.42
545	4.14	14	0.31	1.069	0.893	0.832	0.791	13.3	7.8	2.12	62.4	2.98
553	5.87	10	0.31	1.390	1.320	1.180	0.976	9.1	7.4	2.15	162	8.34
566	7.41	8	0.30	2.085	1.621	1.490	1.322	7.3	8.2	2.04	343	19.4
568	8.92	6	0.31	2.541	2.223	1.455	1.818	5.5	7.6	2.14	838	41.7

ния незначительна, затем она возрастает, проходит через максимум, после чего снижается. Повышение температуры приводит к более резко выраженному максимуму и его смещению в сторону меньших времен. Все кривые хорошо трансформируются друг в друга аффинным преобразованием [4]. Отличие в степенях превращения не превышает 3%. Следовательно, изменения кинетической области в этих условиях не происходит. В работе [3] было показано, что разложение $W(CO)_6$ на поверхности вольфрама также протекает в кинетической области.

Рассмотрим теперь кинетические характеристики, относящиеся к моменту достижения максимальной скорости W_{max} (табл. 1). В интервале температур 454 - 508 К происходит изменение максимальных скоростей термораспада и времен их достижения более чем в 5 раз. Степень разложения, соответствующая максимальной скорости, остается постоянной в пределах погрешности эксперимента, что указывает на постоянство качества ядер и их формы. Согласно литературным данным [5], термораспад $W(CO)_6$ сопровождается образованием ядер вольфрама сферической формы. Наши исследования также подтвердили этот вывод.

Для установления закона образования ядер мы воспользовались графической зависимостью, представленной на рис. 2. Для степенного закона образования ядер в координатах $W-\alpha(t)$ [6] получаются прямые линии. Значения коэффициента для уравнения, описывающего этот закон, находятся в пределах $2.07 < q < 2.18$. Отклонение от линейной зависимости вблизи максимума скорости разложения обусловлено тем, что не учтено перекрывание ядер в процессе их роста. Поскольку значения малы, то целесообразно обработку исходных кинетических данных термического разложения $W(CO)_6$ проводить по уравнению, учитывающему перекрывание ядер фазы твердого продукта реакции [6]. Удельная скорость реакции рассчитывается по уравнению

$$W_{уд} = 2\kappa a^2 / \pi g S_g, \quad (1)$$

где g и S_g – масса и удельная поверхность полученного вольфрама.

На начальном участке кинетической кривой удельная скорость устанавливается по уравнению

$$W_{уд} = 2q\alpha_{max} / \pi g S_g t_{max}. \quad (2)$$

Из величины максимума скорости процесса разложения удельная скорость определяется из уравнения

$$W_{уд} = 2W_{max} / \pi g S_g, \quad (3)$$

а на участке после максимума скорости

$$W_{уд} = 6t_{max}^2 \phi / \pi g S_g. \quad (4)$$

Здесь ϕ – угловой коэффициент прямой в координатах $\alpha = f(\Sigma h)$, h – среднее число ядер, с которыми взаимодействует растущее ядро.

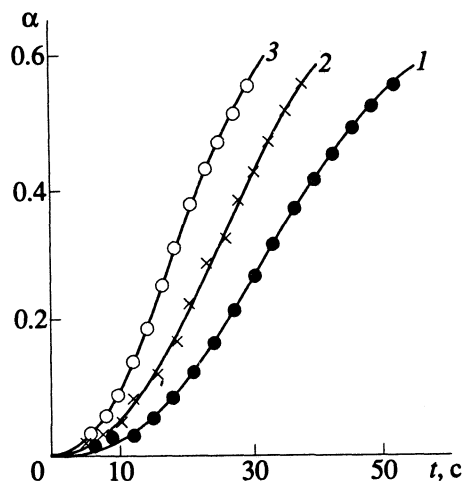


Рис. 1. Зависимости $\alpha = f(t)$ разложения $W(CO)_6$ на поверхности молибдена при различных температурах: 1 – 523, 2 – 531, 3 – 538 К.

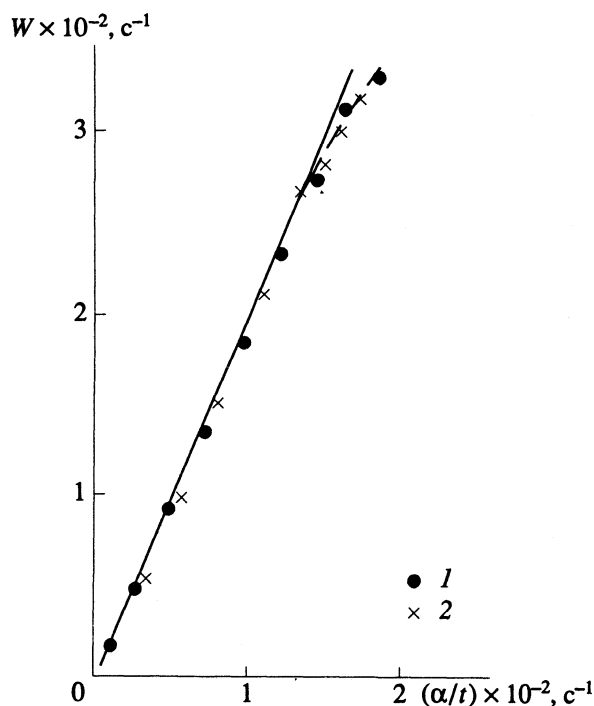


Рис. 2. Зависимости $W = f(\alpha/t)$ разложения $W(CO)_6$ на поверхности молибдена при различных температурах: 1 – 538, 2 – 545 К.

Проверка применимости уравнения (1) к описанию кинетики разложения $W(CO)_6$ на поверхности молибдена в области максимума скорости реакции показала, что линейная зависимость на графиках $\alpha = f(\Sigma h)$ выполняется для случая одновременного касания четырех ядер ($h = 4$) в плоскости исходной поверхности. Значения удельных скоростей, вычисленных по уравнениям (1) - (4), и величины коэффициентов ϕ , κ , a и σ представлены в таблице. Установленные значения удельных

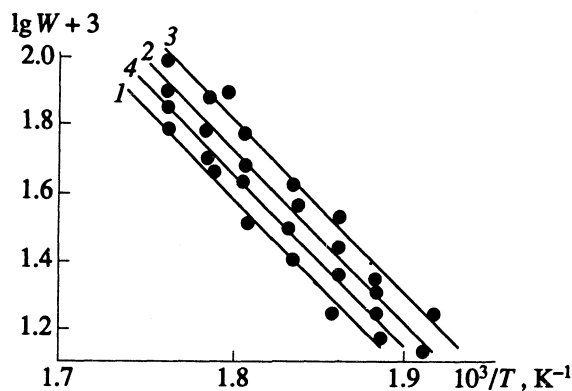


Рис. 3. Температурные зависимости скорости разложения $W(CO)_6$ на поверхности молибдена для различных степеней превращения: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 50%.

скоростей разложения $W(CO)_6$ и различных уравнений отличаются не более чем на 15% (таблица). Параметр σ принимает значение от 7.4 до 9.4. Величины параметров a и k изменяются с повышением температуры, в то время как значения параметра σ , характеризующего неравномерность распределения ядер на исходной поверхности, не зависят от температуры и приблизительно постоянны. Все это является следствием того, что характер распределения ядер твердого продукта меняется мало.

Действительно, если реакция протекает в кинетической области и свойства твердого про-

дукта не меняются по сечению, то определяемые значения кинетических параметров не должны зависеть от степени превращения. Эти данные в координатах уравнения Аррениуса приведены на рис. 3. Они иллюстрируют тот факт, что температурная зависимость скоростей разложения $W(CO)_6$ на поверхности пиролитического молибдена при одинаковых степенях превращения описываются уравнением Аррениуса. Поскольку все прямые параллельны, то величина наблюдаемой энергии активации постоянна в интервале степеней превращения 5 – 70% и составляет для $W(CO)_6$ на поверхности молибдена 92.7 ± 4.5 кДж/моль. Энергия активации разложения $W(CO)_6$ на поверхности вольфрама равна 87.1 ± 3.2 кДж/моль [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баев А.К. Структура и энергетика карбониллов металлов. Минск, 1986. С. 144.
2. Подопригора В.И., Баев А.К. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. М., 1986. С. 76 – 83.
3. Подопригора В.И., Баев А.К. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 11. С. 2407.
4. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир, 1976. 339 с.
5. Сыркин В.Т. Карбонильные металлы. М., 1973. С. 13.
6. Розовский А.Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 220 с.

УДК 541.124

БЫСТРОЕ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ РАЗГРУЗКЕ

© 1994 г. Е. А. Варенцов**, М. Ф. Соколов*, Ю. А. Хрусталеv**

* Московский инженерно-физический институт

** Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 27.01.93 г.

Тензометрическим методом исследовано изменение давления в образцах пероксида бензоила, бихромата аммония, циклотетраметилентетранитрамина при быстром экзотермическом разложении в условиях импульсной разгрузки. Показано, что резкий спад давления за ~10 мкс соответствует выгоранию вещества. Зарегистрирована детонация бихромата аммония при начальных давлениях выше 2.2 ГПа.

Разрушение твердых тел, их диспергирование часто приводит к возникновению различных химических реакций [1, 2]. Наименее исследованным, на наш взгляд, является случай импульсной разгрузки предварительно нагруженных до высокого давления кристаллических тел. Существующие в этой области работы, как правило, в основном сопоставляют конечные продукты реакции или сам факт ее протекания с макроскопическими параметрами системы до начала ее разгрузки (геометрия, давление, состав, температура и др.) [3 - 5]. В настоящей работе нами предпринята попытка исследовать процесс инициирования реакций быстрого экзотермического разложения кристаллических веществ при импульсной разгрузке путем регистрации изменения давления в образце.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований выбраны бихромат аммония, перекристаллизованный из водного раствора (удельная поверхность $s_{уд} = 300 \text{ см}^2/\text{г}$), пероксид бензоила – из спиртового раствора ($s_{уд} = 1500 \text{ см}^2/\text{г}$), циклотетраметилентетранитрамин (ЦТМТНА) – из ацетона ($s_{уд} = 500 \text{ см}^2/\text{г}$)¹. Условия быстрого сброса высокого давления – импульсной разгрузки – создавались с помощью системы, описанной в [8]. Между торцевыми полированными поверхностями двух роликов диаметром 10 мм помещали 0.02 г исследуемого вещества. Нагружение до заданного давления проводили на маятниковом копре К-44-Ш. Между рабочими роликами и траверсой пресса размещали колонну промежуточных роликов, которые передавали усилие пресса. Сбрасывая маятник

копра, выбивали промежуточные ролики, и таким образом (при разрушении опорной колонны роликов) происходила импульсная разгрузка, сопровождавшаяся полным снятием давления с образца. Для измерения давления в процессе разгрузки применяли тензометрический метод. Датчиком служил верхний рабочий ролик, у которого выфрезерованы на цилиндрической поверхности

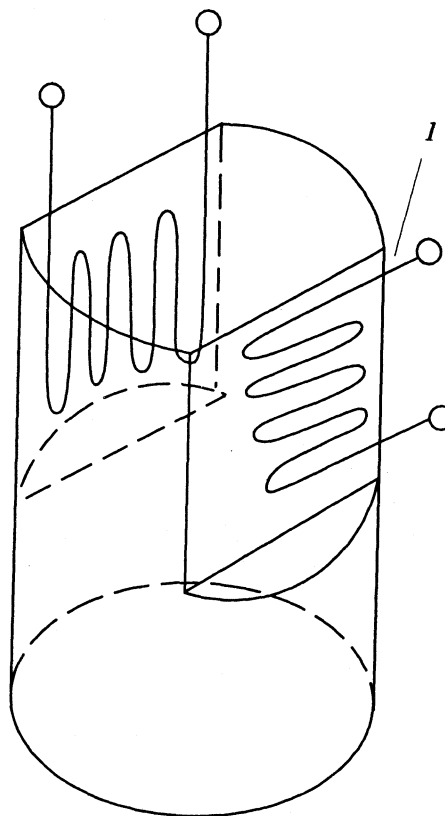


Рис. 1. Тензометрический датчик, 1 – тензорезистор пленочный.

¹ Экспериментально нами установлено, что все эти вещества экзотермически разлагаются при импульсной разгрузке [6, 7].

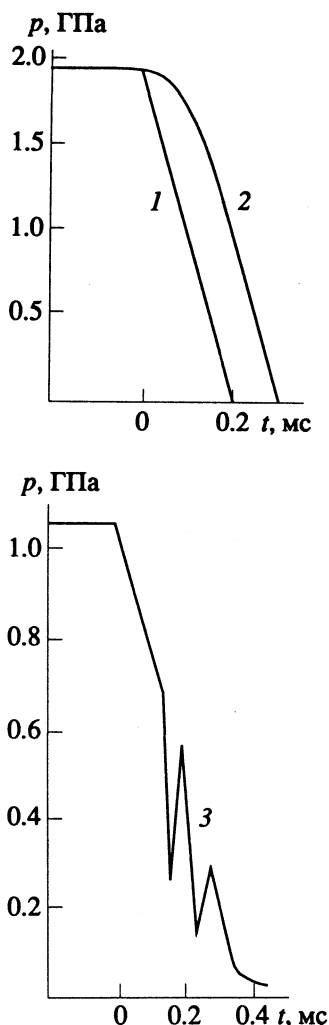


Рис. 2. Осциллограммы импульсной разгрузки: 1 – “холостой” прибор, 2 – прибор с образцом $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – реакции нет; 3 – прибор с образцом $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ – экзотермическое разложение.

два места для наклеивания эпоксидным клеем двух фольговых пленочных тензорезисторов 2 ФКПА-1-50-В (рис. 1). Для защиты тензорезисторов от горячих продуктов разложения исследуемых веществ на ролик устанавливали металлическое охранное кольцо. Тензорезисторы включали по мостовой схеме. Для регистрации сигнала использовали осциллограф С8-13С с дифференциальным входом. Запуск осциллографа осуществляли с помощью фотодиода, фиксирующего положение маятника в момент удара.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные эксперименты показали, что время холостой разгрузки роликового прибора (без образца исследуемых веществ) при давлении предварительного нагружения в диапазоне 0.5 - 2.2 ГПа не превышает 200 мкс и несколько уменьшается

при возрастании начального давления. Спад давления происходит монотонно, без скачков (рис. 2). Если между роликами в приборе помещали навеску кристаллического вещества, то время разгрузки возрастает в 1.5 - 2 раза. Начало спада давления более пологое. Отмеченное выше справедливо только для случаев, когда в веществе не протекает химическая реакция.

При давлении выше некоторого предела, характерного для каждого вещества, в условиях быстрого сброса давления возникала реакция экзотермического разложения. Для пероксида бензоила этот предел составил ~0.5 ГПа, а при 0.9 ГПа инициирование реакции наблюдалось в 100% случаев. Когда протекало химическое разложение, то на осциллограмме наблюдали участок резкого падения давления на 0.20 - 0.26 ГПа за 10 - 20 мкс. Этот скачок давления начинался, как правило, при разгрузке на 25 - 40% (рис. 2). Вид осциллограммы после скачка давления при экспериментах с пероксидом бензоила, по нашему мнению, вероятно, соответствует протеканию релаксационных процессов в механической системе и интереса не представляет. В диапазоне 0.5 - 0.9 ГПа на экране осциллографа не наблюдали качественных различий в протекании экзотермического разложения пероксида бензоила, в результате которого происходило практически полное выгорание.

Инициирование химической реакции в бихромате аммония при импульсной разгрузке происходит при давлениях свыше 1.7 ГПа. В диапазоне 1.7 - 2.1 ГПа наблюдали главным образом картину неполного разложения образца (черно-зеленые пятна Cr_2O_3 – продукта реакции). На осциллограмме протекание неполной химической реакции выглядит так же, как и отсутствие реакции, т.е. резкого падения давления не зарегистрировано. При давлении свыше 2.2 ГПа инициирование реакции начинается уже при разгрузке на 5 - 10%. За быстрым спадом сразу следует острый пик, который показывает превышение начальной нагрузки и может достигать 6.5 ГПа. По нашему мнению, это свидетельствует о возникновении ударной волны, которая вызвана детонацией. Если пренебречь ослаблением в материале ролика (что, конечно, является грубым приближением) то скорость детонации может быть рассчитана по формуле [9]:

$$D = 2(p/\rho)^{1/2},$$

где p – давление на фронте детонационной волны, ρ – плотность конденсированной фазы, т.е. $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и составит $\sim 3 \times 10^3$ м/с.

Быстрое экзотермическое разложение циклотетраметилентетранитрамина протекает с резким падением давления на 0.6 - 0.8 ГПа в начале импульсной разгрузки, когда давление предварительного нагружения снизилось только на 5 - 10%, причем возникновение ударной волны наблюдали только в некоторых случаях, хотя реакция

всегда заканчивалась практически полным выгоранием вещества.

Эксперименты, проведенные на всех трех веществах, показали, что инициирование реакции происходит в самом начале разгрузки без каких-либо скачков давления, когда, по-видимому, начинается активное разрушение образца, находившегося в высоконапряженном состоянии. Резкое падение давления по осциллограмме, аналогичное наблюдаемому, было зафиксировано в ряде работ по исследованию быстрого экзотермического разложения при импульсном нагружении на вертикальном копре и установке "Адиабатическая газовая пушка" [10 - 12]. В этих работах спад давления интерпретирован как активное разрушение вещества с выбросом его из-под роликов, в ходе которого инициируется химическая реакция. Регистрация начала разложения, проводившаяся ионизационными датчиками или фотодиодами, на наш взгляд, приводит к отождествлению момента собственно инициирования с моментом, когда химическая реакция уже протекает в виде горения. В работе [13] указывается, что даже скоростная фотосъемка через стеклянный нижний ролик не способна определить, на какой стадии формируются первичные очаги разложения, но хорошо показывает возникновение и развитие условий горения. В нашем эксперименте не было условий для разрушения образца исследуемого вещества с интенсивным выбросом, однако аналогичный резкий спад давления за ~10 мкс отчетливо виден (рис. 2, 3).

Интересным представляется случай неполной реакции $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, когда осциллограмма ничем практически не отличается от полученной при импульсной разгрузке, проходившей без разложения. Отсюда может следовать вывод, что резкий спад давления соответствует выгоранию исследуемого вещества. Это означает, что детонация, зарегистрированная в некоторых экспериментах с $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и ЦТМТНА, возникает не в конденсированной, а в газовой фазе. Но для детонации необходимо наличие химической реакции. Эта парадоксальная ситуация может быть объяснена, исходя из общей схемы инициирования химических реакций различных типов при механических воздействиях, протекающих в форме взрыва [14]. Импульсная разгрузка, так же как и сдвиг под высоким давлением, способна привести к интенсивному трещинообразованию, т.е. появлению развитой поверхности с высокой концентрацией кристаллических дефектов, на которой интенсивно протекают электрофизические процессы – эмиссия электронов, комплекс электромагнитных излучений в широком диапазоне и др. Диспергирование приводит к образованию радикалов в органических молекулярных кристаллах [15], что может привести к инициированию разложения. В работе [16] показано, что взрывному протеканию процесса пред-

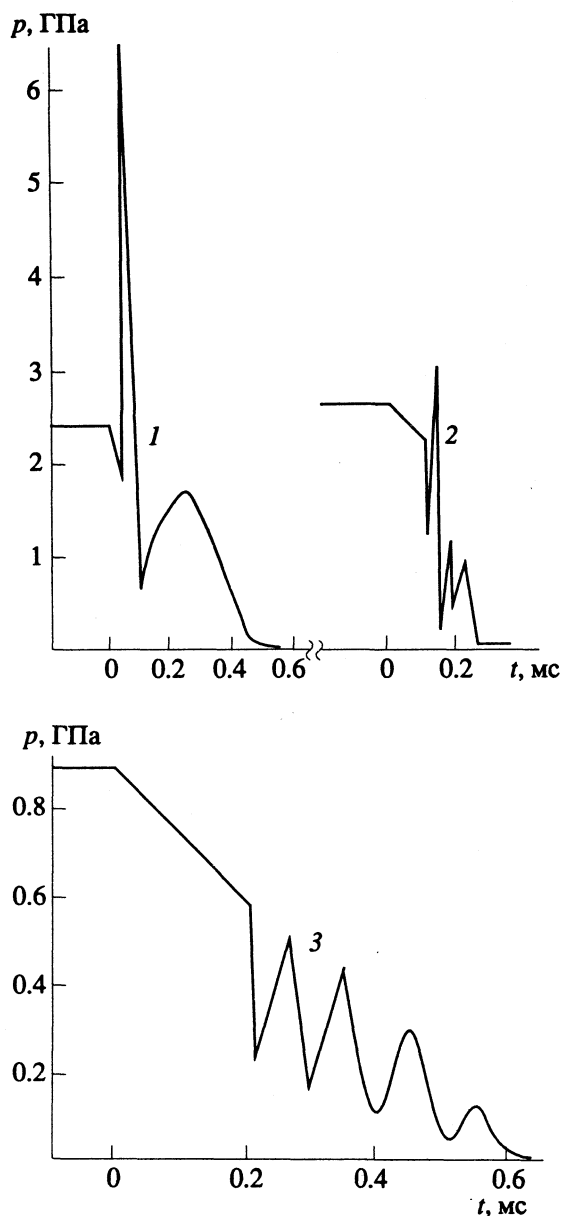


Рис. 3. Осциллограммы быстрого экзотермического разложения: 1, 2 – $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 3 – $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$.

шествует диспергирование, при котором наблюдалась эмиссия электронов высоких энергий и жесткие излучения. Детонация может возникнуть, когда только часть вещества прореагировала и образец представляет собой пылегазовую смесь горячих продуктов разложения, промежуточных продуктов и частиц исходного материала, находящихся под достаточно высоким давлением (~1.3 ГПа при экспериментах с $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тез. докл. X Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. М.: МЛТИ, 1986.

2. Тез. докл. XI Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Чернигов, 1990. Т. 1. 204 с.
3. Ениколопян Н.С., Хзарджян А.А., Гаспарян Э.Э., Вольева В.Б. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 5. С. 1151.
4. Ениколопян Н.С., Хзарджян А.А., Хзарджян С.Н. и др. // Там же. 1988. Т. 302. № 2. С. 398.
5. Кондриков Б.Н., Чубаров В.Д. // Физика горения и взрыва. 1970. № 3. С. 318.
6. Храпаль В.М., Варенцов Е.А., Хрусталеv Ю.А. и др. // Тез. докл. X Всесоюз. симп. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. М.: МЛТИ, 1986. С. 31.
7. Варенцов Е.А., Хрусталеv Ю.А., Храпаль В.М. // Тез. докл. XI Всесоюз. симп. по механохимии и механоэмиссии твердых тел. Чернигов, 1990. Т. 1. С. 146.
8. Варенцов Е.А., Хрусталеv Ю.А., Храпаль В.М. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 8. С. 2197.
9. Физика взрыва / Под ред. К.П. Станюковича. М.: Наука, 1975. 704 с.
10. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К. Инициирование твердых взрывчатых веществ ударом. М.: Наука, 1968. 172 с.
11. Афанасьев Г.Т., Боболев В.К., Карабанов Ю.Ф., Щетинин В.Г. // Физика горения взрыва. 1975. № 3. С. 467.
12. Авдеев Е.А., Дубовик А.В. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 5. С. 688.
13. Дубовик А.В. // Физика горения и взрыва. 1980. № 4. С. 103.
14. Варенцов Е.А., Хрусталеv Ю.А., Храпаль В.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1348.
15. Варенцов Е.А., Быстриков А.В., Хрусталеv Ю.А., Храпаль В.М. // Там же. 1988. Т. 62. № 4. С. 1089.
16. Ярославский М.А. Реологический взрыв. М.: Наука, 1982. 193 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 546.73 546.74

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЗОЛОТО-СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

© 1994 г. Л. В. Заварыкина, Е. И. Юшкова, Г. Д. Казакова, Ю. С. Мардашев

Московский государственный педагогический университет им. В.И. Ленина

Поступила в редакцию 25.02.93 г.

Исследованы каталитические свойства серебра и золота на сульфате бария в реакции синтеза формальдегида из метана в мягких условиях. Установлено, что добавление золота к серебру повышает активность последнего; в бинарных системах каталитическая активность зависит от соотношения активных компонентов.

За последнее время возрос интерес к реакциям мягкого каталитического окисления метана [1]. Наибольший интерес представляет каталитический синтез метаноля при окислении метана. Чтобы сохранить продукт селективного окисления и предотвратить его переход в термодинамически более выгодные продукты глубокого окисления необходимы относительно мягкие условия.

Известно, что серебро является катализатором мягкого окисления [2, 3]. Золото – электронный аналог серебра и для него можно ожидать сходные свойства.

Ранее было показано [3], что BaF_2 является хорошим носителем для золота и серебра. Учитывая термодинамическую и химическую устойчивость сульфата бария, можно предположить, что он будет также хорошим носителем для золота и серебра. Решетка $BaSO_4$ – ромбическая, такую же структуру имеет сульфат серебра, но координационное число бария – 7, а серебра – 5. При внедрении серебра в катионные вакансии сульфата бария (что возможно, так как ионные радиусы серебра и бария близки: $R(Ag^I) = 0.12$ нм, $R(Ba^{II}) = 0.14$ нм) образуются дефекты структуры кристаллической решетки носителя. Известно, что во многих случаях дефекты кристаллической решетки являются центрами, участвующими в катализе. Ионный радиус $Au^I = 0.14$ нм, поэтому золото может внедряться в решетку носителя без ее существенных искажений.

Цель настоящей работы – исследование катализаторов на основе благородных металлов (Au, Ag) на носителе $BaSO_4$, используемых в окислении метана, а также установление связи между каталитической активностью и физико-химическими характеристиками контактов.

Нами использовался сульфат бария с $S_{уд} = 1.6$ м²/г (БЭТ, N_2). Методика получения катализаторов и анализ продуктов описаны в [3]. Для окисления использовался природный газ, содер-

жащий 93% метана, и воздух, которые очищали от CO_2 и H_2O .

Каталитические свойства моно- и биметаллических систем приведены в табл. 1. Замечено, что наиболее высокий выход формальдегида наблюдается на контакте $Ag-Au/BaSO_4$ ($Ag : Au = 1 : 1$). Для монометаллических контактов выход ниже. Выход формальдегида на пропущенный метан сопоставим с полученными при окислении метана до формальдегида на алюмосиликатных катализаторах, модифицированных добавками оксидов металлов (Fe, Zr, V, Ni, Mo, Cu, Cd, Bi, Cr) при 650°C (1.9% [4]).

Полученные нами катализаторы исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) до и после катализа. Так как энергия связи $4f_{7/2}$ -электронов золота после катализа практически не меняется, можно предположить, что золото не образует прочных связей с реакционной средой. В отличие от золота, серебро после катализа претерпевает изменения, происходит сдвиг энергии связи $3d_{5/2}$ -электронов на 1.2 эВ.

Как следует из табл. 1, биметаллические катализаторы обладают более высокой каталитической активностью, чем монометаллические. Наибольший выход наблюдается на катализаторе

Таблица 1. Каталитические свойства $Me/BaSO_4$

Au, %	η , %	Ag, %	η , %	Ag, %	Au, %	η , %
0.1	0.34	0.05	0.08	2	8	0.30
0.5	0.33	0.1	0.19	3	7	0.54
1.0	0.35	0.5	0.16	1	1	1.52
5.0	0.35	1.0	0.46			
10.0	0.4	10.0	0.08			

Примечание. 923 К; $CH_4 : O_2 = 1 : 1$, объемная скорость метано-воздушной смеси 21.15×10^3 ; η – выход CH_2O на пропущенный метан.

Таблица 2. Положение полос поглощения в спектрах диффузного отражения образцов

Au, %	λ , нм	Ag, %	Au, %	λ , нм
Au/BaSO ₄		Ag-Au/BaSO ₄		
0.1	545, 415	2	8	440, 250
0.5	545	3	7	450, 250
5.0	500	1	1	450, 258

Примечание. Для Ag/BaSO₄ (10% Ag) значения $\lambda = 435$ и 250 нм.

1% Ag–1% Au/BaSO₄. При изучении бинарных систем методом РФЭС в образцах Ag–Au/BaSO₄ до катализа имеет место отрицательный сдвиг в энергии связи $4f_{7/2}$ -электронов золота (1.6 эВ) по сравнению с монометаллическими. Серебро не меняет своего состояния. После катализа энергия связи $4f_{7/2}$ -электронов золота характеризуется положительным сдвигом по отношению к монометаллическому образцу в 2 эВ.

В спектрах серебра после катализа появляются дополнительные линии, по сравнению со спектрами образцов до катализа, изменяется энергия связи $3d_{5/2}$ -электронов (положительный сдвиг ~3 эВ). Это свидетельствует о влиянии реакционной среды. Данные РФЭС отражают как электронное взаимодействие между металлами в биметаллических контактах, так и влияние реакционной среды на состояние исследованных металлов.

Можно предположить, что зафиксированные у серебра центры с избыточной электронной плотностью являются участниками активации метана. Так как Ag(0) имеет радиус ~0.13 нм, то центры Ag^{δ+}, расположенные в катионных вакансиях BaSO₄, могут служить передатчиками электронной плотности по схеме:



Состояние контактов, содержащих золото и серебро, исследовалось методом спектроскопии диффузного отражения. Спектры снимали на спектрофотометре SP-800 в диапазоне длин волн 210 - 800 нм (см. табл. 2).

В работе [5] установлено, что полосы поглощения 220 - 240 нм относятся к изолированным ионам Ag⁺, 320 нм – к пленкам металлического серебра, 370 нм – к кластерам серебра, 390 нм – к атомарному серебру. Поглощение в области 326 нм объясняется переходом $4d^9 5s^2 \longrightarrow 4d^{10} 5s^1$,

полоса поглощения 332 - 316 нм отнесена к переходу $4d^{10} 5s^1 \longrightarrow 4d^{10} 5p^1$. При окислении серебра кислородом из газовой фазы появляется полоса поглощения 290 нм, относящаяся к кластеру Ag_n⁺. В нашем случае на основании данных [6, 7] полосе поглощения при 250 нм катализатора Ag/BaSO₄ можно отнести к изолированным ионам серебра; полоса поглощения 435 нм соответствует атомарному серебру (табл. 2).

Более стабильно в условиях окислительного катализа золото. Положения минимумов спектров диффузного отражения близки к 545 - 550 нм. Следует отметить, что четкие узкие линии получаются для частиц золота ~ 4 нм [5]. Малые частицы, как показано в [8], имеют низкий коэффициент отражения и не дают характерного спектра. Сопоставляя наши данные о характере и положении минимума спектральной линии золота на BaSO₄ (образцы с содержанием золота 0.5, 0.1%) с данными работ, можно оценить размер частиц золота (~5 нм). Некоторое смещение полосы для образца Au/BaSO₄ (5% Au) свидетельствует о различной дисперсности катализаторов.

Для биметаллических контактов Ag–Au, нанесенных на сульфат бария, отмечен минимум при 440 нм, более близкий к характерному для серебра (табл. 2). Это связано с тем, что, по-видимому, поверхность в биметаллических образцах обогащается серебром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang Xueping, Li Shuben, Lin Jingghi, Gu Jingfand, Yan Dexin // J. Molec. Catal. (China). 1992. V. 6. № 4. P. 255.
2. Богданчикова Е.Н., Боронин В.И., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 145.
3. Ibraeva L.S., Kazakova G.D., Mardashev Yu.S., Nefedov B.K. // React. Catal. Lett. 1988. V. 36. № 2. P. 473.
4. Синев М.В., Корчак В.Н., Крылов О.В. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 1. С. 38.
5. Hamp W. // Z. Phys. 1958. В. 152. S. 470.
6. Филичева О.Д., Давыдов А.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2967.
7. Богданчикова Н.Е., Ануфриенко В.Д., Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 914.
8. Doramus R.H. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. № 7. P. 2775.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.13

О МЕЖФАЗНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

© 1994 г. Р. Р. Салем

Поступила в редакцию 11.03.93 г.

Величина отдельного скачка потенциала на границе раздела между двумя жидкими или между жидкой и газообразной фазами определена путем измерения поверхностного натяжения этих границ.

Абсолютную величину разности потенциалов на границе раздела двух фаз $\Delta\chi_{s_1/s_2}$ непосредственно измерить невозможно, так как введение контактных проводников измерителя (пусть даже из одного и того же металла) с неизбежностью приведет к возникновению новых межфазных скачков потенциала χ_{m/s_1} и χ_{m/s_2} .

Таким образом, измерение этой величины должно быть основано на том, что по выражению Гегеля [1] "имеет свою определенность в некотором другом". Иными словами, необходимо найти функциональную связь между поверхностным (межфазным) скачком потенциала и какой-то другой, легко измеряемой величиной.

Очевидный факт неоднородности поверхностного слоя в различных его частях по нормали к поверхности вызывает различие в физических свойствах приповерхностного и объемного слоев. Это в свою очередь ведет к появлению лапласовского давления, сжимающего поверхность, и препятствующего ему электрического растягивающего давления, возникающего вследствие поляризационных эффектов.

Учитывая эти соображения, рассмотрим термодинамику системы, состоящей из индивидуальной полярной жидкости и разреженного газа, находящихся в контакте друг с другом. Предположим, что между фазами диффузионный обмен частицами не происходит. Гравитационными взаимодействиями также пренебрежем.

Ориентация молекул поверхностного слоя, связанная с перемещением зарядов диполей, приведет к возникновению электрического поля E . Полная энергия поля системы свободных и связанных зарядов межфазной границы может быть представлена в виде EdD , где E – напряженность среднего макроскопического поля, создаваемого всеми зарядами системы, а D – поляризация межфазного слоя, равная PV (P – удельная поляризация). Следует заметить, что энергия электрического поля, записанная в виде EdD , справедлива для любых веществ и не зависит ни от условий состояния системы, ни от того, каким способом

сохраняется определенное расположение связанных зарядов [2].

Механическую работу сжатия поверхности запишем как обычно в виде $\gamma d\Omega$ (где γ – поверхностное натяжение межфазного слоя, а Ω – площадь разделяющей поверхности). Поскольку электростатические силы и силы поверхностного натяжения направлены в противоположные стороны, работа, производимая этими силами, имеет разные знаки.

Объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики для рассматриваемой системы запишется в виде:

$$TdS = dU + pdV - \gamma d\Omega + EdD. \quad (1)$$

Перейдем от переменных S , V и D к переменным T , p и E . Тогда

$$dG^* = -SdT + Vdp + DdE + \gamma d\Omega \quad (2)$$

(где $G^* = U - TS + pV + ED$). При постоянных температуре T и давлении p в системе уравнение (2) запишется в виде:

$$dG^* = \gamma d\Omega + DdE. \quad (3)$$

Поскольку G^* является однородной функцией переменных Ω и E , то интегрирование (3) с использованием теоремы Эйлера дает

$$G^* = \gamma\Omega + DE. \quad (4)$$

Продифференцировав (4) и сравнив его с (3), получим, что

$$-\Omega d\gamma = EdD = EPdV. \quad (5)$$

Поскольку $E = -(d\chi/dz)$ (z – нормаль к поверхности), а $dV = \Omega dz$, то окончательное уравнение будет иметь очень простой вид:

$$d\gamma = P d\chi. \quad (6)$$

Формула (6) очень похожа на формулу Липмана $(d\gamma/d\chi) = -q$. Однако в (6) вместо поверхностной плотности свободного заряда q выступает поверхностная плотность связанного заряда $P = \pm \sigma^{\text{связ}}$, обусловленного разрывом непрерывности вектора P на границе поляризованного поверхностного слоя.

Таблица

X	γ	χ	X	γ	χ	X	γ	χ
МС	22.1	0.24	Г	63.4	0.79	МФ	39.8	0.27
ЭС	22.8	0.35	H ₂ O	72.0	0.36	ДМФ	45.0	0.40
ПС	23.8	0.47	МК	37.6	0.52	ДМА	36.2	0.39
БС	24.6	0.62	УК	27.8	0.41	ДМСО	45.0	0.36
ЭГ	47.7	0.52	Ф	58.2	0.28			

Обозначения: МС, ЭС, ПС, БС – метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый спирты; ЭГ – этиленгликоль; Г – глицерин; МК, УК – муравьиная, уксусная кислоты; Ф – формамид; МФ – *n*-метилформамид; ДМФ – диметилформамид; ДМА – диметилацетамид; ДМСО – сульфолан.

Поляризация единицы объема поверхностного слоя может быть представлена в виде [3]

$$P = P_{\text{dip}} + P_{\text{el}} = N_V \langle m \rangle + \alpha E, \quad (7)$$

где $\langle m \rangle$ – усредненный дипольный момент единичной молекулы, α – электронная поляризуемость молекулы и N_V – число частиц (молекул) в единице объема поверхностного слоя; для простоты будем в дальнейшем считать, что оно равно числу частиц в объеме жидкости. Записывая (7) таким образом, мы пренебрегли конечными размерами молекул и дипольными взаимодействиями молекул друг с другом. Теперь соотношение (6) может быть переписано с учетом молекулярной структуры поверхностного слоя следующим образом:

$$d\gamma = N_V (\langle m \rangle + \alpha E) d\chi. \quad (8)$$

Для индивидуальной полярной жидкости, находящейся в равновесии с разреженным газом (или с собственным паром), слагаемым $P_{\text{el}} = N_V \alpha E$, учитывающем электронную поляризацию, можно пренебречь, поскольку даже для молекул с высокой поляризуемостью α в полях $10^4 - 10^5$ сГс (такие поля возникают, если межфазный потенциал равен ≈ 1 В (по оценкам в [4] для воды $\chi = -0.48 + 0.29V$)) величина $P_{\text{el}} \approx (0.05 - 0.10) P_{\text{dip}}$.

Величину усредненного дипольного момента молекул $\langle m \rangle$ в поверхностном слое вычислим из квантово-механических представлений о вероятности ориентации молекул [5]. В этом случае

$$\langle m \rangle = \mu \tanh(\mu E / kT), \quad (9)$$

где μ – дипольный момент единичной молекулы; E – усредненное электрическое поле поверхностного слоя, возникающее за счет ориентации поверхностных полярных молекул; μE – работа ориентации диполей, которая тождественна произведению элементарного заряда каждого диполя на потенциал в точке нахождения этого заряда, т.е. $\mu E = e\chi$ [2, 3]. Подставив это выражение в (9), а затем в (8) и проинтегрировав от состояния системы, которое характеризуется отсутствием границы раздела, т.е. $\gamma = 0$ и $\chi = 0$, до состояния,

где система распадается на две фазы (с параметрами γ и χ), получим расчетное уравнение

$$\gamma = N_V \mu (kT/e) \ln \text{ch}(e\chi/kT). \quad (10)$$

Откуда следует, что

$$\chi = (kT/e) \text{arc ch} \left(\exp \frac{e\gamma}{N_V \mu kT} \right). \quad (11)$$

Таким образом, поверхностное натяжение γ границы раздела жидкость–газ является мерой межфазного скачка потенциала χ и может служить своеобразным “вольтметром” для его измерения. Поскольку значения поверхностного натяжения, измеряемые многими методами, являются величинами абсолютными, постольку и межфазный скачок потенциала, определяемый формулами (8) и (11), также есть величина абсолютная. Как видно из (8) и (11), жидкость заряжена положительно относительно вакуума. В таблице представлены результаты расчета поверхностного скачка потенциала (χ , В) по формуле (11) для некоторых жидкостей X, относящихся к различным классам, по данным [6] и величины поверхностного натяжения (γ , эрг/см²).

Однако значения χ , приведенные в таблице, не могут быть подвергнуты экспериментальной проверке непосредственно. Поэтому адекватность формул (8), (11) рассмотрим на примере границы раздела двух несмешивающихся жидкостей (например, нитробензол–вода), для которых имеются независимые экспериментальные данные (оценен межфазный скачок потенциала, измерены емкость двойного электрического слоя и электрокапиллярные зависимости).

Пусть граница раздела между водой и нитробензолом содержит сильно липофильный электролит в нитробензоле (например, Bu₄NPh₄B) и сильно гидрофильный электролит в воде (например, LiCl). Тогда такая граница соответствует идеально поляризуемой границе раздела двух контактирующих фаз и ее можно уподобить контакту двух диэлектриков.

Из электростатики [7] следует, что на границе контакта двух диэлектриков возникает связанный заряд $\sigma^{\text{свз}} = P_1 - P_2$ (где P_1 и P_2 – поляризации двух контактирующих жидкостей). Тогда совершенно очевидно, что пограничное натяжение $\gamma_{1/2}$ (т.е. поверхностное натяжение между двумя жидкостями) будет определяться как

$$\gamma_{1/2} = (P_1 - P_2) \Delta\chi_{1/2} \quad (12)$$

(где $\Delta\chi_{1/2}$ – скачок потенциала при переходе из жидкости 1 в жидкость 2, т.е. межфазный скачок потенциала). Поскольку величина пограничного натяжения $\gamma_{1/2}$ для системы нитробензол–вода меньше поверхностного натяжения каждой из жидкостей на границе их с вакуумом (γ_1 и γ_2), то следуя (5) можно заключить, что и поле на этой границе больше, чем на границе с вакуумом. А это в свою очередь позволяет считать, что $\langle m \rangle_i = \mu_i$ для

каждой из контактирующих жидкостей. Тогда без учета электронной поляризации межфазный потенциал границы нитробензол–вода составит по экспериментальным данным $\gamma_{\text{н.б.-в.}} = 25.8$ эрг/см² [8] величину $\Delta\chi_{\text{н.б.-в.}} = +0.21$ В, что совсем неплохо согласуется с экспериментальной величиной $\Delta\chi_{\text{н.б.-в.}}^{\text{эксп}} = +0.24 \pm 0.01$ В [9].

Для несмешивающихся жидкостей геометрическая граница раздела, организованная поляризованными электронными облаками поверхностных молекул обеих жидкостей, должна иметь одинаковый потенциал $\chi_{01} = \chi_{02}$ (где подстрочные индексы 01 и 02 свидетельствуют о величине поверхностного потенциала на границе раздела при подходе к ней со стороны жидкостей 1 и 2). Тогда скачки потенциала в приповерхностных слоях обеих жидкостей можно записать в виде: $\Delta\chi_1 = \chi_1 - \chi_{01}$ и $\Delta\chi_2 = \chi_2 - \chi_{02}$. Другими словами, на границе раздела образуются два двойных электрических слоя, которые можно описать эквивалентной схемой двух последовательно соединенных конденсаторов

$$C^{-1} = C_1^{-1} + C_2^{-1}, \quad (13)$$

где $C_1 = d\sigma_1^{\text{связ}}/d\chi_1 = P_1/\Delta\chi_1$ и $C_2 = d\sigma_2^{\text{связ}}/d\chi_2 = P_2/\Delta\chi_2$. Поскольку $\Delta\chi_1 = \gamma_{1/2}/P_1$, а $\Delta\chi_2 = \gamma_{1/2}/P_2$, то в результате получим формулу расчета общей емкости границы раздела двух несмешивающихся жидкостей

$$\frac{1}{C} = \frac{\gamma_{1/2}}{P_1^2} + \frac{\gamma_{1/2}}{P_2^2} = \gamma_{1/2} \left(\frac{P_1^2 + P_2^2}{P_1^2 P_2^2} \right). \quad (14)$$

Расчет измеряемой емкости C по формуле (14) для системы вода–нитробензол дает величину 22.3 мкФ/см² (эксперимент 20–25 мкФ/см² в зависимости от концентрации электролита (см. [8]), который в данном расчете не принимался во внимание). И, наконец, последнее. При $e\chi \ll kT$ в формуле (10) $\ln \text{ch}(e\chi/kT)$ может быть разложен

в ряд $\ln \text{ch}(e\chi/kT) \approx 0.5 (e\chi/kT)^2$. Тогда (10) предстанет в виде

$$\gamma = \frac{N_V e \mu}{2kT} \chi^2 \quad (15)$$

равноосной параболы, что также подтверждается экспериментом. В реальной системе $e\chi > kT$, поэтому ограничиваться одним членом разложения недопустимо. Кроме того, в полях высокой напряженности весомый вклад будет оказывать и электронная поляризация, которая в (15) не учитывалась. Но обсуждение этого вопроса выходит за рамки данного сообщения.

В заключение отметим, что предложенный термодинамический подход определения межфазного скачка потенциала непротиворечиво объясняет многие экспериментальные факты и может служить основой для дальнейших исследований в области изучения поверхностных явлений.

Выражаю искреннюю благодарность С.Ф. Тимашеву за благожелательную критику данной статьи при ее обсуждении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гегель Г.Ф. Сочинения. Т. 5. Наука логики. М.: Соцэкогиз, 1937. С. 220.
2. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1976.
3. Фрелих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во иностр. лит., 1960.
4. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979.
5. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.
6. Пэйн Р. // Электрохимия металлов в неводных растворах. М.: Наука, 1974.
7. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теория поля. М.: Наука, 1973.
8. Kakiuchi T., Senda V. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1983. V. 56. № 6. P. 1753.
9. Koczorowski Z., Zagorska I. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 193. P. 113.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СКОРОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ МИГРАЦИИ

© 1994 г. М. С. Вигдергауз

Самарский государственный университет

Поступила в редакцию 30.03.93 г.

Рассмотрено и сопоставлено влияние движущих и тормозящих факторов на скорость перемещения концентрационной зоны вещества в условиях двух- и однофазных процессов разделения. На основе проведенного анализа уравнений скорости движения зон и с учетом движущихся сил, действующих в поперечном направлении, к совокупности хроматографических методов отнесены гель-хроматография и варианты однофазной хроматографии типа "поле-поток".

В соответствии с [1, 2], хроматография определяется как научная дисциплина, изучающая процессы, связанные с перемещением концентрационных зон веществ вдоль пористого слоя или внутри ограниченного пространства, вызванным действием движущих и тормозящих (кроме возврата флегмы) сил (факторов), из которых по крайней мере одна зависит от молекулярной структуры или физико-химических свойств вещества. Такое определение открывает возможности разработки новых вариантов путем инкорпорирования различных ранее не применявшихся для этой цели физико-химических явлений и их направленного использования (в частности, путем варьирования фазовыми состояниями в системе, температурой и т.д.).

В этой связи представляет интерес рассмотрение влияния движущих и тормозящих факторов на скорость перемещения концентрационной зоны вещества в условиях, отвечающих ряду известных хроматографических вариантов (в соответствии с классификацией, приведенной в [2 - 4]).

Прежде всего, линейная скорость потока подвижной фазы, согласно закону Дарси, пропорциональна градиенту давления (движущий фактор) и обратно пропорциональна динамической вязкости среды η (тормозящий фактор):

$$\alpha = -\frac{k_{np}}{\varepsilon_0 \eta} \frac{dp}{dx}. \quad (1)$$

Здесь k_{np} – коэффициент проницаемости, ε_0 – порозность слоя, причем для несжимаемой жидкости $-dp/dx = \Delta p/L$, где Δp – разность давлений, L – длина слоя.

В случае сорбционной молекулярной хроматографии, когда тормозящим фактором является

физическая сорбция, скорость перемещения максимума концентрационной зоны сорбата [4]

$$u = \frac{\alpha}{\Gamma k_1 / k + 1} = -\frac{dp}{dx} \left[\frac{\varepsilon_0 \eta}{k_{np}} (\Gamma + 1) \right], \quad (2)$$

где коэффициент распределения $\Gamma = c_n / c_n$ – отношение концентраций сорбата в неподвижной и подвижной фазах, k_1 и k – доли объема сорбционного слоя, занимаемые соответственно неподвижной и подвижной фазами, $\Gamma^* = \Gamma k_1 / k$ – частный коэффициент Генри (отношение емкостей неподвижной и подвижной фаз). Для адсорбционных вариантов коэффициент Γ равен отношению количества сорбата, адсорбированного единицей поверхности, к концентрации в подвижной фазе. То же самое получаем в случае ионообменной хроматографии с той лишь разницей, что коэффициент физической сорбции Γ заменяется на коэффициент ионообменного равновесия.

Для гель-хроматографии величина, аналогичная Γ^* , – отношение числа молей в "застойной" фазе в порах (внутри частиц) к числу молей в подвижной фазе [5]:

$$k = K_D (\varepsilon / \varepsilon_0 - 1), \quad (3)$$

где K_D – коэффициент распределения между "застойной" и подвижной фазами, ε – общая пористость, ε_0 – порозность (учитывается только объем между частицами).

Сравнивая уравнения (2) и (3), можно видеть, что коэффициент K_D соответствует Γ , величина k_1 – разности $\varepsilon - \varepsilon_0$, а порозность ε_0 отвечает k .

При сорбционно-инертной матрице в гель-хроматографии либо величина K_D принимается равной единице (однако в этом случае величины $(\varepsilon - \varepsilon_0)_i = \varepsilon_i$ будут различны для хроматографируемых молекул разного размера i), либо считается постоянной величина $(\varepsilon - \varepsilon_0) = \varepsilon_m$, т.е. объем всех пор, начиная с некоторого минимального размера,

отвечающего размеру наименьшей из разделяемых молекул, однако для компонента

$$K_D = \varepsilon_i / \varepsilon_m \quad \text{и} \quad k = K_D \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0}. \quad (4)$$

Отсюда

$$u_i = -\frac{dp}{dx} / \frac{\eta}{k_{np}} \frac{\varepsilon_i + \varepsilon_0}{\varepsilon_0}. \quad (5)$$

Из этих соотношений вытекает обратный (по сравнению с сорбционной хроматографией) порядок элюирования разделяемых веществ.

При сорбционно-активной матрице имеем

$$\Gamma' = \Gamma k = \Gamma \varepsilon_i / \varepsilon_0, \quad (6)$$

где Γ – коэффициент сорбции. Таким образом, тормозящими факторами являются поглощение вещества средой, находящейся в порах, и поверхностью пор, а также геометрический фактор.

В случае электрофореза скорость сферической частицы радиуса r в электрическом поле напряженности E равна [5]

$$u = \frac{zE}{6\pi r \xi}, \quad (7)$$

где z – заряд частицы. Таким образом, здесь как движущий (числитель), так и тормозящий (знаменатель) факторы связаны со свойствами частицы. Аналогично могут быть рассмотрены особенности и других электромиграционных методов.

Рассматривая однофазные процессы (некоторые специалисты относят их не к хроматографическим, а к смежным вариантам [6]), также можно выделить движущие и тормозящие факторы. Так, в случае гидродинамической хроматографии, когда распределение скоростей потока по сечению описывается известным соотношением

$$\alpha = 2\alpha_{cp}(1 - y^2/R^2) \quad (8)$$

(α_{cp} – средняя скорость по сечению трубки радиуса R , y – расстояние от рассматриваемой точки до оси), скорость частицы u , радиуса r определяется скоростью потока в точке сечения $y = R - r$ (в общем случае несферической частицы y – координата центра тяжести), а тормозящий фактор связан как с вязкостью среды, так и с тре-

нием частицы о поверхность стенки. Аналогичное рассмотрение можно провести и для других однофазных вариантов (так называемых FFF-методов).

Согласно взятому за основу определению, к числу хроматографических процессов может быть отнесена также седиментация (седиментометрия). Как известно [7], скорость седиментации сферических частиц радиуса r подчиняется уравнению Стокса:

$$u = \frac{2r^2(D - D')g}{9\eta} = \frac{2r^2Dg - r^2D'g}{9\eta}, \quad (9)$$

где D и D' – плотности соответственно материала частицы и дисперсионной среды, g – ускорение силы тяжести. Здесь движущий фактор характеризуется уменьшаемой величиной числителя, а тормозящие – вычитаемой в числителе и знаменателем.

По-видимому, подобным же образом могут быть рассмотрены и особенности размывающих факторов для различных хроматографических вариантов. Все это убеждает в единстве хроматографических процессов, подчиняющихся общим закономерностям несмотря на обилие вариантов, каждый из которых обладает своими специфическими особенностями и возможностями практического применения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вигдергауз М.С. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 4. С. 366.
2. Vigdergauz M.S. // Chromatographia. 1988. V. 25. № 8. P. 681.
3. Вигдергауз М.С. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3396.
4. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 244 с.
5. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам / Под ред. О. Микеша. М.: Мир, 1982. Ч. 1. 398 с. Ч. 2. 381 с.
6. Valcorcal M., Luque de Castro M.D. Non-chromatographic Continuous Separation Techniques. Cambridge U.K. Roy. Soc. of Chem. Publ., 1991. 290 p.
7. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1965. Т. 4. С. 775 - 776.

УДК 547.979.733

ОСНОВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ *пара*-ЗАМЕЩЕННЫХ
ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

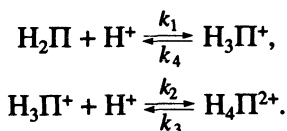
© 1994 г. В. Г. Андрианов, О. В. Малкова, В. Е. Лойко, Б. Д. Березин

Ивановский химико-технологический институт

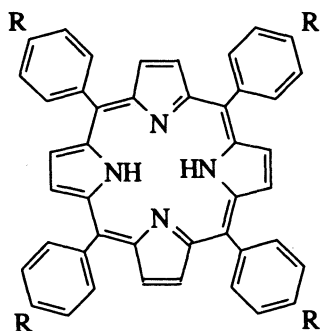
Поступила в редакцию 22.04.93 г.

Проведено исследование основных свойств тетра(*n*-толил)порфина и тетра(*n*-нитро)фенилпорфина титрованием раствором хлорной кислоты в среде ДМСО. Рассчитаны термодинамические параметры процесса кислотной диссоциации катионных форм указанных порфиринов.

Как известно [1, 2], в кислой среде порфирины подвергаются протонированию по третичным атомам с образованием одно- и двухзарядных катионов:



В данной работе проведено изучение основных свойств тетра(*n*-толил)порфина (I) и тетра(*n*-нитрофенил)порфина (II)

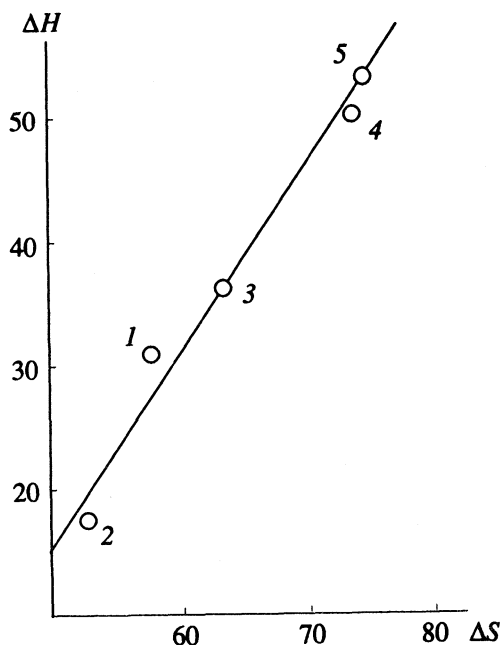


R = -CH₃ (I), -NO₂ (II)

в среде ДМСО методом спектрофотометрического титрования (титрант – раствор хлорной кислоты и ДМСО) с одновременным потенциометрическим определением кислотности среды. Методика проведения эксперимента и расчета констант кислотной диссоциации катионных форм указанных порфиринов, а также значения термодинамических параметров процесса $\text{H}_4\text{P}^{2+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{P} + 2\text{H}^+$ представлены в табл. 1 и 2.

Рассмотрение термодинамических параметров процесса диссоциации (табл. 2) двух порфиринов, замещенных противоположными по свойствам группами, позволяет установить различие в прочности связей N^{δ+}-H, так как реакции диссоциации для них оказались почти изоэнтропийны. Больше изменение энтальпии (ΔH) у соединения I

непосредственно связано с влиянием заместителя в фенильном фрагменте на прочность N-H-связей в H₄P²⁺. На отрыв двух протонов от дикатиона соединения I требуется затратить на 13 кДж/моль больше, чем для дикатиона соединения II. Фенильные фрагменты, находясь в частичном сопряжении с единой π-системой макрокольца, могут существенно изменять π-электронную плотность на внутрициклических атомах азота порфирина. Группа NO₂, являясь сильным электроноакцепторным заместителем, понижает электронную плотность в фенильных фрагментах и через них на центральных атомах азота. В то же время метильная группа как электронодонорный заместитель (+I-эффект) увеличивает электронную



Сольватотермодинамический эффект для процесса кислотной диссоциации дикатиона порфиринов H₂TRФП в ДМСО; R: 1 - *n*-CH₃, 2 - *n*-NO₂, 3 - H, 4 - *n*-OCH₃, 5 - *n*-SO₃H.

Таблица 1. Константы кислотной диссоциации катионных форм порфиринов в хлорнокислых растворах ДМСО ($pK_{3,4}$)

Порфирин	298 К	308 К	318 К
I	4.84 ± 0.05	4.48 ± 0.08	4.16 ± 0.06
II	2.36 ± 0.06	1.98 ± 0.08	—

Таблица 2. Значения ΔH , ΔG (кДж/моль) и ΔS (Дж/(моль К)) для процесса кислотной диссоциации катионных форм порфиринов в ДМСО (титрование хлорной кислотой)

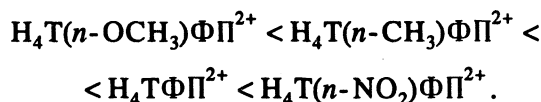
Порфирин	ΔH	ΔG	ΔS
I	30.8 ± 3	13.8 ± 2	57.0 ± 6
II	17.5 ± 2	2.13 ± 0.2	51.6 ± 5

Примечание. Термодинамические характеристики для II оценены по двум температурам.

плотность в фенильном кольце, а следовательно, и в макрокольце, что приводит к увеличению основных свойств соединения I.

Сравнивая полученные результаты с ранее опубликованными данными исследования основ-

ных свойств производных тетрафенилпорфина в ДМСО [4], можно составить ряд кислотности для некоторых производных тетрафенилпорфина. Кислотные свойства катионов H_4P^{2+} возрастают в ряду:



Для данной группы порфиринов наблюдается сольватотермодинамический компенсационный эффект (рисунок), обуславливающий компенсацию энергетических затрат на ионизацию за счет сольватационных процессов [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 208 с.
2. Порфирины: структура, свойства, синтез / Под ред. Н.С. Ениколопьяна. М.: Наука, 1985. 330 с.
3. Лойко В.Е., Андрианов В.Г., Березин Б.Д. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3394.
4. Шейнин В.Б. Исследование кислотно-основной ионизации некоторых природных и синтетических порфиринов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1981.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.128

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ И АКТИВНОСТЬ ПОЛИЭДРОВ
В ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 1994 г. И. М. Колесников, С. И. Колесников

Государственная академия нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

Поступила в редакцию 07.04.93 г.

Рассчитана энергия электростатического поля полиэдров различной структуры. Установлена корреляция между ее величиной и активностью полиэдров в реакциях изомеризации метилнафталина, дегидратации C_2H_5OH и полимеризации изобутилена.

Активность твердых катализаторов – металлических и металлоокислородных – в реакциях превращения органических и неорганических соединений определяется, в соответствии с теорией катализа полиэдрами [1], строением, составом и состоянием полиэдров поверхностного слоя, а механизм превращения молекул зависит от их строения, состава и состояния, определяется на основе обобщенного квантово-химического принципа [2].

С активными центрами твердых катализаторов могут взаимодействовать молекулы в основном [3] или в возбужденном состоянии [4]: в первом случае взаимодействие отражает физическую адсорбцию веществ, а во втором – хемосорбцию, как стадию предкатализа. Эти два типа взаимодействия находят свое отражение в уравнениях изотерм адсорбции и кинетике каталитических процессов.

При взаимодействии молекул в основном состоянии с активными центрами катализатора происходит их возбуждение с переводом в активную форму, в такой системе проявляется классическая форма катализа. При взаимодействии возбужденных молекул реагентов с активными центрами (полиэдрами) катализаторов, согласно [4], проявляется катализ скрытый I рода. По теории катализа полиэдрами механизм каталитического превращения молекул реагентов включает определенное число элементарных стадий. На первой стадии адсорбции молекулы должны входить в координационную сферу лигандов полиэдра своими атомами или связями. На этой стадии происходит повышение координационного числа (к. ч.) центрально-симметричного катиона в полиэдре, причем только в том полиэдре, координационная сфера которого не перегружена лигандами (анионами), и следовательно, он термодинамически малоустойчив [1].

Одним из нас были предложены методы подбора активных катализаторов на основе термодинамических расчетов изменения энергии Гиббса при трансформации полиэдров. Так, тетраэдры $[AlO_4]$ термодинамически неустойчивы, а ок-

таэдры $[AlO_6]$ – устойчивы. Тетраэдры являются высокоактивными каталитическими центрами, а октаэдры – малоактивны в реакциях превращения углеводородов и спиртов [5, 6].

Термодинамический расчет удобно применять при выборе из нескольких модификаций твердых тел активного катализатора.

В настоящей работе нами предложен метод определения активности твердых катализаторов на основе расчета энергии электростатического поля, создаваемого полиэдрами. Этот метод сравнивается с термодинамическим для подтверждения надежности обоих по отношению к выбору активных катализаторов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД

Классическая термодинамика позволяет рассчитывать изменение энергии Гиббса для стандартных условий при протекании кристаллохимического процесса превращения одной модификации твердого тела в другую. По значениям изменения энергии Гиббса ΔG_f° определяется направление смещения равновесия в системе взаимодействующих модификаций и можно выявлять тип термодинамически неустойчивой и устойчивой модификаций.

Термодинамически неустойчивая модификация содержит термодинамически неустойчивые полиэдры, которые изменяют к. ч. ЦСК и могут проявлять повышенную каталитическую активность в реакциях превращения органических и неорганических соединений. В качестве иллюстрации этого метода нами были проведены термодинамические расчеты кристаллохимических процессов между следующими модификациями:



Эти три минерала имеют один и тот же химический состав Al_2SiO_5 , но различаются структурой полиэдров, входящих в решетку минералов.

Решетка силлиманита построена из сочетания полиэдров типа $[\text{AlO}_4]$, $[\text{AlO}_6]$ и $[\text{SiO}_4]$, андалузит – $[\text{AlO}_5]$, $[\text{AlO}_6]$ и $[\text{SiO}_4]$ и кианит – $[\text{AlO}_6]$, $[\text{AlO}_6]$ и $[\text{SiO}_4]$.

Для процессов (1) и (2) изменение энергии Гиббса (кал/моль) определяются следующими формулами:

$$\Delta G_T^\circ = -1280 - 2.3T, \quad (3)$$

$$\Delta G_T^\circ = -540 - 0.7T. \quad (4)$$

Из формул (3) и (4) видно, что при всех температурах величины $\Delta G_T^\circ \ll 0$, и следовательно, равновесие этих кристаллохимических процессов сдвинуто вправо, т.е. в сторону кианита и андалузита. Таким образом, модификации минералов типа андалузита и кианита термодинамически более устойчивы, чем силлиманит.

В решетке силлиманита $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -тетраэдр термодинамически менее устойчив, чем $[\text{AlO}_5]^{7-}$ - и $[\text{AlO}_6]^{9-}$ -полиэдры в решетке андалузита и кианита. Тетраэдр $[\text{AlO}_4]$ не перегружен ионами O^{2-} и молекулы реагирующих веществ могут своими атомами входить в структуру тетраэдра. В составе координационной сферы связь молекулы реагента может возбуждаться и молекула будет переходить в хемосорбированное состояние.

В структуре $[\text{AlO}_5]$ и $[\text{AlO}_6]$ координационные сферы перегружены ионами O^{2-} , и эти полиэдры труднее будут участвовать в возбуждении молекул реагентов. Поэтому $[\text{AlO}_4]^{5-}$ -тетраэдр будет проявлять более высокую каталитическую активность, чем $[\text{AlO}_5]^{7-}$ - и $[\text{AlO}_6]^{9-}$ -полиэдры, и силлиманит действительно проявляет высокую каталитическую активность, что будет показано ниже.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ЭНЕРГИЯ ПОЛИЭДРОВ И ИХ АКТИВНОСТЬ

Энергию электростатического поля полиэдров, входящих в решетку твердых катализаторов с преобладающим ионным характером связей $\text{Me}^{n+}-\text{O}$ можно рассчитать на основе электростатической теории с учетом структуры и состава полиэдров. Формулы для расчета энергии отталкивания анионов (лигандов) A^- в полиэдре и энергию притяжения катиона Me^{n+} к аниону A^- определяют на основе закона Кулона, и суммарная энергия электростатического поля полиэдров может быть рассчитана по формуле [7]

$$\epsilon_0 = \frac{e_{\text{Me}^{n+}} e_{\text{A}^-}}{r_{\text{Me}^{n+}-\text{A}^-}} n f_1 + \frac{e_{\text{A}^-}^2 m f_2}{r_{\text{A}^- \text{A}^-}}, \quad (5)$$

где $e_{\text{Me}^{n+}}$, e_{A^-} – заряды катиона и аниона, r – длина связей типа $\text{Me}^{n+}-\text{A}^-$ и $\text{A}^- \dots \text{A}^-$, n – число связей типа $\text{Me}-\text{A}$, m – число пар типа $\text{A} \dots \text{A}$, f_1 и f_2 – ионности связей.

Таблица 1. Формулы для расчета энергии электростатического поля полиэдров 7

Полиэдр	Название	n	m
$[\text{MeA}]$	гантель	2	0.5
$[\text{MeA}_2]$	треугольник	3	1.73205
$[\text{MeA}_4]$	тетраэдр	4	3.67427
$[\text{MeA}_5]$	тригональная бипирамида	5	6.47469
$[\text{MeA}_6]$	октаэдр	6	9.98530
$[\text{MeA}_8]$	куб	8	19.74078

Таблица 2. Энергии электростатического поля алюмосиликатных полиэдров и $[\text{SiO}_4]$

Полиэдр	Катализатор	$r_1, \text{\AA}$	$r_2, \text{\AA}$	I	e_{M^+}	$-\epsilon_0$
$[\text{AlO}_4]$	Силлиманит	1.721	2.57	0.56	3	3.103
$[\text{AlO}_5]$	Андалузит	1.820	2.59	0.64	3	3.678
$[\text{AlO}_6]$	Кианит	1.900	2.60	0.68	3	3.830
$[\text{SiO}_4]$		1.61	2.55	0.596	4	5.064

Примечание. Значение $e_{\text{A}^-} = -1$, $r_1 = r_{\text{Me}^{n+}-\text{O}^-}$, $r_2 = r_{\text{O}^--\text{O}^-}$, I – ионность связи.

Для тетраэдров расстояние между взаимодействующими анионами (лигандами) определится по формуле

$$r'_{\text{A-A}} = 2r_{\text{AA}} \sqrt{2}/\sqrt{3}. \quad (6)$$

Общую энергию электростатического поля взаимодействующих в полиэдрах ионов (в тетраэдре, например) рассчитывают по формуле (5) с $n = 4$, $m = 3\sqrt{3}/\sqrt{2}$.

Подобным же способом, рассматривая геометрию полиэдра, можно получить значения n и m для расчета ϵ_0 полиэдров другого строения, которые приведены в табл. 1.

Для иллюстрации возможности применения этих формул к расчету энергии электростатического поля полиэдров нами были рассчитаны численные значения ϵ_0 для полиэдров алюмосиликатных катализаторов. Данные расчетов приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 четко следует возрастание энергии электростатического поля в полиэдре с повышением координационного числа катиона в составе полиэдра. Это отражает тот факт, что с повышением к. ч. катиона растет устойчивость структуры полиэдра, снижается возможность его участия в каталитическом акте вследствие увеличения эффекта отталкивания атомов молекулы реагентов отрицательным полем лигандов.

Из данных табл. 2 видно, что с повышением к. ч. иона Al^{3+} в составе полиэдров возрастает (по абсолютной величине) энергия электростатического

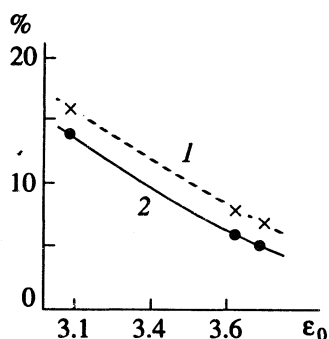


Рис. 1. Изомеризация 2-метилнафталина в 1-метилнафталин при 723 К (1) и полимеризация i -C₄H₈ при 433 К (2) на силлиманите, андалузите и кианите.

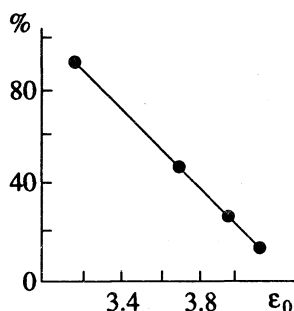
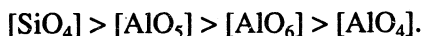


Рис. 2. Дегидратация этилового спирта в присутствии силлиманита, андалузита и кианита.

поля. Следовательно, с повышением к. ч. катиона растёт устойчивость полиэдров в ряду:



Этот ряд совпадает с установленным для алюмосиликатов с помощью термодинамического расчёта.

РЯД АКТИВНОСТИ ПОЛИЭДРОВ

Для определения связи между устойчивостью полиэдров и активностью силлиманита, андалузита и кианита нами изучены закономерности для процессов изомеризации 2-метилнафталина в 1-метилнафталин, полимеризация изобутилена в

изооктилэны и дегидратации этилового спирта [8, 9].

Данные по изомеризации метилнафталинов и полимеризации изобутилена приведены на рис. 1, а по дегидратации этилового спирта – на рис. 2. Из рис. 1 и 2 следует, что по активности в реакциях превращения углеводородов и спиртов алюмосиликаты располагаются в ряду:



следовательно, на основе известного строения этих минералов полиэдры по активности располагаются в ряду:



Сравнивая этот ряд с рядом устойчивости (7), можно отметить наличие четкой корреляции между устойчивостью полиэдра и его активностью.

Предложенную методику можно использовать для подбора активных катализаторов любой природы. Необходимо только иметь сведения по строению полиэдров, ионности их связей, длине связи и числу зарядов катионов и анионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колесников И.М. Теория катализа полиэдрами. Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1989. 188 с.
2. Колесников И.М., Колесников С.И. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 6. С. 1341.
3. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 592 с.
4. Ерофеев Б.В., Тулунов В.А. Кинетика гомогенного катализа. Минск: Наука и техника, 1977. 320 с.
5. Колесников И.М. Производство катализаторов. М.: МИНХ и ГП, 1984. 95 с.
6. Колесников И.М. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. № 9. С. 1987.
7. Зеeman И. Кристаллохимия. М.: Мир, 1969. 211 с.
8. Колесников И.М., Панченков Г.М., Соколов В.А. // Кинетика и катализ. М.: Химия, 1967. С. 47 - 52.
9. Колесников И.М., Панченков Г.М., Прусенко Б.Е. // Научн. конф. по проблемам нефти и газа. М.: МИНХ и ГП, 1967. С. 59 - 60.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 536.63:541.11

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ИОНОВ Cu^{3+}
И ПАРЦИАЛЬНАЯ МОЛЬНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ РАСТВОРЕНИЯ
КИСЛОРОДА В МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ

© 1994 г. Л. А. Резницкий

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

Поступила в редакцию 10.05.93 г.

На основе анализа экспериментальных исследований и приближенных оценок термической устойчивости сложных оксидов выведено приближенное уравнение для оценки давления диссоциации Cu^{3+} -содержащих оксидов, в том числе и ВТСП. Определено среднее значение парциальной мольной энтальпии растворения кислорода в Cu -содержащих оксидах различного элементного состава и кристаллической структуры, равное $\Delta \bar{H}(\text{O}_2) = -185 \pm 19$ кДж/моль.

В периодике последних лет обсуждаются критерии, благоприятствующие синтезу ВТСП, содержащих трехвалентную медь. В соответствии с имеющимися экспериментальными данными и теоретическими моделями, для возникновения металлического типа проводимости необходимо неполное заполнение разрыхляющей $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -зоны, которая образуется перекрыванием $2p_x$ - и $2p_y$ -орбиталей кислорода и $3d_{x^2-y^2}$ -орбитали атома меди. Наличие в известных ВТСП расстояний медь-кислород 1.95 - 1.97 Å (в плане) является оптимальным для σ^* -зоны. Однако меньшее внимание в литературе уделяется оценке термодинамических p , T -условий синтеза, позволяющих "удерживать" ионы Cu^{3+} в сложных оксидах.

К настоящему времени известны публикации, из которых можно оценить парциальную мольную энтальпию растворения кислорода $\Delta \bar{H}(\text{O}_2)$ в сложных оксидах с разной кристаллической структурой и разного элементного состава в предположении, что растворение кислорода приводит только к окислению меди, но не других элементов. В табл. 1 приведены величины $\Delta \bar{H}(\text{O}_2)$ по разным данным для гипотетического оксида Cu_2O_3 и для соединений с разной структурой и полиэдрическим строением. Из неорганической препаративной химии известно, что стабилизация катионов в высоких, обычно не характерных для них, степенях окисления происходит в соединениях, содержащих крупные ионы (BaFeO_3 , KBiO_3 , KMnO_4 и др.).

В работе [1] энтальпия образования гипотетического оксида Cu_2O_3 была оценена приближен-

ным методом расчета равной -355 кДж/моль. Если рассматривать образование оксида Cu_2O_3 как результат растворения кислорода в CuO по реакции $4\text{CuO} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}_3 - 63$ кДж, то мольная энтальпия растворения кислорода составит $\Delta \bar{H}(\text{O}_2) = -63$ кДж/моль.

Среднее значение $\Delta \bar{H}(\text{O}_2)$ для изученных сложных Cu -оксидов составляет -185 ± 19 кДж/моль. Это значение втрое ниже, чем $\Delta \bar{H}(\text{O}_2)$ при образовании Cu_2O_3 из CuO , что согласуется со стаби-

Таблица 1. Энтальпия растворения кислорода $\Delta \bar{H}(\text{O}_2)$ в некоторых медьсодержащих оксидах

Соединение	$-\Delta \bar{H}(\text{O}_2)$, кДж/моль	Литература
$\langle \text{Cu}_2\text{O}_3 \rangle$	63	[1]
$\text{BaCuO}_{2-2.34}$	190	[2]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	176	[3]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	237	[4]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x > 6.6$)	184	[5]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x < 6.5$)	168	
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x > 6.6$)	222	
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x < 6.5$)	200	[6]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x > 6.6$)	178	
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($x < 6.5$)	158	
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{1.25}\text{CuGaO}_5$	144	[8]
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{CuGaO}_5$	176	
$\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12.5-13.1}$	187	

 $\Delta \bar{H}(\text{O}_2) = -185 \pm 19$ кДж/моль

Таблица 2. Давление диссоциации Cu_2O_3 и сложного оксида, содержащего трехвалентную медь

Cu_2O_3 , $\Delta_f H = 63 \text{ кДж}$	$T, \text{ К}$	Сложный оксид, $\Delta_f H = 185 \pm 19 \text{ кДж}$	
$p, \text{ атм}$		$p, \text{ атм}$	интервал $p, \text{ атм}$
6×10^3	800	6×10^{-5}	—
20×10^3	900	1.7×10^{-3}	—
60×10^3	1000	2.4×10^{-2}	—
135×10^3	1100	0.22	0.03 - 1.7
280×10^5	1200	1.4	0.2 - 9.3
—	1300	6.6	0.9 - 38

лизацией трехвалентной меди (или меди в степени окисления 3+) в сложных оксидах, в том числе и в сверхпроводящих.

Значение $\Delta \bar{H}(\text{O}_2) = -185 \pm 19 \text{ кДж/моль}$ ($\pm 10\%$) может быть использовано для грубой, но, на наш взгляд, полезной оценки давления кислорода при синтезе оксидов, по уравнению Нернста

$$\lg p[\text{атм}] = -\Delta_f H / 19.15T + 1.75 \lg T + i, \quad i = 2.8,$$

где i — условная химическая постоянная кислорода, а $\Delta_f H$ — энтальпия раскисления сложного оксида различного элементного состава с образованием Cu^{2+} и выделением моля O_2 .

В табл. 2 представлены значения $p(\text{O}_2)$ при температурах 800 - 1300 К, обычно используемых для синтеза ВТСП-соединений, вычисленные по обобщенному уравнению

$$\lg p[\text{атм}] = (-185000 \pm 19000) / 19.15T + 1.75 \lg T + 2.8 = (-9660 \pm 992) / T + 1.75 \lg T + 2.8.$$

В табл. 2 приведен также интервал значений давления, вычисленный с учетом средней погрешности величины $\Delta_f H$, равной $\pm 19 \text{ кДж}$.

Из табл. 2 следует, что энтальпийная термохимическая стабилизация Cu^{3+} в сложных оксидах по отношению к гипотетическому оксиду Cu_2O_3 весьма значительна, даже при синтезе на воздухе при $p(\text{O}_2) = 0.21 \text{ атм}$, что и привело Беднорца и Мюллера к открытию ВТСП в “мягких” условиях.

Давление кислорода над Cu_2O_3 при 900 - 1200 К на 7 - 5 порядков выше, чем над сложным медьсодержащим оксидом. По-видимому, синтез подобных соединений с учетом эмпирических кристаллохимических закономерностей может проводиться при сравнительно небольших давлениях кислорода порядка 5 - 50 атм. Известны попытки проводить синтез ВТСП при давлениях 500 - 1000 атм с целью увеличить содержание трехвалентной меди. Однако зачастую такие давления приводят к распаду кристаллической структуры, благоприятной по кристаллохимическим критериям для появления сверхпроводимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 265.
2. Пашин С.Ф. Синтез и свойства соединений в сложных оксидных системах на основе меди, иттрия и ЩЗЭ: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1990.
3. Morss L.R., Sonnenberger D.G., Thorn R.J. // Inorgan. Chem. 1988. V. 27. P. 2106.
4. Parks M.E., Navrotsky A., Mocala K. et al. // J. Sol. State Chem. 1989. V. 79. P. 53.
5. Verweij H., Bruggink W.H.M. // J. Phys. Chem. Solids. 1989. V. 50. P. 75.
6. Gallagher P.K. // Adv. Ceram. Mater. 1987. V. 2. P. 632.
7. Brabers V.A.M., de Jonge W.J.M., Bosch L.A. et al. // Mater. Res. Bull. 1988. V. 23. P. 197.
8. Резницкий Л.А. // Журн. физ. химии. В печати.
9. Thiele E., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74. P. 1011.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭНТРОПИЯ *n*-ПЕНТАНА, *n*-ГЕКСАНА И *n*-ГЕПТАНА,
АДСОРБИРОВАННЫХ НА ЦЕОЛИТЕ NaX

© 1994 г. А. А. Лопаткин, Л. Г. Гаркавенко

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

Поступила в редакцию 10.05.93 г.

С использованием экспериментальных изотерм адсорбции, измеренных при разных температурах, рассчитана термическая (не зависящая от заполнения) составляющая энтропии *n*-пентана, *n*-гексана и *n*-гептана, адсорбированных на цеолите NaX. Найдено, что термическая энтропия всех трех веществ очень близка к их энтропии в жидком состоянии при тех же температурах.

В работе [1] была рассчитана термическая составляющая $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ энтропии изопентана, адсорбированного на цеолите NaX. Здесь и далее под $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ понимается часть энтропии адсорбции, не зависящая от количества адсорбированного вещества (от заполнения). Однозначное выделение этой части возможно только в том случае, если адсорбция выражается в относительных безразмерных единицах. У цеолитов, обладающих фиксированной микропористой структурой, степень заполнения θ вводится достаточно естественным образом:

$$\theta = a/a_m, \quad (1)$$

где a – экспериментально измеряемая величина адсорбции, a_m – ее предельное значение, соответствующее плотному заполнению всех внутренних полостей и каналов молекулами данного вещества. В работе [1] расчеты $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ проводились с помощью полученного ранее термического уравнения адсорбции [2]:

$$p = p(\theta, T), \quad (2)$$

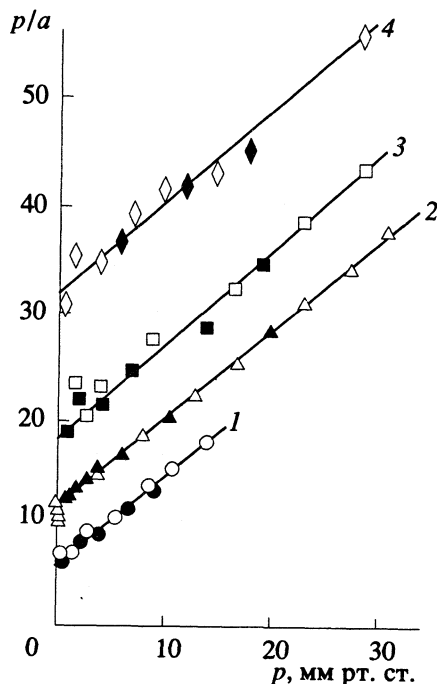
где p – равновесное давление. Термическое уравнение из работы [2] позволяет представить энтропию адсорбции в виде двух слагаемых:

$$\bar{S}^s(\theta, T) = \bar{S}_{\text{терм}}^s(T) + \bar{S}_{\text{конф}}^s(\theta), \quad (3)$$

где $\bar{S}_{\text{конф}}^s(\theta)$ – конфигурационная составляющая энтропии. Индекс s указывает на избыточный характер экспериментально определяемых термодинамических характеристик адсорбции (в случае адсорбции на цеолитах “избыточность” обычно проявляется очень слабо), черта над S означает, что это дифференциальная мольная величина (см., например, [3]). Поскольку $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ по определению не зависит от θ , то $\bar{S}_{\text{терм}}^s = \tilde{S}_{\text{терм}}^s$, где

тильда обозначает интегральную мольную величину.

В настоящей работе, как и в [2], исходными для расчетов были изотермы адсорбции, измеренные при разных температурах. Данные по *n*-пентану и *n*-гексану взяты из [4, 5], по *n*-гептану – из [6]. Было найдено, что изотермы для всех трех веществ и при всех температурах удовлетворительно описываются уравнением типа Ленгмюра. На рисунке представлены изотермы *n*-гептана в координатах p/a – p , в которых происходит спрямление, если зависимость $p = p(a)$ ($T = \text{const}$) подчиняется



Спрявление изотерм адсорбции *n*-гептана на цеолите NaX в линейных координатах уравнения Ленгмюра; 1 – 230, 2 – 250, 3 – 270, 4 – 290°C; черные точки – десорбция.

Таблица 1

Угле- водород	$-A$	B	T_x, K	$a_m, \text{ммоль/г}$	$\bar{S}^\circ$ (г, 298 K)	$\bar{S}^\circ$, (ж, 298 K)	$\bar{C}_p^\circ$, (ж, 298 K)
					Дж/(моль K)		
<i>n</i> -Пентан	17.14	6200	470.4	1.88	348.4	262.85	172.9
<i>n</i> -Гексан	17.44	7050	508.0	1.27	386.8	296.0	195.0
<i>n</i> -Гептан	16.90	7500	540.0	1.19	425.3	328.0	224.7

уравнению Ленгмюра. Из прямых, полученных в указанных координатах, были определены параметры уравнения: a_m и K_1 , где K_1 – константа адсорбционного равновесия (константа Генри). Было найдено также, что $\ln K_1$ в исследованных интервалах температур практически линейно зависит от $1/T$, т.е.

$$\ln K_1 = A + B/T \quad \text{или} \quad K_1 = e^A e^{B/T}, \quad (4)$$

где A и B – константы, а величина a_m от температуры не зависит (в [2] a_m – функция температуры). Таким образом, в данном случае для всех трех веществ оказалось справедливым термическое уравнение в форме

$$p = \frac{\theta}{1 - \theta} e^{-A} e^{-B/T}. \quad (5)$$

Значения параметров A , B и a_m приведены в табл. 1. С помощью уравнения (5) получается следующее расчетное уравнение для $\bar{S}_{\text{терм}}^\circ(T)$ (вывод аналогичен приведенному в [1]):

$$\bar{S}_{\text{терм}}^\circ(T) = \bar{S}^\circ(\text{г}, 298\text{K}) + R \ln p_0 + RA + \int_{298}^T \frac{\bar{C}_p(\text{г}, T)}{T} dT. \quad (6)$$

Здесь $\bar{S}^\circ(\text{г}, 298\text{K})$ – стандартная энтропия газа, p_0 – стандартное давление, равное 760 мм рт. ст.

Таблица 2. Сравнение величин $\bar{S}_{\text{терм}}^\circ(T)$ и $\bar{S}^\circ(\text{ж}, T)$, Дж/(моль K)

T, K	$\bar{S}_{\text{терм}}^\circ(T)$	$\bar{S}^\circ(\text{ж}, T)$
<i>n</i> -Пентан		
433.16	314.6	327.4
453.16	322.1	335.2
<i>n</i> -Гексан		
483.16	383.3	390.1
503.16	392.0	398.0
<i>n</i> -Гептан		
503.16	450.5	445.5
523.16	460.6	454.3

Сравнение $\bar{S}_{\text{терм}}^\circ(T)$ с $\bar{S}^\circ(\text{ж}, T)$ – энтропией жидкого углеводорода – проводилось, естественно, при температурах ниже критических (критические температуры T_x приведены в табл. 1). Поскольку температурная зависимость теплоемкости жидких углеводородов нами не была найдена, мы ограничились величиной $\bar{C}_p^\circ(\text{ж}, 298\text{K})$, что привело к некоторому (по-видимому, очень незначительному) занижению энтропии жидкости при $T > 298\text{K}$. Значения термодинамических величин и коэффициентов температурной зависимости теплоемкости газа $C_p(\text{г})$ взяты из справочника [7].

Результаты расчетов суммированы в табл. 2, из которой видно, что значения $\bar{S}_{\text{терм}}^\circ$ и $\bar{S}^\circ(\text{ж})$ близки, но не совпадают, как в [1]. Для *n*-пентана и *n*-гексана $\bar{S}^\circ(\text{ж}) > \bar{S}_{\text{терм}}^\circ$, а для *n*-гептана – наоборот. Однако следует иметь в виду, что при достигнутой точности эксперимента параметры A имеют, по-видимому, довольно большую погрешность, так что различия между $\bar{S}_{\text{терм}}^\circ$ и $\bar{S}^\circ(\text{ж})$ при строгой статистической обработке (для нее не хватает данных) могли бы оказаться на самом деле незначимыми.

Таким образом, уже для четырех адсорбционных систем (правда, одинаковой природы) обнаружена близость (если не совпадение) термических энтропий к энтропиям соответствующих жидкостей. Для модели Ленгмюра, как, впрочем, и для других решеточных моделей, молекулярная статистика дает следующее выражение для $\bar{S}_{\text{терм}}^\circ$ [3]:

$$\bar{S}_{\text{терм}}^\circ = R \left(\ln j_a + T \frac{\partial \ln j_a}{\partial T} \right), \quad (7)$$

где j_a – “внутренняя” сумма по состояниям адсорбированной молекулы, учитывающая колебания в молекуле, а также ее сложные движения в окрестности адсорбционного центра. Близость $\bar{S}_{\text{терм}}^\circ$ и $\bar{S}^\circ(\text{ж})$ свидетельствует о том, что потенциальное поле, в котором движется молекула внутри полостей цеолита, в каком-то отношении сходно с создаваемым молекулами жидкости,

окружающими данную выбранную частицу. Дополнительную информацию могли бы дать аналогичные расчеты, проведенные для систем, в которых адсорбент имеет плоскую однородную поверхность. Но там возникают дополнительные трудности, связанные с тем, что величина θ в значительной степени теряет физический смысл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопаткин А.А., Ягов В.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1950.
2. Ягов В.В., Лопаткин А.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 5. С. 1414.
3. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
4. Гаркавенко Л.Г., Джигит О.М., Киселев А.В. и др. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 1. С. 244.
5. Гаркавенко Л.Г., Джигит О.М., Киселев А.В., Микос К.Н. // Там же. 1968. Т. 42. № 4. С. 1033.
6. Рябухина Л.Г. Адсорбция предельных углеводородов кристаллами цеолита NaX: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1973.
7. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. М.: Химия, 1965. 159 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 542.98

О КИНЕТИЧЕСКОЙ ГИБКОСТИ ДОКОЗАГЕКСАЕНОВОЙ ЦЕПИ
С МЕТИЛЕНПРЕРЫВАЮЩИМИСЯ ДВОЙНЫМИ *цис*-СВЯЗЯМИ

© 1994 г. Н. К. Балабаев*, А. Л. Рабинович**, П. О. Рипатти**

*Российская академия наук, Институт математических проблем биологии, Пуццо

**Российская академия наук, Карельский научный центр,

Институт биологии, Петрозаводск

Поступила в редакцию 10.05.93 г.

Методом молекулярной динамики проведено сравнительное исследование на ЭВМ свойств цепей докозагексаена $C_{22}H_{34}$ и докозана $C_{22}H_{46}$ при температурах 276 и 320 К. Обнаружено, что в цепи докозагексаена амплитуда колебаний торсионных углов, отвечающих простым связям, примыкающим к двойным, оказалась примерно вдвое большей, а частота характерных колебаний в 3.5 раза меньшей, чем в цепи докозана. Определено среднее число конформационных переходов, приходящихся на один такой торсионный угол в докозагексаене, которое в ~6 раз больше, чем в докозанае.

Липидный бислой, составляющий основу биологических мембран, состоит из молекул фосфолипидов, линейные углеводородные цепи которых могут содержать различное количество двойных *цис*-связей. Для многих организмов полиненасыщенные цепи типа *цис*- $\Delta 4,7,10,13,16,19$ -докозагексаеноата (22:6) существенно необходимы в обеспечении нормальной жизнедеятельности [1, 2].

Одним из эффективных средств получения информации о таких молекулах является моделирование на ЭВМ. Цель данной работы – молекулярно-динамическое моделирование изолированных полиненасыщенной (докозагексаена $CH_3-CH_2-(CH_2-CH=CH)_6-CH_2-CH_3$) и насыщенной (докозана $CH_3-(CH_2)_{20}-CH_3$) цепей и расчет ряда динамических характеристик.

Все взаимодействия в этих молекулах были заданы потенциалом межатомного взаимодействия $U(r_1, r_2, \dots, r_N)$, который был представлен суммой составляющих – по валентным связям $\sum U_b$, по валентным углам $\sum U_\alpha$, по углам внутреннего вращения $\sum U_\varphi$, по неплоским отклонениям атомов, примыкающих к двойным связям $\sum U_{imp}$, по невалентным взаимодействиям атомов, разделенных тремя и более валентными связями $\sum \sum U_{nb}$. Силовые константы взаимодействий были заданы по литературным данным [3 - 5]. Уравнения движения (уравнения Ньютона) интегрировали численно по схеме Верле [6]. Сохранение полной энергии системы с точностью до трех знаков обеспечивал шаг интегрирования 2.5×10^{-16} с. Моделирование проведено при температурах ~276 и ~320 К; температуру определяли через среднюю кинетическую энергию, приходящуюся на одну степень свободы системы. Средние

характеристики вычислены по траектории 600 пс (первоначальный релаксационный участок траекторий отбрасывали).

Временные зависимости $\varphi_1(t), \varphi_2(t), \dots, \varphi_{21}(t)$ всех углов внутреннего вращения обеих молекул представляют собой колебания вблизи положений равновесия $\bar{\varphi}_i$, указанных в таблице. Эти значения $\bar{\varphi}_i$ (и соответствующие среднеквадратичные отклонения $\delta\varphi_i$) усреднены по всем однотипным участкам кривой $\varphi_i(t)$ данного угла вращения i и по всем однотипным углам вращения молекулы. Оказалось, что среднеквадратичные отклонения

Положения равновесия торсионных углов докозагексаена и докозана ($t_{уср}$ – время усреднения, пс; $\bar{\varphi}_i$ и $\delta\varphi_i$ – положение равновесия и среднеквадратичное отклонение, град)

Угол	$t_{\text{уср}}$	$\bar{\varphi}_i$	$\delta\varphi_i$	$t_{\text{уср}}$	$\bar{\varphi}_i$	$\delta\varphi_i$
	$T = 276 \text{ K}$			$T = 320 \text{ K}$		
$C_{22}H_{34}$						
CH_2-CH_2	280	0.2	11.2	137	0.2	12.2
	52	116.6	10.2	57	117.2	12.8
	—	—	—	8	—117.1	9.4
CH_2-CH	1758	—62.5	19.6	1174	—61.7	21.8
	1492	61.4	20.2	756	59.6	22.7
	8	—161.7	45.1	3	—174.7	40.5
$CH-CH$	2048	180.0	4.0	1384	180.0	4.3
$C_{22}H_{46}$						
CH_2-CH_2	3278	0.0	11.6	1584	0.3	13.1
	2169	—118.7	11.2	1212	—115.4	13.1
	1964	118.3	11.0	1222	116.5	13.0

углов, отвечающих простым связям $\text{CH}_2\text{—CH}$ (примыкающим к двойным) в цепи докозагексаена, почти вдвое больше таковых для углов вращения вокруг связи $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ в этой цепи и в молекуле докозана.

Вычислены автокорреляционные функции

$$A_i(\tau) = \langle (\varphi_i(t + \tau) - \bar{\varphi}_i) (\varphi_i(t) - \bar{\varphi}_i) \rangle_t,$$

где усреднение $\langle \dots \rangle_t$ проведено по однотипным участкам кривой $\varphi_i(t)$; затем проведено усреднение величин A_i по однотипным углам φ_i . Характерное время внутреннего вращения вокруг связи $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ (вычисленное по уменьшению величины соответствующего автокоррелятора в e раз) оказалось равным $(5 - 7) \times 10^{-14}$ с, для связи $\text{CH}_2\text{—CH}$ в цепи докозагексаена — в 3.5 раза больше. Количество конформационных переходов (т.е. переходов $\bar{\varphi}_i \rightarrow \bar{\varphi}_j$), приходящихся на один угол вращения вокруг связи $\text{CH}_2\text{—CH}$ в докозагексаене, отмечено за время машинного эксперимента в шесть раз больше, чем для связей $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ в цепи докозана.

Таким образом, кинетически более гибкой является молекула докозагексаена $\text{C}_{22}\text{H}_{34}$. Отметим, что она является также и термодинамически наиболее гибкой цепью [7 - 11], хотя в общем случае термодинамическая и кинетическая гибкость цепочки не обязательно коррелируют друг с другом [12]. Полученный результат служит дополнительным свидетельством в пользу выдвинутых

ранее [7, 8, 10] представлений о связи физических свойств полиненасыщенных цепей (их высокой термодинамической и кинетической гибкости, низким температурным коэффициентом размеров) с возможными функциями в биомембране.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кренс Е.М. Липиды клеточных мембран. Л.: Наука, 1981. 339 с.
2. Tinoco J. // Progr. Lipid Res. 1982. V. 21. № 1. P. 1.
3. Nelson D.J., Hermans J., Jr. // Biopolymers. 1973. V. 12. № 6. P. 1269.
4. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
5. Дашевский В.Г. Конформация органических молекул. М.: Химия, 1974. 432 с.
6. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. М.: Мир, 1987. 640 с.
7. Рабинович А.Л., Рипатти П.О. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. № 3. С. 752.
8. Рабинович А.Л., Рипатти П.О. // Биофизика. 1990. Т. 35. № 5. С. 775.
9. Рабинович А.Л., Рипатти П.О. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 245.
10. Rabinovich A.L., Ripatti P.O. // Biochim. Biophys. Acta. 1991. V. 1085. № 1. P. 53.
11. Rabinovich A.L., Ripatti P.O. // Chem. Phys. Lipids. 1991. V. 58. № 3. P. 185.
12. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986. 272 с.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 543.422.25:541.8

О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ В СИСТЕМЕ
МЕТИЛПРОПИЛКЕТОН–ХЛОРОФОРМ

© 1994 г. А. В. Сидорычева, А. Н. Петров, С. М. Кузьмин, Г. А. Альпер, Г. А. Крестов

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 31.05.93 г.

Измерены химические сдвиги протонов хлороформа в системе метилпропилкетон–хлороформ во всем интервале составов и диапазоне 278 - 318 К. Рассчитаны термодинамические параметры ассоциативных равновесий для моделей, включающих образование комплексов 1 : 1 и 1 : 2.

Свойства растворов алифатических кетонов в смесях с различными неводными растворителями уже исследовались рядом авторов [1 - 4]. Однако в качестве второго компонента использовался, как правило, инертный растворитель – четыреххлористый углерод, бензол, алканы [1, 2]. Комплексные исследования процессов ассоциации в растворах, если и проводились, то в основном для систем, в которые входили ацетон или метилэтилкетон [3, 4].

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение методом протонного магнитного резонанса (ПМР) процессов ассоциации метилпропилкетона как представителя ряда алифатических кетонов в растворах с хлороформом. Молекулы хлороформа, имея достаточно простое строение, обладают известной способностью к образованию водородной связи с молекулами других растворителей и в частности кетонов [5]. В результате этого исследования предполагалось определить наиболее вероятную стехиометрию комплексов метилпропилкетон–хлороформ и специфику влияния длины углеводородного радикала алифатического кетона на характер межмолекулярных взаимодействий в исследуемых системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

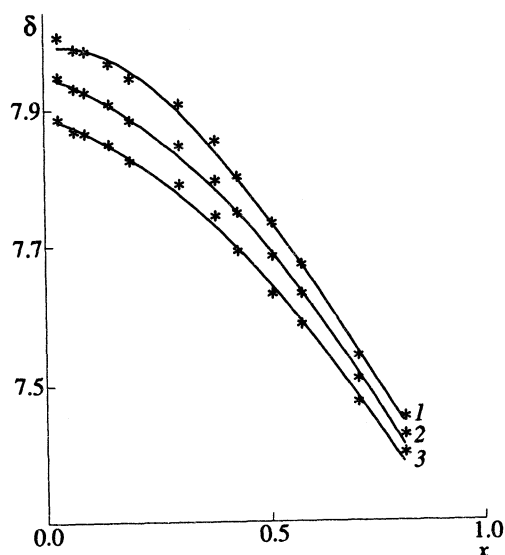
Спектры ПМР снимали на радиоспектрометре TESLA-BS-567A с точностью 0.05 м. д. относительно гексаметилдисилоксана, взятого в качестве внутреннего стандарта. Точность термостатирования образца 0.5 К. Растворители очищали по методикам, описанным в [6]. Растворы готовили весовым способом без контакта с атмосферой. Ампулы к спектрометру загружали в “сухом” боксе и закрывали герметичными крышками. Содержание воды в образцах контролировали методом газожидкостной хроматографии, оно не превышало 0.01%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости химического сдвига протонов хлороформа (δ) от состава $\delta = f(x)$, где x – мольная доля хлороформа, при различных температурах показаны на рисунке.

Ранее было отмечено, что хлороформ не образует самоассоциатов за счет водородной связи [7]. Температурный коэффициент химического сдвига ПМР для метилпропилкетона $\Delta\delta/\Delta T \approx 0.4 \times 10^{-3}$ м. д./К, что свидетельствует об отсутствии самоассоциации метилпропилкетона за счет водородной связи [8].

Обработку приведенных зависимостей целесообразно было провести с учетом полученных нами ранее результатов [9, 10] для систем ацетон–хлороформ и метилэтилкетон–хлороформ, для которых была отмечена необходимость учета наряду с образованием молекулярных комплексов



Зависимости химического сдвига протонов хлороформа от состава для системы метилпропилкетон–хлороформ при 278 (1), 298 (2), 318 К (3).

Константы равновесия (K_i , М) и энтальпии образования (ΔH , кДж/моль) комплексов хлороформа с метилпропилкетон

K_i	278 К	298 К	318 К	$-\Delta H$
$K_{11} \times 10^2$	20.8	15.5	11.96	10.2
$K_{21} \times 10^2$	1.41	0.94	0.66	14.1

1 : 1 образования комплексов 1 : 2. Здесь можно ожидать сходства механизмов образования водородной связи в растворах с хлороформом молекул ацетона, метилэтилкетона и метилпропилкетона, как представителей гомологического ряда алифатических кетонов. Статистическим критерием согласия выбранной модели ассоциативных равновесий с экспериментом служит R -фактор Гамильтона [11], выраженный в процентах. Как показывает моделирование, только образование комплексов 1 : 1 хорошо описывается зависимостью $\delta = f(x)$ в области составов $0.03 < x < 0.12$ (при 298 К значение $R = 0.02\%$, а для всей области составов – 0.7%). Таким образом, необходимо учитывать образование комплексов состава 1 молекула метилпропилкетона на 2 молекулы хлороформа.

С использованием полученных экспериментальных данных по методике [9] нами были рассчитаны константы равновесия и энтальпии образования (таблица) комплексов метилпропилкетона с хлороформом в интервале 278 - 318 К. Для полученной модели ассоциативных равновесий значения R находятся в пределах от 0.15 до 0.18%.

Как известно [12], с ростом углеводородного радикала в ряду алифатических кетонов наблюдается увеличение донорного числа, которое

является характеристикой способности вещества (кетона) к образованию водородных связей с молекулой второго компонента (хлороформа). В этой связи интересно отметить, что с увеличением углеводородного радикала (от ацетона к метилпропилкетону) наблюдается рост концентраций молекулярных комплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buta Singh // *Bul. Chem. Soc. Jpn.* 1984. V. 57. P. 2337.
2. Aroney M., Izsak D., Le Fevre R.J.W. // *J. Chem. Soc.* 1961. Sept. P. 4148.
3. Yadava R.R., Yadava S.S. // *Indian J. Chem.* 1981. V. A20. № 3. P. 221.
4. Haase R., Bruch B. // *Z. Naturforsch.* 1982. B. A36. № 8. S. 915.
5. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. С. 462.
6. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
7. Петров А.Н., Альпер Г.А. // *Журн. физ. химии.* 1991. Т. 65. № 7. С. 1826.
8. Альпер Г.А., Петров А.Н., Крестов Г.А. // *Журн. общ. химии.* 1988. Т. 58. № 10. С. 2189.
9. Никифоров М.Ю., Петров А.Н., Альпер Г.А., Крестов Г.А. // Там же. 1991. Т. 61. № 4. С. 837.
10. Куликова Е.Ю., Петров А.Н., Сидорычева А.В. и др. // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 8.
11. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. С. 360.
12. Макитра Р.Г., Пириг Я.М., Жевелюк Р.Б. // Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ. М., 1986. 19 с. – Деп. в ВИНТИ. № 628 - В86.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 536.7

ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРЕНИЯ БЕЗВОДНОГО ХЛОРИДА МЕДИ(II)
В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

© 1994 г. А. С. Монаенкова, А. А. Попова, В. Ф. Горюшкин, С. А. Лежава

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

Поступила в редакцию 06.07.93 г.

В герметичном качающемся калориметре измерены при 298.15 К энтальпии растворения безводного хлорида меди(II) в 1.06, 2.19 и 4.24 н. соляной кислоте.

Данная работа проводится в рамках долгосрочной программы по изучению термодинамической стабильности высокотемпературных сверхпроводящих металлоксидных керамик, в частности, соединение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+8}$ (фаза "123"). Величина энтальпии растворения безводного хлорида меди(II) в соляной кислоте необходима для расчета по термохимическим циклам энтальпии образования фазы "123", а также более простых фаз в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO}$ [1]. Отметим, что в литературе величины энтальпий растворения CuCl_2 (к) в соляной кислоте отсутствуют. В справочнике [2] приводятся данные по энтальпии растворения CuCl_2 (к) в $(22.33\text{HCl} + 1700\text{H}_2\text{O})$ и в $(141.2\text{HCl} + 1260\text{H}_2\text{O})$, равные соответственно (-34.6 ± 2.9) и (-15.9 ± 2.1) кДж/моль. Указанные величины получены косвенным образом из величины энтальпий реакций $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с 2 н. соляной кислотой [3] и величины энтальпии растворения $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 6.24 н. соляной кислоте [4] соответственно.

Измерения энтальпий изучаемых реакций в данной работе проводили при 298.15 К в герметичном качающемся калориметре с изометрической оболочкой, методика подробно описана в [5, 6].

Калориметрический стакан объемом 80 мл и устройство для разбивания ампул были изготовлены из титана. Специальными опытами было показано, что материал калориметрического сосуда и держателя ампул не реагирует с используемой кислотой.

Подъем температуры в опыте измеряли медным термометром сопротивления ($R(298.15 \text{ К}) = 235.70 \text{ Ом}$), включенным в мостовую схему. В качестве нуль-инструмента использовали микровольтмикроампервеберметр Ф-18, к выходу которого подключали автоматический одноканальный компенсационный самопишущий потенциометр КСП-4. Термометрическая чувствительность установки при нагрузке термометра током 4.5 мА составляет $3 \times 10^{-5} \text{ К/мм}$ шкалы КСП-4. Термостатирование воды в оболочке при помощи

малоинерционного нагревателя, реле и высокочувствительного ртутного контактного термометра осуществляли с точностью $5 \times 10^{-3} \text{ К}$.

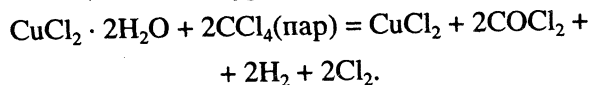
Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом при помощи потенциометрической схемы с точностью до нескольких сотых долей процента. Напряжение на нагревателе и образцовой катушке ($R = 1.000005 \text{ Ом}$) измеряли высокоомным потенциометром Р 363-2 класса точности 0.002%. Время пропускания тока измеряли частотомером-хронометром Ф 5080.

Тепловые значения калориметрической системы при наполнении калориметра $55.000 \pm 0.005 \text{ г}$ 2.19 и 4.24 н. соляной кислотой были найдены равными $(267.18 \pm 0.11) \text{ Дж/Ом}$ и $(247.64 \pm 0.53) \text{ Дж/Ом}$ соответственно.

Образцы безводного дихлорида меди были получены в Сибирском металлургическом институте (г. Новокузнецк). Получение кристаллического CuCl_2 проводили путем хлорирования порошкообразного $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (марки "ч. д. а.", ГОСТ 4167-74) парами четыреххлористого углерода с последующей отгонкой хлора. Для получения была использована методика, включающая нагрев и изотермическую выдержку исходного вещества в парах CCl_4 с одновременным вращением реакционного контейнера. Вращение контейнера позволяет ускорить процесс хлорирования и получить наиболее полное хлорирование исходного вещества за счет увеличения площади реакционной поверхности вследствие гранулирования продукта реакции.

Исходный образец $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ содержал (мас. %): вещества, не растворимые в воде, < 0.01 ; $\text{SO}_4^{2-} < 0.003$; $\text{N} < 0.005$; $\text{Fe} < 0.002$; $\text{As} < 0.00005$; $(\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^+) < 0.03$.

Реакция идет по уравнению:



Результаты измерения энтальпии растворения CuCl_2 (к) в соляной кислоте при 298.15 К

R_0 , Ом	δ , Ом	ΔR , Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta H$, кДж/моль
4.24 н. HCl					
235.58278	-0.00387	0.07424	0.11008	18.386	22.46
235.58734	-0.00446	0.15086	0.21717	37.359	23.13
235.56201	-0.01239	0.09892	0.14273	24.496	23.08
2.19 н. HCl					
235.55837	-0.00006	0.16271	0.16869	43.473	35.92
235.56002	-0.00053	0.13052	0.13581	34.872	34.52
235.55475	0.00424	0.13018	0.13436	34.783	34.81
1.06 н. HCl					
400.67587	0.00643	0.14998	0.15408	46.350	40.45
400.67176	-0.00306	0.12338	0.12408	38.429	41.32
400.41062	-0.04143	0.13598	0.13824	42.023	40.87
400.66825	0.00602	0.10420	0.10396	32.202	41.65

Примечание. Погрешность измерений выражена в виде 95%-го доверительного интервала. Измерения в 1.06 н. HCl выполнены на калориметрической установке № 2 ($R(298.15 \text{ К}) = 400.45$ Ом, тепловое значение $W = 309.04$ Дж/Ом). Средние значения ΔH в 4.24, 2.19 и 1.06 н. HCl равны соответственно (-22.8 ± 2.0) , (-35.1 ± 1.8) и (-41.1 ± 1.0) кДж/моль.

Образование безводного CuCl_2 протекало в герметичном реакторе, конструкция которого не допускала контакта полученного CuCl_2 с влагой воздуха на всех стадиях.

Полученный образец хлорида меди был проанализирован гравиметрически на содержание в нем ионов Cu^{2+} с использованием электролизера FLYN 1 производства Германии и на содержание ионов Cl^- обратным аргентометрическим титрованием. Найдено (мас. %): Cl – 53.08 ± 0.05

(теор. 52.73) и Cu – 47.10 ± 0.10 (теор. 47.26). Поскольку CuCl_2 является сильно гигроскопичным веществом, все работы с ним (а именно, отбор навесок для опыта и анализов, заполнение и герметизация ампул) проводились в специальной сухой камере.

Результаты измерения энтальпий растворения CuCl_2 (к) в соляной кислоте представлены в таблице, где приняты следующие обозначения: R_0 – сопротивление термометра при начальной температуре опыта, δ – поправка на теплообмен, ΔR – исправленный подъем температуры, g – масса образца, ΔH – изменение энтальпии в реакции.

При расчете количества теплоты Q , измеренной в опыте, были оценены величины следующих поправок: на приведение теплового эффекта к 298.15 К и на разбивание стеклянной ампулы (определено в специальных опытах). Величины указанных поправок лежали в пределах погрешности измерений и поэтому не вводились.

Отметим, что все найденные величины энтальпий растворения в соляной кислоте получены впервые.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, код проекта 93-03-18178.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1593.
2. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965 - 1982. Вып. 1 - 10.
3. Шукарев С.А., Лилич Л.С., Латышева В.А. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 91. С. 273.
4. Яцимирский К.Б., Харитонов В.В. // Журн. физ. химии. 1953. Т. 27. № 6. С. 799.
5. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Паилова Е.Б. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
6. Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.Н. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 3. С. 922.

УДК 543.544.541.183

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОДВИЖНОСТИ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

© 1994 г. С. А. Резников

Институт нефте- и углехимического синтеза при Иркутском государственном университете

Поступила в редакцию 10.05.93 г.

Информация, получаемая методом газовой хроматографии, интерпретирована с точки зрения представлений де Бура и Кембола. Установлена взаимосвязь между значением энтропии адсорбции, соответствующим этим представлениям, и газохроматографическим коэффициентом адсорбции. Рассмотрен способ расчета изменения энтропии при переходе вещества из состояния идеального газа в состояние локализованной адсорбции.

В работе [1] не рассмотрены положительные стороны метода де Бура [2]. Они заключаются в возможности исследования адсорбционных процессов путем сопоставления экспериментальных значений энтропии адсорбции с вычисленными статистическим методом. Чтобы такое сопоставление было корректным, ни в коем случае не следует сравнивать разнородные величины: дифференциальные (которые легче получить из эксперимента) и интегральные, сразу следующие из математической модели [1]. Де Бур [2] полагал, что из эксперимента получают дифференциальные величины. Однако в [1] показано, что в его методе экспериментальные данные преобразуются в интегральные величины, сопоставление которых с полученными из математической модели вполне корректно. Однако, неверное представление стало источником других ошибок, в основном связанных с неправильным описанием конфигурационной энтропии, которые рассматривались в [1]. Так как в газовой хроматографии осуществляются условия предельно малого заполнения поверхности, этот вклад можно не учитывать.

Здесь мы попытаемся для исследования подвижности молекул на поверхности адсорбента методом газовой хроматографии использовать представления де Бура [2] и Кембола [3], скорректированные в соответствии с термодинамической теорией физической адсорбции, разработанной А.А. Лопаткиным [4].

В методе де Бура и Кембола для расчета термодинамических функций следует задать два стандартных состояния: в газовой фазе и на поверхности. Так как газовая фаза и поверхность — это две различные системы, в каждой из них расчет изменения свободной энергии производится от своего стандартного состояния.

В [2] рекомендуется использовать следующие стандартные условия: $T = 298$ К, давление в газовой фазе $p_{\text{ст}} = 101325$ Па, давление на поверхно-

сти $\Phi_{\text{ст}} = 0.0338$ Н/м. В этом случае расстояние между молекулами адсорбированного вещества будет таким же, как между молекулами в газовой фазе.

Будем называть газохроматографическим коэффициентом адсорбции $K_{1,c}$ отношение количества вещества a на единице поверхности адсорбента к его концентрации в газовой фазе c :

$$K_{1,c} = a/c = 298 V_g^0 / 273s, \quad (1)$$

где V_g^0 и s — удельный удерживаемый объем адсорбата, приведенный к 273 К, и удельная поверхность адсорбента соответственно.

Двумерное давление связано с газохроматографическим коэффициентом адсорбции соотношением:

$$\Phi = RTa = RTK_{1,c}c = K_{1,c}p, \quad (2)$$

где R — газовая постоянная; T — температура, К; p — парциальное давление адсорбата.

Определим изменение свободной энергии моля вещества ΔF при переходе системы, представляющей собой идеальный газ под давлением $p_{\text{ст}}$, к системе, представляющей собой адсорбат на поверхности адсорбента при двумерном давлении $\Phi_{\text{ст}}$ и соответствующем ему давлении в газовой фазе p :

$$\Delta F^0 = RT \ln(p/p_{\text{ст}}) = RT \ln K_{1,c} - 14.916RT, \quad (3)$$

где ΔF^0 — свободная энергия адсорбции. Взаимосвязь между газохроматографическим коэффициентом адсорбции и энтропией адсорбции ΔS^0 будет определяться по формуле:

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta F^0) / T = RT \ln K_{1,c} + \Delta H^0 / T + 14.916R, \quad (4)$$

где ΔH^0 — энтальпия адсорбции. В [4] изменение энтальпии рассматривается при постоянном двумерном давлении и поэтому является интегральной величиной. Экспериментально по зависимости удельного удерживаемого объема от температуры

можно определить изостерическую теплоту адсорбции q_{st} – дифференциальную величину:

$$q_{st} = R [d \ln V_g / d (1/T)]. \quad (5)$$

Зависимость между интегральным изменением энтальпии и изостерической теплотой адсорбции выражается соотношением [1, 2, 4]:

$$\Delta H^\circ = -(q_{st} - RT). \quad (6)$$

Подставив это выражение в (4), находим уравнение для расчета энтропии адсорбции:

$$\Delta S^\circ = -q_{st}/T + R \ln K_{1,c} + 15.916R. \quad (7)$$

Чтобы установить характер движения адсорбированных молекул, следует значение энтропии адсорбции вещества сопоставить с величиной изменения энтропии, когда молекула потеряла одну степень свободы поступательного движения (делокализованная адсорбция, $\Delta S^\circ_{\text{пост}}$) и с изменением энтропии, когда молекула потеряла три степени свободы (локализованная адсорбция, $\Delta S^\circ_{\text{лок}}$).

Изменение энтропии в случае делокализованной адсорбции оценивается следующим образом [2, 3]. Энтропия поступательного движения в газовой фазе (трехмерного) S°_3 , Дж/(моль К), описывается уравнением Секкур–Тетроде

$$S^\circ_3 = R \ln(M^{3/2} T^{5/2}) - 9.63, \quad (8)$$

где M – молекулярная масса адсорбата.

Энтропия двумерного поступательного движения на поверхности описывается уравнением Кембола [3], которое после учета $\Phi_{\text{ст}}$ и преобразований превращается в выражение

$$S^\circ_2 = R \ln(MT^2) - 19.343. \quad (9)$$

Разность этих величин равна изменению энтропии, которому соответствует потеря молекулой одной степени свободы поступательного движения:

$$\Delta S^\circ_{\text{пост}} = S^\circ_2 - S^\circ_3 = R \ln(MT)^{1/2} - 9.713. \quad (10)$$

В данном случае движение по поверхности имеет следующий характер. Молекулы свободно передвигаются вдоль поверхности, но не могут от нее оторваться. Чтобы определить, как изменяется энтропия при переходе из состояния делокализованной адсорбции в состояние локализованной адсорбции, рассмотрим зависимость между энтропией адсорбции и величиной τ_0 [2], которая названа периодом колебаний перпендикулярно поверхности, хотя на самом деле зависит как от колебательных, так и от вращательных степеней свободы молекул [2]. Она связана с газохроматографическим коэффициентом адсорбции соотношением [5]:

$$K_{1,c} = \tau_0 (RT/2\pi M)^{1/2} \exp(q_{st}/RT). \quad (11)$$

С другой стороны, газохроматографический коэффициент адсорбции связан с дифференци-

альной теплотой и энтропией адсорбции соотношением [4]:

$$K_{1,c} = \exp(q_{st}/RT) \exp(\Delta S^\circ_{1,c}/RT), \quad (12)$$

где $\Delta S^\circ_{1,c}$ – дифференциальная энтропия адсорбции.

Из выражений (11) и (12) находим зависимость между дифференциальной энтропией адсорбции и величиной τ_0 :

$$\Delta S^\circ_{1,c} = R \ln \tau_0 + R \ln(RT/2\pi M)^{1/2}. \quad (13)$$

В случае делокализованной адсорбции, когда молекула потеряла одну степень свободы поступательного движения, но сохранила все вращательные степени свободы, величина τ_0 определяется выражением [2]:

$$\tau_0 = \tau_{0 \text{ пост}} = h/kT, \quad (14)$$

где k – константа Больцмана, h – постоянная Планка.

В случае локализованной адсорбции (молекула потеряла три поступательные степени свободы) де Буром предложено выражение для величины τ_0 [6], которое можно преобразовать к виду

$$\tau_0 = \tau_{0 \text{ лок}} = (h/kT)(Nh^2/\pi M k T \sigma), \quad (15)$$

где N – число Авогадро, σ – посадочная площадка молекулы. Величину σ можно оценить, если предположить, что она соответствует площади, приходящейся на одну молекулу в мономолекулярном слое жидкого адсорбата:

$$\sigma = (M/Nd)^{2/3}, \quad (16)$$

где d – плотность жидкости.

Изменение дифференциальной энтропии при переходе вещества из состояния делокализованной адсорбции в состояние локализованной адсорбции равняется изменению интегральной энтропии, так как в каждом состоянии дифференциальная энтропия отличается от интегральной на одно и то же слагаемое:

$$\Delta(\Delta S) = R \ln(\tau_{0 \text{ лок}}/\tau_{0 \text{ пост}}) = R \ln(Nh^2/2\pi M k T \sigma). \quad (17)$$

Поэтому изменение интегральной энтропии при переходе вещества из состояния идеального газа в состояние локализованной адсорбции ($\Delta S^\circ_{\text{лок}}$) будет описываться выражением:

$$\Delta S^\circ_{\text{лок}} = \Delta S^\circ_{\text{пост}} + R \ln(\tau_{0 \text{ лок}}/\tau_{0 \text{ пост}}). \quad (18)$$

В таблице сопоставлено изменение энтропии, соответствующее потере молекулой одной степени свободы ($-\Delta S^\circ_{\text{пост}}$) и трех степеней свободы ($-\Delta S^\circ_{\text{лок}}$) поступательного движения, с энтропией адсорбции (ΔS°), рассчитанной по литературным данным на графитированной саже (ГС) [7] и гидроксидированном силихроме (Г Сил) [8].

Расчет производился следующим образом. На основании значений теплоты и коэффициентов адсорбции при указанной в литературном источнике температуре рассчитывался коэффициент

Сопоставление энтропии адсорбции ($-\Delta S^\circ$) с изменением энтропии, соответствующим потере молекулой одной степени свободы ($-\Delta S^\circ_{\text{пост}}$) и трех степеней свободы ($-\Delta S^\circ_{\text{лок}}$) поступательного движения Дж/(моль К) при 298 К

Адсорбат	$-\Delta S^\circ_{\text{пост}}$	$-\Delta S^\circ_{\text{лок}}$	$-\Delta S^\circ$	
			ГС	Г Сил
Метанол	47.9	99.8	30.6	61.8
Этанол	49.3	106.4	39.5	89.3
Пропанол	50.4	111.0	47.8	99.9
Бутанол	51.3	114.8	56.1	109.3
Бензол	51.5	115.3	52.1	65.1
Толуол	52.2	118.3	66.7	72.2

адсорбции при стандартной температуре (298 К). Его значение использовалось для расчета энтропии адсорбции по формуле (7).

Из таблицы следует, что на графитированной саже энтропия адсорбции бензола и пропанола близка к значению энтропии, когда молекула потеряла одну степень свободы поступательного движения ($\Delta S^\circ_{\text{пост}}$). Это случай подвижной адсорбции по классификации Кембола [3]. Молекула вещества в результате адсорбции теряет одну поступательную степень свободы, все вращательные и колебательные степени свободы у адсорбированных молекул остаются такими же, как в идеальном газе. Сорбированные молекулы ведут себя как двумерный газ.

Энтропия адсорбции метанола и этанола на графитированной саже больше $\Delta S^\circ_{\text{пост}}$ (случай сверхподвижной адсорбции по классификации Кембола [3]). Молекулы не только свободно передвигаются по поверхности и у них сохранены все вращательные и колебательные степени свободы, но они могут еще совершать колебательные движения перпендикулярно поверхности с низкой частотой (отрываясь от нее), т.е. у них частично сохраняется третья степень свободы.

У пропанола и бутанола энтропия адсорбции на гидроксильированном силихроме близка к значению, соответствующему потере молекулой трех степеней свободы поступательного движе-

ния. Возможно, их адсорбция локализована. В остальных случаях энтропия адсорбции меньше $\Delta S^\circ_{\text{пост}}$, но значительно больше $\Delta S^\circ_{\text{лок}}$ (случай ограниченно-подвижной адсорбции по классификации Кембола [3]). Адсорбированные молекулы могут свободно передвигаться по поверхности, но возможности вращения у них ограничены.

Недостатки такой интерпретации рассмотрены в [1]. В основном они связаны с представлением об отсутствии взаимодействия между поступательными, вращательными и колебательными движениями и с допущением, что экспериментальные избыточные величины соответствуют неизбыточным величинам для некоторого приповерхностного слоя. Молекулярно-статистическая теория адсорбированных явлений разработана недостаточно. Поэтому пока метод де Бура и Кембола, использованный для интерпретации хроматографических данных, может служить источником информации при исследовании адсорбции. Он может быть полезен и при разработке статистических моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопаткин А.А., Гарковенко Л.Г. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1139.
2. Де Бур Я.Х. Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 290 с.
3. Кембол Ч. // Катализ. Вопросы теории и методы исследования / Под ред. А.А. Баландина, А.М. Рубинштейна. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. С. 18.
4. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
5. Резников С.А., Сидоров Р.И. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3089.
6. Де Бур Я.Х. // Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических соединений / Под ред. А.А. Баландина, А.М. Рубинштейна. М.: Изд-во иностр. лит., 1959. С. 18.
7. Киселев А.В. // Всесоюз. конф. по газовой хроматографии. Дзержинск, 1966. Т. 3. С. 15.
8. Моисеева К.И., Крылова К.П., Сакодынский К.И. // Газовая хроматография. М.: НИИТЭХИМ, 1967. Вып. 5. С. 60.