

Том 68, Номер 4

ISSN 0044-4537

Апрель 1994

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**Главный редактор
В.М. Грязнов**



МАИК НАУКА

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 68 № 4 1994 Апрель

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. Полтораки,
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чишков, 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 4, 1994

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

Термическая аккомодация в системе диоксид углерода–металл

Н. Х. Зими́на, И. Г. Фоми́чева

581

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Термодинамические свойства кристаллов гидридов щелочных металлов с различным изотопным составом

М. Н. Магомедов

589

Теплопроводности тройных смесей *n*-октан–изооктан–октен-1 при высоких давлениях

Д. Я. Назиев

595

Стабильные и метастабильные фазы в системе кадмий–сурьма

В. И. Горячева, И. Б. Куценок, В. А. Гейдерих

599

Стандартные энтальпии образования некоторых иттрийсодержащих высокотемпературных керамик

А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Зайцева, М. А. Быков, М. Л. Ковба

603

Вычисление бинарной функции распределения методом ускоренной сходимости рядов теории возмущения

И. П. Базаров, П. Н. Николаев

607

Об образовании эвтектики системы алюминий–кремний

А. Н. Чичко, Н. П. Юркевич, В. Ф. Соболев, К. Н. Каспаров

610

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Влияние меди на свойства монодисперсных Pd-золей

Н. А. Закарина, М. К. Юсупова, Л. Р. Крылова, А. Ш. Куанышев

614

Твердофазное окислительно-восстановительное взаимодействие гетерополиоксидов 12-го ряда с хлоридами натрия, калия и кальция

В. Н. Гак, Ж. Ахорукмейе

617

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Температурная зависимость плотности водных растворов *n*-бутилового спирта

А. Н. Шахвердиев, Я. М. Назиев, Д. Т. Сафаров

620

Парциальные теплоты разбавления водных растворов солей

А. Б. Здановский

623

Температурная зависимость коэффициента диффузии в неидеальных жидких смесях	
<i>А. Ш. Бикбулатов</i>	629
Сольвофобный эффект и зависимость адиабатической сжимаемости от концентрации	
<i>Л. В. Ланишина</i>	632
Гидрофобная модель структуры ассоциатов молекул воды	
<i>С. В. Зенин, Б. В. Тяглов</i>	636
Транспортные свойства алкилпиридиниевых катионов в водных растворах	
<i>К. Н. Сурков, Н. Н. Кочурова</i>	642

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Моделирование молекулярных систем методом идеальной симметрии для выявления количественных соотношений “структура–свойство”	
<i>А. А. Торопов, А. П. Торопова, Р. А. Муфтахов, Т. Т. Исмаилов, А. Г. Муфтахов</i>	645
Математическое описание коллапса кооперативных структур в полимерных мембранах с помощью локальных моделей ближнего взаимодействия	
I. Постановка задачи	
<i>Е. П. Агеев, А. В. Вершубский</i>	649
Конформационный анализ диметилметоксисилана и диметилхлорметоксисилана (неэмпирический расчет)	
<i>Л. В. Христенко, В. С. Мастрюков, Ю. А. Пентин, Дж. Е. Боггс</i>	656
Колебательная преддиссоциация комплекса $\text{Ne} \cdots \text{Br}_2(\text{V})$	
I. Квантовая динамика	
<i>А. А. Бучаченко, А. Ю. Байсоголов, Н. Ф. Степанов</i>	660

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбция воды перфторированными мембранными материалами, обработанными раствором хлорного железа	
<i>Б. В. Гостев, В. Е. Островский</i>	668
Структура адсорбционных слоев метиленового голубого на поверхности лигнина	
<i>Н. А. Мамлеева, Т. Р. Писарева, В. В. Лунин</i>	671
Термическая энтропия ряда углеводородов, адсорбированных на графитированной саже	
<i>А. А. Лопаткин, Р. С. Петрова</i>	675
Совместные адсорбционные слои хлорофиллов <i>a</i> и <i>b</i> на неполярной поверхности	
<i>Т. Н. Кропачева, Н. А. Мамлеева</i>	680
О связи гистерезиса смачивания с диэлектрической проницаемостью жидкости	
<i>Г. А. Григорьев, Т. В. Ингерова, Н. К. Казарьян</i>	685
Сорбция ионов меди и кадмия природными сорбентами	
<i>Л. Б. Наумова, О. В. Чащина, Н. П. Горленко</i>	688

Кислотные свойства поверхности диоксида циркония, модифицированного оксидами Me_2O_3 ($Me = Sc, Y, La$)

А. Н. Харланов, Е. В. Лунина, В. В. Лунин

692

Особенности низкотемпературной адсорбции и дезактивации синглетного кислорода на оксидах металлов и стеклах по данным методов полупроводниковых сенсоров и рассеяния молекулярных пучков

И. А. Мясников

698

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Высокоэффективная препаративная жидкостная хроматография низкого давления

В. П. Чижков, Н. Э. Варивончик

705

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние метильных групп на параметры флуоресценции и константу интеркомбинационной конверсии ароматических молекул

В. П. Зволинский, Н. И. Нижегородов

709

Люминесцентная спектроскопия продуктов низкотемпературного фотолиза 2,2-*n*-циклофана

Р. Н. Нурмухаметов, Н. В. Рыжакова, А. В. Пибалк, И. Е. Кардаш

714

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Модель переходного состояния как результат пересечения двух термов Морзе в приложении к реакциям атомарного водорода

Е. Т. Денисов, В. Е. Туманов

719

Транспортные коэффициенты для многокомпонентной флюидной среды

Я. М. Буждан

726

Проблемы селективности сопряженных реакций

Т. М. Нагиев

733

Зависимость экстракционной способности от строения экстрагентов (при извлечении органических веществ)

А. М. Розен, Б. В. Крупнов

737

Механизм возвратно-последовательной дегидратации кристаллогидратов фосфатов

С. Г. Терешкова

742

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Расчет коэффициентов адиабатической и изотермической сжимаемости в модельном кристалле и стекле при наличии вакансий модифицированным методом молекулярной динамики

А. К. Ашуров, Х. Насруллоев, О. К. Халилов

747

Расчет изотермы адсорбции *n*-октана из *n*-гексана по изотермам адсорбции из смесей этилацетат–*n*-октан и этилацетат–*n*-гексан

Н. А. Окишева, И. С. Родзивилова, М. Н. Рахлевская

750

Температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов системы кремний–олово

В. И. Ниженко, Ю. И. Смирнов

752

К расчету температуры замерзания водных растворов некоторых неэлектролитов <i>В. В. Малярченко</i>	755
Магнитоадсорбция триэтиламина, бензола и кислорода на γ -оксидах железа <i>Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова</i>	759
Кинетика обмена хлорида на органические анионы на сильноосновном волокнистом ионите ФИБАН А-1 <i>В. С. Солдатов, О. П. Попова, А. А. Шункевич</i>	763
Принцип разделения бинарных смесей проявительной циркуляционной хроматографией <i>В. П. Чижков, Н. Э. Варивончик</i>	766

УДК 536.23

ТЕРМИЧЕСКАЯ АККОМОДАЦИЯ В СИСТЕМЕ ДИОКСИД УГЛЕРОДА–МЕТАЛЛ

© 1994 г. Н. Х. Зими́на, И. Г. Фоми́чева

Московский институт инженеров железнодорожного транспорта

Поступила в редакцию 06.07.93 г.

Рассмотрена роль термической аккомодации в системе газ–металл при определении теплопроводности диоксида углерода при 300 К и выше. Предложен метод сравнительного анализа для случая отсутствия прецизионных данных.

Обоснован вывод о том, что искажение хода зависимости теплопроводности диоксида углерода от давления в начальной части, отмеченное многими исследователями, обусловлено не конвекцией, а влиянием термической аккомодации на границе газ–твердое тело и ее аномалии.

Рассмотрены величины теплопроводности диоксида углерода при атмосферном давлении в интервале 300 - 1000 К, определенные стационарными и нестационарными методами, приведены скорректированные значения и рекомендованные данные, подтверждающие необходимость тщательной оценки неполного молекулярного энергообмена на границе газ–твердое тело.

Термическая аккомодация (неполный молекулярный энергообмен) в системе газ–металл и связанный с ней температурный скачок на границе газ–твердое тело оказывают значительное влияние на точность измерений теплопроводности λ .

Теплопроводность диоксида углерода изучалась длительное время многими исследователями. Однако из-за расхождения данных разных авторов до сих пор нет даже достаточно точной температурной зависимости при атмосферном давлении. Парадоксальность положения заключается в том, что несмотря на огромный накопленный экспериментальный материал по теплопроводности диоксида углерода его невозможно использовать для технических и научных целей. Причина, на наш взгляд, как было показано на примере других газов, состоит в неучете или неполной оценке роли термической аккомодации (ТА) и ее аномалии, условно названной эффектом пленки (ЭП), при изучении теплопроводности. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Большинство экспериментальных результатов, полученных стационарными методами, представлены в [1]. В последние 10 лет резко возросло число работ, использующих нестационарный метод нагретой нити (н. н. н.). После появления серии экспериментов, выполненных этим методом с прецизионной точностью 0.3 - 0.5% оказалось возможным проанализировать более детально с позиции влияния ТА и ЭП уже имеющиеся данные и вновь обратиться к основным результатам [2 - 26]. Они включены в табл. 1 и разделены на две части: 1) измерения при атмосферном давлении и ниже, 2) определение теплопроводности при $p \geq 0.1$ МПа.

В настоящей работе уточнены и обобщены результаты влияния ТА и ЭП на определение теплопроводности диоксида углерода в газовой фазе при 300 К и выше.

Остановимся на одной из главных реперных точек (300 К) и определим надежные значения λ . Измеренные разными авторами величины теплопроводности при 300 К или интерполированные значения $\lambda_{\text{и}}$ к этой температуре даны в табл. 1 - 3. Полученные на различных установках результаты целесообразно сравнить при одинаковой температуре с заведомо недостоверными коэффициентами теплопроводности. Такой необычный подход сразу позволяет отделить группу ненадежных значений и сузить круг достаточно достоверных величин λ , чтобы обосновать выбор наиболее вероятного коэффициента теплопроводности. Это особенно важно для диоксида углерода, так как число измерений велико, а результаты разных авторов очень редко согласуются.

Выберем для сравнения несколько фундаментальных исследований [2 - 5, 10], выполненных стационарным методом нагретой нити, в которых при одной и той же температуре наряду с диоксидом углерода изучена теплопроводность ряда других газов.

Во всех работах, проведенных стационарным методом нагретой нити, были обнаружены одни и те же особенности: нарушение прямой пропорциональности обратных величин кажущейся теплопроводности ($1/\lambda_{\text{к}}$) и давления ($1/p$), которая использовалась при определении скачка температуры на границе газ–твердое тело для малых давлений.

Таблица 1. Экспериментальные (λ_n), скорректированные ($\lambda_{ск}$) и рекомендуемые (λ_p) значения теплопроводности (мВт/(м К)) диоксида углерода при $p \leq 0.1013$ МПа

Авторы	Метод	D , мм	δ , мм	d , мм	T , К	p , мм рт. ст.	λ_n	$\lambda_{ск}$	λ_n^*	$\lambda_{ск}^*$	λ_p
Грегори, Маршалл [2]	I	28.04	–	0.100	280	4.9 - 776	15.39	15.55	17.17	17.31	15.7
Дикинс [3]	I	6.69	–	0.075	285	11 - 83	15.55	15.85	16.88	17.18	16.2
Джонстон, Грилли [4]	I	8.00	–	0.250	280	10, 50, 100	15.12	–	–	–	15.7
Варгафтик, Олещук [5]	I	5.06	–	0.108	824	10 - 760	56.05	60.10	–	–	61.2
Франк [6]	I	10.00	–	0.040	276	250	14.49	–	16.6	–	15.4
Кейс [7]	II	2.50	3.95	–	323	760	18.05	–	16.0	17.5	19.5
Шингарев [8]	I	–	–	–	310	760	17.79	–	16.9	–	18.4
Вайнс [9]	II	6.00	2.0	–	543	760	37.60	–	–	–	38.6
Гайер, Шефер [10]	I	4.20	–	0.100	373	250, 500, 750	23.20	–	16.8	–	23.9
Ван-Дейл [11]	III	–	–	4×0.05	296.8	≤ 760	16.30	–	16.5	–	15.1
Хаарман [12]	IV	–	–	0.003	328	≤ 760	18.83	–	16.37	–	20.0
Петрелис, Сторвик [13]	V, VI	2.54	–	0.025	400.5	110 - 520	25.81	–	17.44	–	26.34
		1.95	–	–	652		44.82				47.80
		1.27	–	–	889		62.09				66.0
Дейкема [14]	VII	2.13	–	0.025	300	10 - 1500	16.70	–	16.7	–	17.5

Примечания. Значение $p_{та} = 0.1$ МПа. Материал установки в [7] – Ag, в [13] – W, в остальных работах – Pt. Методы: I – нагретой нити, II – коаксиальных цилиндров. III – термистера, IV – нестационарный метод нагретой нити, V – испаряющегося источника, VI – термоколони, VII – двухпроводочный капиллярный; λ_i^* – интерполяция λ_i к 300 К; d – диаметр нити, δ – зазор между коаксиальными цилиндрами, D – внутренний диаметр трубки; для метода II вместо D приведен диаметр эмиттера $D_э$. Авторы [14] для определения λ использовали только интервал 10 - 400 мм рт. ст.; они полагали, что в интервале 400 - 1500 мм рт. ст. отклонения от линейности происходят вследствие конвекции.

Таблица 2. Значения λ_n и λ_p (мВт/(м К)) диоксида углерода при различных температурах и давлениях

T , К	λ_n	λ_p	T , К	p , мм рт. ст.	λ_n	T , К	λ_n
[4]			[6]			[8]	
190	8.90	8.9	197	250	9.30	214	10.58
200	9.51	9.5	276	250	14.49	227	11.40
210	10.15	10.2	386	240	22.69	235	11.98
220	10.80	10.8	460	230	27.76	249	12.79
230	11.48	11.5	576	220	36.22	273	14.65
240	12.17	12.2	598	160	38.02	304	17.35
250	12.88	12.9	598	320	38.39	310	17.79
260	13.61	13.7	[5]			[10]	
270	14.36	14.6	325	10 - 760	18.06	373	23.20
280	15.12	15.7	328		18.38	473	31.60
290	15.89	16.6	392		23.41	573	39.40
300	16.68	17.5	410		24.68	673	46.40
310	17.48	18.4	441		27.35	773	53.00
320	18.30	19.2	459		28.75	873	59.00
330	19.14	20.1	489		31.20	973	64.80
340	20.00	21.0	608		40.76	1073	70.40
350	20.88	21.9	625		42.19	1173	75.40
360	21.78	22.8	704		47.83	1273	80.40
370	22.68	23.7	805		55.10	1373	84.90

Таблица 2. Окончание

T, K	λ_n	λ_p	T, K	$p, \text{мм рт. ст.}$	λ_n	T, K	λ_n
380	23.57	24.5	824	760	56.06	[12]	
			881		61.65	328	18.83
	[9]			[7]		348	20.37
543	37.60	38.6	273	760	14.49	368	22.02
823	58.20	61.2	323		18.05	388	23.63
1033	73.30	75.5	423		26.25	408	25.36
1173	81.20	—	523		35.00	428	26.98
			623		44.30	448	28.61
						468	30.29

Примечание. Значения других параметров, определенные в указанных работах, см. также в табл. 1.

Анализ многочисленных данных о теплопроводности диоксида углерода показал [27], что для 300 К получены заниженные значения (16.5 - 17.0 мВт/(м К)) вследствие учета температурного скачка только в области линейной зависимости (10 - 400 мм рт. ст., первая стадия оценки ТА) и того, что не был определен ЭП, возникающий в диапазоне умеренно плотных газов (вторая стадия оценки ТА). Нарушение линейности при приближении к 0.1 МПа многие авторы ошибочно считали проявлением конвекции. Экспериментально и теоретически было неоднократно показано, что такое объяснение неверно.

Это продемонстрировано при анализе данных [10] по азоту (см. [28]) и диоксиду углерода (см. [29 - 32]). В [10] при введении поправки на якобы существующую конвекцию была проведена экстраполяция зависимости $1/\lambda_k = f(1/p)$ к $1/p = \infty$ (а не к $1/p = 0$ для коррекции на температурный скачок), что резко снизило результаты. Значения λ , полученные в других исследованиях, близкие к данным [10] или более низкие, должны быть признаны заведомо недостоверными. Их можно использовать только после коррекции на ТА и ЭП. Нелинейность зависимостей, аналогичных $1/\lambda_k = f(1/p)$, представленных на рис. 4 работы [3], рассматривалась также как доказательство конвекции, но в [33] было установлено, что она свидетельствует об эффекте пленки для CO_2 и SO_2 .

В работах [2 - 7], где возможна дополнительная коррекция на ТА и ЭП или где влияние ТА и ЭП из-за геометрии аппаратуры невелико [13], величина λ при 300 К составляет 17.3 - 17.5 мВт/(м К), что соответствует рекомендуемым λ_p (табл. 1, 2).

Зависимость теплопроводности от давления до недавнего времени чаще всего измерялась методом коаксиальных цилиндров (к. ц.). Вследствие возникновения температурного скачка на поверхностях обоих цилиндров ТА и ЭП намного больше, чем для стационарного метода нагретой нити, и обнаруживаются при давлениях, значи-

тельно превышающих 0.1 МПа. Это видно на рис. 1, где приведены экспериментальные зависимости $\lambda = f(p)$ для 298 К [17, 20, 23].

Результаты [17] с разрывом от 2.7 до 5.5 МПа дополнены данными в этой области более поздних исследований [20, 23]. На рис. 1 различимы две области. В области 1 (ниже 2.5 МПа) заметен различный характер изменения теплопроводности с давлением. В области 2 (начиная с 2.5 МПа и выше) значения λ из [20] и [23] хорошо согласуются и соответствуют результатам [17] при высоких давлениях. Отсутствие единой зависимости в

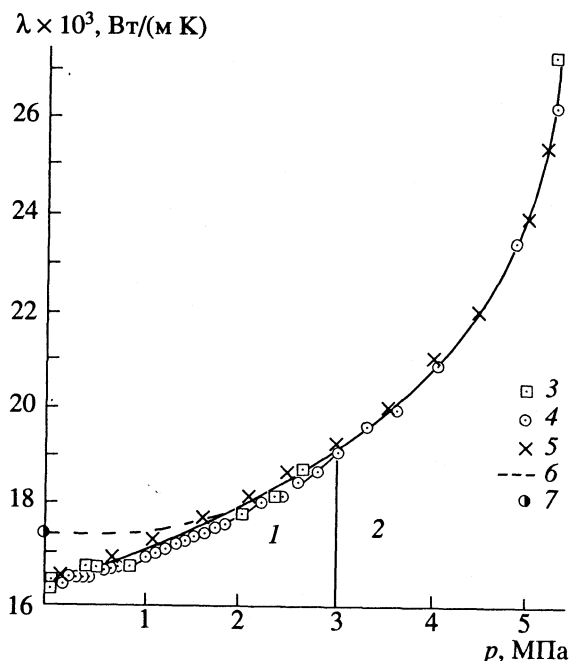


Рис. 1. Зависимость теплопроводности диоксида углерода от давления при 298 К по данным разных авторов; 1 — область влияния термической аккомодации и эффекта пленки, 2 — область влияния эффекта давления; экспериментальные данные: 3 — [17], 4 — [20], 5 — [23], 6 — предполагаемый ход зависимости, 7 — значение λ_0 , экстраполированное по предполагаемому ходу.

Таблица 3. Экспериментальные (λ_n), скорректированные ($\lambda_{ск}$) и рекомендуемые (λ_p) значения теплопроводности (мВт/(м К)) диоксида углерода при $p \geq 0.1013$ МПа

Авторы	Метод	Характеристики установки				T, К	p, МПа	λ_n	$\lambda_{ск}$	λ_n^*	$\lambda_{ск}^*$	λ_p	P _{та} , МПа
		D, мм	δ , мм	d, мм	материал								
Ротман [15]	II	36.8	0.6	—	Ag	648	0.005 - 4.0	46.8	47.6	—	—	47.4	0.3
Голубев, Кияшова [16]	VIII	12 - 13.8	0.3 - 1.8	—	Cu	960	0.012 - 2.0	66.9	70.9	—	—	70.8	
						293	0.1 - 50.52	16.14	17.0	16.78	17.58	16.88	1.5
						299	0.1 - 50.52	16.67	17.5	16.76	17.59	17.41	1.6
						303	0.1 - 49.93	16.87	17.8	16.61	17.54	17.76	1.75
						306	0.1 - 50.32	17.12	18.1	16.58	17.57	18.03	1.8
						308	0.1 - 51.01	17.30	18.2	16.60	17.50	18.24	1.8
						313	0.1 - 49.93	17.50	18.4	16.36	17.26	18.64	2.0
						323	0.1 - 50.71	18.50	19.50			19.52	1.5
						345	0.1 - 50.02	20.24	21.50			21.46	2.0
						385	0.1 - 50.23	23.62	25.00			25.00	2.5
						423	0.1 - 50.32	26.80	28.00			28.30	3.0
						473	0.1 - 45.71	30.90	32.00			32.70	3.5
						522	0.1 - 29.92	34.82	36.90			36.87	5.0
						570	0.1 - 24.62	38.75	40.50			41.20	7.0
Ле Нендр и др. [17]	II	20	0.2	—	Ag	298	0.1 - 104.1	16.3	17.4	16.48	17.58	17.50	
Ле Нендр и др. [18]	II	20	0.2			328	0.1 - 8.11	18.7	20.10	16.24	17.64	20.0	4.0
						352	0.1 - 8.1	20.05	22.20	15.47	17.54	22.1	5.0
						370	0.1 - 9.1	21.3	23.7			23.7	5
						455	0.1 - 9.1	28.2	30.7			31.1	7
						529	0.1 - 45.4	34.8	37.1			37.5	8.5
						551	0.1 - 18.1	36.6	39.1			39.3	9.0
						724	0.34(50.7)	49.9				53.6	1.5
							1.5	50.3					
						829	1.0(106)	59.5				61.6	7.9
	7.9	60.2											
Клиффорд, и др. [19]	IV		0.45	0.005	Pt	873	6.9(93.1)	63.4				64.8	6.9
						951	7.6(104.8)	68.9				70.2	7.6
						961	5.1(33.3)	71.0				70.9	5.1
						300.5	0.601 - 5.92	16.85	17.5	16.8	17.50	17.54	2
						298	0.004 - 4.85	16.32	17.34	16.49	17.51	17.52	1.5
						304	0.007 - 5.27	16.86	17.85	16.50	17.50	17.85	1.5
Снел и др. [20]	I, II		0.45	0.1	Cu, Pt	323	0.067 - 5.48	18.22	19.50	16.22	17.50	19.52	2
						302	0.42 - 5.42	17.00	17.70	16.83	17.53	17.68	1.7
						316	0.30 - 24.38	18.00	18.90	17.86	18.76	18.91	1.8
Скотт и др. [21]	IV	—	—	0.077	Pt	348	0.63 - 24.56	20.37	21.70	—	—	21.72	2.9
						303	2.05 - 4.51	16.7	—	16.41	—	17.73	—
						308	0.1 - 4.02	17.7	—	17.00	—	18.20	—
Юризан и др. [22]	II	20.01	0.32	—	сталь	317	0.1 - 2.03	18.0	—	—	—	19.01	—
						323	0.1 - 3.93	18.4	—	—	—	19.51	
						298	0.1 - 5.42	16.5	17.3	16.7	17.5	17.32	1.3
						300.5	0.619 - 3.90	16.84	17.5	16.8	17.5	17.54	1.3
Женг и др. [23]	II	26.00	0.25	—	Cu	380	2.06 - 25.10	23.19	24.3	—	—	24.5	—
Имаши и др. [24]	IV	—	—	0.0077	Pt	430	1.95 - 28.40	27.38	29.00	—	—	28.9	—
Джонс и др. [25]	IV	—	—	0.007	Pt	470	1.83 - 30.60	31.16	32.50	—	—	32.4	—
						308	0.68 - 6.20	17.31	18.3	16.6	17.6	18.2	1.7
						333	0.43 - 6.06	19.53	20.33	—	—	20.4	2.5
Миллат и др. [26]	IV	—	—	0.007	Pt	379	0.67 - 6.66	23.25	24.8	—	—	24.5	3.8
						425	0.77 - 3.50	27.34	28.6	—	—	28.5	3

Примечания. Авторы [16] использовали Cu с Ni-покрытием; VIII – метод регулярного теплового режима. В скобках указан верхний предел измерений по давлению. См. также примечания к табл. 1; $p_{та}$ – верхняя граница проявления ТА.

области 1 не может быть связано с конвекцией. Хорошая согласованность данных при больших давлениях указывает, что ее нет ни в области 2, ни тем более в 1. Вообще, при условиях измерений в [17, 20, 23] возникновение конвекции невозможно, что подтверждается расчетом критерия Релея. При наличии конвекции исследования зависимости теплопроводности от давления теряли бы смысл. Все наблюдаемые различия в области 1 должны определяться только влиянием ТА и ЭП. Степень проявления этих эффектов связана с различием в геометрии установок и материалов нагревателей.

Действительно, данные [17, 20, 23] получены по одинаковой методике при одной и той же температуре, но на установках, отличающихся материалом нагревателей, зазорами δ и диаметрами внутренних цилиндров d (табл. 3). Наибольшее влияние ТА и ЭП можно ожидать для данных [17]: нагреватель из серебра, а не из меди как в [20, 23], и зазор минимальный. Как известно, молекулярный энергообмен ухудшается и коэффициент ТА падает с возрастанием различия масс молекул на границе газ–твердое тело, а температурный скачок растет с уменьшением зазора δ . Однако результаты [20] близки к заниженным данным [17], несмотря на использование меди и самого большого зазора. Причина заключена в особенностях установки [20]. Уменьшение диаметра внутреннего цилиндра до 2.1 мм (см. [32]) резко увеличивает на нем температурный скачок по сравнению с другими исследованиями. В [20], где данных значительно больше, чем в [17, 23], зависимость $\lambda = f(p)$ в области 1 имеет четко выраженный “ступенчатый характер” вследствие, видимо, “скачкообразного” изменения коэффициентов ТА (см. [34, 35]). В [23] влияние ТА и ЭП оказывается наименьшим.

Параболический ход зависимости λ от p (рис. 1) в соответствии с результатами при высоких давлениях в области 2 приводит к значению $\lambda_0 = 17.4$ мВт/(м К) при 298 К и атмосферном давлении, что в среднем на 5.5% выше измеренных величин λ_n в рассмотренных работах.

В области низких температур теплопроводность диоксида углерода исследована мало. Сравнивая основные результаты (табл. 1–3), полученные стационарными методами, следует отметить, что влияние ТА проявляется даже при температурах ниже 0°C.

Данные [4, 6], где используется только область малых давлений, заведомо низки, что подтверждает интерполяция теплопроводности к 300 К. Результаты [8] несколько выше приведенных в [4] и их можно считать более достоверными, хотя область низких температур требует дополнительных исследований. Для средних и высоких температур особое внимание следует обратить на исследования теплопроводности диоксида углерода при давлениях, превышающих атмосферное.

Для диапазона средних температур в последние годы все чаще применяют нестационарные методики. Среди них первое место занимает нестационарная модификация классического метода нагретой нити (н. н. н.), что вызвано стремлением повысить точность измерений до 0.3–0.5%.

Необходимость использовать тонкие нити-нагреватели толщиной ~ 7 –10 мкм повлекла значительное возрастание температурных скачков на границе газ–твердое тело. Влияние ТА и ЭП расширилось в область давлений, значительно превышающих атмосферное, даже для газов, имеющих молекулярную массу во много раз большую, чем гелий и водород [36]. Исключить эти эффекты исследователи решили, казалось бы, наиболее логичным путем, начав измерения теплопроводности с давлений, при которых они заведомо не должны были проявляться. Нижний предел измерений по давлению был отодвинут в область 0.5–4 МПа. На рис. 2 представлена температурная зависимость давления диоксида углерода по данным [26]. Нижний предел p_n увеличивается с ростом температуры. То же самое отмечается и для других газов. Это подтверждает влияние ТА и ЭП на измерения теплопроводности диоксида углерода в газовой фазе при давлениях, меньших p_n .

Экспериментальные зависимости теплопроводности от давления $\lambda = f(p)$ или плотности $\lambda = f(\rho)$ в работах, с применением метода н. н. н., представлялись в виде полинома второго порядка:

$$\lambda = \lambda_0 + b\rho + c\rho^2, \quad (1)$$

где λ_0 – так называемая теплопроводность при нулевой плотности, b и c – коэффициенты вириального разложения.

Экстраполяция зависимости $\lambda = f(p)$ к $p = 0$ приводила к величине λ_0 , практически совпадающей со значением λ при атмосферном давлении.

Внимательный анализ показывает, что несмотря на сдвиг начала измерений в область больших давлений часть данных по-прежнему остается под влиянием неполного молекулярного

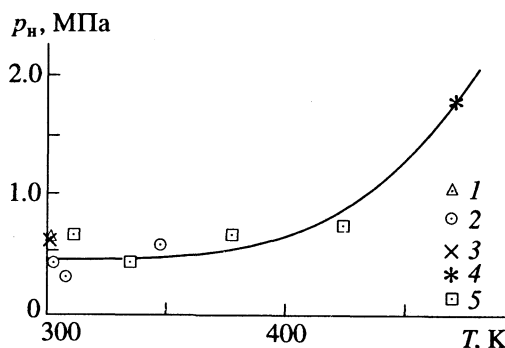


Рис. 2. Температурная зависимость начального давления измерений теплопроводности диоксида углерода p_n по экспериментальным данным разных авторов: 1 – [19], 2 – [21], 3 – [24], 4 – [25], 5 – [26].

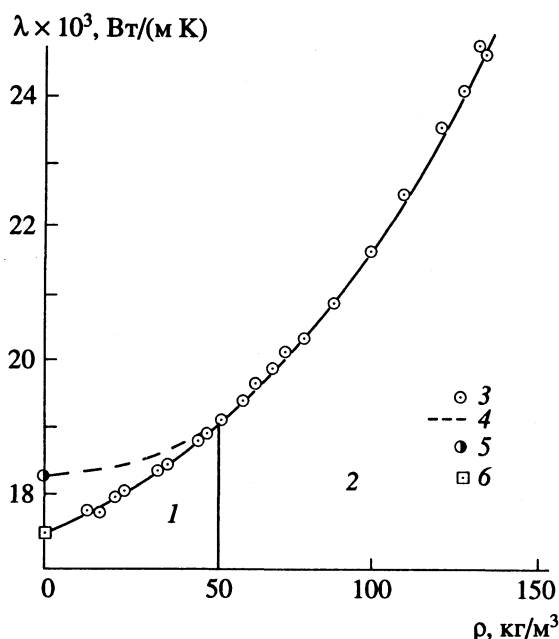


Рис. 3. Зависимость теплопроводности диоксида углерода от плотности при 308 К по результатам [26]; 1 – область влияния термической аккомодации и эффекта пленки, 2 – область влияния эффекта давления; 3 – экспериментальные данные [26], 4 – значение λ_0 , экстраполированное по [26], 5 – предполагаемый ход зависимости, 6 – значение λ_0 , экстраполированное по предполагаемому ходу.

энергообмена. Для того чтобы убедиться в этом, рассмотрим зависимость $\lambda = f(\rho)$ при 308 К (рис. 3). На рис. 3 также различимы две области. Небольшой участок зависимости $\lambda = f(\rho)$ – область меньших давлений (1) – определенно находится под влиянием ТА и ЭП.

В случае одновременного учета данных в областях 1 и 2 при экстраполяции полинома (1) к $\rho = 0$ влияние ТА и ЭП снижает величину теплопроводности при нулевой плотности λ_0 . Зависимость $\lambda = f(\rho)$ при более высоких давлениях (область 2) можно считать наиболее достоверной. В ней не проявляются ТА и ЭП, а эффект давления присутствует в чистом виде. Поэтому в настоящей работе с целью получения надежных значений λ подбирались полиномы второго порядка для вириального разложения теплопроводности по степеням плотности, коэффициенты которых определялись только по значениям λ в области 2. Для 308 К он имеет вид

$$\lambda, \text{ мВт/(м·К)} = 18.24 - 15.54 \times 10^{-4} \rho + 37.45 \times 10^{-5} \rho^2. \quad (2)$$

При экстраполяции λ_0 к 300 К величина теплопроводности будет равна 17.50 мВт/(м·К), что совпадает с определенной ранее из анализа работ [17, 20, 23]; в среднем она на 4% выше, чем полученная в [25, 26]. Включение всех данных из областей 1 и 2 для определения коэффициентов поли-

нома (1), как это сделано в [25, 26], приводит к значению $\lambda = 16.6$ мВт/(м·К), совпадающему с приведенным в [10], т.е. заведомо ошибочным. Ход зависимости $\lambda = f(\rho)$ в области 1 (рис. 3), соответствующий практическому постоянству λ до $\rho = 1.5$ МПа, представляется наиболее вероятным, так как эффект давления реально начинает проявляться для диоксида углерода при давлениях, значительно превышающих атмосферное. Поэтому есть все основания считать наиболее достоверной зависимостью теплопроводности от плотности в области 1 полином (2), полученный на основе данных в области 2.

Такую же коррекцию можно провести для других изотерм [26]. Величины $\lambda_{\text{ск}}$ представлены в табл. 1 - 3. Они соответствуют экстраполяции $\lambda = f(\rho)$ к $\rho = 0$ лишь с учетом результатов в области 2, где имеет место только эффект давления.

В работе [26] при повышении температуры измерения λ проводят при более низких давлениях. Для изотерм при 308, 333 и 379 К верхний предел ограничен ~6.3 МПа; при 425 К – 3.5 МПа, т.е. уменьшен в ~2 раза. Это может быть вызвано наблюдаемым изменением λ с ρ . Величина 3.5 МПа могла оказаться верхним пределом проявления ТА, так как с повышением температуры границы действия ТА расширяются.

Аналогичный ход зависимости $\lambda = f(\rho)$ или $\lambda = f(p)$ наблюдается и в других работах с применением метода н. н. н., например [21, 22]. Экспериментальный метод, использованный в работах [25, 26], одинаков, и исследованные изотермы близки. Однако измерения в [25] начинаются при давлениях в ~2.5 раза больших, чем в [26] (см. табл. 1 - 3), что можно объяснить стремлением авторов [25] избежать влияния ТА и ЭП в диапазоне малых давлений. Величины $\lambda_{\text{ск}}$ даны в табл. 1 - 3.

Измерения зависимости теплопроводности от давления методом н. н. н. интересно сопоставить с результатами фундаментального исследования, проведенного стационарным методом к. ц., вновь вернувшись к данным [18]. Подробный анализ скорректированных значений $\lambda_{\text{ск}}$ для $\delta = 0.2$ мм приведен в [37]. Измерения теплопроводности диоксида углерода при $\delta = 0.4$ мм не рассматривались из-за отсутствия данных при атмосферном давлении. Целесообразно остановиться на них подробнее. Измерения в [18] с зазором $\delta = 0.4$ мм проводились только в области высоких температур (≥ 681 К). Увеличение в 2 раза зазора для диапазона 681 - 961 К можно объяснить желанием автора [18] уменьшить влияние ТА и ЭП, возрастающее с повышением температуры. Действительно, в диапазоне 370 - 550 К при $\delta = 0.2$ мм измерения, начиная с атмосферного давления, постепенно переходили в область высоких давлений. В диапазоне 829 - 961 К при 873, 951 и 961 К начальное давление в опытах равнялось сразу 6.8, 7.6 и 5.1 МПа соответственно. Не имея точных

авторских указаний на причину сдвига начала измерений в область давлений, значительно превышающих атмосферное, можно предположить, что ниже этих значений p мешали проявления ТА и ЭП. Влияние эффекта давления, вероятно, возникало с указанных минимальных величин p . С погрешностью не менее 2% соответствующие им λ_n можно взять в качестве скорректированных значений $\lambda_{ск}$ при атмосферном давлении (табл. 1 - 3), причем отдельные величины λ_n , приведенные при относительно малых p (например, 0.34 и 1.0 МПа), не принимать во внимание. Подобным образом выбранные $\lambda_{ск}$ хорошо согласуются с данными других авторов с учетом ТА и ЭП.

Для получения надежной температурной зависимости теплопроводности диоксида углерода в газовой фазе и атмосферном давлении проведено обобщение наиболее достоверных результатов.

В области средних температур скорректированные с учетом ТА и ЭП (см. [36]) данные, полученные методом н. н. н., можно считать достаточно надежными и включить их в число базовых для установления температурной зависимости теплопроводности диоксида углерода при атмосферном давлении.

В области высоких температур, превышающих диапазон исследований методом н. н. н., основанием для выработки рекомендуемых значений могут служить скорректированные ранее в [29 - 32] результаты [5, 9, 15, 18]. В табл. 4 приведены рекомендуемые величины теплопроводности диоксида углерода при атмосферном давлении в диапазоне 300 - 1000 К. Они сравнены со справочными данными [38], рекомендуемыми в [29] и в последние годы [26]. Более позднее обобщение [39] предельно близко приведенному в [26].

Рекомендованные в [29] данные значительно выше полученных в [38]. Они основаны на значениях, определенных стационарными методами и скорректированных на ТА и ЭП.

Рассмотрение влияния ТА и ЭП на определение теплопроводности диоксида углерода спустя 20 лет с привлечением фундаментальных исследований, проведенных в этот период методом н. н. н., привело к выводу о необходимости еще раз пересмотреть результаты и предложить обобщенные значения λ_p в среднем на 4% выше, чем рекомендованные ранее в [29], а также выше, чем в [26] и [39].

Близость λ_p к теплопроводности закиси азота, имеющей с диоксидом углерода практически равные вязкости при атмосферном давлении и аналогичные физико-химические свойства, а также электронное строение внешней оболочки, дополнительно подтверждает правильность определения λ_p в настоящей работе.

Проведенное рассмотрение экспериментальных коэффициентов теплопроводности диоксида углерода показало, что единственным методом

Таблица 4. Значения λ_p , мВт/(м К), для диоксида углерода по данным разных авторов

300 К	400 К	500 К	600 К	700 К	800 К	900 К	1000 К	Литература
16.60	24.40	32.30	40.30	48.70	56.00	62.10	68.00	[38]
17.00	26.00	34.80	43.00	51.00	58.00	64.30	70.60	[29]
16.73	25.10	33.55	41.56	49.23	56.61	63.70	70.50	[26]
17.50	26.30	35.00	43.50	51.70	59.50	66.80	73.50	*

* Рекомендуемые значения λ_p .

получения надежных значений λ в широком диапазоне изменения параметров является сравнительный анализ результатов большого числа исследований разными методами с выбором в качестве основного критерия достоверности — полноты оценки ТА и ЭП.

Выражаем благодарность С.А. Ананьеву и Е.В. Кузьминой за техническую помощь в подготовке этой статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975. С. 546.
2. Gregory H., Marshall B. // Proc. Roy. Soc. (L.). 1927. V. A 114. P. 354.
3. Dickins B.G. // Ibid. 1934. V. A 143. P. 517.
4. Johnston H.L., Grilly E.R. // J. Chem. Phys. 1946. V. 14. № 4. P. 233.
5. Варгафтик Н.Б., Олещук О.Н. // Изв. Всесоюз. теплотехнического ин-та. 1946. № 6. С. 7.
6. Franck E.U. // Z. Elektrochemie. 1951. B. 55. № 7. S. 636.
7. Keyes F.Y. // Trans. ASME. 1952. V. 74. P. 1303.
8. Шингарев Р.В. Экспериментальное исследование теплопроводности сжатых природных газов и углекислоты: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВТИ, 1952. 23 с.
9. Vines R.G. // Trans. ASME J. Heat Transfer. 1960. V. 82. № 1. P. 48.
10. Geier V.H., Schäfer K.I. // Allgemeine Wärmetechnik. 1961. B. 10. H. 7. S. 70.
11. Van Dael W., Cauwenbergh H. // Physica. 1968. V. 40. № 2. P. 165.
12. Haarman J.W. // A.I.P. Conf. Proc. 1973. V. 11. P. 193.
13. Petrellis N.C., Storvic T.S. // Proc. XIII Int. Conf. on Therm. Cond. 1974. P. 99 - 113.
14. Dijkema K.M., Niessen J.G., Copray C.A. // Proc. of the XIII Int. Conf. in Thermophys. Properties of Gases, 1974. P. 152 - 158.
15. Rothman A.J. Thermal Conductivity of Gases at High Temperatures // Ph. D. Thesis. University of California. Berkeley. 1954. 115 p.
16. Голубев И.Ф., Кияшова В.П. // Химия и технология азотных удобрений и продуктов органического синтеза. М.: ГИАП, 1969. Вып. 24. С. 70.

17. *Le Neindre B.* Contribution à l'étude expérimentale de la conductivité thermique de quelques fluides à haute température et à haute pression: These de doctorat d'état es sciences – L'Universitete de Paris VI, Paris, 1969. P. 208.
18. *Le Neindre B., Tufeu R., Bury P., Sengers J.V.* // *Berichte Bunsen Gesellschaft.* 1973. B. 77. S. 262.
19. *Clifford A.A., Kestin J., Wakeham W.A.* // *Physica.* 1979. V. 97A. P. 287.
20. *Snel J.A.A., Trappeniers N.J., Botzen A.A.* // *Proc. of the Koninklijke Nederlands Akademie van Wetenschappen Ser. B.* 1979. V. 82. № 3. P. 303.
21. *Scott A.C., Johns A.I., Watson J.T.R., Clifford A.A.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1983. V. 79. P. 733 - 740.
22. *Yorizane M., Yoshima S., Masuoka H., Yoshida H.* // *Industs. Eng. Chem. Fund.* 1983. V. 22. P. 454.
23. *Zheng Xi-Yin, Yamamoto S., Yoshida H. et al.* // *J. Chem. Eng. Jpn.* 1984. V. 17. P. 237.
24. *Imashi N., Kestin J., Wakeham W.A.* // *Physica.* 1984. V. 123A. P. 50.
25. *Johns A.I., Safdar Rashid, Watson J.T.R., Clifford A.A.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1986. V. 82. P. 2235.
26. *Millat J., Mustafa M., Ross M. et al.* // *Physica.* 1987. V. 145A. P. 461.
27. *Зими́на Н.Х., Молчанова Н.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 1989. Т. 63. № 2. С. 334.
28. *Зими́на Н.Х.* // Там же. 1973. Т. 47. № 11. С. 2804.
29. *Зими́на Н.Х., Агапова В.М.* // Там же. 1975. Т. 49. № 3. С. 601.
30. *Зими́на Н.Х.* // Там же. 1974. Т. 48. № 3. С. 513.
31. *Зими́на Н.Х., Агапова В.М.* // Там же. 1975. Т. 49. № 2. С. 321.
32. *Зими́на Н.Х.* // Там же. 1974. Т. 48. № 5. С. 1265.
33. *Зими́на Н.Х.* // Там же. 1972. Т. 46. № 6. С. 1616.
34. *Зими́на Н.Х., Куница Р.И.* // Там же. 1984. Т. 58. № 1. С. 46.
35. *Зими́на Н.Х., Дубинина М.И.* // Там же. 1983. Т. 57. № 12. С. 2949.
36. *Зими́на Н.Х., Климова Т.Ф., Кузьмина Е.В.* // *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.* 1992. № 3(95). С. 56.
37. *Зими́на Н.Х., Молчанова Н.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 1984. Т. 58. № 2. С. 330.
38. *Liley P.E.* // *The Therm. Cond. of 46 Gases at atmospheric Pressure. Proc. of 4th Symp. on Therm. Properties.* N.Y., 1968. P. 323 - 343.
39. *Vesovic V., Wakeham W.A., Olchoway G.A. et al.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1990. V. 19. № 3. P. 763.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11+541.20

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С РАЗЛИЧНЫМ ИЗОТОПНЫМ СОСТАВОМ

© 1994 г. М. Н. Магомедов

Институт проблем геотермии, Дагестанский научный центр, Российская академия наук, Махачкала

Поступила в редакцию 14.04.93 г.

Предложена методика оценки термодинамических свойств бинарных ионных кристаллов, имеющих кубическую структуру. Методика применена к расчету свойств кристаллов гидридов, дейтеридов и тритидов щелочных металлов со структурой типа NaCl.

Гидриды щелочных металлов (ГЩМ) имеют широкий спектр применения в науке и технике. Вместе с тем, их термодинамические свойства изучены не достаточно, особенно параметры образования вакансий и изменения их с температурой (T) и давлением (p). В данной работе предложен метод оценки ряда термодинамических параметров как для гидридов, так и для дейтеридов и тритидов щелочных металлов разного изотопного состава.

Допустим, что разноименные ионы взаимодействуют посредством парного потенциала типа Ми-Леннарда-Джонса ($a-b$)

$$\varphi(r) = \frac{D}{b-a} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, a и b – степени дальнего действия и жесткости потенциала соответственно. Используя приближение взаимодействия только ближайших ионов противоположного знака для свободной энергии бинарного кристалла при $T = 0$ К можно получить [1, с. 64]

$$F_0 = N_A k_n \frac{D}{b-a} (aX_0^b - bX_0^a) + \frac{9}{4} N_A k_B \Theta_0. \quad (2)$$

Здесь N_A – число Авогадро, k_n – координационное число, k_B – постоянная Больцмана, Θ – температура Дебая бинарного кристалла,

$$X = r_0/c_0, \quad c = [V/2N_A K_v (1 + N_s/N_A)]^{1/3},$$

где c – расстояние между центрами ближайших ионов противоположного знака, V – объем системы, N_s – число анион-катионных вакансий (дефектов Шоттки), K_v – структурная постоянная:

$$K_v = \begin{cases} 1 & \text{для структуры NaCl,} \\ \frac{4}{\sqrt{27}} & \text{для структуры CsCl,} \\ \frac{8}{\sqrt{27}} & \text{для структуры } \alpha\text{-ZnS.} \end{cases}$$

Из (2) можно рассчитать давление и модуль упругости (B_0) при $T = 0$ К. Откуда для параметров потенциала (1) можно получить соотношения

$$D = \frac{L_{00}}{k_n N_A} \frac{1 + \eta}{1 - \delta^2 b a / 2},$$

$$r_0 = \frac{c_{00}}{1 + \delta}, \quad (3)$$

$$ab = \frac{9 B_{00} V_{00}}{L_{00} [(1 + \eta)(1 - \delta \xi)]},$$

где L_{00} , B_{00} , V_{00} , c_{00} – энергия кристаллической решетки, модуль упругости, мольный объем, меж-ионное расстояние, измеренные при $T = 0$ К и $p = 0$,

$$\eta = \frac{9}{4} \frac{k_B \Theta_{00}}{L_{00} / N_A},$$

$$\delta = \frac{3 \eta \gamma_{00}}{(1 + \eta) ab}, \quad (4)$$

$$\xi = 3(q_{00} - \gamma_{00}) + b + a - \frac{\delta}{2} [3 + b^2 + ba + a^2 + 4(b + a)].$$

Здесь введены обозначения

$$\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln V)_T, \quad q = (\partial \ln \gamma / \partial \ln V)_T.$$

Анализ экспериментальных данных для гидридов и дейтеридов щелочных металлов ($k_n = 6$, $K_v = 1$), которые приведены в табл. 1, показал, что величина η удовлетворяет неравенству $\eta \leq 0.025$. Для ионных кристаллов, к которым относятся и ГЩМ, согласно закону Кулона имеем $a = 1$. Для параметра Грюнайзена, согласно результатам работ [10, 11], можно принять $\gamma = (b + 2)/6$. Исходя из этого получим

$$\delta = 0.5 \eta (1 + \eta) (1 + 2/b).$$

Как будет показано в дальнейшем, для ГЩМ степень жесткости потенциала лежит в интервале: $3 < b < 7$. Следовательно, величина δ удовлетворяет

Таблица 1. Экспериментальные и теоретические (в скобках) значения термодинамических параметров для кристаллов гидридов щелочных металлов

MeX	c_{00} , Å	L_{00} , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	B_{00} , кбар	Θ_{00} , K	γ_{00}	q_{00} , [6]	T_m , K	$\alpha_p \times 10^4$, K^{-1} (300 K)	$(dB/dp)_{00}$
${}^6\text{LiH}$	2.0308 [2]			(1266) [2]			(849) [2]		
${}^6\text{LiD}$	2.0213 [2]			(995) [2]			(529) [2]		
${}^7\text{LiH}$	2.0305 [2]	905.20 [5]	347.2 [5]	1190 ± 80 [2, 4, 5]	1.12 - 1.24 [4]	1.29 - 1.50	961 [2, 4]	0.96 [6]	3.80 ± 0.15 [2, 4]
	2.0417 [3]	910.82 [3]	342.4 [2]	1185 [6]	0.88 - 1.20 [6]		964.45 [8]	1.095 [4]	(3.3 - 3.5) [9]
	2.0320 [4]	911.89 [4]	341.7 [3, 4]	(1777) [7]	0.847 [2]				
${}^7\text{LiD}$	2.0208 [2]	909.37 [5]	350.9 [5]	1030 ± 50 [2, 4]	1.60 [4]		(588) [2]	1.242 [4]	
	2.0346 [3]	929.15 [3]	356.7 [3, 4]	895 [5]			964 [4]		
	2.0245 [4]	916.07 [4]		(1421) [7]			967 ± 2 [8]		
${}^7\text{LiT}$	2.0170 [2]						968 ± 2 [8]		
${}^{23}\text{NaH}$	2.4400 [3 - 5]	793.40 [5] 792.14 [3] 805.12 [4]	219.8 [5]	991 [5] 996 [6] (1364) [7]	1.12 - 1.39 [6]	0.75 - 0.97	911 [8]	1.28 [6]	$4.4 - 7.7$ [9] (3.7 - 4.1) [9]
${}^{23}\text{NaD}$	2.4340 [3 - 5]	796.75 [5] 796.00 [3]	221.7 [5]	702 [5] (1005) [7]					
${}^{39}\text{KH}$	2.8540 [4, 5]	699.61 [5] 711.34 [4]	148.2 [5]	869 [5] 845 [6] (1081) [7]	1.21 - 1.51 [6]	0.81 - 1.22	892 [8]	1.48 [6]	4 ± 0.5 [9] (4.2) [9]
${}^{39}\text{KD}$	2.8480 [5]	700.87 [5]	149.0 [5]	627 [5] (783) [7]					
${}^{85}\text{RbH}$	3.0240 [5] 3.0185 [4]	672.40 [5] 683.70 [4]	126.9 [5]	827 [5] 785 [6] (991) [7]	1.24 - 1.57 [6]	0.86 - 1.26	858 [8]	1.53 [6]	
${}^{133}\text{CsH}$	3.1940 [5] 3.1880 [4]	643.51 [4, 5]	112.1 [5]	793 [5] 730 [6] (917) [7]	1.23 - 1.61 [6]	1.20 - 1.51	801 [8]	1.60 [6]	
${}^{223}\text{FrH}$	3.2500 [7]			(887) [7]					

Примечание. Индекс "00" указывает, что значение соответствует точке фазовой диаграммы при $T = 0$ K и $p = 0$.

неравенству: $0.020 > \delta > 0.016$. Так как, согласно данным табл. 1, для ГЩМ можно принять $q_{00} \approx 1$, тогда из (4) для интервала $7 > b > 3$ имеем $0.116 > \delta \xi > 0.074$ соответственно.

Учитывая точность экспериментального определения величин L_{00} , V_{00} , B_{00} (см. табл. 1) и приведенные выше оценки η , δ , $\delta \xi$, при определении параметров межзонного потенциала (1) для ГЩМ можно принять

$$D = L_{00}/k_n N_A, \quad r_0 = c_{00}, \quad b = 18K_v B_{00} N_A c_{00}^3 / L_{00}. \quad (5)$$

Таким образом, для определения D , r_0 и b необходимо иметь информацию о величинах L_{00} , c_{00} и B_{00} для ГЩМ, имеющих определенный изотопный состав.

Графический анализ экспериментальных данных табл. 1 показал, что величины L_{00} и B_{00} зависят от r_0 (Å) или от c_{00} следующим образом:

$$L_{00}, \text{кДж/моль} = 167 + 1524/r_0^3, \quad (6)$$

$$B_{00}, \text{кбар} = 28 + 2726.6/r_0^3, \quad (7)$$

причем данные соотношения справедливы как для гидридов, так и для дейтеридов щелочных металлов. Зависимость (6) согласуется как с кулоновским законом взаимодействия ионов, так и с эмпирическими правилами Борна и Капустинского [12, с. 15]. Зависимость (7) согласуется с эмпирическим правилом Плендла-Гилисса [13, 14].

Подставляя (6) и (7) в (5), можно получить взаимосвязь степени жесткости и координаты

минимума межионного потенциала (1) в ГЦМ при $a = 1$:

$$b = 0.18176r_0(r_0^3 + 97.374)/(r_0 + 9.126), \quad (8)$$

где величина r_0 выражается в Å. Формула (8) имеет одно замечательное свойство: очевидное неравенство $b \geq 1$ выполняется при условии $r_0 \geq a_B \times (1 + 0.031)$, где a_B – радиус первой бортовой орбиты в атоме водорода

$$a_B = \hbar^2/e^2m_e = 0.52918 \text{ Å},$$

$\hbar$ – постоянная Планка, e и m_e – заряд и масса электрона.

На рисунке представлена зависимость $b(r_0)$ из (8) для кристаллов ГЦМ при $p = 0$ и $T = 0$ К, а также значения $b(r_0)$, полученные для молекулярного газа ГЦМ [15]. Межионное расстояние в молекулах ГЦМ в 1.3 раза меньше, чем в соответствующих кристаллах. Несмотря на это, зависимость (8) хорошо выполняется.

При изучении параметров потенциала (1) для простых одноатомных веществ было обнаружено [16, 17], что величина b уменьшается при переходе вещества из твердой в жидкую и далее в газовую фазу [16]. Кроме того, было установлено, что величина b падает с уменьшением атомной массы в ряду изоструктурных элементов, стоящих в одной подгруппе таблицы Менделеева [17]. Эти факты можно объяснить более общей зависимостью $b(r_0)$, ибо r_0 уменьшается при переходе из твердой к газовой фазе и возрастает с ростом атомной массы в подгруппе таблицы Менделеева. Анализ зависимости $b(r_0)$ для щелочно-галогенных кристаллов показал, что величина b возрастает с ростом параметра r_0 почти линейно [11]. Эта зависимость является следствием выполнимости соотношений типа (5) - (7) для щелочно-галогенных кристаллов.

Предположим, что при переходе от гидрида к дейтериду (и далее к тритиду) межионное расстояние уменьшается на одну и ту же величину, которая равна разности между радиусами ионов водорода и дейтерия (и далее трития)

$$r_0(\text{Me-D}) = r_0(\text{Me-H}) - \Delta_D,$$

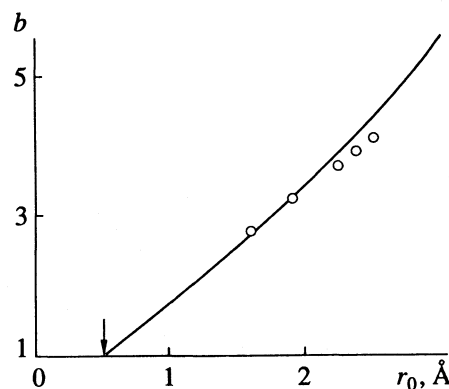
$$r_0(\text{Me-T}) = r_0(\text{Me-D}) - \Delta_T.$$

Из данных табл. 1 следует, что величины поправки равны

$$\Delta_D \times 10^3, \text{ Å} = \begin{cases} 9.5 - 9.7 [2, 18], \\ 7.1 [3], \\ 7.5 [4], \\ 6 - 8 [5], \end{cases}$$

$$\Delta_T \times 10^3, \text{ Å} = 3.8 [2, 18].$$

Низкие значения Δ_D из работ [3 - 5] по сравнению с приведенными в [2, 18] обусловлены тем, что в [3 - 5] изучалась изотопическая зависимость



Зависимость степени жесткости межионного потенциала (1) для кристаллов ГЦМ, полученная по формуле (8); точки – результаты [15] для молекулярного газа ГЦМ, стрелкой показано положение радиуса первой бортовой орбиты в атоме водорода.

параметра решетки при $T > 0$ К. В работе же [18] было показано, что значение dr_0/dm_g возрастает с уменьшением T (здесь m_g – средняя гармоническая масса ГЦМ). Поэтому для расчета величины r_0 (Å) для дейтеридов и тритидов щелочных металлов будем использовать формулы

$$r_0(\text{Me-D}) = r_0(\text{Me-H}) - 9.7 \times 10^{-3}, \quad (9)$$

$$r_0(\text{Me-T}) = r_0(\text{Me-D}) - 3.8 \times 10^{-3}.$$

Таким образом, зная $r_0(\text{MeH})$, можно рассчитать r_0 для соответствующих дейтерида и тритида. Далее, зная r_0 и используя (5) - (7), можно рассчитать величины L_{00} , B_{00} и b . Полученные таким путем значения для ГЦМ различного изотопного состава приведены в табл. 2.

В работе [11] были получены формулы для расчета температуры Дебая и параметра Грюнвальда i -той ионной подрешетки бинарного ионного кристалла с кубической структурой, ионы которого взаимодействуют посредством потенциала (1)

$$\Theta_i = A_i [-1 + (1 + 8D/k_B A_i)^{1/2}], \quad (10)$$

$$\gamma_i = (b + 2) \Theta_i / 6 (\Theta_i + A_i),$$

где

$$A_i = 5k_n \hbar^2 ab(b + 1) X^{b+2} / 144k_B r_0^2 m_i (b - a),$$

m_i – масса i -го иона.

В случае малости энергии “нулевых колебаний” по сравнению с энергией химической связи (т.е. при $8D \gg k_B A_i$) выражения (10) преобразуются к виду

$$\Theta_i \approx \left[\frac{5k_n \hbar^2 Dab(b + 1) X^{b+2}}{18k_B^2 r_0^2 m_i (b - a)} \right]^{1/2}, \quad (11)$$

$$\gamma_i \approx (b + 2) / 6.$$

Расчет температуры Дебая всего бинарного кристалла (Θ_D) будем вести по формуле (11), но вместо m_i используем среднее гармоническое

Таблица 2. Рассчитанные значения термодинамических параметров для гидридов щелочных металлов с различным изотопным составом

MeX	$r_0, \text{\AA}$ (9)	$L_{00},$ кДж/ моль (6)	$E_{00}, \text{ккал/моль}$ (7)	b (8)	Θ_k, K (11)	Θ_a, K (11)	Θ_g, K (11)	γ (11)	T_m, K (12)	$(dB/dp)_{00}$ (13)	$h_s, \text{эВ}$ (14)	v_s/v_{00} (15)	$g_s, \text{эВ}$ (16)	s_s/k_b (17)
^6LiH	2.0308 [2]	917.44	353.55	3.499	614.38	1500.81	1146.73	0.9164	965.10	3.500	1.512	0.966	1.394	1.413
^6LiD	2.0211	921.04	358.26	3.481	617.96	1067.94	872.46	0.9135	967.06	3.494	1.512	0.964	1.396	1.393
^6LiT	2.0173	922.47	360.13	3.474	619.37	874.68	757.86	0.9124	967.83	3.491	1.511	0.964	1.396	1.385
^7LiH	2.0305 [2]	917.55	353.70	3.498	568.97	1501.08	1135.13	0.9164	965.16	3.499	1.511	0.966	1.394	1.411
^7LiD	2.0208	921.16	358.41	3.481	572.28	1068.13	856.86	0.9134	967.12	3.494	1.512	0.964	1.396	1.393
^7LiT	2.0170	922.58	360.28	3.474	573.59	874.84	739.71	0.9123	967.90	3.491	1.512	0.964	1.397	1.387
^{23}NaH	2.4400 [3, 5]	791.59	215.69	4.291	254.25	1214.24	877.22	1.0485	911.96	3.764	1.547	1.061	1.373	2.218
^{23}NaD	2.4303	794.08	217.95	4.271	255.37	862.78	636.24	1.0451	912.66	3.757	1.546	1.058	1.373	2.201
^{23}NaT	2.4265	795.07	218.84	4.263	255.80	706.26	531.15	1.0438	912.95	3.754	1.544	1.057	1.372	2.191
^{39}KH	2.8540 [5]	700.99	145.29	5.223	165.96	1031.84	738.99	1.2038	901.00	4.074	1.654	1.186	1.412	3.111
^{39}KD	2.8443	702.81	146.49	5.199	166.52	732.42	531.12	1.1999	900.86	4.066	1.650	1.183	1.411	3.088
^{39}KT	2.8405	703.53	146.97	5.190	166.74	599.30	439.87	1.1983	900.82	4.063	1.649	1.181	1.410	3.079
^{85}RbH	3.0240 [5]	670.97	126.60	5.656	106.40	976.53	694.61	1.2760	906.00	4.219	1.713	1.247	1.440	3.505
^{85}RbD	3.0143	672.59	127.55	5.630	106.72	692.92	495.74	1.2717	905.58	4.210	1.710	1.244	1.438	3.482
^{85}RbT	3.0105	673.23	127.93	5.620	106.84	566.90	407.92	1.2701	905.42	4.207	1.708	1.242	1.437	3.473
^{133}CsH	3.1940 [5]	644.14	111.68	6.124	80.96	929.59	659.81	1.3540	915.89	4.375	1.782	1.315	1.472	3.920
^{133}CsD	3.1843	645.60	112.45	6.096	81.17	659.40	469.78	1.3494	915.19	4.365	1.777	1.311	1.470	3.893
^{133}CsT	3.1805	646.17	112.75	6.085	81.26	539.41	385.72	1.3475	914.93	4.362	1.775	1.309	1.469	3.883
^{223}FrH	3.2500 [7]	635.92	107.43	6.286	61.56	915.71	648.97	1.3810	920.17	4.429	1.805	1.339	1.483	4.055
^{223}FrD	3.2403	637.33	108.14	6.258	61.72	649.49	461.32	1.3763	919.39	4.419	1.802	1.334	1.482	4.035
^{223}FrT	3.2365	637.88	108.43	6.247	61.78	531.28	378.20	1.3744	919.09	4.416	1.800	1.333	1.481	4.026

значение (m_g) масс аниона (m_a) и катиона (m_k) [11]: $m_g = 2m_a m_k / (m_k + m_a)$. Полученные таким образом значения Θ_i , Θ_g , γ приведены в табл. 2. Легко видеть, что согласие между рассчитанными значениями и экспериментальными данными из табл. 1 вполне хорошее.

Исходя из гипотезы Линдемманна [11, 19], неопределенность положения i -го иона в решетке при температуре плавления (T_m) равна

$$\langle (\Delta r)_i^2 \rangle = 9 \hbar^2 T_m / m_i k_B \Theta_i^2,$$

причем она должна составлять определенную долю (Z_i) от межионного расстояния. Поэтому для температуры плавления можно получить [11]

$$T_m = (5/162) Z_i^2 (k_B D / k_B) X^b a b (b+1) / (b-a).$$

Отметим, что при выводе этих выражений используется приближение “высоких температур”, т.е. $T_m \gg \Theta_i$. Но, как следует из табл. 1 и 2, это приближение справедливо только для катионной подрешетки ГЦМ. Поэтому величина постоянной Линдемманна определялась из значений $m_k \Theta_k$ для катионной подрешетки ГЦМ из табл. 2 и экспериментального значения температуры плавления из табл. 1. Определенное таким образом

усредненное значение $\bar{Z}_k$ оказалось равным 0.212, причем разброс полученных для ГЦМ значений Z_k лежит в пределах 5% от средней величины. Заметим, что для щелочно-галогенных кристаллов было получено $\bar{Z}_k = 0.16$ [19] и 0.182 [11].

Таким образом, для расчета температуры плавления ГЦМ с различным изотопным составом будем использовать выражение

$$T_m, \text{K} = 0.167 a b (b+1) / (b-a) L_{00}, \quad (12)$$

причем так как при расчете Θ_i и Z_i полагалось, что $X = 1$, то и в выражении (12) было положено $X = 1$.

Рассчитанные значения T_m приведены в табл. 2. Сравнивая их с экспериментальными данными, можно видеть, что для литиевых, натриевых и калиевых гидридов согласие рассчитанных и экспериментальных значений T_m вполне хорошее. Но для рубидиевых и цезиевых гидридов согласие плохое. Более того, если экспериментальные значения T_m из [8] монотонно убывают с ростом молекулярной массы, то наша зависимость $T_m(m)$ имеет минимум в области калиевых гидридов. Данное противоречие может быть следствием

двух причин. Во-первых, гипотеза Линдемманна может не выполняться для ГЩМ, и значение Z_k может убывать с ростом молекулярной массы. Во-вторых, значения T_m определялись в [20] (именно из работы [20] они попали в справочник [8]) на основании изучения кривых охлаждения ГЩМ под давлением до 100 бар. Это было обусловлено тем, что кристаллы ГЩМ (кроме литиевых) разлагаются при нагревании их до температуры плавления. Поэтому в [20] были фактически определены температуры кристаллизации, которые всегда меньше, чем T_m . В подтверждение корректности наших данных для T_m можно привести тот факт, что зависимость $T_m(m)$ для изоэлектронных гидридов типа AN_k при $k = 1 - 3$ всегда имеет минимум [21, с. 23]. Более того, такой же минимум обнаруживается у зависимости температуры кипения от массы молекулы гидрида типа AN_k [21, с. 23].

Исходя из (2) при $\eta \approx 0$ легко получить выражение для производной модуля упругости по давлению при $T = 0$ К и $p = 0$

$$(dB/dp)_{00} = 2 + (b + a)/3. \quad (13)$$

Это выражение позволит оценить правильность определения величины b по формуле (8) при $a = 1$ для ГЩМ, т.е. оценить корректность применения описанного метода применительно к прогнозу свойств ГЩМ. Сравнивая приведенные в табл. 2 рассчитанные по (13) значения с экспериментальными данными, легко видеть, что в пределах точности экспериментов значения $(dB/dp)_{00}$ вполне корректны.

Как отмечено в [4], наиболее неисследованными из свойств ГЩМ являются параметры образования анион-катионных вакансий или дефектов Шоттки (ДШ). Для оценки этих параметров воспользуемся результатами работ [22, 23], где были получены выражения для энтальпии (h_s) относительного объема (v_s/v_{00}) термодинамического потенциала Гиббса (g_s) и энтропии (s_s) образования ДШ в бинарном кристалле, ионы которого взаимодействуют посредством потенциала (1). Для случая высоких температур (т.е. при $T > \Theta_i$) данные выражения имеют следующий вид:

$$h_s(\Delta) = E_s(\Delta) + Dab\Delta(K_s X^b - X^a)/(b - a), \quad (14)$$

$$v_s(\Delta)/v_{00} = (3/k_n(b - a))(K_s X^b - X^a)\exp(b\Delta), \quad (15)$$

$$g_s(\Delta) = E_s(\Delta) + k_B T \ln[\pi E_s(\Delta)/2k_B T], \quad (16)$$

$$s_s(\Delta)/k_B = [h_s(\Delta) - g_s(\Delta)]/k_B T, \quad (17)$$

где v_{00} — объем анион-катионной пары при $T = 0$ К и $p = 0$, $\Delta = (c/r_0) - 1 \approx \alpha_p T/3$, α_p — коэффициент теплового расширения

$$E_s(\Delta) = D(aK_s X^b - bX^a)/(b - a),$$

$$K_s = [5b(b + 1)/16] + 1.$$

Как следует из табл. 1 и результатов для щелочно-галогенных кристаллов [12], величина $\alpha_p T_m$ практически постоянна: $\alpha_p T_m \approx 0.12$. Поэтому для области высоких температур, близких к T_m , можно принять $\Delta = 0.04$, а значение T , входящее в (16) и (17), будем брать равным величине T_m , полученной по формуле (12). Рассчитанные таким образом параметры образования ДШ приведены в табл. 2.

В литературе известны оценки h_s только для литиевых гидрида и дейтерида:

$$h_s(^7\text{LiH}) = 1.90 [4, 24], \quad 2.33 \pm 0.01 [4, 25],$$

$$h_s(^7\text{LiD}) = 2.40 \pm 0.01 [4, 25].$$

По порядку величины они согласуются с данными табл. 2, но, необходимо отметить, что при получении h_s в [4, 24, 25] полагалось, что энтропия образования ДШ не зависит от температуры; согласно же нашим результатам [23], функция $s_s(T)$ убывает с уменьшением T , как и для металлов и кристаллов инертных газов [26, 27].

В заключение автор благодарит А.П. Дибирову за всестороннюю помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток / Пер. с англ. М.: Мир, 1958. 488 с.
2. Hama J., Suito K., Kawakami N. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. № 5. P. 3351.
3. Haque E., Islam A.K. // Phys. Stat. Solidi (b). 1990. V. 158. № 2. P. 457.
4. Луцик Ч.Б., Гаврилов Ф.Ф., Завт Г.С. и др. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития. М.: Наука, 1985. 216 с.
5. Bowman R.C. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 9. P. 1251.
6. Chaturvedi S.D., Dixit R.C., Kumar M. // Indian J. Pure and Appl. Phys. 1990. V. 28. № 1. P. 12.
7. Коняева А.Г. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2856.
8. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. Вып. 1 - 10. М.: ВИНТИ, 1965 - 1982.
9. Martins J.L. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 11. P. 7883.
10. Цянь Сюэ-Сень. Физическая механика / Пер. с китайск. М.: Мир, 1965. 544 с.
11. Магомедов М.Н. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 6. С. 1110.
12. Воробьев А.А. Механические и тепловые свойства щелочно-галогидных монокристаллов. М.: Высш. шк., 1968. 269 с.
13. Plendl J.N., Gielisse P.J. // Phys. Stat. Solidi. 1969. V. 35. № 2. P. K151.
14. Duclos S.J., Vohra Y.K., Ruoff A.L. et al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. № 14. P. 7664.

15. *Varshni Y.P., Shukla R.C.* // *Rev. Mod. Phys.* 1963. V. 35. № 1. P. 130.
16. Магомедов М.Н. // *Журн. физ. химии.* 1988. Т. 62. № 8. С. 2103.
17. Магомедов М.Н. // Там же. 1989. Т. 63. № 11. С. 2943.
18. *Anderson J.L., Nasise J., Philipson K. et al.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1970. V. 31. № 4. P. 613.
19. *Rabinovich S., Berrebi D., Voronel A.* // *J. Phys.: Condens. Matt.* 1989. V. 1. № 38. P. 6881.
20. Скуратов О.А., Павлов О.Н., Данилкин В.И. и др. // *Журн. неорганической химии.* 1976. Т. 21. № 11. С. 2910.
21. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. / Пер. с англ. М.: Мир, 1987. Т. 2. 696 с.
22. Магомедов М.Н. // *Журн. физ. химии.* 1993. Т. 67. № 4. С. 661.
23. Магомедов М.Н. // Там же. 1993. Т. 67. № 4. С. 665.
24. *Dellin T.A., Dienes G.J., Fischer C.R. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. № 4. P. 1745.
25. *Varotsos P.A., Mourikis S.* // *Ibid.* 1974. V. 10. № 12. P. 5220.
26. Магомедов М.Н. // *Металлофизика.* 1991. Т. 13. № 5. С. 106.
27. Магомедов М.Н. // *Изв. РАН: Металлы.* 1992. № 5. С. 73.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.23

ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТРОЙНЫХ СМЕСЕЙ *n*-ОКТАН-ИЗООКТАН-ОКТЕН-1 ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

© 1994 г. Д. Я. Назиев

Азербайджанская государственная нефтяная академия, Баку

Поступила в редакцию 15.04.93 г.

Приведены результаты экспериментального исследования и вычисления молекулярной теплопроводности тройных смесей *n*-октан-изоктан-октен-1 при различных концентрациях, температурах и давлениях. Результаты экспериментов обобщены с помощью предложенного уравнения.

Высшие углеводороды получили широкое распространение как теплоносители для мягкого регулируемого обогрева промышленных установок, а также как сырье для получения материалов органического синтеза.

Разнообразие сырья, разносторонность способов получения и многогранность потребителей обусловили широкий ассортимент товарных углеводородов. Большинство товарных углеводородов представляют собой не индивидуальные соединения, а их смеси. Использование смеси в промышленности, а не чистых высших углеводородов, часто не ухудшает свойств конечных продуктов и их переработки. Применение смесей углеводородов зачастую бывает оправдано и экономически, так как такое сырье дешевле, а методы очистки и разделения конечных продуктов менее сложны. Тройные растворы, представляющие собой сложные системы, недостаточно изучены.

Исследование растворов составляет одну из важнейших проблем физической химии и работы в этой области стимулируются прежде всего тем, что понимание природы прогнозирования свойств этих сложных систем необходимо для успешного решения многих практических и теоретических задач, для проектирования и оптимизации многих технологических процессов.

В литературе имеются достаточно надежные данные по молекулярной теплопроводности (λ) индивидуальных *n*-октана, изоктана и октена-1 при высоких параметрах состояния ($T = 192 - 628$ К и $P = 0.1 - 100$ МПа) [1 - 5]. Известны также работы по λ бинарных смесей *n*-октан-изоктан, *n*-октан-октен-1, изоктан-октен-1, выполненные при высоких давлениях и температурах [6 - 9]. Однако фактически отсутствуют какие-либо материалы по λ многокомпонентных углеводородных смесей. Для восполнения в определенной степени указанного пробела проведено настоящее исследование.

Предварительно были проведены контрольные опыты с эталонными веществами – с *n*-гептаном и толуолом. Результаты хорошо согласовались с наиболее надежными данными из [5].

Экспериментальному исследованию были подвергнуты жидкие тройные смеси *n*-октан-изоктан-октен-1 при концентрациях 33.33 мас. % *n*-октан + 33.33 мас. % изоктан + 33.33 мас. % октен-1; и соответственно (60 + 20 + 20); (20 + 60 + 20); (20 + 20 + 60) в диапазоне температур 280 - 540 К и давлений 0.1 - 50 МПа. Значение верхнего предела температуры продиктовано разложением октена-1 в составе раствора. Как показали повторные опыты при комнатной температуре после серии экспериментов, выше 540 К в смесях происходит химическое превращение и поэтому опытные данные не воспроизводятся. Но при $T < 540$ К состояние раствора остается стабильным, что подтверждается хорошей воспроизводимостью (0.25%) данных при низких температурах после достижения 540 К. Измерение эффективной теплопроводности ($\lambda_{эф}$) осуществлено на модифицированной установке по методу цилиндрического трикалориметра, подробно изложенному в [1, 3]. Метод был применен впервые в работе [10]. Для каждой точки опыты были повторены три раза. Разброс данных в отдельных опытных точках составляет 0.2%. Основные размеры измерительной ячейки следующие: диаметр внутреннего центрального цилиндра – 12.960 мм; внутренний диаметр наружного центрального цилиндра – 13.936 мм; толщина кольцевого измерительного зазора – 0.488 мм; внешний диаметр наружного цилиндра – 35 мм; внутренний диаметр автоклава – 40 мм; длина измерительных цилиндров – 140 мм.

При вычислении λ из данных опыта в расчетное уравнение были введены поправки, присущие данному методу: поправка на отвод тепла с торцов измерительного цилиндра, определенная экспериментально [1] (составляет максимально 4%); поправка на переменность теплофизических свойств исследуемого слоя, найденная расчетным

Таблица 1. Теплопроводность $\lambda \times 10^4$, Вт/(м К), смеси 33.33 мас. % *n*-октан–33.33 мас. % изооктан–33.33 мас. % октен-1 при высоких давлениях

T, К	P, МПа						
	0.101	5	10	20	30	40	50
280	1194	1219	1243	1288	1329	1365	1398
300	1133	1160	1185	1232	1277	1314	1350
320	1073	1101	1128	1177	1224	1265	1304
340	1018	1046	1075	1128	1175	1218	1258
360	962	993	1025	1081	1129	1173	1218
380		945	975	1035	1086	1132	1177
400		898	931	992	1047	1094	1140
420		855	890	954	1011	1059	1106
440		815	851	919	977	1027	1074
460		779	817	887	945	996	1045
480		745	785	857	917	968	1019
500		714	757	831	892	944	996
520		685	733	810	871	923	974
540		659	709	786	850	903	955

Таблица 2. Теплопроводность $\lambda \times 10^4$, Вт/(м К), смеси 60 мас. % *n*-октан–20 мас. % изооктан–20 мас. % октен-1 при высоких давлениях

T, К	P, МПа						
	0.101	5	10	20	30	40	50
280	1251	1274	1297	1339	1380	1417	1449
300	1190	1215	1238	1282	1326	1365	1401
320	1127	1156	1180	1226	1271	1314	1354
340	1071	1099	1124	1175	1221	1266	1310
360	1013	1045	1073	1127	1175	1220	1268
380		994	1022	1080	1132	1180	1226
400		945	977	1037	1093	1142	1189
420		902	938	1000	1057	1109	1157
440		861	899	964	1024	1077	1125
460		824	864	931	992	1047	1097
480		790	833	903	964	1019	1071
500		758	805	877	939	995	1048
520		729	779	856	918	973	1027
540		703	755	834	897	954	1008

Таблица 3. Теплопроводность $\lambda \times 10^4$, Вт/(м К), смеси 20 мас. % *n*-октан–60 мас. % изооктан–20 мас. % октен-1 при высоких давлениях

T, К	P, МПа						
	0.101	5	10	20	30	40	50
280	1126	1153	1178	1225	1272	1309	1345
300	1067	1095	1121	1171	1219	1259	1297
320	1009	1040	1066	1118	1168	1210	1251
340	957	987	1015	1070	1120	1164	1207
360	904	936	966	1024	1075	1120	1165
380		889	920	980	1033	1079	1126
400		844	877	939	993	1041	1088
420		805	839	903	959	1007	1056
440		768	803	870	927	976	1025
460		735	771	838	896	948	997
480		706	743	812	871	923	972
500		679	719	790	849	901	951
520		655	698	770	830	882	933
540		634	679	751	812	865	916

Таблица 4. Теплопроводность $\lambda \times 10^4$, Вт/(м К), смеси 20 мас. % *n*-октан–20 мас. % изооктан–60 мас. % октен-1 при высоких давлениях

T, К	P, МПа						
	0.101	5	10	20	30	40	50
280	1242	1267	1291	1333	1378	1411	1444
300	1178	1206	1232	1277	1325	1361	1395
320	1116	1145	1173	1222	1270	1310	1348
340	1057	1089	1119	1173	1222	1263	1304
360	998	1034	1068	1125	1174	1216	1262
380		983	1017	1077	1129	1174	1221
400		933	970	1032	1088	1134	1181
420		888	926	991	1050	1097	1145
440		844	882	954	1013	1063	1112
460		805	844	919	978	1030	1081
480		766	807	887	949	1000	1050
500		730	776	857	920	971	1023
520		694	746	831	896	947	997
540		662	719	803	871	923	975

путем [11] (максимально 2%); поправка на радиационную составляющую, вычисленная согласно уравнению Польша [3] при знании величины среднего коэффициента поглощения $\bar{k}$ [12, 13] (максимально 10%) и т.д. Поскольку для такой сложной системы как *n*-октан–изооктан–октен-1 в литературе отсутствуют опытные значения $\bar{k}$, оно было вычислено согласно правилу аддитив-

ности. Как явствует из работы [13] для углеводородной смеси концентрационная зависимость $\bar{k}$ имеет сложную форму. Несмотря на это, правило аддитивности можно успешно применить для вычисления $\bar{k}$, так как значение $\bar{k}$ необходимо для определения поправки на тепловое излучение, которая составляет максимально 10% при температуре 540 К. Как показали расчеты, это

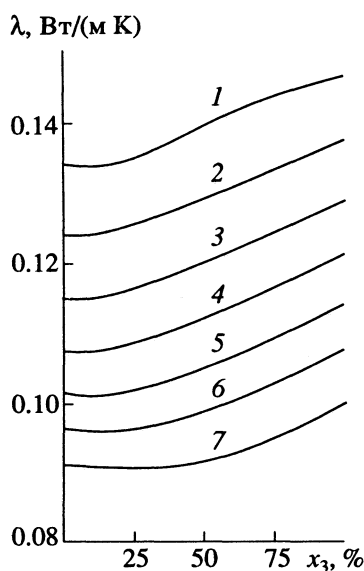


Рис. 1. Теплопроводность растворов *n*-октан-изооктан-октен-1 в зависимости от массовой концентрации октена-1 при давлении 40 МПа и $x_1/x_2 = 1$; T : 1 – 280; 2 – 320; 3 – 360; 4 – 400; 5 – 440; 6 – 480; 7 – 540 К.

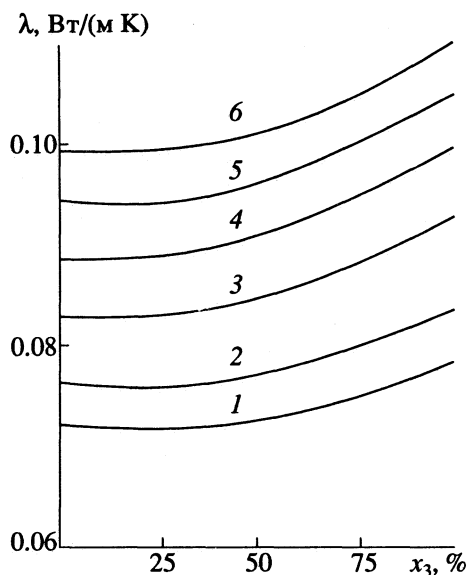


Рис. 2. Теплопроводность растворов *n*-октан-изооктан-октен-1 в зависимости от массовой концентрации октена-1 при температуре 500 К и $x_1/x_2 = 1$; P : 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40; 6 – 50 МПа.

может вызвать дополнительно в значении λ растворов погрешность максимально в 0.3%.

Максимальная погрешность измерения теплопроводности составляет 1.8%. Из них на доли систематической ошибки приходится 1.317%. Но с учетом погрешности вычисления перечисленных поправок (0.4% – из них 0.3% по неопределенности радиационной поправки) максимальная погрешность определения молекулярной теплопроводности составляет 2.2%.

Результаты (сглаженные) определения λ приведены в табл. 1 – 4 и на рис. 1, 2 при давлении 40 МПа и температуре 500 К соответственно. Как видно, концентрационная зависимость теплопроводности системы *n*-октан-изооктан-октен-1 весьма сложна. Однако, если использовать для описания зависимости $\lambda = f(x, P, T)$ понятие, что тройная смесь состоит из “квазичастиц” бинарных смесей, то аналитическое выражение принимает относительно простой вид. Анализ полученных данных по λ исследуемых в настоящей работе смесей и других смесей позволяет нам предложить следующее уравнение:

$$\lambda = \lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2 + \lambda_3 x_3 + 4(\delta\lambda_{12} x_1 x_2 + \delta\lambda_{23} x_2 x_3^{3/2} + \delta\lambda_{31} x_3^{3/2} x_1),$$

где x_1, x_2, x_3 – массовые концентрации первого (*n*-октан), второго (изооктан) и третьего (октен-1) компонентов; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – теплопроводность первого, второго и третьего компонентов; $\delta\lambda_{12}, \delta\lambda_{23}, \delta\lambda_{31}$ – величины отклонения теплопроводности от правила аддитивности для соответствующих бинарных смесей при концентрациях компонентов

(50% + 50%). Отклонения $\delta\lambda_{12}, \delta\lambda_{23}, \delta\lambda_{31}$ можно определить из сглаженных значений, или вычислить из расчетных уравнений, приведенных в работах [6, 8, 9].

Предложенное уравнение хорошо описывает концентрационную, барическую и термическую зависимости теплопроводности тройной смеси (погрешность составляет не более 0.5%).

Как видно из уравнения, x_3 имеет дробную степень 3/2. Это связано тем, что октен-1 является полярной, а *n*-октан и изооктан – неполярными жидкостями. Как показали прежние эксперименты с бинарными смесями, пара жидкостей “неполярная + полярная” имеет несимметричную кривую концентрационной зависимости теплопроводности в отличие от таковых для пары “неполярная + неполярная”. Для учета этого своеобразия в уравнение введена степень 3/2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гасанов Г.Т., Назиев Д.Я. // Инж.-физ. журн. 1990. Т. 59. № 1. С. 161.
2. Гасанов Г.Т., Назиев Д.Я. // Там же. 1990. Т. 59. № 1. С. 159.
3. Назиев Д.Я. Теплопроводность *n*-октана и его изомеров при высоких параметрах состояния: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Баку: АГУ, 1990. 206 с.
4. Гасанов Г.Т., Назиев Д.Я. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1989. № 9. С. 19.
5. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов / Н.Б. Варгафтик, Л.П. Филиппов, А.А. Тарзиманов, Е.Е. Тоцкий. М.: Энергоатомиздат, 1990. 352 с.

6. Назиев Я.М., Гасанов Г.Т., Назиев Д.Я., Алиев А.М. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 9. С. 2034.
7. Гасанов Г.Т., Назиев Д.Я. // Теплофизические проблемы промышленного производства. Тамбов, 1992. С. 42.
8. Гасанов Г.Т., Назиев Д.Я., Алиев А.М. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1991. № 9/10. С. 47.
9. Назиев Я.М., Назиев Д.Я., Алиев А.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1117.
10. Naziev Ya.M. // Proc. of Fifth Symposium on Thermophysical properties. N.Y.: ASME, 1970. V. 5. P. 8.
11. Назиев Д.Я., Мехрабов А.О., Назиев Я.М., Шахвердиев А.Н. // Изв. вузов. Приборостроение. 1988. Т. 31. № 7. С. 92.
12. Сулейманова Л.Л., Гуренкова Т.В. // Тепло- и массообмен в химической технологии. Казань: Казанский химико-технолог. ин-т, 1976. Вып. 4. С. 21.
13. Аляев В.А., Ветошкин В.Н., Усманов А.Г., Яновский Л.С. // Теплофизика высоких температур. 1990. Т. 28. № 6. С. 1189.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

СТАБИЛЬНЫЕ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ КАДМИЙ–СУРЬМА

© 1994 г. В. И. Горячева, И. Б. Куценко, В. А. Гейдерих

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

Поступила в редакцию 10.06.93 г.

Методом ЭДС с использованием в качестве электролита глицеринового раствора хлористого калия с добавкой CdCl_2 определены термодинамические свойства сплавов системы Cd-Sb в интервале x_{Sb} от 0.38 до 0.52 при 340 - 450 К. На основе экспериментальных данных обсуждены вопросы устойчивости полученных закалкой антимонидов кадмия Cd_4Sb_3 и Cd_3Sb_2 . Термодинамические характеристики CdSb сопоставлены с известными из литературы для широкого интервала температур.

Фазовая диаграмма системы кадмий–сурьма изучена в работах [1 - 7] методами термографии, рентгенографии, микроструктуры, микротвердости, электропроводности и термо-ЭДС. Показано, что кроме стабильного промежуточного соединения CdSb в системе могут образоваться метастабильные фазы Cd_3Sb_2 и Cd_4Sb_3 . Причиной этого является способность расплава кадмий–сурьма к значительному переохлаждению.

Термодинамические свойства соединения CdSb и жидких сплавов кадмия с сурьмой изучены достаточно полно [8 - 15]. Критическая оценка термодинамических свойств сплавов этой системы сделана в работе [16], где представлена практически вся библиография до 1980 г. Авторы [16], используя рекомендованные ими данные, рассчитали избыточные парциальные молярные энтропии и энтальпии компонентов для жидких сплавов кадмия с сурьмой.

В литературе есть также сведения об энтальпии образования фазы Cd_3Sb_2 , полученной методом калориметрии растворения [17, 18]. Данные [17] относятся к 1923 г. и не сопровождаются сведениями о фазовом составе, а порядок величины $\Delta_f H(\text{Cd}_3\text{Sb}_2)$ из [18] приводит к выводу, что авторы имели дело с моноантимонидом кадмия.

Цель нашей работы – изучение термодинамических свойств промежуточных соединений в системе Cd-Sb методом ЭДС в интервале 340 - 450 К. Особенный интерес вызывало при этом поведение фаз Cd_3Sb_2 и Cd_4Sb_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучали сплавы кадмия с сурьмой в интервале составов 52 - 38 ат. % Sb , полученные в различных режимах. В табл. 1 приведены фазовый и химический составы исследованных сплавов и условия их получения. К первой группе относится отожженный сплав фазового состава $\text{CdSb} + \text{Sb}$.

Ко второй – сплавы, перегретые выше линии ликвидуса на 30 - 50 К и закаленные в воду с разбиванием ампулы из стекла “пирекс”, в которой сплав синтезировали. Третью группу сплавов получали посредством выдержки гетерогенной смеси кристаллов с расплавом в течение 2 - 3 ч при $\approx 390 - 400^\circ\text{C}$ (ниже линии ликвидуса на 20 - 30 К) с последующей закалкой в воду.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение) и выполняли для всех сплавов до электрохимического опыта и выборочно для некоторых – после опыта.

Таблица 1. Химический и фазовый составы сплавов

x_{Sb}	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	I	II
1 группа сплавов				
0.52	сплавление		$\langle \text{CdSb} + \text{Sb} \rangle$	–
	отжиг	240	–	
2 группа сплавов				
0.42	сплавление	2	Cd_4Sb_3	Cd_4Sb_3
0.428	отжиг, 500 - 520	1 - 2	$\text{Cd}_4\text{Sb}_3 + \text{CdSb}$	
0.44	закалка в воду		$\text{Cd}_4\text{Sb}_3 + \text{CdSb}$	CdSb
0.46	»		$\text{Cd}_4\text{Sb}_3 + \text{CdSb}$	
3 группа сплавов				
0.38	сплавление	2	$\text{CdSb} + \text{Cd}$	
0.40	отжиг, 390 - 400	2 - 3	Cd_3Sb_2	
0.41	закалка в воду		$\text{CdSb} + \text{Cd}$	
0.42	»		Cd_3Sb_2	$\text{Cd}_4\text{Sb}_3 + \text{CdSb}$

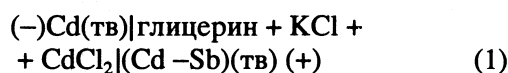
Обозначения: t и τ – температура и время термообработки, I и II – фазовый состав до и после опыта соответственно.

Таблица 2. Результаты измерений ЭДС гальванических элементов (1)

Процесс	Фазовый состав	Sb, ат. %	$\bar{E}$, мВ	n	$\bar{T}$, К	$B \times 10^3$, мВ/К	s_0^2 , мВ ²	$-\Delta\mu_{Cd}$, кДж/г-ат	$\Delta\bar{H}_{Cd}$, кДж/г-ат	$\Delta\bar{S}_{Cd}$, Дж/(г-ат К)
I	CdSb + Sb	0.52	74.09	72	389.3	-59.96	0.264	14.30 ± 0.19	-18.80 ± 0.36	-11.48 ± 0.94
II	Cd ₄ Sb ₃ + CdSb	0.46 - 0.42	10.92	61	398.2	42.47	0.76	2.10 ± 0.33	1.15 ± 0.77	8.2 ± 1.9
III	Cd ₃ Sb ₂	0.42	3.86	28	383.6	-27.10	0.075	0.74 ± 0.10	-2.75 ± 0.42	-5.2 ± 1.1

Обозначения: $\bar{E}$ и $\bar{T}$ – средние значения ЭДС и температуры; s_0^2 – выборочная дисперсия отдельного измерения; n – число пар значений E , T ; B – угловой коэффициент; $\Delta\mu_{Cd}$ – химический потенциал Cd при $T = \bar{T}$.

Измерение ЭДС элементов типа



проводили в изотермических ячейках из стекла “пирекс” с впаянными в них токоотводами из W-проволоки. Для контроля за работой ячейки в электролит помещали два электрода сравнения из чистого кадмия, ЭДС между которыми, как правило, не превышала десятой доли милливольта. Температурный интервал исследования – от 340 до 450 К. Для приготовления сплавов использовали сурьму “СУ-0000”, кадмий в гранулах “ч. д. а.”, а в качестве электролита – раствор хлоридов кадмия и калия в глицерине марки “динамитный”. Глицерин предварительно обезгаживали в вакууме для удаления влаги и воздуха. В дальнейшем, после заполнения глицерином, ячейку с впаянными в нее токоотводами с электродами помещали под вакуум, откачивали до давления не хуже 10^{-4} мм рт. ст., подогревали в течение 1 ч до 70°C для удаления остатков влаги и отпаивали в процессе откачки. Конструкция ячейки и порядок проведения опытов описаны в [19, 20].

Таблица 3. Термодинамические характеристики Cd_{0.5}Sb_{0.5}

T , К	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль К)	Источник
538	6.17	7.78	3.096	[8]
687	5.97	6.92	1.60	[9]
600	6.22	6.62 ± 0.5	0.67 ± 1.0	[10]
298	6.79	7.49 ± 0.6	2.72 ± 0.92	[11]
694	5.93	6.13	0.34	[12]
539	6.06 ± 0.1	5.22 ± 0.26	-1.56 ± 0.23	[13]
298	–	7.25 ± 0.13	–	[14]
293	7.45 ± 0.29	10.3 ± 1.9	9.8 ± 6.1	[15]
389	7.15 ± 0.09	9.40 ± 0.18	5.79 ± 0.47	*

* Данные авторов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты, полученные с помощью элемента (1), делятся на три группы и представлены в табл. 2 в компактной форме. Во всех случаях температурную зависимость ЭДС аппроксимировали линейными уравнениями:

$$E = A + BT = \bar{E} + B(T - \bar{T}), \quad (2)$$

параметры которых рассчитывались МНК по стандартной программе.

Заряд иона кадмия в элементе (1) принимался равным двум, следовательно,

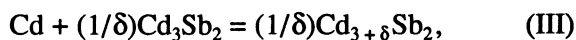
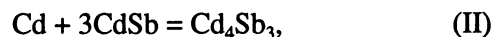
$$\Delta\mu_{Cd} = -2FE, \quad (3)$$

$$\Delta\bar{S}_{Cd} = -d\Delta\mu_{Cd}/dT, \quad (4)$$

$$\Delta\bar{H}_{Cd} = \Delta\mu_{Cd} + T\Delta\bar{S}_{Cd}. \quad (5)$$

Погрешности величин определяли с помощью 95%-го доверительного интервала.

При обработке не использовали результаты опытов, в ходе которых величина ЭДС падала практически до нуля вследствие появления в гетерогенных сплавах в качестве фазовой составляющей свободного кадмия. Данные табл. 2 соответствуют следующим потенциалобразующим процессам элементов типа (1):



где $\delta \ll 1$.

Для антимонида Cd_{0.5}Sb_{0.5} интегральные термодинамические функции образования его из свободных компонентов в твердом состоянии равны парциальным величинам кадмия, полученным для двухфазной области составов CdSb + Sb (процесс I), но отнесенным к 0.5 моля кадмия, т.е. $\Delta_f G(Cd_{0.5}Sb_{0.5}) = 0.5 \Delta\mu_{Cd}(I)$ и т.д.

В табл. 3 приведены интегральные свойства Cd_{0.5}Sb_{0.5} по нашим данным и результатам других авторов. Литературные данные высокотемпературных исследований пересчитаны нами к стандартному состоянию “твердый кадмий” с использованием энтальпии и температуры плавления

кадия по [21]. Результаты [11] пересчитаны самим автором работы. В табл. 3 для данных [8 - 15] и наших указаны средние температуры интервалов измерений.

Сопоставление наших и литературных данных показывает значимые расхождения в значениях $\Delta_f H$ и $\Delta_f S$ для $\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$. Значения $\Delta_f G(\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})$, полученные различными авторами, нанесены в виде точек для средней температуры каждого эксперимента на общий график (рисунок); короткими отрезками прямых обозначено направление зависимости $\Delta_f G$ от температуры, представленное в указанной работе; наши результаты отмечены звездочкой. Как видно из рисунка, полученное нами значение $\Delta_f G$ близко к общей прямой, аппроксимирующей зависимость $\Delta_f G(\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})$ от T с учетом всех данных.

Разброс значений $\Delta_f S(\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})$, полученных в различных работах, можно объяснить систематическими ошибками определения температурного коэффициента ЭДС. Ошибки не исключены как в случае низкотемпературных измерений (когда затруднено диффузионное выравнивание составов электрода и электролита вблизи поверхности раздела), так и при высоких температурах (вследствие коррозионного взаимодействия электролита с поверхностью электрода).

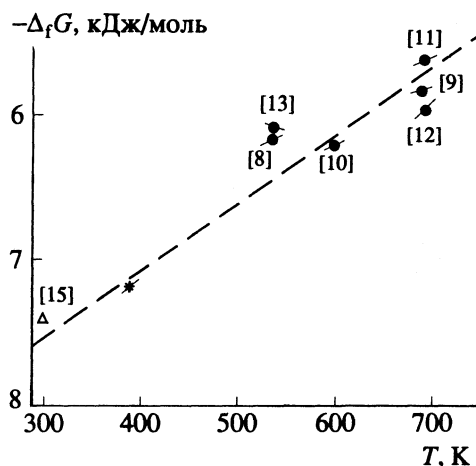
Если на основании всей совокупности значений $\Delta_f G$ в интервале от 293 до 694 К без учета зависимости ΔC_p от температуры, а также различной точности определения разных значений $\Delta_f G$ оценить по наклону графика рисунка величину $\Delta_f S = -\Delta(\Delta_f G)/\Delta T$, то окажется, что она (-4 Дж/(моль К)) ближе к полученной нами ($\Delta_f S(\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}) = -5.8$ Дж/(моль К)), чем значения, приведенные в каждой отдельной работе.

Комбинируя потенциалобразующие процессы (I) и (II), получаем для энергии Гиббса образования $\text{Cd}_{0.571}\text{Sb}_{0.429}$

$$\begin{aligned} \Delta_f G(\text{Cd}_{0.571}\text{Sb}_{0.429}) &= (1/7) \Delta_f G(\text{Cd}_4\text{Sb}_3) = \\ &= (1/7)[3\Delta\mu_{\text{Cd}}(\text{I}) + \Delta\mu_{\text{Cd}}(\text{II})]. \end{aligned} \quad (6)$$

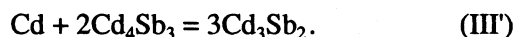
Для 389 К имеем $\Delta_f G(\text{Cd}_{0.571}\text{Sb}_{0.429}) = -6.42 \pm 0.10$ кДж/моль. Аналогично получаем $\Delta_f H(\text{Cd}_{0.571}\text{Sb}_{0.429}) = -7.89 \pm 0.36$ кДж/моль и $\Delta_f S(\text{Cd}_{0.571}\text{Sb}_{0.429}) = -3.8 \pm 1.2$ Дж/(К моль).

В связи с имеющимися в литературе [1 - 7] сведениями о метастабильности или нестабильности промежуточных фаз приблизительного состава $\text{Cd}_4\text{Sb}_3(\text{Cd}_{0.571}\text{Sb}_{0.429})$ и $\text{Cd}_3\text{Sb}_2(\text{Cd}_{0.6}\text{Sb}_{0.4})$ полученные для этих фаз в настоящей работе результаты заслуживают специального анализа. Прежде всего на основании собственных данных мы можем сделать заключение, что при 389 К фаза Cd_4Sb_3 стабильна. Действительно, $\Delta\mu_{\text{Cd}}(\text{II})$ представляет собой энергию Гиббса реакции (II). Согласно табл. 2, $\Delta\mu_{\text{Cd}}(\text{II}) = -2.1 \pm 0.3$ кДж/моль, т.е. величина отрицательная, хотя и небольшая по модулю.



Зависимость энергии Гиббса образования $\text{Cd}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ от температуры по данным различных авторов.

Это значит, что фаза Cd_4Sb_3 стабильнее, чем гетерогенная смесь $\text{Cd} + \text{CdSb}$. Аналогичный анализ стабильности Cd_3Sb_2 может быть сделан при допущении, что область гомогенности Cd_3Sb_2 узка и данные для процесса (III) в табл. 2 относятся не к гомогенному сплаву, а к двухфазной области $\text{Cd}_3\text{Sb}_2 + \text{Cd}_4\text{Sb}_3$. Тогда потенциалобразующий процесс следует записать в виде



Величина $\Delta\mu_{\text{Cd}}(\text{III}') = -0.74 \pm 0.10$ кДж/моль отрицательная, но очень малая по модулю. В таком приближении получается, что фаза Cd_3Sb_2 немного стабильнее, чем гетерогенная смесь $\text{Cd} + \text{Cd}_4\text{Sb}_3$.

Отметим, что при 389 К для обеих фаз (особенно для Cd_3Sb_2) разность энергий Гиббса образования фазы и соответствующей гетерогенной смеси невелика. Попытка проследить за изменением устойчивости фаз в зависимости от температуры и оценить температуры распада Cd_3Sb_2 и Cd_4Sb_3 с помощью своих данных оказывается некорректной ввиду больших погрешностей величин $\Delta\bar{S}_{\text{Cd}}$.

Вместе с тем наши наблюдения показали, что промежуточные соединения Cd_4Sb_3 и Cd_3Sb_2 , полученные путем закалки, в ходе длительного эксперимента теряют свою устойчивость. Так, в отдельных опытах с закаленными сплавами фазового состава $\text{Cd}_4\text{Sb}_3 + \text{CdSb}$ после нескольких недель измерений в интервале 340 - 450 К происходило изменение фазового состава исследуемого электрода-сплава, что проявлялось в росте величины ЭДС до значений, характерных для элементов с электродами-сплавами состава $\text{CdSb} + \text{Sb}$, а также в отсутствии линий Cd_4Sb_3 на рентгенограмме сплава состава $\text{Cd}_{0.56}\text{Sb}_{0.44}$ после опыта. Кроме того, ЭДС элемента со сплавом $\text{Cd}_{0.58}\text{Sb}_{0.42}$

фазового состава до опыта $\langle \text{Cd}_3\text{Sb}_2 \rangle$ при $\approx 175^\circ\text{C}$ приближается к нулю, что может означать появление в электроде-сплаве чистого кадмия. Тем не менее, при дальнейшей эксплуатации электрохимической ячейки с данным электродом по мере отжига в указанном интервале температур измерения ЭДС приводили к результатам, отвечающим элементу с электродом-сплавом фазового состава $\text{Cd}_4\text{Sb}_3 + \text{CdSb}$. С этим согласуются результаты рентгенофазового анализа сплава состава $\text{Cd}_{0.58}\text{Sb}_{0.42}$ после опыта (табл. 1). В [2 - 4] есть указание на то, что однофазный образец Cd_3Sb_2 переходит в Cd_4Sb_3 с дисперсными включениями кадмия; температура перехода приводится в [4] равной 169°C .

Изложенные наблюдения дают следующую качественную картину: длительный отжиг полученных закалкой сплавов составов $0.42 < x_{\text{Sb}} < 0.46$ с изменением температуры в интервале 340 - 450 К приводит к постепенному распаду соединений Cd_3Sb_2 и Cd_4Sb_3 с образованием стабильного моноантимонида кадмия. Это не противоречит полученным нами термодинамическим данным, если учесть большие погрешности в определении парциальной энтропии кадмия и сделанное допущение о квазиравновесном сосуществовании Cd_4Sb_3 и Cd_3Sb_2 . Вероятно, фазы Cd_3Sb_2 и Cd_4Sb_3 в изученном интервале температур находятся на грани стабильности. Термодинамическое исследование этих объектов осложнено кинетическими затруднениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-4251).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Угай Я.И., Долгова Ю.Я., Зюбина Т.А. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. С. 856.

2. Угай Я.И., Маршак Т.А., Алейникова К.Б., Демина Н.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1967. Т. 3. С. 1360.
3. Добрыдень К.А., Псарев В.И. // Там же. 1968. Т. 4. С. 1036.
4. Костур Н.Л., Псарев В.И. // Там же. 1966. Т. 2. С. 1383.
5. Ярембаш Е.И., Корсакова М.Д., Елисеев А.А. // Там же. 1970. Т. 6. С. 732.
6. Добрыдень К.А., Псарев В.И. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. С. 2894.
7. Scheil E., Baach H. // Z. Metallkunde. 1959. В. 50. S. 386.
8. Olander A. // Z. Physik. Chem. 1935. В. 173. S. 284.
9. Seltz H., De Haven J.C. // Trans. Met. Soc. AIME. 1935. V. 117. P. 218.
10. Borg R.J. // Ibid. 1961. V. 221. P. 248.
11. Zabdyr L. // Arch. Hutn. 1979. V. 24. P. 95.
12. Винокурова Г.А., Гейдерих В.А., Валуев И.А. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 2255.
13. Гончарук Л.В., Лукашенко Г.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т. 26. С. 2258.
14. Скоропанов А.С., Мечковский Л.А., Вечер А.А. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 2800.
15. Куценко И.Б., Гейдерих В.А., Валуев И.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 21. С. 554.
16. Ansara I., Bernard C. // Calphad. 1980. V. 4. P. 123.
17. Biltz W., Haase C. // Z. Anorg. Chem. 1923. В. 129. S. 141.
18. Шукарев С.А., Морозова М.П., Бортникова М.М. // Журн. общ. химии. 1958. Т. 28. С. 3289.
19. Горячева В.И., Корнилова Е.Н., Куценко И.Б., Гейдерих В.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 2909.
20. Горячева В.И., Гейдерих В.А., Герасимов Я.И. // Там же. 1983. Т. 57. С. 2708.
21. Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T. et al. // Selected Values of Thermodynamic Properties of the Elements. Ohio: Amer. Soc. for Met., 1973.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ИТТРИЙСОДЕРЖАЩИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИК

© 1994 г. А. С. Монаенкова, А. А. Попова, Н. В. Зайцева, М. А. Быков, М. Л. Ковба

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 реакций $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$; $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ и $\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.57}$ с 2.19 н. соляной кислотой. По полученным данным с привлечением литературных рассчитаны стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H_{298.15}^\circ$, кДж/моль) следующих металл-оксидных керамик: -2634 ± 6 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.965}$), -2610 ± 13 ($\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$), -2581 ± 25 ($\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.57}$).

Данная работа является очередным этапом систематических термохимических исследований, проводимых для оценки термодинамической стабильности соединений в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO}$. Ранее нами были определены стандартные энтальпии образования BaCuO_2 (-802.9 ± 6 кДж/моль) [1] и Y_2BaCuO_5 (-2689 ± 6 кДж/моль) [2].

В настоящее время для изученных нами соединений в литературе известны только термохимические работы по определению энтальпии образования высокотемпературной сверхпроводящей керамики $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+8}$ (фазы "1, 2, 3"), однако расхождение в полученных результатах достигает ~80 кДж/моль [3 - 6]. Данные по определению стандартной энтальпии образования Са-замещенной керамики вообще отсутствуют.

Характеристика веществ. Для приготовления исследуемых образцов использовали препараты марки "ос. ч.", предварительно высушенные на воздухе (Y_2O_3 при 900°C, BaCO_3 при 400°C, CaCO_3 при 200°C), а также CuO , предварительно прокаленный на воздухе при 600°C для доокисления содержащегося в фабричном препарате Cu_2O . Смесь оксидов и карбоната тщательно перемешивали в абсолютном спирте и спрессовывали в таблетки диаметром 15 мм. Полученные препараты отжигали на воздухе при 800°C в течение 100 ч, при 900°C в течение 100 ч и при 950°C в течение 200 ч с промежуточными перетираниями в абсолютном спирте. Температура в печи фирмы "Naber" автоматически поддерживалась с точностью ± 1 К. По окончании последнего отжига образцы закалывали в режиме выключенной печи; печь остывала до комнатной температуры приблизительно за 8 ч. По данной методике было синтезировано два образца фазы "1, 2, 3" ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$) и два образца Са-замещенной керамики ($\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ и $\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.57}$). Однофазность образцов

контролировались методом рентгенофазового анализа (камера Гинье). Все образцы имели орторомбическую сингонию. Индекс по кислороду у всех образцов определяли методом иодометрического титрования на содержание ионов Cu^{3+} или Cu^+ в образце (точность определения 1.5% или 0.015 в кислородном индексе).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе экспериментально определены энтальпии реакций образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.96}$ (I), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ (II), $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ (III), $\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.57}$ (IV) с 2.19 н. соляной кислотой.

Измерения проводили при 298.15 К в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой, методика подробно описана в [7, 8]. Свежеприготовленные образцы помещали в тонкостенные стеклянные ампулы и герметизировали в атмосфере сухого азота.

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 ($R_{298.15} = 235.70$ 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 составляла 3×10^{-5} К/мм шкалы КСП-4.

Термостатирование воды в оболочке осуществляли при помощи малоинерционного нагревателя,

реле и высокочувствительного ртутного контактного термометра с точностью 5×10^{-3} К.

Тепловое значение калориметра определяли электрическим способом при помощи потенциометрической схемы с точностью до нескольких сотых долей процента. Напряжение на нагревателе и образцовой катушке ($R = 1.000005$ Ом) измеряли высокоомным потенциометром Р 362-2 класса точности 0.002%. Время пропускания тока измеряли частотомером-хронометром Ф 5080.

Тепловое значение калориметрической системы при наполнении калориметра 55.00 ± 0.005 г 2.19 н. соляной кислоты было найдено равным 267.18 ± 0.11 Дж/Ом.

Результаты измерений энтальпий указанных реакций представлены в табл. 1 - 3, где приняты

Таблица 1. Результаты измерения энтальпии реакции $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.965}$ с 2.19 н. HCl при 298.15 К

ΔR , Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.962}$				
0.40682	0.09078	108.69	796.96	796.39
0.43908	0.09835	117.31	793.95	793.38
0.20811	0.04672	55.603	792.16	791.59
0.30604	0.06873	81.768	791.87	791.30
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$				
0.17673	0.03941	47.219	797.65	797.07
0.25332	0.05626	67.681	800.89	800.31

Примечание. $\Delta H_{\text{ср}} = -795.01$ кДж/моль; $\delta = 1.44$ кДж/моль; $\delta t_{0.05} = 3.70$ кДж/моль.

Таблица 2. Результаты измерения энтальпии реакции $\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.57}$ (ромб) с 2.19 н. HCl при 298.15 К

ΔR , Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
0.27676	0.05772	73.425	835.63	835.51
0.18045	0.03740	47.749	838.66	838.54
0.21185	0.04501	56.204	820.27	820.14

Примечание. $\Delta H_{\text{ср}} = -831.40$ кДж/моль; $\delta = 5.69$ кДж/моль; $\delta t_{0.05} = 24.48$ кДж/моль.

Таблица 3. Результаты измерения энтальпии реакции $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ с 2.19 н. HCl при 298.15 К

ΔR , Ом	g , г	Q , Дж	$-\Delta U$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль
0.22781	0.05004	60.866	807.22	806.71
0.21754	0.04722	58.122	816.87	816.36
0.15625	0.03409	41.747	812.70	812.19

Примечание. $\Delta H_{\text{ср}} = -811.75$ кДж/моль; $\delta = 2.80$ кДж/моль; $\delta t_{0.05} = 12.05$ кДж/моль.

следующие обозначения: ΔR – исправленный подъем температуры в опыте, g – масса образца, Q – тепловой эффект в опыте, ΔU и ΔH – соответственно изменение внутренней энергии и энтальпии в реакции, σ – стандартное отклонение среднего значения, $t_{0.05}$ – критерий Стьюдента.

Энтальпии реакций, полученные для двух образцов фазы “1, 2, 3” с различным кислородным индексом (6.96 и 6.97, см. табл. 1), в пределах погрешности измерений совпадают, что дает возможность провести совместную обработку результатов и отнести среднюю величину энтальпии реакций ($\Delta H = -795.01 \pm 3.70$ кДж/моль) к соединению состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.965 \pm 0.015}$ (табл. 1).

На основании полученных результатов с привлечением литературных данных рассчитана энтальпия образования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.965}$ (см. Приложение, цикл I), а также энтальпии образования $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.57}$ (см. Приложение, цикл II) и $\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.90}$ (цикл, аналогичный циклу II). Ссылки на литературные источники, которые были использованы нами в расчетах, кроме полученных в настоящей работе экспериментальных данных, указаны в описании циклов. Во всех реакциях циклов слово “раствор” (р-р) относится к состоянию раствора соответствующих соединений в 2.19 н. HCl.

Отметим, что при расчете величины ΔH реакции (8) предполагалось, что энтальпией смешения солянокислых растворов YCl_3 , BaCl_2 и CuCl_2 (цикл I) и соответственно YCl_3 , CaCl_2 и CuCl_2 (цикл II) для исследуемых концентраций допустимо пренебречь. Расчет суммарной погрешности энтальпии образования проводился по формуле

$$\sigma = \left(\sum_i \sigma_i^2 \right)^{1/2}, \text{ где } \sigma_i - \text{погрешность величин } \Delta H_i.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведем результаты сравнительного анализа данных настоящей работы и литературных данных по энтальпии образования сверхпроводящей фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5+\sigma}$. Особо подчеркнем, что энтальпия образования Са-замещенной керамики определена в настоящей работе впервые. Стандартная энтальпия образования фазы “1, 2, 3” с различным индексом по кислороду найдена в работах [3 - 5] методом калориметрии растворения.

Авторы [3] определили стандартную энтальпию образования четырех закаленных образцов фазы “1, 2, 3” путем измерения энтальпий реакций соответствующих соединений и Y_2O_3 , а также энтальпии растворения $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 4 М растворе хлорной кислоты. Образцы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ с индексом x , равным 6.93 и 6.69 имели орторомбическую, а с x , равным 6.47 и 6.25, – тетрагональную структуру. Полученные данные по энтальпиям реакций фазы “1, 2, 3” с хлорной кислотой

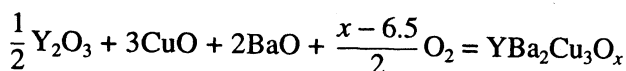
выявили ярко выраженную зависимость энтальпии этой реакции от кислородного индекса.

По величинам энтальпий изученных реакций с привлечением к расчету литературных данных по энтальпиям образования (ΔH , кДж/моль) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (кр) (-1962 ± 3), Y_2O_3 (кр) (-1905.6 ± 2.3), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (кр) (-1928.1 ± 1.0), а также по энтальпиям растворения $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 4 М HClO_4 ($+5.7 \pm 0.2$) авторы рассчитали стандартные энтальпии образования фазы "1, 2, 3" (табл. 4). Отметим, что при расчете энтальпии образования указанных соединений по термохимическим циклам в [3] была, как уже отмечалось нами ранее [1, 2], допущена ошибка в размерности величины энтальпии растворения $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 4 М HClO_4 , которая вносила в величину энтальпии образования фазы "1, 2, 3" поправку в $+55$ кДж/моль.

В работе [4] приводятся результаты определения энтальпии образования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ без указания кислородного индекса и без описания методики эксперимента. И следовательно, оценить полученные в [4] результаты не представляется возможным.

В работе [5] также методом калориметрии растворения (растворитель 1.53 М HClO_4) определена энтальпия образования фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$. Используя литературные данные по энтальпиям образования (ΔH , кДж/моль) Y_2O_3 (-1905.31), CuO (-157.3) и BaO (-553.5), авторы рассчитали стандартную энтальпию образования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$, равной (-2521.9 ± 6.9) кДж/моль.

В литературе имеется еще один краткий обзор [6], в котором представлены результаты определения энтальпии реакции



где $x = 6.9; 6.7; 6.6; 6.5; 6.4$. Эти величины получены при 325 К на основании измерения энтальпий реакций CuO , Y_2O_3 и BaCO_3 с 6 М HCl . К сожалению, первичные экспериментальные данные в обзоре отсутствуют, поэтому провести анализ результатов работы не представляется возможным.

Все известные в настоящее время из литературы данные по энтальпиям образования фазы "1, 2, 3", а также результаты, полученные в настоящей работе, приведены в сводной табл. 4. Отметим, что провести строгое сравнение этих данных не представляется возможным, так как в различных работах при расчетах по термохимическим циклам используются разные значения энтальпий образования CuO (кр), BaO (кр) и Y_2O_3 (кр). Для получения самосогласованных величин все данные оригинальных работ были пересчитаны нами с использованием следующих значений энтальпий образования (ΔH , кДж/моль): BaO (-548.02 ± 1.97) [13]; CuO (крупнозерн) (-161.7 ± 1.2) [14]; Y_2O_3 (-1919.4 ± 2.8) [15].

Таблица 4. Стандартные энтальпии образования ($-\Delta_f H_{298.15}^\circ$, кДж/моль) фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (а – оригинальные данные, б – пересчитанные авторами настоящей работы)

Источник	x	а	б
[3]	6.93	2713 ± 17	2665 ± 17
[3]	6.69	2689 ± 17	2641 ± 17
[3]	6.47	2671 ± 18	2623 ± 18
[3]	6.25	2671 ± 18	2623 ± 18
[4]	7 – y	2658 ± 18	–
[5]	6.54	2521.9 ± 6.9	2535.3 ± 6.9
Данная работа	6.965	2634 ± 6	–

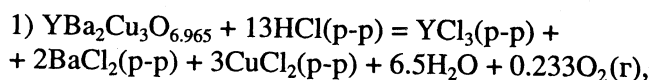
Исключение составляет работа [5], где авторы растворяли, по-видимому, мелкозернистый порошок CuO и поэтому использовали в расчете величину $\Delta_f H_{298.15}^\circ(\text{CuO})$, равную -157.3 кДж/моль.

Как следует из табл. 4, значения, полученные в настоящей работе, принимая во внимание погрешность измерений, близки к данным [3]. Данные [3] и [5] существенно различаются (~ 80 кДж/моль), что не может быть объяснено только различием в кислородном индексе.

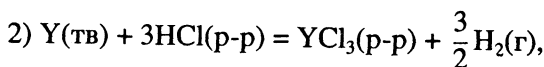
Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18178).

ПРИЛОЖЕНИЕ

Цикл I



$\Delta H_1 = (-795.01 \pm 3.70)$ кДж/моль [данная работа];



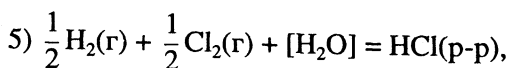
$\Delta H_2 = (-732.40 \pm 1.55)$ кДж/моль [2];



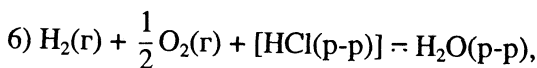
$\Delta H_3 = (-863.58 \pm 1.6)$ кДж/моль [9];



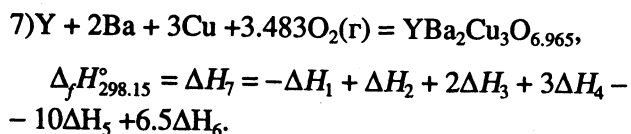
$\Delta H_4 = (-250.66 \pm 2.93)$ кДж/моль [10], [11];



$\Delta H_5 = (-164.09 \pm 0.08)$ кДж/моль [11];

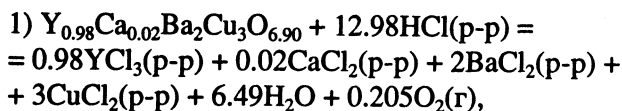


$\Delta H_6 = (-285.83 \pm 0.04)$ кДж/моль [11];

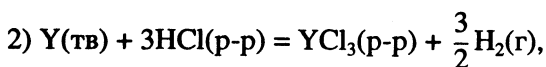


$$\Delta H_8 = \Delta_f H_{298.15}^\circ = -\Delta H_1 + 0.98\Delta H_2 + 0.02\Delta H_3 + 2\Delta H_4 + 3\Delta H_5 + 6.49\Delta H_6 - 10\Delta H_7.$$

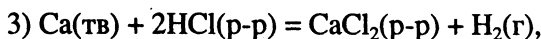
Цикл II



$\Delta H_1 = (-811.75 \pm 12.05)$ кДж/моль [данная работа];



$$\Delta H_2 = (-732.40 \pm 1.55) \text{ кДж/моль [2];}$$



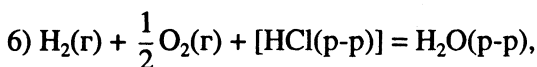
$$\Delta H_3 = (-542.85 \pm 0.58) \text{ кДж/моль [12];}$$



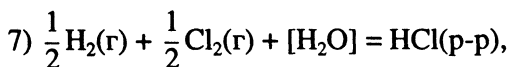
$$\Delta H_4 = (-863.58 \pm 1.60) \text{ кДж/моль [9];}$$



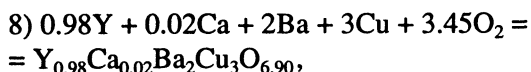
$$\Delta H_5 = (-250.66 \pm 2.93) \text{ кДж/моль [10], [11];}$$



$$\Delta H_6 = (-285.83 \pm 0.04) \text{ кДж/моль [11];}$$



$$\Delta H_7 = (-164.09 \pm 0.08) \text{ кДж/моль [11];}$$



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 5. С. 955.
2. Монаенкова А.С., Попова А.А., Зайцева Н.В. и др. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 8. С. 1593.
3. Morss L.R., Sonnenberger D.C., Thorne R.J. // Inorg. Chem. 1988. V. 27. № 12. P. 2106.
4. Garzon F.H., Raistrick I.D., Ginley D.S., Holloran J.W. // J. Mater. Res. 1991. V. 6. № 5.
5. Idemoto Y., Tarahashi J., Fueki K. // Physics. 1992. V. C194. P. 177.
6. Matskevich N.I., Titov V.A., Popova T.L., Shaburova V.P. // International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics. June 23 - 28, 1991, Moscow, USSR. Abstracts. P. 44 - 45.
7. Воробьев А.Ф., Монаенкова А.С., Паилова Е.Б. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 1. С. 6.
8. Воробьев А.Ф., Бройер А.Ф., Скуратов С.М. // Журн. физ. химии. 1967. Т. 41. № 3. С. 922.
9. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Technical Note. 270-6. 1971.
10. Монаенкова А.С., Попова А.А., Горюшкин В.Ф., Лежава С.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 381.
11. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1965 - 1982. Вып. 1 - 10.
12. Монаенкова А.С. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Новосибирск, 1986. Ч. I. С. 3 - 4.
13. Fitzgibbon G.C., Huber E.J., Holley C.E. // J. Chem. Thermodynamics. 1973. V. 5. P. 577.
14. Nuñez L., Pilcher G., Shinner H.A. // Ibid. 1969. V. 1. № 1. P. 31.
15. Lavut E.G., Chelovskaya N.V. // Ibid. 1990. V. 22. P. 817.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ВЫЧИСЛЕНИЕ БИНАРНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТОДОМ УСКОРЕННОЙ СХОДИМОСТИ РЯДОВ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЯ

© 1994 г. И. П. Базаров, П. Н. Николаев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет

Поступила в редакцию 20.07.93 г.

Предложен метод ускорения сходимости рядов теории возмущений для бинарной функции распределения однородных молекулярных систем на основе использования известных точных аналитических выражений для этой функции. Подробно рассмотрена система твердых сфер, для которой бинарная функция распределения найдена с высокой степенью точности, особенно для случая $r \rightarrow \sigma$ (где r – расстояние между частицами, σ – диаметр твердых сфер), что позволяет использовать найденную таким образом функцию распределения в качестве базовой в термодинамической теории возмущений для короткодействующих потенциалов.

Для систем с парным потенциалом взаимодействия между частицами бинарной функции распределения достаточно для построения всей термодинамики системы [1]. Первые поправочные члены как решение цепочки уравнений Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона методом разложения по степеням плотности были получены Боголюбовым еще в 1946 г. Дальнейшие расчеты членов разложения для бинарной функции как по методу Боголюбова, так и на основе прямых расчетов исходя из ее определения сопряжены с большими сложностями [2].

Продвижение в этом направлении стало возможным лишь после введения в 60-х годах Ри и Гувера наряду с функцией Майера

$$f(r) = \exp [-V(r)/\theta] - 1, \quad (1)$$

где $V(r)$ – парный потенциал взаимодействия частиц, новой функции [3]

$$\tilde{f}(r) = \exp [-V(r)/\theta]. \quad (2)$$

В результате число типов расчетных диаграмм значительно сократилось. К настоящему времени, например, известны три коэффициента в разложении бинарной функции распределения для системы твердых сфер и системы с потенциалом Леннарда–Джонса в ряд по степеням плотности. После появления подхода Ри и Гувера термическое уравнение состояния стали чаще находить непосредственно из выражения для энергии Гельмгольца, которая вычисляется комбинаторными методами. Это связано с двумя причинами. Во-первых, к настоящему времени комбинаторные методы получили в рамках статистической физики значительное развитие и не воспринимаются как сложный путь, как отмечалось в работе Боголюбова 1946 г. Во-вторых, получение вирального разложения в стандартной форме Урселла–Майера на основе использования бинарной

функции распределения требует проведения преобразований, которые сложнее, чем дифференцирование энергии Гельмгольца по объему, особенно для сложных диаграмм.

После появления возможности вычисления бинарной функции распределения для модельных систем на основе машинного эксперимента стала очевидной проблематичность использования для больших плотностей разложения данной функции по степеням плотности при небольшом числе известных коэффициентов разложения [4]. Начали интенсивно развиваться методы интегральных уравнений. Наиболее значимым результатом в этой области стало уравнение Перкуса–Иевики, решение которого во многих случаях удовлетворяет потребностям как теоретиков, так и экспериментаторов [4]. Вместе с тем, это уравнение недостаточно точно описывает эксперимент и его обычно улучшают с помощью параметризации [5]; наибольший прогресс достигнут для системы твердых сфер [6]. Отметим, что с увеличением возможностей для расчета систем все с большим числом частиц на основе машинного эксперимента могут значительно измениться сами экспериментальные данные [7]. Кроме того, решения интегральных уравнений, как правило, обладают тем недостатком, что не воспроизводят в полном объеме известные асимптотические члены в разложении для этой функции при малых плотностях. В последние годы обращено внимание на то обстоятельство, что удовлетворение известным точным соотношениям приводит к значительному прогрессу в вычислении статистических функций [8 - 10].

Данная работа посвящена получению бинарной функции распределения методом ускорения сходимости рядов теории возмущений. В качестве исходных рядов мы используем стандартные разложения по степеням плотности [1, 2], которые

обладают тем преимуществом, что правильно воспроизводят точно известные асимптотические члены. Улучшением сходимости мы устраняем основной недостаток данного разложения – сильное отличие от экспериментальных данных при больших плотностях.

Методы ускорения сходимости во многом зависят от типа потенциала взаимодействия между частицами [8]. Естественно в качестве отправной точки использовать систему частиц с потенциалом взаимодействия твердых сфер

$$V(r) = \begin{cases} 0 & r \geq \sigma, \\ \infty & r < \sigma, \end{cases} \quad (3)$$

где σ – диаметр твердых сфер. Бинарная функция распределения системы твердых сфер (3) широко используется в термодинамической теории возмущений при вычислении свободной энергии Гельмгольца и других термодинамических потенциалов систем с более сложными потенциалами взаимодействия, например, потенциалом Леннарда-Джонса. Для этой функции известны три первых функции разложения в степенной ряд по плотности [1, 11]:

$$g(r, \rho) = 1 + g_1(r)\rho + g_2(r)\rho^2 + g_3(r)\rho^3 + \dots \quad (4)$$

Разложение (4) сходится довольно медленно при больших плотностях. Поэтому актуальной является задача получения такого ряда для функции $g(r, \rho)$ по степеням ρ , который сходился бы быстрее.

Для решения этой задачи мы исходим из следующих соотношений. Во-первых, используем широко известное соотношение для системы твердых сфер [1, 12]

$$p/\theta\rho = 1 + B_2\rho g(\sigma, \rho) = -\frac{\partial F}{\partial V}/\theta\rho, \quad (5)$$

$$B_2 = 2\pi\sigma^3/3,$$

где p – давление, B_2 – второй вириальный коэффициент системы твердых сфер, F – энергия Гельмгольца системы. Из соотношения (5) находим

$$\begin{aligned} g(\sigma, \rho) &= (p/\theta\rho - 1)/B_2\rho = \\ &= (-\frac{\partial F}{\partial V}/\theta\rho - 1)/B_2\rho. \end{aligned} \quad (6)$$

Для вычисления энергии Гельмгольца системы твердых сфер разработан метод, который позволяет по известным в настоящее время семи вириальным коэффициентам вычислить F с точностью, равной точности машинного эксперимента, т.е. не менее 0.5% для всех значений ρ однородной фазы [13]. Суть его заключается в

том, что от функции F мы переходим к новой функции q на основе соотношения

$$F = F_0 - \theta m N \ln q, \quad (7)$$

где $F_0 = -\theta \ln Q_0$ – свободная энергия Гельмгольца основного приближения (например, идеальный газ), $q = (Q/Q_0)^{1/Nm}$, $m = z/2$, z – число ближайших соседей, выбор которого осуществляется при конкретизации постановки задачи, Q – статистический интеграл системы. В результате мы имеем возможность развивать теорию возмущений не для F , а для q , т.е. переходим от ряда для быстро меняющейся функции к ряду для функции, которая меняется медленнее, по крайней мере в области однородной фазы.

Для конкретизации дальнейшего рассмотрения полагаем, что F_0 соответствует идеальному газу, а $z = 6$. В результате из (7) имеем

$$F = F_0 - 3\theta N \ln(1 - b_2\rho - b_3\rho^2 - \dots). \quad (8)$$

Подставляя (8) в (6), находим

$$g(\sigma, \rho) = \frac{1 + (2b_3/b_2)\rho + \dots}{1 - b_2\rho - b_3\rho^2 - \dots}, \quad (9)$$

где $b_2 = B_2/3$, $b_3 = [B_3/3 - (B_2/3)^2]/2$, ..., B_i – вириальные коэффициенты системы твердых сфер [8]:

$$\begin{aligned} B_2 &= 2.9619 v_0, \\ B_3 &= 5.4831 v_0^2, \\ B_4 &= 7.4564 v_0^3, \\ B_5 &= (8.497 \pm 0.005) v_0^4, \\ B_6 &= (8.80 \pm 0.04) v_0^5, \\ B_7 &= (9.3 \pm 0.3) v_0^6, \end{aligned} \quad (10)$$

v_0 – объем, приходящийся на одну частицу при плотной упаковке

$$v_0 = \sigma^3/\sqrt{2}. \quad (11)$$

При вычислении функции $g(r, \rho)$ сохраним структуру функции $g(\sigma, \rho)$. Тогда единственным параметром, для которого можно развивать теорию возмущений, будет величина σ^3 . Поэтому естественно сделать замену $\sigma^3 \rightarrow \varphi(r, \rho)\sigma^3$ и перейти от ряда для $g(r, \rho)$ к ряду теории возмущений для $\varphi(r, \rho)$, где g и φ , согласно сделанным выше допущениям и (9), связаны соотношением

$$g(r, \rho) = \frac{1 + (2b_3/b_2)\rho\varphi(r, \rho) + \dots}{1 - b_2\rho\varphi(r, \rho) - b_3\varphi^2(r, \rho)\rho^2 - \dots}, \quad (12)$$

здесь функция $\varphi(r, \rho)$ изменяется от 1 до 0 при изменении r от σ до ∞ (разумеется, для однородной фазы). Нетрудно видеть, что естественно искать

выражение для функции ϕ в виде разложения по степеням плотности

$$\phi = y_0(r) + y_1(r)\rho + y_2(r)\rho^2 + \dots \quad (13)$$

Определим коэффициенты разложения $y_i(r)$ по известным коэффициентам разложения для функции $g(r, \rho)$

$$g(r, \rho) = 1 + \frac{B_3}{B_2} g^3(r) \rho + \frac{B_4}{B_2} g^4(r) \rho^2 + \frac{B_5}{B_2} g^5(r) \rho^3 + \dots, \quad (14)$$

где $g^3(r)$, $g^4(r)$ и $g^5(r)$ связаны с $g_i(r)$ из (4) соотношениями

$$g^i(r) = \frac{B_2}{B_i} g_{i-2}(r)$$

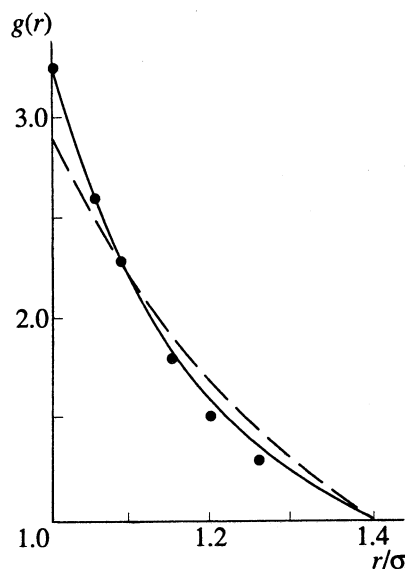
и для потенциала (3) известны точно [11]. Рассмотрим соотношение (12) для случая, когда левая и правая части представлены в виде рядов по степеням плотности; тогда, приравняв члены при одинаковых степенях ρ , получим

$$\begin{aligned} y_0(r) &= g^3(r), \\ y_1(r) &= \frac{B_4}{B_2} [g^4(r) - (g^3(r))^2], \\ y_2(r) &= \frac{B_5}{B_2} \left[g^5(r) - 2 \frac{B_4^2}{B_3 B_5} g^3(r) \times \right. \\ &\quad \left. \times [g^4(r) - (g^3(r))^2] - (g^3(r))^3 \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Выражение (12) совместно с (13) и (15) дает искомый результат для бинарной функции распределения.

Чтобы оценить эффективность предложенного нами подхода, сравним коэффициенты разложений в (14) и (13). Как видно, вблизи точки $r = \sigma$ коэффициенты разложения для функции ϕ малы, что позволяет ожидать вблизи этой точки более быструю сходимость ряда. Заметим, что согласно самой выбранной схеме теории возмущений в точке $r = \sigma$ бинарная функция распределения точно воспроизводит все известные вириальные коэффициенты. Кроме того, этот подход позволяет провести тривиальное обобщение на случай, когда число известных вириальных коэффициентов либо коэффициентов разложения для бинарной функции распределения увеличится.

На рисунке приведена зависимость $g(r)$ для $\rho/\rho_0 = 0.5$, где $\rho_0 = 1/v_0$. Точками обозначены данные машинного эксперимента [11], сплошная линия – результат вычисления по формуле (12), пунктирная – по формуле (14). Видно, насколько предлагаемый подход ускоряет сходимость ряда по степеням плотности для функции g и хорошо согласуется с данными машинного эксперимента. При $r \rightarrow \sigma$ выражение (12) значительно лучше



описывает поведение g , чем соответствующее решение уравнения Перкуса–Йевики.

Найденное по методу ускоренной сходимости выражение для бинарной функции распределения системы твердых сфер может быть использовано в стандартных схемах для получения выражений для бинарных функций распределения систем с более сложным потенциалом взаимодействия [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боголюбов Н.Н. Избранные труды по статистической физике. М.: Изд-во МГУ, 1979. 344 с.
2. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир, 1978. 400 с.
3. Ree F.H., Hoover W.G. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 2. P. 939.
4. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. № 4. P. 584.
5. Verlet Y., Weis J.J. // Phys. Rev. A. 1972. V. 5. № 2. P. 939.
6. Speedy R.J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 75. № 12. P. 1643.
7. Erpebeck J.J., Wood W.W. // J. Stat. Phys. 1984. V. 35. № 3/4. P. 321.
8. Bazarov I.P., Nikolaev P.N. Theory of many-particle systems. N.Y.: AIP, 1989. 300 p.
9. Loser T.Q., Zheng Z., Kuis S., Kerschbach D.R. // J. Chem. Phys. 1991. 95. № 6. P. 4525.
10. Maeso M.J., Solana J.R. // Ibid. 1993. V. 98. № 7. P. 5788.
11. Ree F.H., Reeler R.N., McCarthy S.Y. // Ibid. 1966. V. 44. № 9. P. 3407.
12. Юхновский И.П., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наук. думка, 1980. 372 с.
13. Базаров И.П., Николаев П.Н. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 2. С. 321.
14. Базаров И.П., Николаев П.Н. // Вестн. МГУ. Сер. физ., астрон. 1988. Т. 29. № 4. С. 8.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 669.27:527.312:519

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ЭВТЕКТИКИ СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ–КРЕМНИЙ

© 1994 г. А. Н. Чичко, Н. П. Юркевич, В. Ф. Соболев, К. Н. Каспаров

Белорусская государственная политехническая академия, Минск

Поступила в редакцию 07.04.93 г.

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что эвтектика системы Al–Si не является механической смесью кристаллов твердого α -раствора и кремния. Установлено, что при образовании эвтектики $\alpha + \text{Si}$ образуются новые электронные состояния, характерные для атомов фосфора и магния.

Исследование характера межатомного взаимодействия атомов в эвтектиках – одна из наиболее сложных и нерешенных задач теории металлов и сплавов. С одной стороны, считается, что эвтектики представляют собой механические смеси, в которых взаимодействие одноименных атомов доминирует над взаимодействием разноименных атомов ($U_{\text{A-A}}, U_{\text{B-B}} \gg U_{\text{A-B}}$). С другой стороны, именно такое представление эвтектик не позволяет объяснить даже основное свойство эвтектик – их легкоплавкость [1]. Не ясно и каким образом в жидких эвтектиках может возникать явление полиморфизма [2], что также свидетельствует о сложном характере межатомного взаимодействия атомов эвтектической системы.

В противоположность существующим моделям эвтектик в данной работе предполагается, что взаимодействие разноименных атомов на границе контакта фаз эвтектики доминирует над взаимодействием одноименных атомов. В результате этого взаимодействия в области контактирующих фазовых поверхностей возникают новые электронные состояния, отличные от электронных состояний базовых элементов эвтектической системы. Именно новые электронные состояния и определяют такие труднообъяснимые свойства эвтектик как эффект легкоплавкости и полиморфизм расплавов.

Цель настоящей работы – развитие новой концепции о строении эвтектики $\alpha + \text{Si}$ на основе экспериментальных данных рентгеноэлектронных спектров. Эвтектика системы Al–Si – одна из самых распространенных в промышленных сплавах типа силумин – представляет собой механическую гетерогенную смесь, состоящую из твердого α -раствора и кристаллов кремния. Считается, что кристаллы твердого α -раствора и кремния лежат обособленно и взаимодействие атомов в системе Al–Si незначительно [3].

Анализ взаимодействия атомов Al–Si проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ЭС 2401. В качестве источника рентгеновского излучения ис-

пользовали K_{α} -излучение магния ($h\nu = 1253$ эВ). Калибровку спектров осуществляли по линии $1s$ углерода, значения энергии связи которой принимали равным 284.6 эВ. Точность определения энергии связи составляла ± 0.1 эВ. Результаты интерпретировали с учетом энергии связи для алюминия, кремния, магния, фосфора и их соединений [4].

Для исследования выбраны составы, структура которых представляла собой твердый α -раствор (Al + 1.1% Si) и эвтектику $\alpha(\text{Al-Si}) + \text{Si}$ (Al + 12% Si). В качестве чистого алюминия использовали алюминий марки А999, а в качестве кремния – кремний КДБ-0.045.

С помощью рентгеноэлектронного спектрометра были изучены валентные зоны твердого α -раствора, кремния и эвтектики ($\alpha + \text{Si}$). Как видно из рис. 1, валентная зона эвтектики $\alpha + \text{Si}$ сильно отличается от валентной зоны как твердого α -раствора, так и кремния. В предположении, что эвтектика $\alpha + \text{Si}$ представляет собой механическую смесь твердого α -раствора и кремния, суммированием I_{α} и I_{Si} была получена валентная зона эвтектического сплава Al + 12% Si (рис. 1ж). Сравнивая рентгеноэлектронный спектр эвтектики $\alpha(\text{Al-Si}) + \text{Si}$ (рис. 1г) с модельным (рис. 1ж), легко видеть, что по экспериментальным данным в области 5 - 12 эВ наблюдаются три максимума, не обнаруживаемых в модельной валентной зоне, полученной в приближении, что эвтектика является механической смесью кристаллов твердого α -раствора и эвтектики.

Таким образом, анализ спектров сплавов эвтектического состава не позволяет интерпретировать их как аддитивные спектры составляющих компонентов, что свидетельствует о взаимодействии атомов алюминия и кремния.

Для оценки взаимодействия атомов Al и Si был проведен анализ рентгеноэлектронного спектра остовных электронов алюминия и кремния. Анализ рентгеноэлектронных спектров остовных электронов атомов Al–Si показал, что максимум интенсивности как для $2p$ -, так и для $2s$ -электронов

атомов кремния сдвинут вправо на величину $\Delta E_{\text{св}} \approx -0.7$ эВ. Для атомов алюминия химический сдвиг отрицателен, но менее выражен, чем для кремния, $\Delta E_{\text{св}} = -0.4$ эВ (положителен по отношению к кремнию). Согласно [5, 6], тенденции к смещению энергии связи свидетельствуют об образовании эффективного отрицательного и положительного зарядов у атомов кремния и алюминия соответственно. Следует отметить, что метод рентгеноэлектронной спектроскопии остовных электронов активно используется для анализа химической связи в соединениях и основывается на том, что изменения в валентной зоне атомов компонентов приводят к изменению остовных уровней [7]. Это позволяет подойти по-новому к вопросу о природе эвтектики $\alpha + \text{Si}$.

Таким образом, исследования валентной зоны эвтектики $\alpha + \text{Si}$ показывают, что эвтектика не является механической смесью кристаллов твердого α -раствора и кремния. В то же время изменения энергии связи остовных электронов свидетельствуют о смещении электронной плотности от алюминия к кремнию, что можно объяснить с точки зрения модели межатомной связи Энгеля–Брюэра [8, 9].

В основе модели Энгеля–Брюэра, в дальнейшем развитой Г.В. Самсоновым [10], лежит положение о том, что все электроны в сплаве делятся на коллективизированные и локализованные, причем наиболее энергетически стабильны электронные конфигурации со свободными, полужаполненными и заполненными состояниями. Применительно к фазам эвтектики $\alpha + \text{Si}$ атомы алюминия имеют электронную конфигурацию s^2p^1 , а атомы кремния – s^2p^2 . Ближайшая энергетически стабильная конфигурация для Al – s^2p^0 (свободная), а для Si – s^2p^3 (полужаполненная). Естественно, что атомы Al стремятся реализовать электронный переход $s^2p^1 \rightarrow s^2p^0$, освобождаясь от электрона, а атомы Si – реализуют переход $s^2p^2 \rightarrow s^2p^3$. По-видимому, эти тенденции и приводят к образованию эффективного положительного и отрицательного зарядов у атомов Al и Si, что, в свою очередь, приводит к образованию донорно-акцепторного кластера Al^+Si^- , где атомы алюминия являются донорами, а атомы Si – акцепторами.

Модель Энгеля–Брюэра хорошо согласуется с теорией химической связи Маделунга и позволяет рассматривать эвтектику как донорно-акцепторный кластер. Донорно-акцепторный кластер образуется в области контакта фазовых поверхностей и представляет собой группу атомов алюминия и кремния с конфигурациями s^2p^0 и s^2p^3 , соответствующими атомам Mg и P. Размеры кластера определяются размерами области контакта (~1 - 2 межатомных расстояния). Естественно, что рентгеноструктурный анализ не выявляет этих состояний и “показывает” наличие

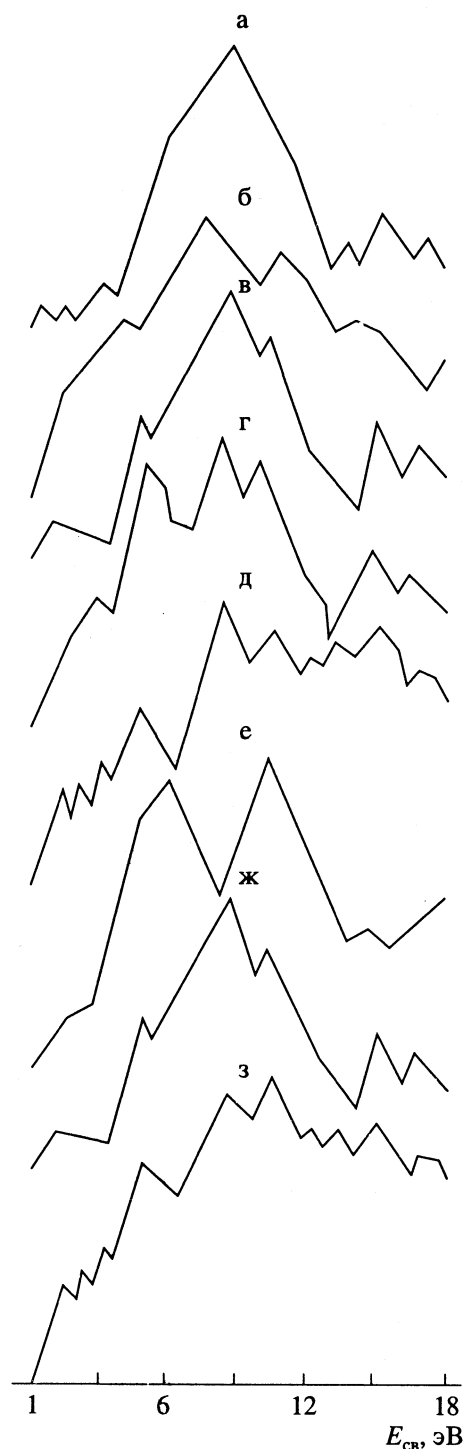


Рис. 1. Валентные зоны алюминия (а), кремния (б), твердого α -раствора (в), эвтектики $\alpha + \text{Si}$ (г), фосфора (д), магния (е) и модельные валентные зоны эвтектики, полученные суммированием $k_1 I_{\text{Al-Si}} + k_2 I_{\text{Si}}$ (ж), $k_1 I_{\alpha\text{-Si}} + k_2 I_{\text{Mg}} + k_3 I_{\text{P}}$ (з).

только дифракционных линий алюминия и кремния. Развивая данную концепцию, можно провести анализ диаграммы состояния системы Al–Si.

Для всех сплавов системы Al–Si можно предположить существование двух видов электронных

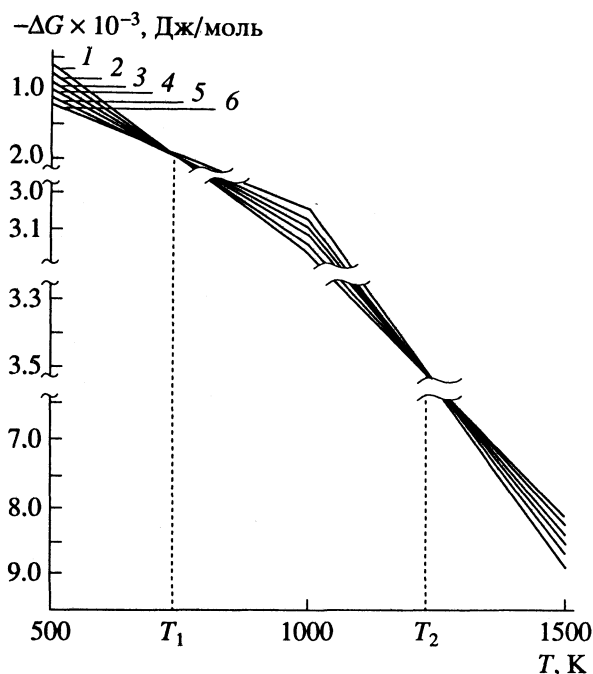
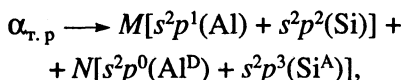


Рис. 2. Зависимости энергии Гиббса от температуры для сплавов системы Al-Si с кластерами $C_1s^2p^1(\text{Al}) + C_2s^2p^2(\text{Si}) + C_3s^2p^0(\text{Mg}) + C_4s^2p^3(\text{P})$. Коэффициенты C_i для линий 1 - 6 равны:

Линия	1	2	3	4	5	6
C_1	0.88	0.86	0.84	0.82	0.78	0.76
C_2	0.12	0.10	0.08	0.06	0.02	0
C_3	0	0.02	0.04	0.06	0.10	0.12
C_4	0	0.02	0.04	0.06	0.10	0.12

состояний: основные, соответствующие основным конфигурациям Al, и новые, возникающие в результате донорно-акцепторного взаимодействия атомов алюминия и кремния. Конфигурационный спектр твердого α -раствора будет следующим:



где M – число основных состояний, N – число новых состояний.

Точке эвтектики системы Al-Si соответствует случай, когда $M[(s^2p^1(\text{Al}) + s^2p^2(\text{Si}))] \rightarrow 0$ (чисто эвтектическая структура). Условия образования эвтектики могут быть оценены на основе отношения:

$$R = \frac{N(s^2p^0(\text{Al}^{\text{D}}) + s^2p^3(\text{Si}^{\text{A}}))}{M(s^2p^1(\text{Al}) + s^2p^2(\text{Si}))}. \quad (1)$$

Если число основных состояний алюминия удовлетворяет условиям $M[(s^2p^1(\text{Al}))] \gg N[s^2p^0(\text{Al}^{\text{D}}) + s^2p^3(\text{Si}^{\text{A}})]$ и $N[s^2p^2(\text{Si})] \rightarrow 0$, то образуется доэвтектическая структура типа первичный твердый α -раствор + эвтектика $\alpha + \text{Si}$. Если же для кремния

реализуется условие $M[(s^2p^2(\text{Si}))] \gg N[s^2p^0(\text{Al}^{\text{D}}) + s^2p^3(\text{Si}^{\text{A}})]$ и $N[s^2p^1(\text{Al})] \rightarrow 0$, то образуется заэвтектическая структура типа первичный Si + эвтектика $\alpha + \text{Si}$ (Al^{D} – атом алюминия в донорном состоянии, Si^{A} – атом кремния в акцепторном состоянии).

Отметим, что рассмотрение эвтектики в конфигурационном приближении позволяет по-новому взглянуть на основное свойство эвтектики – легкоплавкость. Хорошо известно, что эффект легкоплавкости эвтектик связывают с так называемой моделью контактного плавления. Однако эта модель в состоянии объяснить снижение температуры эвтектического превращения по сравнению с температурами плавления базовых компонентов только на 2 - 5 К. Для металлических систем ее применение проблематично. Так, из диаграммы состояния Al-Si следует, что кремний, имеющий температуру плавления 1693 К, плавится в эвтектике при 850 К. Этот факт можно объяснить на основе донорно-акцепторной модели. Так, в результате донорно-акцепторного взаимодействия атомов алюминия и кремния у этих элементов изменяются внешние электронные конфигурации. У атомов алюминия в донорном состоянии образуется конфигурация s^2p^0 , характерная для магния, а у кремния – s^2p^3 , характерная для фосфора. В то же время известно, что фосфор имеет очень низкую температуру плавления, а температуры плавления тесно связаны с внешними электронными конфигурациями [11]. Следовательно, плавление кремния при эвтектической температуре связано с увеличением веса в эвтектике электронных состояний, характерных для фосфора, что хорошо согласуется с появлением отрицательного эффективного заряда в системе Al-Si. Отметим, что образование кластера $\text{Al}^{\text{D}}\text{Si}^{\text{A}}$ делает понятным и плавление эвтектики при постоянной температуре, как в случае с интерметаллидами.

Для проверки предложенной концепции были изучены валентные зоны чистого магния и красного фосфора. На рис. 1 представлены результаты этих исследований. Как видно из рис. 1д, валентная зона фосфора в области 6 - 12 эВ по характеру близка к валентной зоне эвтектики $\alpha + \text{Si}$. Суммирование валентной зоны магния I_{Mg} , фосфора I_{P} и I_{α} позволяет смоделировать валентную зону эвтектики $\alpha + \text{Si}$, хорошо согласующуюся с экспериментальной, что подтверждает правильность рассмотренной концепции о появлении в эвтектике электронных конфигураций фосфора.

Приведенные результаты экспериментальных исследований могут быть обоснованы и термодинамическим расчетом энергии Гиббса. Так,

изменение энергии Гиббса для сплава может быть вычислено по формуле [12]:

$$\Delta G = \sum_{i=1}^n k_i \Delta H_i - T \sum_{i=1}^n k_i \Delta S_i,$$

где k_i – концентрационный вклад элементов в энтальпию и энтропию сплава. Задавая энтальпии ΔH_i и энтропии ΔS_i для элементов, конфигурации которых образуются в донорно-акцепторном кластере, можно оценить энергию Гиббса. Результаты таких расчетов для сплавов с различным содержанием кластера $\text{Al}^{\text{D}}\text{Si}^{\text{A}}$ представлены на рис. 2. Сравнивая значения ΔG для сплавов с различным количеством донорно-акцепторных состояний (k_i), можно видеть, что увеличение числа новых состояний $\text{Al}^{\text{D}}\text{Si}^{\text{A}}$ приводит к снижению ΔG для $T < T_1$ и $T > T_2$. Это свидетельствует о том, что в системах Al–Si существуют как минимум две критические точки, при которых могут изменяться электронные конфигурации атомов Al и Si, находящиеся в донорно-акцепторном состоянии. Появление критических точек в жидком состоянии хорошо согласуется с экспериментальными данными рентгеноструктурного исследования расплавов системы Al–Si [13] (в интервале $973 < T < 1173$ К наблюдаются структурные превращения), а также с экспериментальными рентгенофотоэлектронными спектрами и еще раз доказывает высокую вероятность появления в эвтектике $\alpha + \text{Si}$ электронных состояний, характерных для атомов фосфора и магния.

Таким образом, на основе экспериментальных исследований рентгенофотоэлектронных спектров Al, Si, $\alpha_{\text{т.р}}$ (Al–Si), фосфора и магния установлено, что эвтектика системы Al–Si не является механической смесью двух фаз, а представляет собой кластер с донорно-акцепторным взаимодействием атомов компонентов. Показано, что в эвтектике ($\alpha + \text{Si}$) в валентной зоне появляются но-

вые электронные состояния, которые моделируются на основе валентных зон фосфора и магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Химия, 1987. 152 с.
2. Кисунько В.З., Новохатский И.А., Погорелов А.И. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1980. № 1. С. 125.
3. Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием: Пер. с англ. / Под ред. Л.С. Швиндлермана. М.: Металлургия, 1987. 352 с.
4. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справ. М.: Химия, 1984. 256 с.
5. Баринский Р.Л., Нефедов В.И. Рентгеноспектральное определение заряда атомов в молекулах. М.: Наука, 1966. 248 с.
6. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. 296 с.
7. Трапезников В.А., Шабанова И.Н. Рентгеноэлектронная спектроскопия сверхтонких поверхностных слоев конденсированных систем. М.: Наука, 1988. 200 с.
8. Engel N. // Acta Metallurgica. 1966. V. 15. March. P. 557.
9. Брюэр Л. // Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов. М.: Металлургия, 1966. С. 211 - 226.
10. Самсонов Г.В., Прядко И.Ф., Прядко Л.Ф. Электронная локализация в твердом теле. М.: Наука, 1976. 339 с.
11. Самсонов Г.В. Конфигурационная модель вещества. Киев: Наук. думка, 1971. 229 с.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. изд. в 4-х томах // Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. М.: Наука, 1977.
13. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980. 190 с.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.182.021:542.941.7

ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА СВОЙСТВА МОНОДИСПЕРСНЫХ Pd-ЗОЛЕЙ

© 1994 г. Н. А. Закарина, М. К. Юсупова, Л. Р. Крылова, А. Ш. Куанышев

Академия наук Республики Казахстан, Институт органического катализа и электрохимии, Алматы

Поступила в редакцию 27.04.92 г.

Синтезированы биметаллические Pd–Cu-золи с различным содержанием меди. Электронно-микроскопическим методом установлено монодисперсное распределение частиц по размерам. Методом электронной спектроскопии найдено, что в процессе синтеза Pd–Cu-золей происходит сильное взаимодействие металлов. Показано, что удельная каталитическая активность Pd–Cu-золей в гидрогенизации диметилэтинилкарбинола на порядок выше, чем Pd-золей.

В последние годы уделяется большое внимание разработке новых и усовершенствованию известных методов приготовления биметаллических золей с контролируемым взаимодействием металлов и дисперсностью металлических частиц. Настоящая работа посвящена изучению свойств Pd–Cu-золей с различным содержанием меди и их активности в реакции гидрогенизации. Имеющиеся в литературе данные касаются сплавов Pd–Cu [1, 2], катализаторов из совместно осажденных гидроксидов [3] или полученных совместной пропиткой растворами соответствующих солей [4]. Перечисленные методы не дают возможности регулировать степень химического взаимодействия между металлами, особенно в случае нанесенных катализаторов с низким содержанием металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монодисперсные золи палладия готовили путем жидкофазного восстановления H_2PdCl_4 раствором цитрата натрия при 373 К в атмосфере инертного газа, причем размер частиц палладия изменяли, варьируя продолжительность восстановления [5]. После формирования золя Pd в частицы Pd вводили медь из раствора CuCl_2 , соотношение Pd : Cu (по массе) составляло 1 : 0.1, 1 : 0.2, 1 : 0.3, 1 : 0.4, 1 : 0.5, 1 : 0.6.

Размер частиц определяли электронно-микроскопическим методом (ЭВМ-100Б, увеличение 140000). Для исследования Pd–Cu-золей использовали метод электронной спектроскопии. Спектры снимали на спектрофотометре EPS-3Т при комнатной температуре. Каталитическую активность золей определяли в реакции гидрирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК). Опыты проводили в водных растворах в каталитической утке при интенсивном встряхивании, обеспечивающем протекание реакции в кинетической об-

ласти. Продукты реакции анализировали газохроматографически.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Электронно-микроскопическое исследование Pd–Cu-золей показало, что золи представляют собой металлические частицы сферической формы с близкими размерами. При введении 10 мас. % меди в золи палладия с различным исходным размером частиц (15, 25 и 75 Å) происходит некоторое укрупнение частиц, но их однородность по размерам сохраняется. Распределение частиц по размерам, найденное путем статистической обработки электронно-микроскопических данных, показало (рис. 1), что при введении 10 мас. % Cu образуются золи с преимущественным размером частиц 20, 35 и 140 Å. При этом содержание частиц с размером 20 Å составляет 80%, 35 Å – 85% и 140 Å – 64%. Близкое распределение частиц по размерам обнаружено для золей, содержащих 30% меди. Дальнейшее увеличение содержания меди до 60% снижает количество частиц с размером 20 и 35 Å на 6 - 16% с одновременным увеличением количества более крупных частиц. Введение меди в золь с размером частиц 140 Å мало влияет на распределение частиц по размерам (рис. 1в).

Для выяснения степени взаимодействия палладия с медью в биметаллической золе и влияния концентрации ионов раствора на процессы комплексообразования были сняты электронные спектры компонентов раствора, используемых для синтеза золей. Спектры раствора PdCl_2 в воде в присутствии цитрата натрия имеют полосы переноса заряда в области 278 нм, а также полосы $d-d$ -перехода с максимумами при 455 нм, что свидетельствует об образовании хлоридных (PdCl_4^{2-}) и хлоридно-цитратных комплексов палладия. Электронные спектры водных растворов

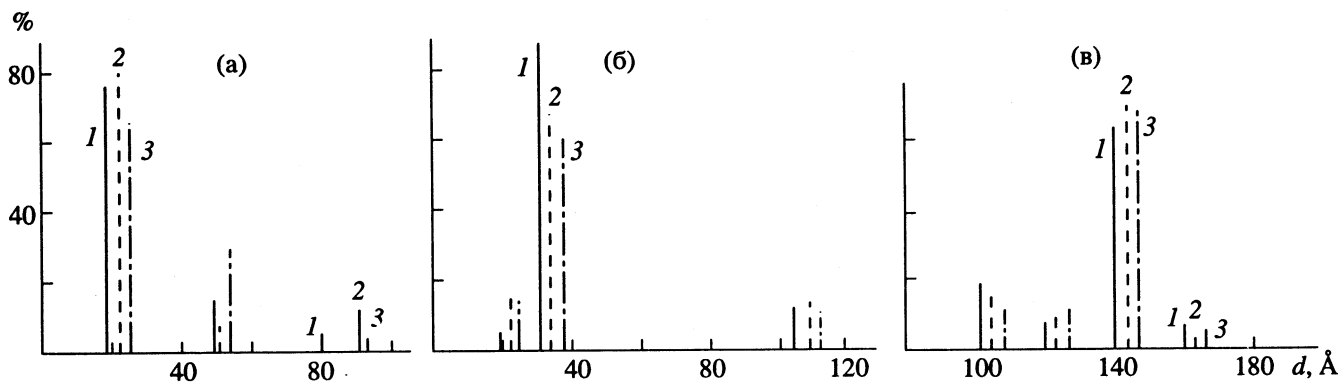


Рис. 1. Распределение частиц Pd-Cu по размерам в золях различной дисперсности в зависимости от содержания меди; а – 20, б – 40, в – 140 Å; Pd : Cu = 1 : 0.1 (1) 1 : 0.3 (2), 1 : 0.6 (3).

CuCl_2 + цитрат Na имеют полосу при 750 нм, интенсивность которой растет с увеличением концентрации CuCl_2 . Это указывает на образование комплекса меди с цитратом. Добавление хлорида меди к раствору PdCl_2 + цитрат не изменяет положения полос поглощения и слабо влияет на их интенсивность (рис. 2). На основании полученных данных можно сделать вывод об отсутствии комплексообразования между медью и палладием в этих условиях.

Положение полос поглощения в электронных спектрах существенно изменяется в случае систем Pd-золи + CuCl_2 + цитрат Na. В спектрах наблюдается смещение полос переноса заряда лиганд-металл в сторону более высоких энергий переноса (278 $\rightarrow$ 250 нм, 455 $\rightarrow$ 378 нм), что свидетельствует о более высокой степени восстановления палладия в коллоидной частице (рис. 2). Интенсивность полос поглощения при 250 и 378 нм при увеличении концентрации хлорида меди проходит через максимум, который соответствует соотношению Pd : Cu = 1 : 0.3 и 1 : 0.4. Дальнейшее увеличение содержания меди ведет к снижению интенсивности этих полос. Положение полосы при 750 нм не изменяется при переходе от истинного к коллоидному раствору палладия, однако ее интенсивность резко увеличивается с повышением содержания меди в золе, а при соотношении Pd : Cu = 1 : 0.3 на кривой 3' наблюдается излом. Полученные результаты свидетельствуют о сильном взаимодействии образующихся цитратных комплексов меди с поверхностью коллоидного палладия.

Высокодисперсные золи палладия являются активными катализаторами гидрогенизации [5]. Удельная активность Pd-Cu-золей в реакции гидрогенизации ДМЭК зависит от содержания меди и размера частиц. Гидрирование ДМЭК на Pd- (15 Å) и Pd-Cu-золе (20 Å) с содержанием 10 мас. % Cu идет с постоянной скоростью при гидрировании тройной связи ДМЭК и увеличением ее после поглощения одного моля водорода

(кривые 1 и 2 рис. 3), причем скорость реакции на Pd-Cu-золе больше. С увеличением содержания меди до 30 мас. % характер кинетической кривой существенно изменяется: скорость гидрирования тройной связи ДМЭК в двойную возрастает

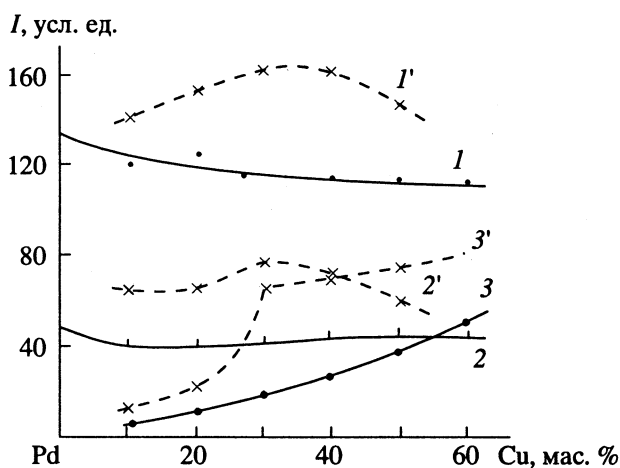


Рис. 2. Зависимости интенсивностей полос поглощения при 250 (1'), 278 (1), 378 (2'), 455 (2) и 750 нм (3, 3') растворов солей PdCl_2 + CuCl_2 + цитрат Na (1' - 3') и Pd-золей + CuCl_2 + цитрат Na (1 - 3) от содержания меди.

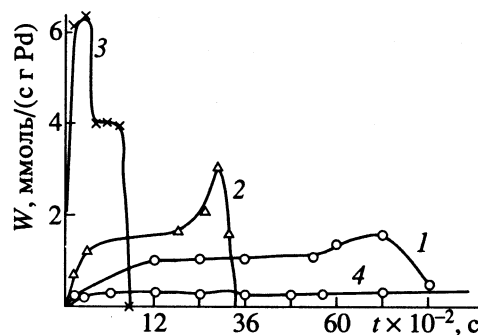


Рис. 3. Зависимости активности золей (1 – Pd-золь (15 Å), 2 - 4 – Pd-Cu-золи (20 Å)) в отношении гидрирования ДМЭК от времени; Pd : Cu = 1 : 0.1 (2), 1 : 0.3 (3) и 1 : 0.6 (4).

Влияние содержания меди (Pd : Cu, по массе) и дисперсности частиц в Pd–Cu-золях на удельную активность и селективность по ДМВК (α) в реакции гидрогенизации

d	$\bar{d}$	a_1	a_2	$a_1^{уд} \times 10^6$	$a_2^{уд} \times 10^6$	α , %
15	21	0.97	1.76	0.40	0.74	94.2
25	29	0.71	1.31	0.41	0.76	98.8
75	67	1.55	0.49	2.08	0.66	97.2
Pd : Cu = 1 : 0.1						
20	32	1.50	3.00	0.96	1.92	100.0
35	46	0.49	0.49	0.45	0.45	96.7
140	133	0.75	0.59	1.99	1.57	99.0
Pd : Cu = 1 : 0.2						
20	32	0.75	2.70	0.48	1.73	98.2
35	46	2.38	1.19	2.19	1.09	92.6
140	133	1.00	1.00	2.66	2.66	98.1
Pd : Cu = 1 : 0.3						
20	35	5.00	2.90	3.20	1.86	95.8
35	47	8.60	7.14	7.91	6.57	95.8
140	133	10.10	7.14	26.86	18.99	95.7
Pd : Cu = 1 : 0.4						
20	36	0.24	0.84	0.15	0.54	91.3
35	46	5.00	4.50	4.60	4.14	94.1
140	133	—	—	—	—	—
Pd : Cu = 1 : 0.5						
20	38	0.27	0.04	0.17	0.03	87.6
35	46	—	—	—	—	—
140	133	—	—	—	—	—
Pd : Cu = 1 : 0.6						
20	40	0.23	—	0.15	—	55.5
35	47	—	—	—	—	—
140	134	—	—	—	—	—

Обозначения: d и $\bar{d}$ — преимущественный и средний диаметр частиц, Å; a_1 и a_2 — активность золя при поглощении 0.5 и 1.5 молей H_2 , ммоль/(с г Pd); $a_1^{уд}$ и $a_2^{уд}$ — соответствующие удельные активности, ммоль/(с см²).

в 4 раза, а после поглощения одного моля водорода скорость реакции уменьшается. Дальнейшее увеличение содержания меди в золе до 60 мас. % снижает активность более, чем на порядок. Аналогичное влияние меди на активность Pd–Cu-золей в реакции гидрирования ДМЭК было обнаружено для золей с преимущественным размером частиц 35 и 140 Å (таблица). Селективность по диметилвинилкарбинолу (ДМВК) растет до 99 - 100% при введении 10 мас. % Cu, дальнейшее увеличение содержания меди приводит к монотонному снижению селективности.

Зависимость активности биметаллических Pd–Cu-золей от дисперсности и содержания меди

имеет экстремальный характер, причем максимум активности наблюдается в области составов, где обнаружено наиболее сильное взаимодействие палладия с медью независимо от дисперсности металлических частиц (таблица). Аналогичная картина наблюдается и при гидрогенизации образующегося ДМВК.

Анализ литературных данных показывает, что при введении меди в небольших количествах в состав сплавных металлических и нанесенных Pd-катализаторов наблюдается увеличение активности в 2.0 - 2.5 раза при гидрировании, например бензола [4], ацетофенона, фенилацетилена [3, 6]. Сопоставление этих результатов с данными настоящей работы показывает, что на каталитические свойства биметаллических систем существенное влияние оказывают условия приготовления катализаторов, определяющие степень химического взаимодействия между металлами. Предложенный метод синтеза высокодисперсных биметаллических золей обеспечивает образование однородных по составу и дисперсности частиц, что было подтверждено методом электронной микроскопии. Это может быть связано с лигандным эффектом при электронном взаимодействии между Pd и Cu в кластере [7, 8]. Причиной значительного повышения активности Pd–Cu-золей в реакции гидрогенизации ДМЭК с увеличением размера частиц от 20 до 140 Å может быть увеличение содержания восстановленных форм металла, что наблюдалось ранее при гидрировании ацетиленовых спиртов на Pd/MgO-катализаторах различной дисперсности [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1962. С. 486.
2. Карпова Р.А., Твердовский И.П. // Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. № 6. С. 1393.
3. Mallat T., Petro J. // Acta Chim. Sci. Hung. 1981. V. 108. № 4. Р. 381.
4. Григорян А.Ш., Айказян А.М., Кристостурян Е.Т. // Арм. хим. журн. 1980. Т. 33. № 4. С. 278.
5. Закарина Н.А., Закумбаева Г.Д. Высокодисперсные металлические катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1987. С. 168.
6. Mallat T., Petro J., Polyansky E., Mathe T. // Acta Chim. Sci. Hung. 1976. V. 90. № 4. Р. 333.
7. Синфельт Дж.Г. Новое в исследовании поверхности твердого тела. Вып. 1. М.: Мир, 1977. С. 285.
8. Слинкин А.А. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 1. С. 71.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.183:543.226

ТВЕРДОФАЗНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ 12-ГО РЯДА С ХЛОРИДАМИ НАТРИЯ, КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ

© 1994 г. В. Н. Пак, Ж. Ахорукмейе

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 26.07.93 г.

Установлено протекающее в твердой фазе термоактивируемое окисление гетерополикислотами хлор-иона в составе хлоридов натрия, калия и кальция. Особенно глубокие степени превращения реагентов получены при использовании кислот, нанесенных на поверхность аэросила; окислительный эквивалент твердых кислот достигает при этом 5 - 6.

Гетерополисоединения (ГПС) 12-го насыщенного ряда отвечают, как правило, формуле $H_nKat_m[ЭM_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$, где Н – протоны, Кат – катионы (Li^+ , Na^+ и др.); Э – центральный атом гетерополианиона (ГПА) – фосфор, кремний; М – молибден, вольфрам, ниобий и др.; $(l + m)$ – заряд ГПА, $m = 0$ соответствует гетерополикислотам (ГПК) [1, 2]. ГПС известны как сильные окислители [1, 2], относительно недавно они привлекли серьезное внимание в качестве перспективных катализаторов гомогенных и гетерогенных реакций окислительно-восстановительного типа [2 - 4]. Вместе с тем в литературе отсутствуют сведения о возможности их прямого окислительного действия на соответствующие вещества в твердой фазе, несмотря на то, что именно в этом случае можно рассчитывать на интересные и практически важные результаты, учитывая специфические особенности молекулярного и электронного строения ГПС. Обладая высокой окислительно-восстановительной “емкостью”, определяемой наличием в их составе 12 атомов переходных элементов в высшем валентном состоянии, ГПА способны принять несколько электронов, сохраняя индивидуальную кеггиновскую структуру [1 - 4]. Возрастающий заряд аниона при этом естественно компенсируется соответствующим увеличением числа протонов или катионов.

Первые же эксперименты подтвердили предполагаемую нами возможность: окислительная способность типичных ГПС в твердом состоянии оказалась настолько велика, что при интенсивном их перемешивании с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов наблюдалось выделение хлора уже при комнатной температуре. Дополнительное улучшение условий контакта частиц и небольшое повышение температуры позволяли достичь глубоких степеней превращения реагентов и выходов хлора, превышающих молярное содержание ГПС в исходных смесях.

В данной работе исследовано взаимодействие трех ГПК 12-го ряда с хлоридами натрия, калия и кальция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые препараты кислот – фосфорномолибденовой $H_3PMo_{12}O_{40}$, фосфорновольфрамовой $H_3PW_{12}O_{40}$ и кремневольфрамовой $H_4SiW_{12}O_{40}$ (далее приняты обозначения РМо-ГПК, РW-ГПК и SiW-ГПК соответственно) очищали двойной перекристаллизацией в эфире и воде, после чего выдерживали в эксикаторах с постоянной относительной влажностью $p/p_0 = 0.8$, обеспечивая таким образом определенное количество молекул кристаллизационной воды в их составе, равное 29, 21 и 33 для РМо-, РW- и SiW-ГПК соответственно. Используемые хлориды натрия, калия и кальция марки “ч. д. а.” сушили при $120^\circ C$ и хранили над фосфорным ангидридом. Во всех экспериментах использовали отсеянную после размолла на шаровой мельнице фракцию порошков с размером частиц ≤ 0.1 мм. Реакционные составы готовили из заданных количеств ГПК и хлоридов путем медленного и тщательного смешения препаратов с последующим прессованием под давлением 981 кПа в таблетки диаметром 5 мм. Полученные таблетки помещали в микрореактор, соединенный с газовой бюреткой для измерения объема хлора, выделяющегося в интервале $50 - 200^\circ C$. В ряде экспериментов исследовали окислительные свойства ГПК, нанесенных на поверхность высокодисперсного непористого кремнезема аэросила А-300 методом сорбции из водных растворов [5].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При фиксированных размерах частиц и температуре реакции полное количество выделяющегося хлора должно, очевидно, определяться

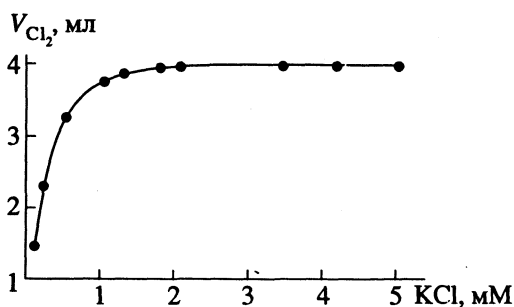


Рис. 1. Зависимость выхода хлора от количества хлорида калия в реакционной смеси; содержание SiW-ГПК фиксировано (0.17 ммоль); температура реакции 150°C.

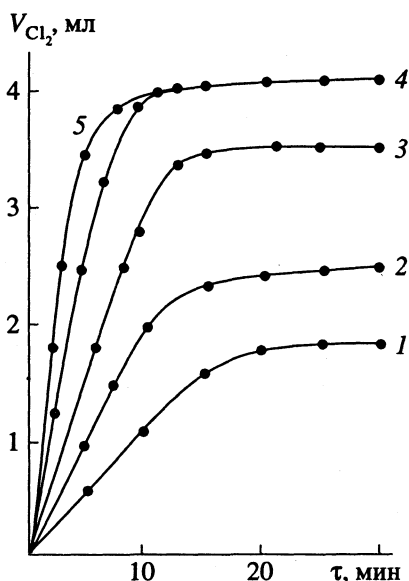
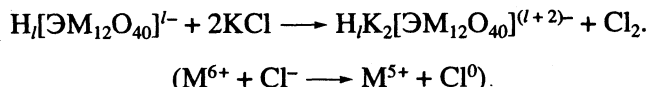


Рис. 2. Кинетические зависимости выделения хлора таблетированными смесями с содержанием компонентов (ммоль): [SiW-ГПК] = 0.17; [KCl] = 4.20 при различных температурах: 1 – 50, 2 – 75, 3 – 100, 4 – 150, 5 – 200°C.

соотношением компонентов в смесях. С целью выявления оптимальных соотношений закрепляли навеску ГПК (~0.2 ммоль), изменяя содержание хлорида калия в широких пределах (0.2 – 5.0 ммоль), и измеряли полный объем выделившегося при 150°C хлора. Полученная зависимость (рис. 1) указывает на то, что для достижения максимального выхода Cl_2 требуется как минимум 10-кратный (в мольном выражении) избыток хлорида; дальнейшее увеличение его количества не изменяет результата. Заметим, что с позиций простых геометрических критериев можно было ожидать предельного превращения реагентов по достижении их равных насыпных (объемных) количеств в смеси. Однако характерно, что это равенство выполняется лишь при отношении (ммоль) SiW-ГПК/KCl = 0.17/5.30 (рис. 1), т.е. в области сверхизбыточных количеств хлорида.

Во всех дальнейших опытах специально формировали реакционные смеси на основе равных объемных квот компонентов (таблица), обеспечивая, таким образом, значительный избыток хлоридов; степень превращения ГПК при этом определяли по количеству выделившегося хлора. Представленные на рис. 2 кинетические зависимости свидетельствуют о том, что скорость и глубина протекания реакции ГПК с хлоридами регламентируются температурой. При этом характерен относительно быстрый и четко фиксируемый для каждой температуры выход зависимостей на “плато”; кроме того, повышение температуры выше 150°C не оказывает влияния на глубину превращения реагентов.

Полученные данные позволяют предположить практическое отсутствие диффузионных ограничений твердофазной реакции. В первом приближении это означает ее термоактивируемое протекание исключительно в местах контактов, сформированных в результате приготовления реакционных смесей. Уточнение приведенного положения возможно на основе количественного анализа полных выходов хлора для ряда составов при 200°C (таблица). Первое и главное, что следует отметить: выход хлора во всех опытах значителен и слегка превышает мольное содержание ГПК в исходных смесях. По существу, это означает, что окислительный эквивалент ГПК равен двум, т.е. каждая ее молекула в твердофазной смеси окисляет минимум два хлор-иона:



Предположение о том, что эквивалент ГПК более 2, не снимает вопроса о механизме, обеспечивающем столь высокую степень расходования ГПК в реакции. В связи с этим наиболее вероятным объяснением наблюдаемого может быть следующее: по всей видимости, уже в ходе приготовления реакционных смесей (главным образом, при прессовании и после него) происходит быстрое растворение хлоридов в сильно оводненных ГПК. Образующиеся “растворы” в определенной степени можно уподобить хорошо известным молекулярно-кристаллическим соединениям включения, причем роль “гостевых” ионов в гидратированной матрице ГПК выполняют Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Cl^- . С этой точки зрения становятся понятными отсутствие диффузионных ограничений реакции, высокий выход хлора и фактическая независимость его от природы хлорида (таблица). В самом деле, химическая индивидуальность хлоридов после введения их под давлением в композиты в ГПК нивелируется в результате растворения и практически не проявляется на стадии окислительно-восстановительного взаимодействия, протекающего, по существу, между ГПА и хлор-ионами.

Что касается обнаруженного экспериментально 10-кратного избытка хлоридов в реакционных смесях, необходимого для выделения максимального количества хлора (рис. 1), то он, по-видимому, определяется действием кулоновских сил и пространственно-размерными факторами. Окислительно-восстановительное взаимодействие осложняется кулоновским отталкиванием между одноименно заряженными Cl^- и ГПА; при этом, однако, заряд ГПА распределен по большому числу составляющих его атомов, что делает возможным координационное присоединение хлор-иона к одному из атомов металла ГПА, несущему положительный эффективный заряд. Понятно, что для увеличения вероятности локализации Cl^- у крупного многоатомного аниона необходима повышенная концентрация хлорида в реакционной смеси.

Таким образом, в выбранных нами условиях эксперимента во всех случаях достигалась высокая эффективность использования ГПК при твердофазном окислении хлорид-ионов. Характерно, что в конечных результатах при этом не выявляются заметные отличия в окислительной способности исследованных кислот.

С целью уточнения топохимических особенностей протекания реакции в интересующих нас системах в ряде опытов использовали вместо "массивных" поликристаллических препаратов ГПК их адсорбированные формы. Нанесение ГПК на открытую поверхность сферических частиц непористого высокодисперсного кремнезема, молекулярная фрагментация ГПК и равномерное, близкое монослойному распределение их при сорбции из водных растворов на кремнеземной поверхности [5] должны существенно повысить их доступность реагентам – хлоридам и, как минимум, обеспечить результаты, достигнутые ранее при использовании поликристаллических ГПК. Полученные данные существенно превосходили ожидания (таблица): выход хлора во всех случаях в 2 - 3 раза превышал молярное содержание ГПК в смесях. Полагаем, что объяснение наблюдаемого следует искать в специфике химического состояния ГПК на поверхности SiO_2 . С высокой вероятностью она может быть сведена к проявлению сильных электронацепторных свойств аморфного кремнезема.

В связи с этим приведем лишь некоторые из известных в литературе фактов: а) сильные электронацепторные центры на поверхности SiO_2 неоднократно фиксировались адсорбционно-спектроскопическими методами [6]; б) известна возможность резкой активации брэнстедовской и льюисовской кислотности в результате прививки к поверхности кремнезема элементоксидных групп [7]; в) прямые измерения окислительных потенциалов комплексов элементов переменной

Количество хлора (с, ммоль), полученное в результате взаимодействия компонентов прессованных реакционных смесей при 200°C

ГПК	Соль	α	c_1	c_2	c
PMo	NaCl	1 : 1	0.20	5.30	0.21
PW	NaCl	1 : 1	0.18	5.30	0.19
SiW	NaCl	1 : 1	0.17	5.30	0.18
PMo	KCl	1 : 1	0.20	4.20	0.20
SiW	KCl	1 : 1	0.17	4.20	0.17
PW	CaCl_2	1 : 1	0.18	1.90	0.24
SiW	CaCl_2	1 : 1	0.17	1.90	0.23
PMo*	KCl	1 : 1	0.03	4.20	0.07
		2 : 1	0.06	4.20	0.17
		3 : 1	0.084	1.90	0.26
SiW*	CaCl_2	1 : 1	0.03	1.90	0.08
		2 : 1	0.056	1.90	0.14
		3 : 1	0.084	1.90	0.26

Примечание. α – объемное соотношение ГПК и соли; c_1 и c_2 – содержание ГПК и соли соответственно, ммоль; PMo* и SiW* – ГПК, нанесенные на поверхность аэросила А-300.

валентности, иммобилизованных на кремнеземной поверхности, показали их существенную зависимость от электронацепторной способности SiO_2 [8].

Таким образом, есть вполне определенные основания предполагать, что эффективный заряд ГПА в адсорбированном на кремнеземной поверхности состоянии меньше, чем в кристаллическом. Этот фактор в сочетании с доступностью молекулярно-фрагментированных привитых ГПК обеспечивает их способность к глубокому восстановлению хлорид-ионами, состоящему в переносе до шести электронов на анион.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. М.: Наука, 1990. С. 232.
2. Казанский Л.П., Торченкова Е.А., Спицын В.И. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 7. С. 1137.
3. Кожевников И.В., Матвеев К.И. // Там же. 1982. Т. 51. № 11. С. 1875.
4. Кожевников И.В. // Там же. 1987. Т. 66. № 9. С. 1417.
5. Фисун Л.А., Ахорукмейе Ж., Пак В.Н. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 1. С. 91.
6. Чуйко А.А. // Теор. и эксперим. химия. 1987. Т. 23. № 5. С. 597.
7. Постнова А.М., Пак В.Н., Кольцов С.И. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 8. С. 2140.
8. Бодягин Б.О., Олифиренко В.В., Пак В.Н. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 4. С. 1002.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7:539.19

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ *n*-БУТИЛОВОГО СПИРТА

© 1994 г. А. Н. Шахвердиев, Я. М. Назиев, Д. Т. Сафаров

Азербайджанский технический университет, Баку

Поступила в редакцию 15.04.93 г.

Приведены результаты экспериментального исследования термических свойств раствора *n*-бутиловый спирт + вода при различных значениях температуры и давления.

В литературе приведены результаты исследования термодинамических свойств *n*-бутилового спирта в широком интервале параметров состояния. При анализе термодинамических свойств, в частности плотности и давления насыщенного пара, обнаружена рассогласованность результатов исследования p - ρ - T и p_s - T_s -зависимостей по данным разных авторов, часто превышающая погрешности отдельных методически независимых измерений. Одной из причин расхождения здесь может быть наличие в составе *n*-бутилового спирта различных примесей, в том числе и воды.

Кроме того, наличие сильной водородной связи в *n*-бутиловом спирте и воде существенным образом зависит от температуры и давления и может быть определяющим при измерениях термических свойств раствора *n*-бутиловый спирт + вода. Необходимо отметить, что изучение данной системы интересно также с точки зрения исследования сложных молекулярных взаимодействий между компонентами, поскольку спирты наряду с гидрофильными гидроксильными группами имеют и гидрофобные алкильные группы. Таким образом,

исследование водных растворов спиртов имеет теоретическую и практическую значимость.

В настоящей работе изучены плотности и давления паров раствора неэлектролита *n*-бутиловый спирт + вода в интервалах температуры 298.15 - 548.15 К, давления 0.1 - 60 МПа и концентрации воды 0 - 10%.

Определению p - ρ - T -данных проводили на экспериментальной установке, реализующей метод пьезометра постоянного объема [1, 2]. Основной узел установки – толстостенный пьезометр сферической формы, изготовленный из стали марки 1Х18Н9Т. Рабочий объем пьезометра определяли по обычной воде при комнатной температуре и атмосферном давлении $(99.537 \pm 0.00313) \times 10^{-6} \text{ м}^3$.

По методике [3] рассчитывали термические и барические поправки для пьезометра. Погрешность определения объема пьезометра составляла менее 0.01%. Давление в опытах измеряли грузопоршневыми манометрами марки МП-60 и МП-600 класса точности 0.05. Температуру измеряли с погрешностью 0.01 - 0.02 К двумя платиновыми термометрами сопротивления ТСН-25,

Таблица 1. Плотность раствора *n*-бутиловый спирт + вода

<i>T</i> , К	0.1 МПа	5 МПа	10 МПа	20 МПа	30 МПа	40 МПа	50 МПа	60 МПа
<i>x</i> = 0.02								
298.15	810.0	813.5	817.5	823.0	829.6	835.0	839.5	844.0
323.15	790.5	794.5	798.0	806.5	813.0	819.0	824.5	829.6
348.15	770.9	775.3	780.0	788.5	795.6	802.5	807.5	813.5
373.15	747.0	752.3	758.0	767.5	776.2	783.5	790.0	796.6
398.15		727.4	733.2	744.5	755.0	763.5	771.0	779.8
423.15		700.6	708.5	722.0	733.5	743.5	752.5	762.0
448.15		673.0	682.7	698.5	712.4	723.5	734.0	743.5
473.15		637.0	650.4	671.0	688.2	702.0	714.0	725.0
498.15		596.2	612.0	641.0	662.5	679.9	693.4	706.0
523.15		546.0	574.2	611.4	637.0	656.0	672.5	686.0
548.15		470.2	525.5	577.0	608.0	631.5	649.0	665.0

Таблица 1. Окончание

T, K	0.1 МПа	5 МПа	10 МПа	20 МПа	30 МПа	40 МПа	50 МПа	60 МПа
$x = 0.05$								
298.15	815.0	819.0	823.0	830.1	836.6	842.1	848.0	854.1
323.15	795.0	800.1	804.1	812.0	819.4	826.0	833.0	838.1
348.15	777.8	783.1	786.9	795.0	803.1	811.0	817.2	823.1
373.15	756.0	761.1	766.1	776.0	785.1	792.9	799.4	806.2
398.15		734.1	740.2	751.7	761.9	771.0	779.1	786.9
423.15		710.9	718.8	731.8	743.1	753.0	761.7	770.3
448.15		680.5	691.0	706.9	721.0	733.1	742.7	752.1
473.15		646.1	659.1	678.9	695.9	710.1	721.2	732.3
498.15		607.6	625.0	650.9	670.8	686.1	698.9	711.1
523.15		558.1	586.9	621.9	645.9	663.9	679.1	693.0
548.15		495.9	544.1	588.9	618.5	640.2	657.8	673.2
$x = 0.10$								
298.15	823.1	827.2	830.5	837.2	844.1	850.2	856.9	861.9
323.15	807.0	810.4	813.5	820.5	828.5	833.9	839.5	844.9
348.15	785.9	790.5	794.0	802.6	809.5	817.1	824.1	829.8
373.15	765.9	770.8	775.5	784.5	793.1	800.1	807.1	814.2
398.15		746.2	751.5	762.3	772.0	781.1	788.1	796.5
423.15		720.5	727.5	739.5	751.5	761.1	769.5	777.2
448.15		694.0	703.4	718.1	731.3	743.3	752.5	761.3
473.15		657.9	670.9	690.5	705.7	719.1	730.6	741.2
498.15		622.9	639.5	663.9	682.3	697.5	710.5	722.3
523.15		571.9	599.6	631.5	654.5	672.1	687.5	701.2
548.15		501.2	552.9	597.9	626.9	649.4	666.3	680.8

изготовленными в ВНИИФТРИ (г. Москва). Термостатирование пьезометра проводили до 353.15 К водой, до 453.15 К – глицерином, далее – расплавленной селитрой. Компоненты раствора взвешивали на аналитических весах марки ВЛА-200 г-М.

Учитывая сильную влагопоглощаемость *n*-бутилового спирта, во время приготовления раствора и заправки установки принимали меры, предотвращающие длительный контакт его с воздухом. При изготовлении раствора использовали *n*-бутиловый спирт марки “ч. д. а.”, подвергавшийся дополнительной очистке от примесей путем перегонки на четкой ректификационной колонке и имеющий чистоту 99.85%, и двукратно дистиллированную воду.

Во избежание расслоения раствора по компонентам пьезометра измеряли изохоры. С целью получения плотности на линии насыщения вблизи линии фазового перехода жидкость–пар шаг по давлению сильно сокращали, затем полученные результаты наносили на *p*–*T*-диаграмму, где точки излома линии изохор брали как значения плотности насыщенной жидкости. Полученный экспериментальный материал позволил провести графо-аналитическую обработку результатов опыта.

Графической обработкой установлена концентрационная зависимость плотности и давления паров исследуемого раствора, которая не подчиняется простому правилу аддитивности. Начальные концентрации воды в растворе позволили определить влияние воды на плотность *n*-бутилового спирта. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2. Плотности *n*-бутилового спирта и

Таблица 2. Плотность на линии насыщения (ρ_s , кг/м³) и давления (p_s , МПа) насыщенных паров раствора *n*-бутиловый спирт + вода

T_s, K	p_s	ρ_s	p_s	ρ_s	p_s	ρ_s
	$x = 0.02$		$x = 0.05$		$x = 0.10$	
398.15	0.125	714.0	0.131	727.0	0.138	740.2
423.15	0.272	692.5	0.280	702.2	0.291	715.1
448.15	0.521	662.0	0.539	670.1	0.564	684.1
473.15	0.941	625.2	0.961	635.1	1.011	649.3
498.15	1.516	576.0	1.585	594.3	1.622	609.2
523.15	2.410	531.0	2.471	539.1	2.561	554.1
548.15	3.611	452.0	3.705	465.2	3.821	481.2

Таблица 3. Сравнение плотности *n*-бутилового спирта с плотностью раствора

<i>p</i> , МПа	<i>x</i> = 0	<i>x</i> = 0.01	<i>x</i> = 0.02	<i>x</i> = 0.03	<i>x</i> = 0.05	<i>x</i> = 0.07	<i>x</i> = 0.10
298.15 K							
0.1	805.6	806.1	807.8	811.8	815.0	820.1	823.1
5	809.3	809.9	812.2	815.1	819.0	822.7	827.2
20	819.9	822.1	823.2	826.1	830.1	833.7	837.2
40	832.3	834.2	835.2	838.3	842.1	845.8	850.2
60	843.4	844.9	847.2	849.9	854.1	857.1	861.9
548.15 K							
20	577.4	579.4	582.0	584.1	588.9	593.1	597.9
40	630.6	632.1	634.4	636.6	640.2	643.2	649.4
60	663.8	665.2	667.2	668.8	673.2	675.8	680.8

Таблица 4. Значение коэффициентов a_i в уравнении (1)

<i>i</i>	<i>x</i> = 0.02	<i>x</i> = 0.05	<i>x</i> = 0.10
0	-303.67515	-12.324239	-48.405087
1	295.75013	5.2548867	48.240854
2	-106.30925	1.1980450	-17.318600
3	16.907267	-0.6279311	2.7728993
4	-1.0076546	0.0588203	-0.1666994

плотности раствора при 298.15 и 548.15 К приведены в табл. 3. Выбор указанных изотерм обоснован тем, что при этих значениях температуры имеются минимальное и максимальное отклонения от линии аддитивности.

Полученные результаты описываются уравнением

$$\rho_p = \rho_6 + \sum_{i=0}^4 a_i \left(\frac{T}{100} \right)^i, \quad (1)$$

где ρ_p – значения плотности раствора *n*-бутиловый спирт + вода при различных значениях температур и давлений, ρ_6 – значения плотности *n*-бутилового спирта при различных значениях температур и давлений, *x* – концентрация воды в растворе, a_i – коэффициенты, зависящие от концентрации воды (приведены в табл. 4). Максимальное отклонение данных, рассчитанных по формуле (1), не превышает $\pm 0.2\%$. Предложенное уравнение описывает также область, прилегающую к линии насыщения со стороны жидкости.

Поведение плотности и давления насыщенного пара раствора при небольших концентрациях воды не обнаруживает никаких аномалий. Изменение плотности и p_s исследуемой системы качественно аналогично изменению плотности взаимных растворов [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ривкин С.Л., Ахундов Т.С. // Теплоэнергетика. 1962. № 1. С. 57.
2. Шахвердиев А.Н., Сафаров Д.Т., Алиев А.Д. // Науч. тр. АзТУ "Теплофизические исследования жидкостей и газов при высоких параметрах состояния". Баку, 1991. С. 29 - 34.
3. Григорьев Б.А., Мурдаев Р.М., Расторгуев Ю.Л. // Теплофизика высоких температур. 1974. Т. 2. № 1. С. 88.
4. Назиев Я.М., Шахвердиев А.Н., Сафаров Д.Т. // Термодинамика фазовых равновесий и критические явления. Махачкала, 1991. С. 55 - 62.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.11

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ РАЗБАВЛЕНИЯ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ

© 1994 г. А. Б. Здановский

Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт галургии, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 19.04.93 г.

Установлена линейная связь парциальных теплот разбавления с экзотермической теплотой гидратации и эндотермическим эффектом сжатия воды в растворах солей разной концентрации с учетом их структурных особенностей.

Как было показано ранее [1], парциальная теплота разбавления растворов электролитов водой L в основном определяется суммарным тепловым эффектом гидратации солей (E_1) и разрушения воды (E_2) в растворах

$$L = E_1 - E_2, \quad (1)$$

которые мы выразили зависимостями

$$E_1 = -RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2)$$

$$E_2 = f(W), \quad (3)$$

где $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активность воды; W – сжатие воды, об. %. Сжатие воды W в процессе приливания 100 см³ воды к M г раствора, содержащего c_1 мас. % электролита с плотностью ρ_1 , определяется уравнением

$$W = 100 + \frac{M}{\rho_1} - \frac{M + 100\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_2}.$$

Учитывая равенство

$$c_2 = c_1 M / (M + 100\rho_{\text{H}_2\text{O}}),$$

находим

$$W = 100 + 100 \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{c_1 - c_2} \left(\frac{c_2}{\rho_1} - \frac{c_1}{\rho_2} \right). \quad (4)$$

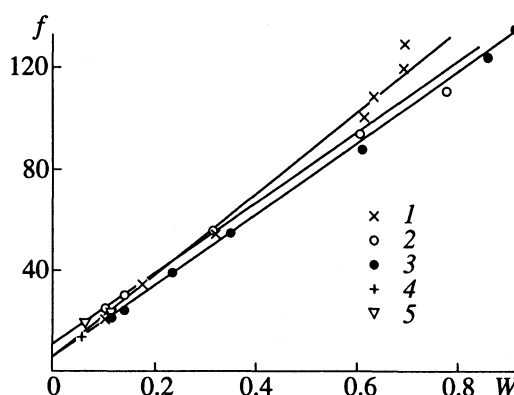
При установлении зависимости (3) мы строим графики $f = E_1 - L$ относительно W , как показано на рисунке для растворов хлоридов щелочных металлов. Величины $f(W)$ характеризуют не только тепловой эффект деструктурирования воды, но и особенности структуры растворов электролитов.

В табл. 1 для различных солей приведены коэффициенты уравнения

$$f(W) = \Pi + kW, \quad (5)$$

в котором постоянная Π , по всей вероятности, связана с методикой термохимических исследований, а K можно назвать структурным коэффициентом, зависящим прежде всего от структуры водных растворов электролитов.

В табл. 2 для водных растворов различных солей представлены исходные данные (m , W , E_1 , L), по которым определялись $f(W)$ и расчетные значения парциальных теплот разбавления L . При этом значения ρ_2 взяты из [2], $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – из [3] и L – из [1, 4];



Связь между $f(W)$ и сжатием воды W в растворах LiCl (1), NaCl (2), KCl (3), RbCl (4) и CsCl (5) при 25°C.

однострочные записи в табл. 2 заимствованы из [1], а двустрочные – новые сведения, в которых использованы только L [4].

Пересчет теплот образования ΔH_m [4] растворов на L производился по схеме: для разностей

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (5) для разных солей при 25°C и $W > 0.05$

Соль	П	К	Соль	П	К	Соль	П	К
LiCl	6	160	KBr	5	206	KNO ₃	15	190
NaCl	11	139	NaI	0	330	RbNO ₃	3	200
KCl	7	136	KI	3	280	CsNO ₃	3	200
RbCl	7	136	MgCl ₂	12	43	NH ₄ NO ₃	15	242
CsCl	8	136	CaCl ₂	4	87	Na ₂ CO ₃	5	55
NH ₄ Cl	13	136	BaCl ₂	18	37	Li ₂ SO ₄	12	14.5
NaBr	5	212	NaNO ₃	2	167	Na ₂ SO ₄	12	14.5

Таблица 2. Парциальные теплоты разбавления растворов солей при 25°C (в скобках указана молекулярная масса)

m	c , мас. %	ρ	W	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$-RT\ln a_{\text{H}_2\text{O}}$	L , кал/моль		ΔL
						опыт	расчет	
LiCl(42.39)								
1.11	4.5	1.0230	0.10	0.960	24.2	+3.5	+2.2	-1.3
1.506	6	1.03161	0.174	0.942	35.37	7.87	8.53	+0.66
2.051	8	1.04303		0.920	49.36			
2.775	10.53	1.0580	0.32	0.882	74.3	19.6	17.1	-2.5
5.55	19.05	1.1077	0.63	0.709	203.6	95.2	96.8	+1.6
5.466	18	1.10132	0.612	0.735	182.26	102.1	99.2	-2.9
5.898	20	1.11342		0.685	223.97			
7.450	24	1.13831	0.687	0.579	323.49	234.9	239.4	+4.5
8.288	26	1.15115		0.520	387.11			
8.33	26.09	1.1518	0.69	0.518	389.4	259	273.0	+1.4
11.10	32.00	1.1917	0.66	0.350	621.5	533	510	-2.3
NaCl(58.44)								
1.11	6.09	1.0402	0.105	0.964	21.7	-3.5	-3.9	-0.4
1.092	6	1.03963	0.139	0.964	21.70	-4.56	-4.29	+0.27
1.488	8	1.05412		0.950	30.36			
1.901	10	1.06879	0.314	0.935	39.79	-10.73	-9.43	+1.3
2.333	12	1.08365		0.918	50.65			
3.33	16.29	1.1163	0.60	0.880	75.7	-19.2	-18.7	+0.5
3.756	18	1.12954	0.775	0.862	87.91	-16.59	-23.17	-6.6
4.278	20	1.14533		0.840	103.22			
5.404	24	1.17776	1.163	0.790	139.54	-21.3	-21.3	0
6.012	26	1.19443		0.759	163.24			
6.156	26.46	1.1981	1.26	0.752	168.7	-17.2	-17.4	-0.2
KCl(74.56)								
0.856	6	1.03544	0.115	0.973	16.20	-2.92	-3.69	-0.77
1.166	8	1.04847		0.964	21.70			
1.11	7.64	1.0462	0.14	0.965	21.1	-3.3	-4.94	-1.64
1.490	10	1.06167	0.236	0.953	28.50	-7.96	-7.17	+0.79
1.829	12	1.07506		0.942	35.37			
2.22	14.20	1.0900	0.35	0.929	43.6	-12.0	-11.0	+1.0
3.33	19.89	1.1300	0.61	0.893	67.0	-21.8	-23.0	-1.2
4.44	24.87	1.1665	0.86	0.853	94.1	-30.4	-29.9	+0.5
4.82	26.43	1.1782	0.91	0.841	102.5	-33.2	-28.3	+4.9
RbCl(120.92)								
0.528	6	1.04239	0.0524	0.982	10.753	-1.48	-1.86	-0.38
0.719	8	1.05823		0.977	13.775			
CsCl(168.36)								
0.660	10	1.07884	0.062	0.980	11.960	-3.64	-3.30	+0.34
0.810	12	1.09668		0.976	14.381			
0.967	14	1.11507	0.110	0.971	17.42	-4.79	-3.98	+0.81
1.131	16	1.13404		0.966	20.48			

Таблица 2. Продолжение

<i>m</i>	<i>c</i> , мас. %	ρ	<i>W</i>	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$-RT\ln a_{\text{H}_2\text{O}}$	<i>L</i> , кал/моль		ΔL
						опыт	расчет	
NH ₄ Cl(53.497)								
1.193	6	1.0153	0.0934	0.962	26.95	+0.85	+1.25	+0.4
1.625	8	1.0212		0.949				
2.077	10	1.0270	0.235	0.934	45.21	+0.77	+0.25	-0.5
2.549	12	1.0327		0.919				
3.043	14	1.0383	0.365	0.903	66.03	+1.58	+3.39	+1.8
3.560	16	1.0439		0.886				
4.103	18	1.0494	0.528	0.869	88.97	+2.80	+4.16	+1.4
4.673	20	1.0549		0.852				
5.272	22	1.0603	0.722	0.834	114.65	+4.55	+3.46	-1.1
5.903	24	1.0657		0.814				
NaBr(102.90)								
0.620	6	1.04465	0.0545	0.978	15.30	-1.73	-1.25	+0.5
0.845	8	1.06133		0.971				
1.080	10	1.07847	0.1126	0.964	24.79	-4.88	-4.09	+0.8
1.325	12	1.09610		0.954				
2.133	18	1.15217	0.2379	0.924	43.67	-13.12	-11.76	+1.4
2.430	20	1.17207		0.912				
3.069	24	1.21360	0.4604	0.884	77.70	-26.53	-24.9	+1.6
3.414	26	1.23538		0.868				
3.779	28	1.25786	0.6269	0.852	102.14	-28.19	-35.76	-7.6
4.165	30	1.28107		0.832				
5.233	35	1.34277	0.9019	0.782	170.84	-18.5	-25.36	-6.8
6.479	40	1.41017		0.718				
KBr(119.01)								
1	10.63	1.0775	0.09	0.968	19.25	-3.6	-4.3	-0.7
2	19.22	1.1509	0.22	0.936	39.15	-13.6	-11.2	+2.4
3	26.31	1.2185	0.48	0.902	61.06	-26.5	-32.5	-6.0
4.5	34.88	1.3104	0.74	0.851	95.51	-46.4	-61.9	-15.5
5.68	40.33	1.3756	0.82	0.810	124.74	-58.9	-49.2	+9.7
NaI(149.89)								
0.741	10	1.07900	0.053	0.975	17.12	-2.40	-0.47	+1.93
0.910	12	1.09690		0.968				
1.651	18	1.15414	0.131	0.947	34.75	-3.29	-8.53	-5.24
1.668	20	1.17450		0.939				
2.107	24	1.21736	0.205	0.920	52.60	-15.55	-15.12	+0.43
2.344	26	1.23993		0.910				
2.594	28	1.26331	0.281	0.898	67.00	-23.36	-25.73	-2.37
2.859	30	1.28754		0.888				
3.592	35	1.35217	0.451	0.850	112.31	-37.01	-36.53	+0.48
4.448	40	1.42334		0.805				

Таблица 2. Продолжение

m	c , мас. %	ρ	W	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$-RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$	L , кал/моль		ΔL
						опыт	расчет	
KI(166.01)								
0.669	10	1.07446	0.051	0.978	14.69	-2.75	-2.6	+0.15
0.821	12	1.09128		0.973				
0.981	14	1.10860	0.084	0.968	21.09	-5.2	-5.4	-0.2
1.147	16	1.12645		0.962				
1.322	18	1.14485	0.125	0.956	28.41	-9.2	-9.6	-0.4
1.506	20	1.16383		0.960				
1.699	22	1.18342	0.170	0.944	36.63	-14.9	-14.0	+0.9
1.902	24	1.20365		0.936				
2.116	26	1.22455	0.229	0.930	45.52	-20.9	-21.6	-0.7
2.342	28	1.24615		0.922				
2.580	30	1.26849	0.307	0.913	61.43	-31.0	-27.5	+3.5
3.243	35	1.32787		0.890				
4.016	40	1.39269	0.606	0.863	98.76	-61.6	-73.9	-12.3
4.928	45	1.46374		0.830				
6.023	50	1.54203	0.913	0.745	175.85	-79.5	-82.8	-3.3
7.363	55	1.62875		0.741				
MgCl ₂ (95.22)								
0.640	5.74	1.0442	0.13	0.966	20.5	+5.1	+2.9	-2.2
0.6703	6	1.0463	0.1874	0.964	26.63	6.95	6.57	-0.38
0.9132	8	1.0631		0.948				
1.035	8.98	1.0714	0.28	0.940	36.6	12.35	12.56	+0.21
1.1668	10	1.0801	0.415	0.930	50.70	19.3	20.9	+1.6
1.4320	12	1.0974		0.906				
2.040	16.27	1.1350	0.89	0.845	99.70	44.9	49.9	+4.5
2.3053	18	1.1506	1.145	0.820	136.10	74.7	74.9	+0.2
2.6254	20	1.1689		0.770				
4.039	27.78	1.2439	1.70	0.574	328.6	242	243.5	+1.5
3.500	25	1.2167	1.691	0.650	328.0	245.5	243.3	-2.2
4.501	30	1.2671		0.508				
CaCl ₂ (110.99)								
0.555	5.80	1.0454	0.13	0.972	16.8	+2.3	1.5	-0.8
0.5751	6	1.0471	0.1613	0.971	20.79	2.85	2.76	-0.09
0.7834	8	1.0643		0.960				
1.001	10	1.0818	0.3312	0.945	38.86	6.98	6.05	-0.93
1.229	12	1.0997		0.928				
1.11	10.97	1.0907	0.35	0.933	41.0	6.3	6.55	+0.25
2.22	19.77	1.1730	0.86	0.944	111.0	31.8	32.2	+0.4
1.978	18	1.1557	0.777	0.864	96.2	23.77	24.60	+0.83
2.252	20	1.1753		0.836				
BaCl ₂ (208.25)								
0.7817	14	1.1325	0.162	0.963	24.79	+0.42	+0.21	-0.21
0.9146	16	1.1546		0.955				
1.0540	18	1.1774	0.339	0.947	34.75	4.40	4.20	-0.20
1.2004	20	1.2010		0.939				

Таблица 2. Продолжение

m	c , мас. %	ρ	W	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$-RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$	L , кал/моль		ΔL
						опыт	расчет	
1.3543	22	1.2255	0.537	0.929	46.48	+7.14	8.60	+1.46
1.5163	24	1.2508		0.920				
1.5163	24	1.2508	0.733	0.920	52.92	8.87	7.80	-1.07
1.6871	26	1.2769		0.909				
NaNO ₃ (85.00)								
0.7509	6	1.0376	0.095	0.978	15.60	-2.01	-2.26	-0.25
1.0230	8	1.0515		0.970				
1	7.83	1.0503	0.13	0.970	18.03	-6.3	-5.7	+0.6
1.3071	10	1.0656	0.236	0.962	25.41	-14.63	-16.00	-1.37
1.6042	12	1.0799		0.954				
1.9151	14	1.0945	0.339	0.946	35.38	-22.5	-23.2	+0.3
2.2408	16	1.1094		0.938				
3.3182	22	1.1561	0.669	0.908	61.07	-54.0	-52.6	+1.4
3.7152	24	1.1723		0.896				
4	25.37	1.1836	0.81	0.891	68.32	-63.8	-68.9	-5.1
6	34.06	1.2582	1.14	0.843	101.10	-92.6	-91.3	+1.3
8	40.48	1.3188	1.39	0.800	132.10	-104	-102	+2.0
10	45.95	1.3742	1.58	0.756	165.59	-99.7	-100.3	-0.6
KNO ₃ (101.11)								
1	9.18	1.0555	0.11	0.955	27.3	-11.3	-8.6	+2.7
2	16.82	1.1076	0.34	0.924	46.8	-32.9	-32.8	+0.1
3	23.27	1.1544	0.60	0.907	57.8	-71.1	-71.2	-0.1
RbNO ₃ (147.49)								
0.4328	6	1.0407	0.055	0.987	8.95	-3.64	-5.05	-1.4
0.5896	8	1.0559		0.983				
0.7533	10	1.0715	0.101	0.979	13.77	-8.14	-9.43	-1.3
0.9245	12	1.0875		0.975				
1.1037	14	1.1040	0.156	0.971	18.64	-16.16	-15.56	+1.1
1.2915	16	1.1209		0.967				
CsNO ₃ (194.92)								
0.6996	12	1.0930	0.083	0.981	12.41	-8.25	-7.19	+1.06
0.8352	14	1.1106		0.977				
NH ₄ NO ₃ (80.048)								
1.388	10	1.0380	0.0877	0.960	26.02	-12.88	-10.20	+2.68
1.703	12	1.0464		0.954				
2.034	14	1.0548	0.183	0.945	36.00	-21.68	-23.41	-1.73
2.379	16	1.0633		0.937				
2.742	18	1.0719	0.241	0.929	46.48	-28.35	-26.84	+1.51
3.123	20	1.0806		0.920				
3.524	22	1.0894	0.408	0.912	50.09	-50.09	-56.27	-6.18
3.945	24	1.0982		0.903				
4.389	26	1.1071	0.500	0.895	70.58	-70.58	-67.34	+3.24
4.858	28	1.1161		0.886				
5.354	30	1.1252	0.556	0.877	66.64	-66.64	-64.26	+2.38
6.727	35	1.1486		0.852				

Таблица 2. Окончание

m	c , мас. %	ρ	W	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$-RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}}$	L , кал/моль		ΔL
						опыт	расчет	
$\text{Na}_2\text{CO}_3(105.99)$								
0.1925	2	1.0176	0.0825	0.992	7.15	-1.96	-2.39	-0.43
0.3931	4	1.0381		0.984				
0.6022	6	1.0588	0.3616	0.976	17.12	-9.62	-7.77	+1.85
0.8204	3	1.0797		0.967				
1.0483	10	1.1008	0.7472	0.958	28.51	-16.67	-17.59	+0.92
1.4515	12	1.1223		0.946				
1.4515	12	1.1223	0.9557	0.948	35.07	-22.80	-22.50	+0.30
1.5359	14	1.1442		0.937				
$\text{Li}_2\text{SO}_4(109.94)$								
0.5806	6	1.0491	0.2025	0.976	16.81	+3.02	+1.87	-1.15
0.7909	8	1.0669		0.968				
1.0107	10	1.0848	0.5452	0.959	28.80	8.24	8.29	+0.05
1.2403	12	1.1029		0.948				
1.7325	16	1.1394	1.1281	0.924	50.99	22.74	22.63	-0.11
1.9966	18	1.1582		0.911				
$\text{Na}_2\text{SO}_4(142.04)$								
0.4494	6	1.0515	0.2318	0.982	12.26	-3.48	-3.10	+0.38
0.6122	8	1.0701		0.977				

моляльных концентраций $m_1 - m_2$, приведенных в табл. 2, подбирались близкие к ним разности $m'_1 - m'_2$ с парциальной теплотой разбавления $\Delta H_{m'_1} - \Delta H_{m'_2}$. Искомая величина L (опыт) находилась по формуле

$$L = \frac{\Delta H_{m'_1} - \Delta H_{m'_2}}{m'_1 - m'_2} \frac{m_1 - m_2}{55.5/m_2 - 55.5/m_1}. \quad (6)$$

Для определения парциальной теплоты разбавления L (расчет) служило уравнение

$$L = -RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} - f(W). \quad (7)$$

Значения L , рассчитанные по формуле (6) и приведенные в табл. 2, в пределах погрешностей опыта согласуются с опытными данными. Следовательно, парциальные теплоты разбавления водных растворов солей определяются прежде всего тепловыми эффектами гидратации электролита и сжатия воды.

Для растворов NaCl , KCl , RbCl , CsCl и NH_4Cl прослеживаются одинаковые или близкие значения "структурных коэффициентов" K , так же как

и для NaBr и KBr . У других солей из табл. 1, видимо, проявляются различия в структурных особенностях их водных растворов.

Аномальное изменение W (от положительных до отрицательных значений) при увеличении концентрации соли обнаружено у LiBr . Для растворов HBr , HCl и H_2SO_4 наблюдается криволинейное изменение $f(W)$ в зависимости от W .

За всестороннее содействие в проведении данного исследования приношу благодарность М.П. Бельды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Здановский А.Б. Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 9. С. 2363.
- Справочник технической энциклопедии. Т. V. 1930. С. 193 - 266.
- Вознесенская Н.Е., Микулин Г.И. Вопросы физической химии растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 361 - 400.
- Selected Values of Chemical, Thermodynamic Properties. Circular of the National Bureau of Standards. 1952. Pt. 1. P. 500.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 532.72:533.15

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ
В НЕИДЕАЛЬНЫХ ЖИДКИХ СМЕСЯХ

© 1994 г. А. Ш. Бикбулатов

Казанский государственный технологический университет

Поступила в редакцию 30.04.93 г.

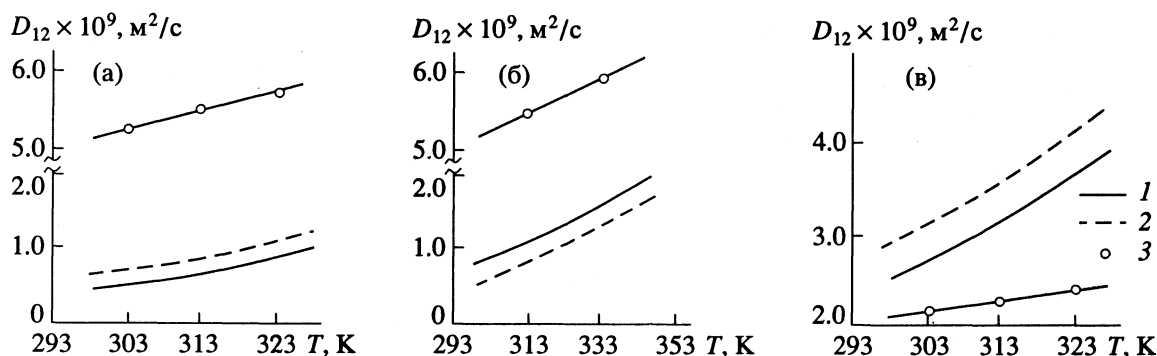
Исследовано влияние температуры на бинарный коэффициент диффузии, выражение для которого получено при обобщении кинетических уравнений плотных идеальных сред на неидеальные системы с помощью методов термодинамики необратимых процессов. Проанализированы вклады различных составляющих на величину коэффициента диффузии с изменением температуры. Проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных температурных зависимостей коэффициента переноса массы. Показано практически полное совпадение направлений температурных зависимостей для различного класса жидких смесей.

К настоящему времени только на основе кинетической теории модели твердых сфер получены явные строгие выражения для коэффициентов переноса [1 - 3]. Коэффициенты диффузии, вязкости, теплопроводности, рассчитанные по этой теории, очень плохо согласуются с экспериментальными концентрационными зависимостями в неидеальных системах [3, 4]. Такая же картина наблюдается и при учете влияния температуры на коэффициенты переноса [3, 5]. Так, опыт показывает, что коэффициент диффузии должен изменяться с температурой в степени, равной двум или значительно более в зависимости от диапазона температур, физико-химических свойств молекул, в то время как в теории эта связь существенно слабее ($\sim T^n$, $n < 1.75$). В работах [3, 6] предложено учитывать при расчете коэффициентов переноса изменение параметра взаимодействия – сечения рассеяния с температурой. Это позволяет в ряде случаев улучшить согласие между расчетом и экспериментом, в то же время такая связь не однозначна, должна иметь сложный характер, зависеть от исследуемого интервала температур, свойств молекул, а применение ее для системы твердых сфер не может быть оправдано теоретически. Поэтому трудно ожидать, что эта искусственная процедура позволит добиться существенного количественного улучшения результатов. Аналогичное положение и при вычислении коэффициентов переноса по эмпирическим формулам [5], где также количественное согласие между опытом и расчетом имеется в узком интервале температур и для ограниченного числа веществ.

С этих позиций предпочтительнее разработанный в [4, 7] статистико-термодинамический метод, позволивший обобщить кинетические уравнения плотных идеальных сред на неидеальные системы с использованием методов термодина-

мики необратимых процессов. В данном подходе кинетические уравнения Энскога решены для модели идеального ассоциированного раствора Пригожина, причем все эффекты, связанные с неидеальностью поведения системы, учитываются через активность компонентов. Это позволило в модифицированных потоковом и столкновительном членах кинетических уравнений получить новые составляющие, учитывающие наличие реального взаимодействия между молекулами. Правомерность применения термодинамической модели при описании явлений переноса подтверждается и тем, что некоторые ее положения логически раскрываются с точки зрения статистико-механической теории [4]. Преимуществом такого подхода является также то, что исключается необходимость в постоянной подстройке и подборе параметров взаимодействия для конкретных смесей, и реализуется режим саморегуляции при расчете коэффициента диффузии на основе данных о коэффициентах активности компонентов.

В работе [7] приведены выражения для коэффициентов диффузии в многокомпонентных и бинарных системах. Расчет коэффициентов диффузии по этим зависимостям для большинства экспериментально изученных к настоящему времени смесей при различных составах, по которым в литературе имеются все необходимые для вычисления величины, показал удовлетворительное согласие между рассчитанными и опытными величинами в двух- и трехкомпонентных растворах. Из концентрационных зависимостей, приведенных в [4, 7], видно полное совпадение концентрационных ходов и удовлетворительное согласие между рассчитанными и экспериментальными коэффициентами диффузии во всей области изменения составов, за исключением области бесконечно разбавленных смесей, где



Температурные зависимости коэффициентов диффузии в жидких системах: а – ацетон–вода, б – этанол–вода, в – ацетон–хлороформ при $x_1 = 0.2$ (в), 0.4 (а) и 0.6 мол. доли (б), 1 – расчет, 2 – эксперимент, 3 – расчет по SET-теории.

модель идеального ассоциированного раствора Пригожина не работает.

Изучение влияния температуры на величину коэффициента диффузии в смесях не проводилось. Цель этой работы – исследование температурной зависимости коэффициента диффузии в бинарной системе, так как только по таким смесям в литературе имеется ограниченное число экспериментальных данных. Такое сравнение представляет особый интерес, поскольку известно, что модель твердых сфер не учитывает действия сил притяжения и поэтому весьма приближенно отражает влияние температуры на коэффициенты переноса. И здесь важно посмотреть, в какой мере устраняется это ограничение базовой модели в разработанном модифицированном

описании, отражающем поведение неидеальных смесей.

Бинарный коэффициент диффузии в системе центра масс вычислялся по выражению [7]:

$$D_{12}^0 = \frac{3}{16} \left[\frac{2\pi kT(m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right]^{1/2} \times \frac{\gamma_1 \gamma_2}{g_{12}(\sigma, n') \pi \sigma_{12}^2 (n'_1 \gamma_1 + n'_2 \gamma_2)} \frac{\partial \ln(x_1 \gamma_1)}{\partial \ln x_1},$$

где m_i – масса i -той молекулы, k – постоянная Больцмана, n_i – числовая плотность i -той частицы, n'_i – активность i -той молекулы, T – температура. Рассмотрим, как будут изменяться с температурой такие величины, как отношение произведения коэффициентов активности $\gamma_1 \gamma_2$ к $n'_1 \gamma_1 + n'_2 \gamma_2$, радиальная функция распределения, вычисляемая в точке контакта частиц $g_{12}(\sigma, n')$, термодинамический фактор $\beta = \partial \ln x_1 \gamma_1 / \partial \ln x_1$.

Расчет коэффициента активности с изменением температуры и состава растворов проводился по уравнению Вильсона, которое позволяет получать достаточно точные результаты. Были вычислены коэффициенты диффузии для смесей ацетон–вода, ацетон–хлороформ, этанол–вода, опытные данные для которых приведены в [8, 9]. Эти смеси к тому же сильно отличаются по своим физико-химическим свойствам. Так, система ацетон–хлороформ относится к слабо неидеальной смеси с отрицательным отклонением от закона Рауля, а другие – к сильно неидеальным с положительным отклонением от закона Рауля.

Анализ и количественные сравнения показывают, что с ростом температуры будет усиливаться влияние перечисленных выше величин и коэффициент диффузии увеличивается. Так, с возрастанием температуры на 30 К, несмотря на то, что значения коэффициента активности уменьшаются, величина $\gamma_1 \gamma_2 / (n'_1 \gamma_1 + n'_2 \gamma_2)$ будет расти на 5–20%, так как знаменатель выражения уменьшается

Коэффициенты диффузии ($D_{12} \times 10^9, \text{м}^2/\text{с}$) в жидких системах при различных концентрациях смеси (x_1 , мол. доли) и температурах

x_1	T_1		T_2		T_3	
	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт
ацетон–хлороформ [8, 9]						
0.4	3.70	3.26	4.51	4.06	5.38	4.78
0.6	3.94	3.45	4.60	4.21	5.50	4.93
0.8	3.42	3.57	4.10	4.28	4.84	4.99
ацетон–вода [8, 9]						
0.2	0.62	0.66	0.89	0.91	1.05	1.07
0.6	0.67	1.13	1.06	1.64	1.24	1.94
0.8	1.63	2.44	2.24	2.99	2.51	3.54
этиловый спирт–вода [8]						
0.4	0.94	0.43	1.50	1.02	1.99	1.42
0.6	0.81	0.55	1.60	1.38	2.00	1.86
0.8	1.80	0.92	2.81	1.81	3.20	2.49

Примечание. $T_1 = 298$ К для всех систем, $T_2 = 313, 318$ и 331 К, $T_3 = 328, 328$ и 346 К для первой, второй и третьей систем соответственно.

значительно быстрее, чем числитель, и это приведет к соответствующему росту D_{12} . Существенное влияние на коэффициент диффузии оказывает термодинамический фактор, который, согласно расчетам, в указанном интервале температур увеличивается на 10 - 25%. Величина $g_{12}(\sigma, n')$, вычисляемая по методике [1, 4], уменьшается в еще большей мере ввиду того, что она чувствительна к приведенной плотности ζ , зависящей в том числе и от произведения числовой плотности на коэффициент активности. Эта чувствительность особенно проявляется при больших величинах ζ , где даже малые изменения ее приводят к значительным изменениям g_{12} . Расчеты подтверждают, что при росте температуры на 30 К величина D_{12} растет на 15 - 35%.

Сравнение между рассчитанными (D_{12}^p) и экспериментальными (D_{12}^3) коэффициентами диффузии в жидких бинарных смесях приведено в таблице и на рисунке. При расчетах коэффициента диффузии параметр взаимодействия σ_i принимался не зависимым от температуры и состава смеси. Как видно из этого сравнения, имеется соответствие рассчитанных и опытных температурных зависимостей при удовлетворительном количественном согласии между D_{12}^p и D_{12}^3 . На рисунках приведены также вычисленные D_{12}^T коэффициенты диффузии по теории плотных сред модели твердых сфер (SET-теории). В этом случае между D_{12}^3 и D_{12}^T наблюдаются очень большие расхождения как по ходу температурных кривых, так и в количественном отношении, которое доходит до 10 раз. Согласие же между D_{12}^p и D_{12}^3 достигнуто за счет того, что все величины (γ_i , $g_{12}(\sigma, n')$ и β) вычислены с учетом реального взаимодействия между молекулами. Это позво-

лило добиться рассогласования между рассчитанными и опытными коэффициентами диффузии в среднем $\pm 25\%$ и получить практически полностью совпадающие направления температурных зависимостей D_{12}^p и D_{12}^3 . В то же время следует ожидать улучшения согласия между D_{12}^p и D_{12}^3 в случае уточнения расчета g_{12} и особенно при расширении области по приведенной плотности, внутри которой можно будет получать достоверные значения радиальной функции распределения в точке контакта частиц.

Таким образом, рассчитанные концентрационные и температурные зависимости коэффициентов диффузии удовлетворительно описывают опытные данные для всех смесей в широком интервале изменения составов и температур. Это подтверждает правомерность реализованного подхода в описании поведения неидеальных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tham M.K., Gubbins K.E.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 1. P. 268.
2. *Van Beijeren H., Ernst M.H.* // Physica. 1973. V. 68. № 3. P. 437.
3. *Ферцигер Д., Канер Г.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
4. *Бикбулатов А.Ш.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1178.
5. *Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 591 с.
6. *Karkheck J., Stell G.* // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 2. P. 1475.
7. *Бикбулатов А.Ш.* // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 10. С. 2680.
8. *May T. Tyn, Calus W.* // J. Chem. Eng. Data. 1975. V. 20. № 3. P. 310.
9. *Ghai R., Ertl H., Dullien F.* // AIChE J. 1973. V. 19. № 5. P. 881.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8

СОЛЬВОФОБНЫЙ ЭФФЕКТ И ЗАВИСИМОСТЬ АДИАБАТИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

© 1994 г. Л. В. Ланшина

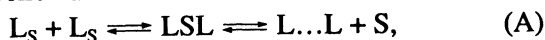
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Поступила в редакцию 01.06.93 г.

Для растворов нормальных спиртов (метанола, этанола, пропанола, бутанола, пентанола, гексанола) в воде, этилендиамина, тетрахлорэтилене, циклогексаноне проанализированы концентрационные зависимости избыточной функции $(V\beta_s)^E$, где V – мольный объем, β_s – адиабатическая сжимаемость. Установлено, что для всех систем $(V\beta_s)^E$ имеет отрицательные значения во всем диапазоне концентраций. Показано, что при малых концентрациях растворенного вещества величина $(V\beta_s)^E$ определяется сольвофобной сольватацией, тогда как при средних и больших концентрациях наибольший вклад в $(V\beta_s)^E$ дают сольвофильная сольватация и парные взаимодействия между молекулами одного сорта.

В ряде работ [1 - 3], посвященных исследованию физико-химических свойств растворов полимеров с различными растворителями, показано, что гидрофобный эффект существует не только для воды, но и для других жидкостей, таких, как этилендиамин, глицерин, формамид и др., т.е. необходимо говорить о сольвофобном эффекте (СЭ). Как правило, исследуя сольвофобный эффект, рассматривают два типа взаимодействия: сольвофобную сольватацию (СС) и сольвофобное взаимодействие (СВ) – взаимодействие между молекулами растворенного вещества L в присутствии растворителя S . Установлено, что СС зависит не только от природы растворителя, но также от структуры и размера молекул L , и парные столкновения растворенных молекул наблюдаются при сколько угодно малых концентрациях L .

Таким образом, на языке химической кинетики можно сказать, что в растворе существует равновесие такого типа



где L_s – сольватированные частицы растворенного вещества, LSL – ассоциат, разделенный молекулами растворителя, $L \dots L$ – контактная пара.

В течение последних десяти лет исследования СЭ и, в частности СВ, инициировались вычислительными методами. Кроме того, появилось огромное количество работ, в которых физико-химический эксперимент (спектроскопический, дифракционный, релаксационный, реологический, термодинамический) интерпретируется на основе той или иной модели СЭ. Однако ясности в проблеме о природе СЭ пока нет. По-прежнему возникают вопросы: каковы критерии наличия СЭ, какова роль в СВ отдельных групп молекул растворенного вещества, каковы определяющие элементы структуры раствора при СЭ. Ранее,

чтобы ответить на поставленные вопросы, мы проанализировали результаты исследования молекулярного светорассеяния в трех системах: вода–метанол, вода–этилендиамин [4] и этилендиамин–метанол [5]. Такой анализ позволил выявить некоторое подобие в температурной и концентрационной зависимостях параметров светорассеяния для всех трех систем. На основании этого был сделан вывод о том, что структура указанных систем определяется одинаковыми деталями. Если мы делаем вывод о наличии гидрофобного взаимодействия в случае водных растворов этилендиамина и метанола, то такой же тип взаимодействия должен быть и для этилендиаминных растворов метанола.

Обнаруженный для всех трех систем минимум на концентрационной зависимости изотермической сжимаемости $\beta_s(x)$ подтверждает этот вывод. (Значения β_s определялись из данных об изотропном коэффициенте светорассеяния раствора.)

Мы решили исследовать другое физико-химическое свойство растворов – адиабатическую сжимаемость β_s . Для этого были взяты не только наши данные о величинах $\beta_s(x)$ некоторых растворов [5, 6], но и результаты [7 - 10]. Адиабатическая сжимаемость – функция, сильно зависящая от природы и интенсивности межмолекулярных взаимодействий. Как показали ранние исследования водных растворов [11] и теоретические разработки [12], большую информацию о структуре раствора можно получить, анализируя не $\beta_s(x)$, а избыточную часть функции $V\beta_s = (\partial V / \partial p)_s$, равную

$$[(V\beta_s)(x)]^E = V\beta_s(x) - [V\beta_s(x)]^{ид}, \quad (1)$$

где идеальная часть $[V\beta_s(x)]^{ид}$ рассчитывается, если известны мольные объемы V_1 , V_2 и адиба-

тические сжимаемости β_{S1} , β_{S2} чистых компонентов

$$[V\beta_S(x)]^{\text{ид}} = V_1x_1\beta_{S1} - V_2x_2\beta_{S2}. \quad (2)$$

Значение $V\beta_S(x)$ рассчитывается вполне корректно, поскольку необходимые для его определения плотность и скорость ультразвука находятся с хорошей точностью, $\beta_S = 1/\rho v_0^2$. Неидеальность, избыточная часть, возникает, как правило, вследствие различия в энергиях взаимодействия между подобными и неподобными молекулами. Величина $(V\beta_S)^E < 0$, когда взаимодействие между разнородными молекулами больше, чем между однородными. Существенное отличие параметра $(V\beta_S)^E$ от других объемных свойств растворов в том, что он зависит только от давления и не содержит в скрытом виде производных от температуры. Это очень важно для выяснения природы сольвофобного эффекта, так как изменение объема раствора при изменении внешнего давления целиком определяется межмолекулярными взаимодействиями и структурой раствора. В частно-

Таблица 1. Необходимые характеристики для расчета функции $V\beta_S(x)$ чистых жидкостей при 303.15 K [7 - 10]

Растворитель	ρ , г/см ³	v_0 , м/с	$\beta_S \times 10^{11}$, атм ⁻¹	M	V , см ³ /моль
Вода	0.99565	1509.1	44.10	18.016	18.05
Этилендиамин	0.8860	1650	41.6	60.09	67.82
Тетрахлорэтилен	1.60634	1032	58.44	165.82	103.23
Циклогексанон	0.9376	1388	55.4	98.15	104.68
Пропанол	0.79561	1185	89.46	60.09	75.5

Примечание. ρ – плотность, v_0 – скорость звука, V – мольный объем, β_S – адиабатическая сжимаемость, M – молекулярная масса.

сти, при $x_2 \rightarrow 0$ величина $\partial V/\partial p$ определяется структурой растворителя, тогда как при повышении температуры к этим факторам добавляется увеличение кинетической энергии отдельных молекул. Функция $[V\beta_S(x)]^E$ исследовалась нами для

Таблица 2. Характеристики растворов пропанола в зависимости от концентрации

x , мол. доли	ρ , г/см ³	v_0 , м/с	V , см ³ /моль	$\beta_S \times 10^{11}$, атм ⁻¹	x , мол. доли	ρ , г/см ³	v_0 , м/с	V , см ³ /моль	$\beta_S \times 10^{11}$, атм ⁻¹
Вода–пропанол, 293.15 K [7]					0.7279	0.8287	1344	72.51	66.8
0	0.9982	1482.3	18.0485	45.59	0.8031	0.8204	1306	73.24	71.5
0.00689	0.99086	1501.1	18.5165	44.79	0.8555	0.8144	1275	73.78	75.5
0.01542	0.98678	1525.5	19.0086	43.55	1.00	0.796	1185	75.49	89.46
0.02510	0.98319	1550.9	19.5514	42.29	Тетрахлорэтилен–пропанол, 303.15 K [9]				
0.04	0.9785	1581.1	20.3771	40.88	0	1.60634	1032	103.23	58.44
0.05503	0.97277	1587.1	21.2398	40.81	0.1399	1.52053	1040	99.88	60.76
0.07367	0.96576	1571.9	22.322	41.91	0.2302	1.44679	1054	98.74	62.19
0.09681	0.95483	1541.5	23.7425	44.07	0.3099	1.41055	1062	95.65	62.79
0.13988	0.93679	1488.6	26.41	48.17	0.3989	1.34590	1078	93.645	63.97
0.2174	0.91053	1429.0	31.2646	53.78	0.4986	1.26531	1095	91.75	65.91
0.29944	0.8883	1385.3	36.4869	58.66	0.5740	1.21529	1106	89.34	67.30
0.41118	0.86562	1343.9	43.6357	63.96	0.6781	1.12004	1125	87.67	70.59
0.49158	0.85283	1321.3	48.8353	67.16	0.7592	1.04927	1133	85.87	74.29
0.64788	0.83296	1286.7	59.0211	72.51	0.8285	0.98215	1144	84.71	77.84
0.85626	0.81343	1249.7	72.7534	78.84	0.9255	0.87301	1169	84.21	83.47
1.00	0.80196	1219.6	82.4106	83.83	1.00	0.79561	1185	75.49	89.46
Этилендиамин–пропанол, 303.15 K [8]					0	0.9376	1388	104.68	55.4
0	0.8860	1650	67.82	41.6	0.1003	0.9272	1374	101.74	57.1
0.1198	0.8773	1578	68.49	45.8	0.2607	0.9093	1352	97.03	60.2
0.2223	0.8699	1562	69.148	47.1	0.4206	0.8897	1326	92.32	64.0
0.3111	0.8635	1522	69.98	50.0	0.58	0.8675	1297	87.70	68.5
0.4047	0.8593	1495	69.92	52.0	0.7399	0.8432	1265	83.00	74.1
0.46	0.8525	1471	70.49	54.2	0.8989	0.8154	1223	78.41	82.0
0.5694	0.8435	1416	71.24	59.1	1.00	0.796	1105	75.49	89.46
0.6794	0.8334	1367	72.1	64.2					

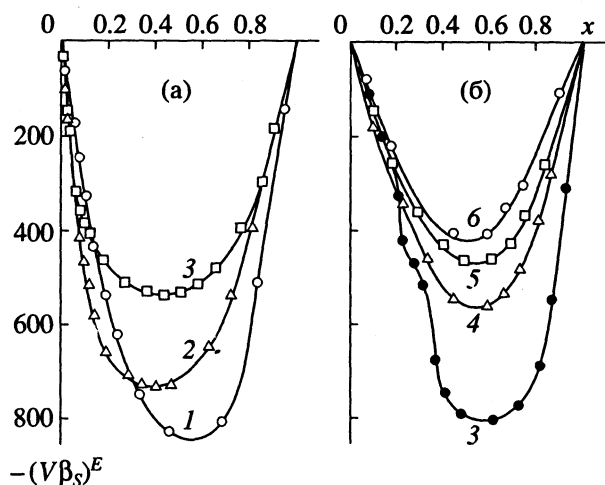


Рис. 1. Концентрационные зависимости $(V\beta_s)^E$ для водных спиртовых растворов при 293 К (а) и этилендиаминовых спиртовых растворов при 303.15 К (б); 1 – метанол, 2 – этанол, 3 – пропанол, 4 – бутанол, 5 – пентанол, 6 – гексанол.

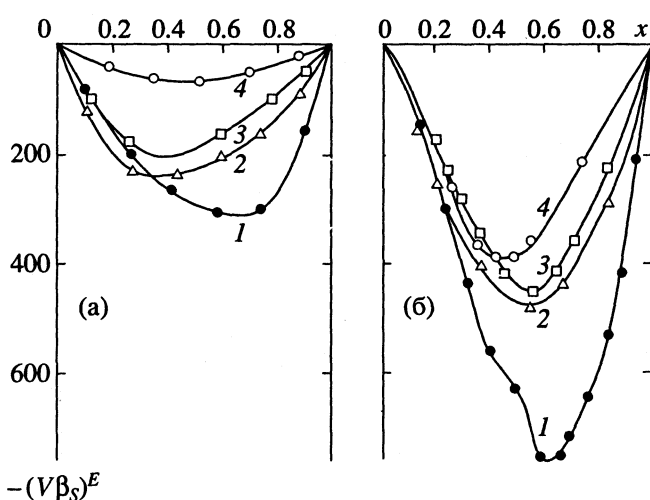


Рис. 2. Концентрационные зависимости $(V\beta_s)^E$ для спиртовых растворов в циклогексаноне (а) и тетрахлорэтилене (б); 1 – пропанол, 2 – бутанол, 3 – пентанол, 4 – гексанол.

алифатических спиртов, растворенных в воде, этилендиамина (Э), тетрахлорэтилене (Т), циклогексаноне (Ц). В табл. 1 даны необходимые характеристики растворителей, в табл. 2 – необходимые величины для расчета величины $[V\beta_s(x)]^E$ растворов пропанола в четырех растворителях.

Для всех систем параметр $[V\beta_s]^E$ имеет отрицательные значения во всей концентрационной области (рис. 1, 2). Уже этот факт свидетельствует о том, что в анализируемых системах взаимодействие между молекулами растворителя и растворенного вещества (типа 1–2) больше, чем взаимодействие между подобными молекулами (типа 1–1 или 2–2). Функция $[V\beta_s(x)]^E$ имеет вид несимметричной параболы, ее минимум смещается в сторону меньших концентраций с ростом алкильного радикала спирта для трех систем, спирт– H_2O , спирт–Э и спирт–Т. В случае циклогексаноновых растворов спиртов это правило трудно установить вследствие малых значений $(V\beta_s)^E$ и менее характерного вида самой концентрационной зависимости $[V\beta_s(x)]^E$.

Анализ показывает, что минимум $(V\beta_s)^E$ особенно четко проявляется для низших спиртов. Кроме того, в области малых концентраций спирта величина $(V\beta_s)^E$ мало чувствительна к размерам его сольвофобной группы, т.е. алкильного радикала. Однако этот диапазон концентраций в ряду трех растворителей (вода, этилендиамин, тетрахлорэтилен) самый маленький у воды (0–0.1 мол. доли), в двух других эта закономерность распространяется почти до 0.2 мол. доли. Все перечисленное свидетельствует о том, что при малых концентрациях спирта равновесие (А) сдвинуто в сторону взаимодействия сольватированных частиц друг с другом, и контактные взаимодействия молекул растворенного спирта раньше всего возникают у

воды. Доминирующая роль сольватации при малых добавках спирта характеризуется тем, что величина $(V\beta_s)^E$ при данном x уменьшается в ряду:

$$H_2O > Э > Т > Ц, \quad (I)$$

т.е. в той же последовательности, что и отношение мольных объемов молекул спирта V_c и растворителя V_p , когда $V_c/V_p = 4.6, 1.36, 0.8$ и 0.79 соответственно.

В области средних концентраций (до 0.5 мол. доли) можно видеть четкие, выходящие за пределы ошибок эксперимента и расчета отклонения функции $[V\beta_s(x)]^E$ от параболической зависимости, наблюдаемые в следующих интервалах Δx :

Растворитель	H_2O	Э	Т
Δx	0.15–0.2	0.2–0.3	0.3–0.4

Видимо, в этой довольно узкой области концентрации происходит перестройка структуры раствора, когда сольвофобная сольватация уступает место другим структурным процессам. Некоторое уменьшение величины $(\partial V/\partial p)_s$ в указанной промежуточной области, по-видимому, обусловлено двумя процессами: 1) сольватацией гидроксильных групп с образованием менее сжимаемой структуры, 2) парными взаимодействиями между молекулами одного сорта, т.е. когда равновесие (А) сдвинуто вправо. Образование менее сжимаемых структур видно из формулы, связывающей величину $(\beta_s V)^E$ со среднеквадратичной

флуктуацией давления $\overline{(\Delta p)^2}$ [13]: $(\beta_s V)^E = kT/\overline{(\Delta p)^2}$. С ростом $\overline{(\Delta p)^2}$ уменьшается значение $(V\beta_s)^E$. Отметим, что ранее [5] этим типом флуктуаций нами были объяснены аномалии в концентрационной и температурной зависимостях

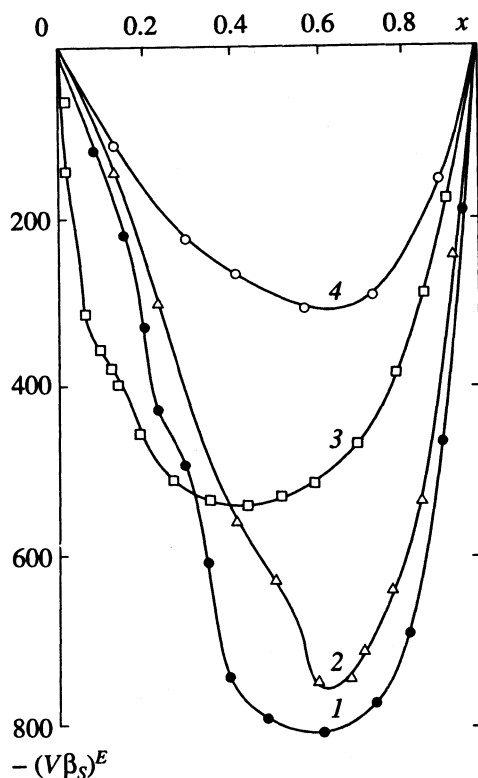
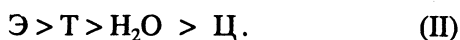


Рис. 3. Концентрационные зависимости $(V\beta_s)^E$ для растворов пропанола в этилендиамина (1), тетрахлорэтилене (2), воде (3) и циклогексаноне (4).

молекулярного рассеяния света в метанольных растворах этилендиамина. Анализ функции $[V\beta_s(x)]^E$ подтверждает данное объяснение. На роль в сольвофильной сольватации (в интервале Δx и далее с ростом x) гидроксильной группы пропанола указывает зависимость минимума $[V\beta_s(x)]^E$ от природы электронодонорной части молекул растворителя (рис. 3). Так, для этилендиамина, который за счет атомов азота имеет большую электронодонорную часть, абсолютное значение $(V\beta_s)^E$ в минимуме наибольшее и далее уменьшение происходит в ряду:



Следовательно, минимум $(V\beta_s)^E$ является параметром, чувствительным к сольвофильной сольватации. Поэтому последовательности (I) и (II) отличаются друг от друга. Наконец, положение $[V\beta_s(x)]^E_{\min}$ на концентрационной зависимости в ряду указанных растворителей изменяется следующим образом:

Растворитель	H_2O	Э	Т	Ц
$x_{\min}$, мол. доли	0.45	0.50	0.56	0.62

Это изменение повторяет последовательность (I). На основании приведенных данных можно сделать вывод, что до концентрации $x = x_{\min}$ равновесие (A) сдвинуто влево с образованием ассоциатов типа LSL, когда L разделены молекулами растворителя. При $x > x_{\min}$ количество растворителя недостаточно для образования LSL и взаимодействия L...L преобладают, доля ассоциатов спирт-спирт увеличивается. Именно поэтому со стороны больших концентраций индивидуальность и размер сольвофобной группы спирта четко проявляются в значении $(V\beta_s)^E$.

Таким образом, анализ параметра $(V\beta_s)^E$ дает большую информацию о сольвофобном эффекте, чем V^E и β_s^E ; сольвофобный эффект в воде проявляется в гораздо меньшем концентрационном диапазоне, чем в апротонных растворителях (Э, Т, Ц), при малых концентрациях растворенного вещества величина $(V\beta_s)^E$ определяется сольвофобной сольватацией, тогда как при средних и больших концентрациях наибольший вклад в $(V\beta_s)^E$ дают сольвофильная сольватация и взаимодействие типа L...L.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ray A. // Nature. 1974. V. 231. P. 313.
2. Ray A. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 6511.
3. Katahara A., Ray A., Koayashi T., Tshibana T. // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. P. 363.
4. Ланишина Л.В., Родникова М.Н., Дудникова К.Т. // Журн. структ. химии. 1990. Т. 31. № 4. С. 65.
5. Кораблева Е.Ю., Кругляк А.И., Ланишина Л.В. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. С. 3132.
6. Ланишина Л.В., Родникова М.Н., Дудникова К.Т. и др. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1989. Т. 30. № 2. С. 210.
7. Jerie K., Baranowski A. // Acta Phys. Polonica. 1986. V. A69. № 1. P. 81.
8. Rao D.N., Krishnaian A., Naidu P.R. // Acta Chim Acad. Sci. Hung. 1986. V. 107. № 1. P. 49; ibid. 1984. V. A66. № 2. P. 167.
9. Jloukhani H., Prabhakara R. // Phys. Chem. Liq. 1985. V. 15. P. 137.
10. Prabhakara R., Naidu P.R. // J. Chem. Thermodynamics. 1976. № 8. P. 96.
11. Onori G. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 7. P. 1251.
12. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. // Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989. С. 309.
13. Фабелинский И.Л. // Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. С. 506.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 536.7:541.572.5

ГИДРОФОБНАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ АССОЦИАТОВ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

© 1994 г. С. В. Зенин, Б. В. Тяглов

Малое предприятие "Центр научной организации общества", Москва

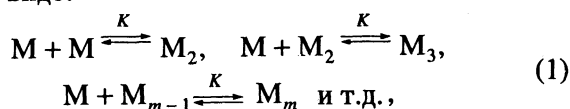
Поступила в редакцию 17.06.93 г.

Предложена гидрофобная модель додекаэдрического тетраэдра ассоциатов молекул воды, построенная по принципу максимальной гидрофобности. Показан термодинамически устойчивый характер данного образования ("кванта") и определены его термодинамические характеристики ($\Delta H = -20.9$ кДж/моль, $\Delta S = -50.2$ Дж/(моль К)) по простейшей схеме внутримолекулярного свертывания $M \rightleftharpoons M_{св}$. Подтверждение количества молекул (57) в устойчивом ассоциате получено при исследовании температурных зависимостей показателя преломления водных растворов, а наличие затрудненного обмена молекул воды между устойчивыми ассоциатами непосредственно установлено методом протонного магнитного резонанса.

Проблема структуры ассоциатов молекул воды существует давно и в многочисленных исследованиях [1, 2] рассматриваются различные модели, которые не являются "более или менее удовлетворительными" [3].

В данном исследовании, не претендуя на окончательный вариант модели, мы предлагаем кинетико-термодинамический подход к описанию процессов ассоциации молекул воды, учитывающий наши предшествующие представления о гидрофобности [4 - 7].

В грубом приближении равенства эффективных ступенчатых констант ассоциации при последовательном образовании водородных связей общий процесс ассоциации молекул воды выражается в виде:



где $M, M_2, M_3, \dots, M_m$ — моно-, ди-, три-, ..., m -мер молекул воды, K — ступенчатая константа равновесия

$$K = M_i / (M_{i-1} M),$$

M, M_{i-1}, M_i — соответствующие концентрации ассоциатов.

Исходная или общая концентрация молекул воды M_0 записывается в виде

$$M_0 = M + 2KM^2 + 3K^2M^3 + \dots + mK^{m-1}M^m + \dots \quad (2)$$

Равенство (2) можно привести к следующему выражению:

$$KM_0 = \frac{m(KM)^{m+2} - (m+1)(KM)^{m+1} + KM}{(KM-1)^2}. \quad (3)$$

При высокой степени ассоциативности, характерной для молекул воды, величина $KM < 1$, т.е.

можно записать $KM = 1 - X$, где $X < 1$. Подставляя в (3) $KM = 1 - X$ и осуществляя разложение по степеням X в пренебрежении третьей степенью и выше получим

$$KM_0 = m(m+1)/2. \quad (4)$$

В соотношении (4) вследствие конечных величин K и M_0 должна быть также конечной и величина m . При $M_0 = 55$ моль/л для H_2O и $K \approx 10$ следует ожидать $m \approx 32$. Следовательно, в общей схеме ассоциации молекул воды в результате равновероятного увеличения числа молекул в каждом образующемся ассоциате их максимально возможное количество ~ 32 молекулы. Следует подчеркнуть, что при таком приближении имеет смысл лишь порядок величины, и важен сам факт ограничения m .

Таким образом, можно ожидать, что при таких m в линейно разветвленных ассоциатах молекул воды в основном будет осуществляться образование водородных связей внутри ассоциата, т.е. происходить образование циклических структур.

На основании представлений о гидрофобности [4 - 6] можно определить увеличение степени гидрофобности как уменьшение отношения (η) числа свободных водородных связей какого-либо образования, в нашем случае ассоциатов воды, к общему количеству молекул воды в данном образовании. Поскольку ассоциация молекул воды в таком представлении соответствует увеличению гидрофобности, то для рассмотрения путей формирования молекулярных структур воды целесообразно ввести своего рода принцип максимальной гидрофобности.

Развивая указанный принцип как необходимость возникновения ассоциатов для уменьшения отношения числа свободных центров образования водородных связей (ЦОВС) к общему числу

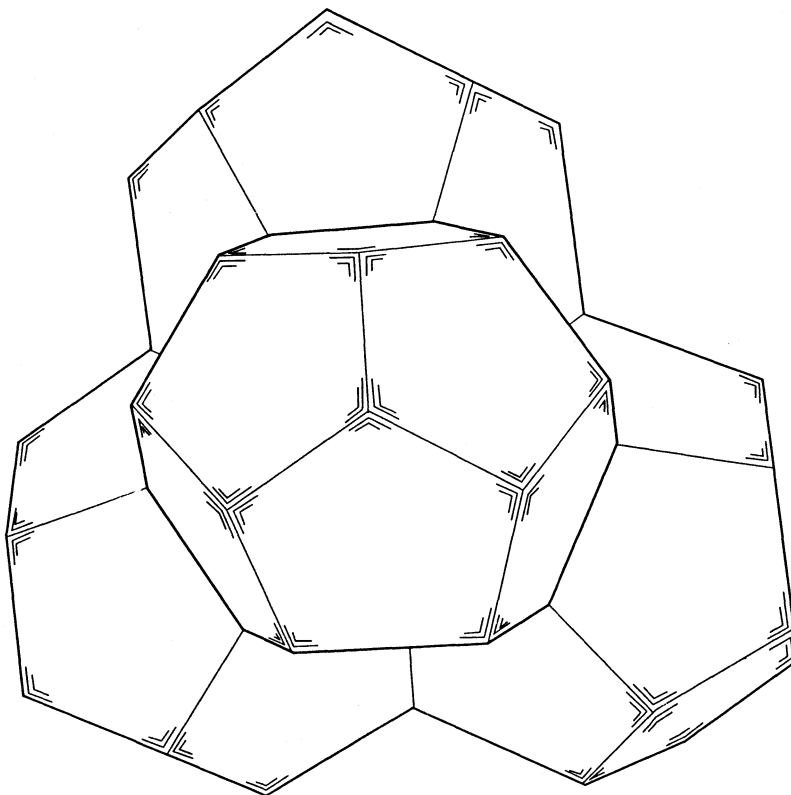


Рис. 1. Модель ассоциата из 57 молекул воды – тетраэдр из четырех додекаэдров.

молекул в ассоциате (η), в применении к циклам и далее к сферическим образованиям получим для моно- и димера $\eta = 4$ и 3 , для линейного и циклического пентамера $\eta = 2.4$ и 2 соответственно, для шестициклического тетраэдрического каркаса из 17 молекул $\eta = 24/17 \approx 1.4$, для додекаэдра $\eta = 20/20 = 1$, для додекаэдрического тетраэдра (глобула, состоящая из четырех связанных в виде тетраэдра додекаэдров) $\eta = 40/57 \approx 0.7$.

Любое последующее межглобулярное образование водородной связи будет постепенно уменьшать значение η . Однако, согласно представлениям о гидрофобном взаимодействии как определяющем энергетически наиболее выгодное взаимное расположение молекул по максимуму перекрывания соприкасающихся площадей при отсутствии на них центров образования водородных связей, вхождение каждого из четырех додекаэдров глобулы в гидрофобную впадину другой глобулы, с одной стороны, не дает 10 центрам образования водородной связи на поверхности додекаэдра образовать хотя бы одну связь, с другой стороны, определяет максимальное соприкосновение по площадям.

Необычность такой состыковки глобул воды позволяет расширить действие принципа максимальной гидрофобности, уточнив определение η как отношение к общему числу молекул количества свободных ЦОВС, имеющих реальную воз-

можность или вероятность образовать водородную связь в создаваемом окружении, а не просто свободных ЦОВС. Тогда в этом определении для системы взаимно входящих друг в друга глобул $\eta \rightarrow 0$. Данное состояние даже теоретически является законченным и, следовательно, реально наиболее устойчивым.

Общий вид предлагаемой структуры ассоциата молекул воды представлен на рис. 1. Это тетраэдр, составленный из четырех додекаэдров, каждый из которых имеет 12 пятиугольных граней, 30 ребер, 20 вершин (в каждой соединяются три ребра, вершинами являются атомы кислорода, ребром служит связь $O-H\cdots O$). Всего в тетраэдре додекаэдров 57 молекул воды, 17 из которых составляют тетраэдрический полностью гидрофобный (т.е. насыщенный четырьмя водородными связями) центральный каркас, а в четырех додекаэдрах на поверхности каждого находятся по 10 центров образования водородной связи (ОН или О). Существенной особенностью такой модели оказывается подверженность влиянию как электрического, так и (при любом повороте) магнитного полей.

Подтверждение предлагаемой структуры ассоциатов молекул воды, согласующейся с наиболее принятой моделью Полинга, но являющейся более развитой и усовершенствованной тетраэдрической системой, формирующейся по совершенно

Таблица 1. Зависимость показателя преломления n воды от температуры по результатам опытов 1 - 5

T, K	n	T, K	n	T, K	n
Опыт 1		Опыт 2		Опыт 3	
293.6	1.33400	293.4	1.33406	294.0	1.33367
297.3	1.33700	296.5	1.33363	297.5	1.33347
300.4	1.33350	299.2	1.33343	302.0	1.33300
303.1	1.33300	301.7	1.33310	306.5	1.33260
305.8	1.33270	304.5	1.33280	311.0	1.33170
307.8	1.33240	307.2	1.32233	315.5	1.33107
311.6	1.33200	309.8	1.33197	320.5	1.33033
314.5	1.33160	313.0	1.33147	328.0	1.32897
317.3	1.33110	315.6	1.33103	333.0	1.32800
320.2	1.33060	317.7	1.33070	338.0	1.32720
324.6	1.32980	320.4	1.33030	343.0	1.32603
327.5	1.32940	323.4	1.32977	Опыт 4	
330.5	1.32870	326.4	1.32920	296.0	1.33430
333.3	1.32830	329.4	1.32867	302.0	1.33357
336.2	1.32770	322.2	1.32807	307.0	1.33300
339.0	1.32710	335.0	1.32753	312.0	1.33240
342.0	1.32660	338.5	1.32673	317.0	1.33163
345.0	1.32600	341.5	1.32623	321.0	1.33107
348.0	1.32530	344.5	1.32553	325.0	1.33027
		347.5	1.32500	332.0	1.32910
		369.0	1.32000	337.0	1.32827
				342.0	1.32727
Опыт 5					
298.0	1.33417	317.0	1.33150	333.0	1.32880
307.0	1.33290	322.0	1.33077	338.0	1.32780
312.0	1.33230	326.0	1.33003	342.0	1.32690

новому неиспользуемому ранее критерию максимальной гидрофобности, было осуществлено при исследовании температурных зависимостей показателя преломления водной среды.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Результаты опытов приведены в табл. 1. Обработка температурных зависимостей проводилась для процесса циклизации молекул воды, записанного в общем виде:



где $M_{\text{св}}$ – свернутая в циклы форма ассоциата, M – разрушенное или отличное от упорядоченной свернутой формы состояние ассоциата.

Выбор столь простой схемы изменения количества водородных связей в воде от температуры обусловлен приведенным выше выводом о преи-

мущественном образовании водородных связей внутри ассоциата, что и должно определять изменение показателя преломления. Наличие же для M и $M_{\text{св}}$ одной и той же составляющей среды, т.е. воды, позволяет вместо объемных долей использовать молярные доли M и $M_{\text{св}}$.

Соответственно зависимость n от T выведена из соотношения

$$n = \frac{M}{M_0} n_M + \frac{M_{\text{св}}}{M_0} n_{\text{св}}, \quad (6)$$

где M_0 – молярная концентрация воды, n_M – показатель преломления нарушенной свернутой формы, $n_{\text{св}}$ – показатель преломления свернутой в циклы формы.

Так как $M + M_{\text{св}} = M_0$, и константа равновесия для (5) $K = M_{\text{св}}/M$, то (6) преобразуется к виду:

$$n - n_M = (n_{\text{св}} - n_M) \left(1 - \frac{1}{1 + K}\right). \quad (7)$$

С учетом известного соотношения:

$$K = \exp(-\Delta H/RT + \Delta S/R), \quad (8)$$

где ΔH , ΔS – изменения энтальпии и энтропии процесса; R – газовая постоянная, получим

$$n - n_M = (n_{\text{св}} - n_M) \times \left| 1 - \frac{1}{1 + \exp(-\Delta H/RT + \Delta S/R)} \right|. \quad (9)$$

Результаты обработки (9) по методу наименьших квадратов приведены в табл. 2. Первичные значения $n_{\text{св}}$, n_M , ΔH , ΔS для расчетной программы получены с учетом обработки экспериментальных кривых по линеаризованной форме соотношения (7)

$$\frac{d^2 n}{d(1/T)^2} = \frac{2\Delta H}{R(n_{\text{св}} - n_M)} \times \left(n - \frac{(n_{\text{св}} + n_M)}{2} \right) \frac{dn}{d(1/T)}. \quad (10)$$

Из табл. 2 видно, что значения $n_{\text{св}}$, n_M существенно отличаются друг от друга, а большая величина $n_{\text{св}}$ свидетельствует о большей упорядоченности свернутой формы. Величины ΔH и ΔS близки к соответствующим параметрам образования и разрыва одной водородной связи (19 кДж/моль). Следовательно, разрушение свернутой формы ограничивается разрывом всего одной водородной связи, т.е. правильнее говорить лишь о нарушении основной свернутой в циклы формы, а не о ее полном раскрытии или разрушении. Учитывая, что $k \approx 9$, т.е. свернутой формы в 9 раз больше нарушенной, следует отметить высокую стабильность, устойчивость действительно основной преимущественной формы ассоциатов в воде.

Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных кривых свидетельствует о справедливости

Таблица 2. Результаты обработки данных, приведенных в табл. 1

Опыт	ρ , мм рт. ст.	$n_{св}$	n_M	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(моль К)
1	—	1.33831	1.28632	21.05	51.3
2	—	1.33854	1.28737	21.31	52.9
3	745	1.33811	1.28619	20.92	51.0
4	754	1.33827	1.28306	21.31	50.9
5	756	1.33874	1.28215	20.92	50.0

применяемой схемы и последующих рассуждений, однако не показывает, сколь большое количество молекул воды участвует в построении основной формы ассоциата.

С целью выяснения этого вопроса и для доказательства утверждения о построении ассоциатов воды по принципу наибольшей гидрофобности были предприняты исследования водных растворов солей, влияющих на ассоциаты или изменяющих основную форму ассоциата воды.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ KCl

Данные об изменении n от концентрации KCl приведены в табл. 3. Присутствие других веществ в воде не позволяет записать показатель преломления через молярные доли аналогично (6) и следует вводить объемные доли:

$$n = \bar{n}_{H_2O} \frac{\bar{V}_{H_2O}}{\bar{V}_{H_2O} + V_{Me}} + n_{Me} \frac{V_{Me}}{\bar{V}_{H_2O} + V_{Me}}, \quad (11)$$

где $\bar{V}_{H_2O}$ — объем воды, не подвергшийся влиянию ионов растворенного вещества Me; $\bar{n}_{H_2O}$ — ее показатель преломления; V_{Me} — объем воды, находящейся под влиянием заряда ионов Me, вместе с объемом Me; n_{Me} — суммарный показатель преломления иона с окружающей координационной водой.

Если ρ — плотность KCl, α (%) — концентрация, то

$$\bar{V}_{H_2O} = (1 - \alpha/100)\rho, \quad (12)$$

$$V_{KCl} = 1 - (1 - \alpha/100)\rho. \quad (13)$$

Очевидно также, что объем воды, находящейся под влиянием иона, равен

$$V'_{H_2O} = [Me]\vartheta \times 18 \times 10^{-3}, \quad (14)$$

где ϑ — число молекул воды, находящихся под влиянием иона.

Подставляя (12) - (14) в (11) и преобразуя к линеаризованному виду, получаем

$$\frac{n - \bar{n}_{H_2O}}{1 - (1 - \alpha/100)\rho} + \bar{n}_{H_2O} = n_{Me} + (n_{Me} - \bar{n}_{H_2O}) \times \times \vartheta \alpha \rho / (100 [1 - (1 - \alpha/100)\rho] 4.138). \quad (15)$$

Для обработки по методу наименьших квадратов в качестве начальных варьируемых величин n_{Me} и ϑ выбирались полученные при графическом построении (15). Величина $\bar{n}_{H_2O}$ была выбрана равной 1.3334, однако после вариации n_{Me} и ϑ она также корректировалась дополнительной вариацией. Рассчитанные константы

Таблица 3. Зависимость показателя преломления n от концентрации KCl (α , %) по результатам опытов 1 и 2

α , %	1	2	α , %	1	2
5	1.3409	1.3413	11.8	1.3503	1.3504
5.5	1.3417	1.3420	12	1.3505	1.3508
6	1.3423	1.3425	12.2	1.3508	1.3509
6.5	1.3430	1.3432	12.4	1.3511	1.3512
7	1.3437	1.3440	12.6	1.3514	1.3516
7.5	1.3444	1.3447	12.8	1.3514	1.3516
8	1.3444	1.3446	13	1.3519	1.3521
8.5	1.3458	1.3462	13.5	1.3526	1.3528
9	1.3463	1.3467	14	1.3530	1.3531
9.5	1.3471	1.3473	14.5	1.3540	1.3542
10.5	1.3484	1.3487	15	1.3544	1.3547
11	1.3492	1.3494	15.5	1.3553	1.3555
11.2	1.3496	1.3496	16	1.3561	1.3562
11.4	1.3497	1.3499	16.5	1.3567	1.3568
11.6	1.3499	1.3402	17	1.3573	1.3574

Таблица 4. Результаты обработки данных табл. 3 по уравнению (15)

Опыт	n_{Me}	$\bar{n}_{H_2O}$	ϑ
1	1.35915	1.33546	785.82
2	1.35899	1.33580	813.37

приведены в табл. 4. Анализ данных табл. 4 приводит к следующим выводам.

1. Увеличение $\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ по сравнению с $n_{\text{H}_2\text{O}}$ означает приближение структурного состояния воды к большому количеству свернутых форм ($n_{\text{св}}$), т.е.

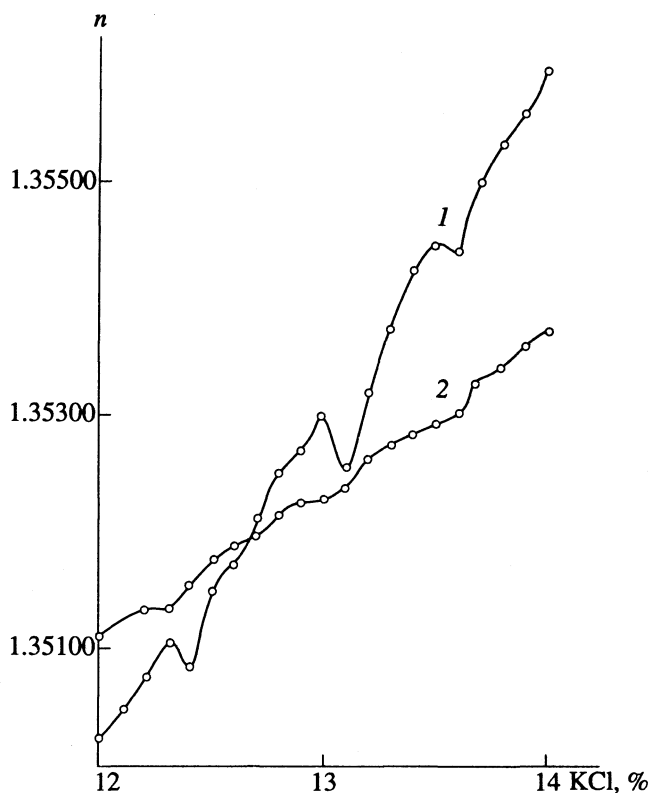


Рис. 2. Зависимости показателя преломления (n) от концентрации KCl в воде при 21 (1) и 25°C (2).

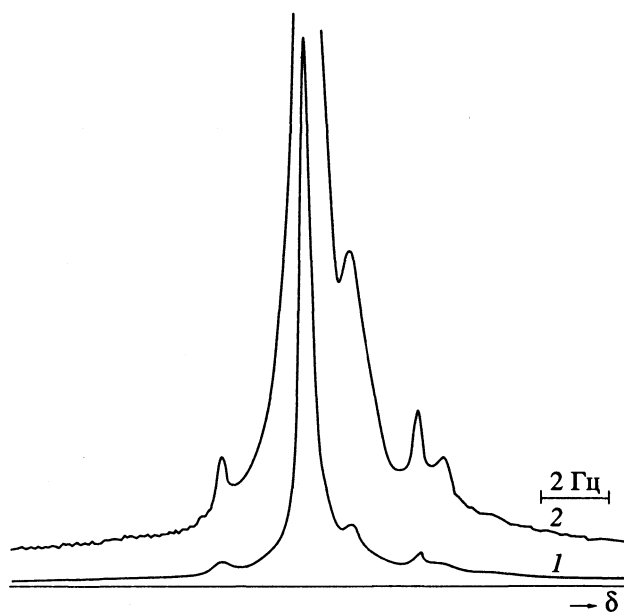


Рис. 3. Спектры ПМР ("Bruker-WM-500") протонов воды (1) и после 16 накоплений (2).

при добавлении KCl происходит стабилизация образующихся глобул.

2. Сравнительно большие ϑ (813 и 786) никак не укладываются в представления о том, что молекулы воды специфическим образом упорядочиваются вокруг иона, соответственно уходя из определенных структур ассоциатов, что также не свидетельствует о нарушении глобул. Несуразность больших значений полностью убирается, если рассчитать количество глобул, ориентированных вокруг каждого иона K^+ и Cl^- . Действительно, если разделить ϑ на количество молекул в глобуле по предполагаемой модели (57), то соответственно получатся значения 14.27 и 13.789. Поделив их на два (по числу ионов) получим ≈ 7 , что находится в очень хорошем согласии с представлением о координации молекул растворителя с ионом в основном по осям координат, т.е. приближение к иону ~ 6 координирующих молекул. Это служит существенным подтверждением реальности наличия глобул из 57 молекул воды.

На обработанных разными способами экспериментальных кривых присутствуют детали, которые для выбранных уравнений оказываются просто случайными отклонениями. Однако регулярность этих отклонений через определенный интервал (0.8 - 0.9%) и повторяемость во всех независимых опытах заставила провести эксперимент, надежно улавливающий и фиксирующий указанные отклонения.

С этой целью в области концентраций KCl 12 - 14% с шагом 0.1% с повышенной точностью как приготовления, так и измерения в разных условиях по температуре и давлению были получены зависимости n от концентрации KCl (рис. 2). Как видно из рис. 2, обнаружены действительно регулярные пики уменьшения n , причем разность между пиками по концентрации KCl по расчету соответствует уменьшению среднего объема между ионами K^+ и Cl^- на объем одной молекулы воды. Так, в изученном диапазоне (12 - 14%) число молекул в ассоциате с повышением концентрации уменьшается последовательно $15 \rightarrow 14 \rightarrow 13$. Иными словами, обнаружено замечательное явление "раздевания" глобулы по одной молекуле при увеличении ионной силы. Насыщенность раствора и соответственно полное разрушение глобул происходит при 22 - 24% KCl.

При понижении концентрации KCl интервал концентраций на изменение объема, равного объему одной молекулы воды, быстро уменьшается, что, естественно, затрудняет его экспериментальное обнаружение.

Однако по расчету при близких к физиологическим концентрациям KCl число молекул в глобуле стремится к 60, непосредственно подтверждая тем

самым правомерность модели с 57 молекулами воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ВОДЫ МЕТОДОМ ПМР

Модель термодинамически устойчивого ассоциата воды предусматривает отсутствие полного развертывания глобулы, что предполагает затруднительный обмен молекулами воды между ассоциатами. Данный вывод был непосредственно подтвержден обнаружением в спектре ПМР воды (рис. 3) целой группы дополнительных линий, предварительная расшифровка которых [8] полностью соответствует избранной модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. // Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. С. 225.
2. Ергин Ю.В. // Магнитные свойства и структура растворов электролитов. М.: Наука, 1983. С. 8 - 36.
3. Поляк Э.А. // Биофизика. 1991. Т. 36. С. 565.
4. Тяглов Б.В., Громова Е.С., Зенин С.В. и др. // Молекуляр. биология. 1975. Т. 9. С. 652.
5. Тяглов Б.В., Зенин С.В., Громова Е.С. и др. // Там же. 1976. Т. 10. С. 347.
6. Зенин С.В. // Там же. С. 981.
7. Зенин С.В., Поляков В.А., Русак А.Ф., Сергеев Г.Б. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 834.
8. Зенин С.В. // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 3. С. 328.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 532.592

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА АЛКИЛПИРИДИНИЕВЫХ КАТИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1994 г. К. Н. Сурков, Н. Н. Кочурова

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 06.07.93 г.

Измерена электропроводность водных растворов додецилпиридиний (ДДП) бромид и гексадецилпиридиний (ЦП) бромид в диапазоне температур 15 - 50°C в домицеллярном интервале концентраций. Рассчитаны предельные эквивалентные электропроводности катионов ДДП и ЦП для ряда температур, молекулярные и ионные коэффициенты диффузии, энергии активации электропроводности. С использованием теории О.Я. Самойлова показано, что оба катиона понижают трансляционную подвижность окружающих молекул воды, т.е. обладают структурирующими свойствами.

Исследования электропроводности являются традиционными в физической химии растворов при изучении сольватации и транспортных свойств электролитов. Алкилпиридиниевые соли же служат интересными объектами исследования вследствие как высокой поверхностной активности алкилпиридиниевых катионов, так и широкого спектра их практических применений.

Представленная работа – продолжение исследований свойств катионактивных поверхностно-активных веществ (КПАВ) в водных растворах [1].

Объектом исследования были выбраны две соли алкилпиридиниевого ряда: цетилпиридиний бромид $C_{16}H_{33}-NC_5H_5Br$ (ЦПБ) и додецилпиридиний бромид $C_{12}H_{25}-NC_5H_5Br$ (ДДПБ). Выбор этих катионактивных веществ в качестве объектов исследования обусловлен также сравнительной легкостью промышленного синтеза. Путем измерения электропроводности были получены транспортные характеристики указанных веществ, выраженные в стандартной форме (эквивалентная электропроводность λ , коэффициенты самодиффузии D^o и D^i энергия активации электропроводности E_a^{el}), а также их зависимости от концентрации и температуры.

Исследованные КПАВ (ЦПБ и ДДПБ) были очищены четырехкратной перекристаллизацией из этилацетата. Чистота полученных препаратов была подтверждена измерениями статического поверхностного натяжения и сравнением результатов с литературными данными [2]. В качестве растворителя использовался бидистиллят H_2O (вторая перегонка осуществлялась в цельностеклянном аппарате с добавлением перманганата калия для окисления следов органических примесей, возможно оставшихся в воде после первой перегонки). Измерения электропроводности производились в кондуктометрической ячейке,

подробно описанной в [1]. Калибровка ячейки осуществлялась стандартными 0.1 и 0.01 н. растворами KCl. Погрешность измерения температуры составляла 0.05 К, концентрации – 0.2%. Погрешность измерения электропроводности зависела от концентрации и составляла от 0.4 до 2%.

Измерения электропроводности производились при семи концентрациях в диапазоне 1.4 - 7.9 ммоль/л для ДДПБ и пяти концентрациях в диапазоне 0.23 - 0.92 ммоль/л для ЦПБ и при восьми температурах в диапазоне 15 - 50°C для каждой из концентраций. Зависимости удельной электропроводности от концентрации $\kappa(c)$ для всех температур t близки к линейной (см. рис. 1), что позволяет легко экстраполировать их на нулевую концентрацию и тем самым выделить вклад растворителя в общую электропроводность раствора (κ^p). Эквивалентная электропроводность $\lambda(c)$ была рассчитана по формуле

$$\lambda(c) = (\kappa_i(c) - \kappa^p(c))/c. \quad (1)$$

Результаты расчета приведены в табл. 1 и 2.

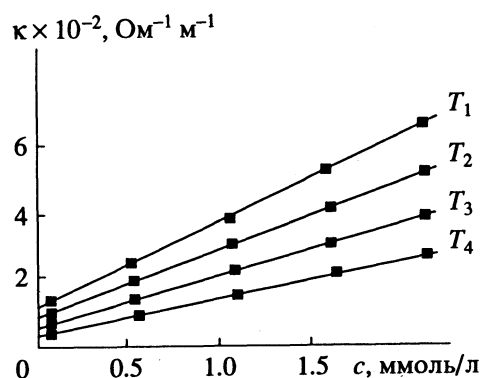


Рис. 1. Зависимости удельной электропроводности κ от концентрации при различных температурах ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4$).

Таблица 1. Значения эквивалентной электропроводности (λ° , Ом⁻¹ моль⁻¹ см²) ДДПБ при различных концентрациях и температурах

t , °C	c , ммоль/л						
	7.920	5.940	3.960	2.970	2.890	1.927	1.445
15	71.57	72.05	72.07	71.04	71.79	72.49	70.95
20	80.62	81.35	81.21	79.87	80.94	81.72	80.11
25	90.14	90.71	90.61	89.26	90.52	91.25	89.67
30	99.31	99.16	99.87	97.88	99.96	100.3	98.53
35	111.3	110.4	110.8	109.6	111.6	112.2	111.4
40	120.2	120.2	120.1	118.7	121.3	121.0	120.1
45	130.9	131.1	131.3	129.2	132.2	131.2	130.9
50	141.8	142.5	141.5	139.8	143.7	142.0	142.7

Полученная зависимость $\lambda(c)$ представляет собой прямую линию с малым тангенсом угла наклона в координатах $\lambda-c^{1/2}$ (см. рис. 2). Это доказывает полную диссоциацию ЦПБ и ДДПБ в водных растворах при исследованных концентрациях и температурах. Экстраполяцией на нулевую концентрацию зависимости $\lambda-c^{1/2}$ методом наименьших квадратов получены следующие значения λ° , Ом⁻¹ моль⁻¹ см²:

t , °C	15	20	25	30	35	40	45	50
ДДПБ	71.0	80.2	89.9	98.9	112.9	120.8	130.8	142.8
ЦПБ	67.0	77.4	85.6	94.6	103.0	113.8	124.1	133.1

Вклад электропроводности иона Br^- в λ° для каждой из изученных температур был рассчитан аппроксимацией зависимости логарифма $\lambda^\circ(\text{Br}^-)$ от $1/T$ полиномом второй степени (здесь T – абсолютная температура, К; $\lambda^\circ(\text{Br}^-)$ – предельная эквивалентная электропроводность бромид-иона, Ом⁻¹ моль⁻¹ см²):

$$\lambda^\circ(\text{Br}^-) = \exp(3.054 + 2568/T - 649400/T^2). \quad (2)$$

Расчет коэффициентов полинома производился методом наименьших квадратов на компьютере АТ-286 по стандартному алгоритму (программа написана на языке Turbo-Pascal 6.0) с использованием в качестве исходных данных информации о предельной эквивалентной электропроводности бромид-иона из справочника [3].

Вычитанием вклада Br^- -иона были рассчитаны значения предельной эквивалентной электропроводности ионов ЦП⁺ и ДДП⁺:

t , °C	15	20	25	30	35	40	45	50
ДДП ⁺	8.06	9.35	11.28	12.08	17.67	17.15	18.84	22.76
ЦП ⁺	4.78	5.86	6.58	7.32	7.77	9.72	11.32	12.54

Таблица 2. Значения эквивалентной электропроводности (λ° , Ом⁻¹ моль⁻¹ см²) ЦПБ при различных концентрациях и температурах

t , °C	c , ммоль/л				
	0.920	0.613	0.460	0.307	0.230
15	55.37	68.10	69.01	68.23	68.02
20	62.18	75.70	76.09	74.27	76.96
25	71.60	84.78	85.16	83.95	85.53
30	82.07	93.81	93.92	93.18	94.37
35	93.49	102.8	103.7	102.0	103.5
40	106.5	112.9	113.7	111.7	113.9
45	119.4	122.6	122.9	121.3	123.7
50	131.8	132.0	132.9	130.7	133.2

По данным об электропроводности были рассчитаны молекулярные коэффициенты самодиффузии D_i° при бесконечном разбавлении. Для расчетов использовалась формула Нернста–Хаскелла [4]:

$$D^\circ = (RT/F^2) [(\lambda_+^\circ \lambda_-^\circ) / (\lambda_+^\circ + \lambda_-^\circ)]. \quad (3)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная, F – число Фарадея, λ_+° и λ_-° – предельные эквивалентные электропроводности катиона и аниона соответственно. Полученные значения предельных молекулярных коэффициентов самодиффузии ЦПБ и ДДПБ ($D^\circ \times 10^{10}$, м²/с) приведены ниже:

t , °C	15	20	25	30	35	40	45	50
ДДПБ	1.837	2.200	2.624	2.868	4.098	4.112	4.578	5.517
ЦПБ	1.142	1.415	1.615	1.826	1.975	2.483	2.918	3.274

Ионные коэффициенты самодиффузии катионов ЦП⁺ и ДДП⁺ при бесконечном разбавлении рассчитывались по формуле [5]:

$$D^i = (RT/F^2) \lambda_+^\circ. \quad (4)$$

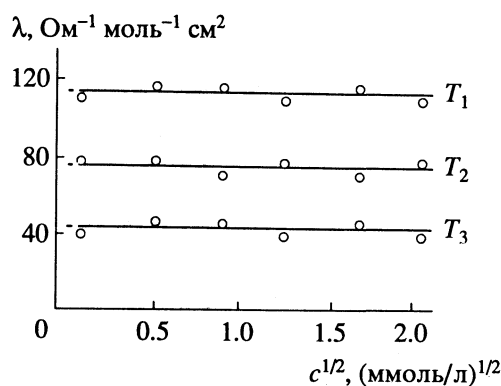


Рис. 2. Зависимости эквивалентной электропроводности λ от $c^{1/2}$ при различных температурах ($T_1 > T_2 > T_3$).

Результаты расчета предельных ионных коэффициентов самодиффузии ЦП⁺ и ДДП⁺ ($D^i \times 10^{10}$, м²/с) представлены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	15	20	25	30	35	40	45	50
ДДП ⁺	2.072	2.498	3.001	3.267	4.858	4.792	5.348	5.563
ЦП ⁺	1.229	1.532	1.750	1.980	2.136	2.716	3.213	3.616

Полученные коэффициенты самодиффузии монотонно возрастают с температурой и находятся в согласии с литературными данными. Так, для молекулярного коэффициента диффузии ЦПБ при 25 $^\circ\text{C}$ в [6] было получено 5.6×10^{-10} м²/с.

Величины λ_i° позволяют найти энергию активации электропроводности E_a^{el} из линеаризованных методом наименьших квадратов зависимостей логарифмов λ_i° от $1/T$: 23.8 и 22.7 кДж/моль для ЦП⁺ и ~ДДП⁺. Близкие значения энергий активации для двух ионов свидетельствуют об их одинаковом характере взаимодействия с растворителем – водой. Далее были рассчитаны значения предельной подвижности ($u_i^\circ \times 10^{-5}$, Ом⁻¹ Кл⁻¹ см²) ЦП⁺ и ДДП⁺:

$t, ^\circ\text{C}$	15	20	25	30	35	40	45	50
ДДП ⁺	8.35	9.89	11.68	12.51	18.31	17.77	19.52	23.58
ЦП ⁺	4.95	6.07	6.81	7.58	8.05	10.07	11.73	12.99

Пользуясь предложенной О.Я. Самойловым интерпретацией зависимости вальденовского произведения $u_i\eta$ от температуры [7], можно обсудить влияние иона ЦТА⁺ на трансляционную подвижность молекул воды в его гидратной оболочке. Это влияние заключается в изменении энергии активации перескоков молекул воды из одного положения локального равновесия в другое и

характеризуется величиной ΔE_a^{TP} , вычисляемой по предложенной О.Я. Самойловым формуле:

$$\Delta E_a^{\text{TP}} = RT^2 d(\ln u_i \eta) / dT, \quad (5)$$

где u_i – подвижность иона, η – вязкость чистой воды. Для цетилпиридиний-иона $\Delta E_a^{\text{TP}} = 6.1$ кДж/моль, а для додецилпиридиний-иона – 4.9 кДж/моль. В обоих случаях величина ΔE_a^{TP} положительна, что свидетельствует о структурирующем воздействии обоих ионов на ближайшие молекулы воды в растворе. У исследованного нами иона цетилтриметиламмония [1] величина $\Delta E_a^{\text{TP}} < 0$, что позволяет делать вывод о нетрадиционном для ПАВ взаимодействии иона цетилтриметиламмония с водой [1, 8].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сурков К.Н., Кочурова Н.Н. // Вестн. СПбГУ. 1992. Сер. 4. № 3. С. 89.
2. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / Под ред. А.А. Абрамзона и Е.Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. С. 66.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1984. С. 121.
4. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.
5. Кесслер Ю.М., Зайцев А.Л. Сольвофобные эффекты. Л.: Химия, 1989.
6. Britten J.S. // Proc. Roy. Soc. 1938. V. 168A. P. 420.
7. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
8. Родникова М.Н., Носова Т.А., Маркова В.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1992. Т. 327. № 1. С. 96.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541:536.63

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ИДЕАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ СООТНОШЕНИЙ “СТРУКТУРА–СВОЙСТВО”

© 1994 г. А. А. Торопов, А. П. Торопова, Р. А. Муфтахов, Т. Т. Исмаилов, А. Г. Муфтахов

Ташкентский государственный университет

Поступила в редакцию 09.03.93 г.

Описан метод моделирования геометрии произвольных молекул, разработанный на основе идеи отталкивания связей, как носителей отрицательного заряда. На массиве структур проведен поиск количественных соотношений между дескрипторами, рассчитываемыми на основании моделей молекул, полученных по описанному методу с некоторыми физико-химическими свойствами. Для теплосемкости и так называемого деформационного индекса структур получена корреляционная зависимость с коэффициентом корреляции $r = 0.99$ и относительной погрешностью 6.4%.

Наличие огромного числа синтезированных к настоящему времени химических веществ, а также наличие широкого спектра возможных применений этих препаратов делают весьма актуальной проблему нахождения количественных соотношений “структура–свойство” (КССС).

Один из вариантов решения этой проблемы – конструирование структурных индексов. Назначение таких индексов – дать возможность по некоторой исходной информации о строении молекулы оценить определенные свойства соответствующего вещества, такие, как спектр физико-химических свойств или различные виды биологической активности.

Топологические [1] и теоретико-информационные [2] индексы вычисляются на основании данных о топологии молекулярных систем. В [3] можно найти описание структурных индексов (дескрипторов), вычисляемых на основании квантово-механических расчетов и по моделям молекулярной механики. Однако во всех упомянутых исследованиях при расчете структурных индексов, сопоставляемых со свойствами веществ, остается вне рассмотрения возможность внутримолекулярных перемещений атомов, т.е. изменений взаиморасположения атомов, происходящих без диссоциации молекулы и без образования новых химических связей.

В то же время общепризнанно, что молекулы (содержащие по крайней мере несколько атомов) непрерывно деформируются: изменяются длины отдельных связей, меняются величины валентных и торсионных углов. Энергетический эффект от перемещения атомов зависит от их пространственного расположения и от того, какие связи имеются в молекуле. Представляется логичным ожидать, что физико-химические свойства вещества существенно зависят от того, как –

с большими или с малыми затратами энергии – происходят различные деформации молекул.

Отсутствие работ, в которых предпринимались бы попытки разработать структурные индексы, отражающие вышеупомянутые характеристики молекул, обусловлено практической невозможностью использования для этих целей методов квантовой химии и молекулярной механики.

Таким образом, возникает дилемма: либо отказаться от попыток конструирования дескрипторов, отражающих деформационно-энергетические характеристики молекул, либо искать принципы моделирования молекулярных систем, с одной стороны, обеспечивающие возможность генерировать достаточно адекватные модели, с другой стороны, ограничиться более скромными запросами к быстродействию компьютера.

Одним из возможных вариантов концепции моделирования молекулярных систем, пригодным для решения поставленной задачи, является излагаемый в данном сообщении метод идеальной симметрии (МИС). Общая схема МИС сводится к следующему. Модели молекул собираются из блоков атомов следующих типов.

1. Группа из четырех атомов, расположенных на одной плоскости: один атом занимает центральное положение, а три оставшихся образуют с центральным атомом связи таким образом, что все валентные углы равны 120 градусам.

2. Тетраэдр.

3. Плоские циклы.

4. Конформации “кресло” и “ванна” шестичленных аналогов циклогексана.

Начальный атомный состав блоков фиксирован: например, тетраэдр до внесения изменений представляет собой модель метана. Атомный

Таблица 1. Сопоставление барьеров внутреннего вращения с величиной df

Структура	Вращательный барьер, ккал/моль	df
$\text{CH}_3\text{--CH}_3$	3.0	3.54
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3$	3.3	5.21
$\text{CH}_3\text{--CH--}(\text{CH}_3)_2$	3.87	5.96
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{Cl}$	2.7	1.8
$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{Br}$	2.8	1.79

состав можно менять, что дает возможность конструировать модели произвольных молекул. В зависимости от атомного состава блока изменяется его геометрия: расстояние между парами связанных атомов устанавливается равным сумме их ковалентных радиусов. Геометрия циклических блоков помимо фиксации длин связей равными сумме ковалентных радиусов оптимизируется с целевой [4] функцией (имитатором энергии), вычисляемой по формуле

$$f(X) = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \text{dist}^{-6}(i, j), \quad (1)$$

где $\text{dist}(i, j)$ – расстояние между i -м и j -м центрами отталкивания; n – число связей в молекуле; X – массив координат атомов.

Центры отталкивания располагаются на отрезках, соединяющих атомы, для которых имеет место химическая связь, в точках, делящих эти отрезки в отношении обратно пропорциональном электроотрицательностям атомов, составляющих связь.

После того как определены блоки, из которых состоит молекула, блоки соединяются в единое целое, причем длины связей, соединяющих блоки, также устанавливаются равными сумме ковалентных радиусов соответствующих атомов. Далее, путем вращений около связей, соединяющих блоки, оптимизируется геометрия системы в целом с целью достижения минимума энергии (1).

Для того чтобы учесть влияние неподеленных электронных пар, список “обычных” атомов дополнен псевдоатомом, который их имитирует. Для него взяты электроотрицательность, равная 1.379, и ковалентный радиус 0.781 Å (эти данные необходимы для определения эффективных центров отталкивания).

В определенной мере идеология МИС (закон отталкивания) схожа с теорией ОЭПВО [5, 6], однако этот метод имеет принципиально иную параметризацию (расположение центров отталкивания), что дает основание рассматривать МИС и теорию ОЭПВО как разные подходы в моделировании молекул.

Апробация МИС на различных молекулярных системах дала следующие результаты.

Для всех молекул, имеющих элементы симметрии [7] такие, как число и кратность эквивалентных позиций, оси симметрии и другие – последние нашли свое отражение в МИС-моделях. (Это обстоятельство определило название метода.)

Для молекулы трифенилметана, имеющей, как известно [8, 9], “пропеллерообразное” строение, была получена МИС-модель именно такого пространственного строения.

Поверхность потенциальной энергии бутана, построенная по МИС-модели бутана (в качестве энергии использовалась величина (1)), числом и взаиморасположением максимумов и минимумов соответствует ППЭ, приведенной в [10].

В табл. 1 сопоставлены барьеры внутреннего вращения по связям $\text{CH}_3\text{--R}$ некоторых молекул, полученные по данным микроволновой спектроскопии [11], с величиной

$$df = \frac{f_{\max} - f_{\min}}{f_{\min}}, \quad (2)$$

где $f_{\max}$ и $f_{\min}$ – соответственно максимальное и минимальное значение величины (1) при скручивании МИС-модели на 360 градусов (скручивание проводилось с шагом в 10 градусов) по вышеозначенным связям.

Результаты апробации позволяют констатировать: описываемый метод моделирования, давая менее детальную информацию о строении молекул, по сравнению с методами квантовой химии и молекулярной механики, тем не менее достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, чтобы послужить основой для разработки структурных дескрипторов, отражающих деформационно-энергетические характеристики молекул.

В данной работе в качестве такого структурного дескриптора был использован деформационный индекс, вычисляемый по формуле

$$\text{DFR} = \sum_{i=1}^n \ln p_i, \quad (3)$$

$$p_i = f(X')/f(X), \quad (4)$$

где X , X' – соответственно полный набор координат атомов и набор координат без i -го атома (т.е. набор координат атомов структуры, получающейся из исходной удалением из нее i -го атома); n – число атомов в молекуле.

Аналогичный структурный индекс использован в работах [12, 13], но там энергия системы оценивалась простейшим вариантом метода атомных потенциалов [3, 8, 9]. Упомянутый структурный индекс коррелирует с теплоемкостью на

Таблица 2. Корреляционный анализ данных по физико-химическим свойствам и структурным индексам

	S	dH_f	DFR	TRNH	TRN	PLTH	PLT	RNDH	RND
C_p	0.9617	0.0629	-0.9916	0.9517	0.6987	0.9709	0.6056	0.9172	0.6738
S		-0.0347	-0.9818	0.9542	0.5689	0.9622	0.5085	0.8615	0.5800
dH_f			0.0177	0.0166	0.7228	-0.0597	0.8150	0.4228	0.7698
DFR				-0.9655	-0.6248	-0.9792	-0.5436	-0.8891	-0.6117
TRNH					0.5916	0.9796	0.5592	0.9037	0.6084
TRN						0.5671	0.9582	0.8706	0.9803
PLTH							0.4864	0.8717	0.5546
PLT								0.8516	0.9897
RNDH									0.8851

выборке, включающей тридцать структур, с коэффициентом корреляции $r = 0.95$.

В данной работе KCCC-поиск проведен на базе данных, содержащей информацию (физико-химические свойства и МИС-модели) по восьмидесяти органическим соединениям (алканы, производные бензола, производные нафталина и простые эфиры). Исследована взаимосвязь следующих физико-химических свойств, взятых из [14]: 1) теплоемкость при постоянном давлении (C_p); 2) энтропия (S); 3) энтальпия образования из элементов (dH_f) со следующими структурными индексами: 1) DFR – деформационный индекс, рассчитываемый по формуле (3); 2) TRN, TRNH – индексы Тринайстича [15]; 3) PLT, PLTH – индексы Платта [16]; 4) RND, RNDH – индексы Рандича [17].

Все три термодинамических параметра соответствуют стандартному состоянию: для газов – состояние идеального газа при давлении 1 атм (температура 298 К), для веществ в жидком и твердом состояниях – чистое вещество при давлении 1 атм (температура 298 К).

Индексы Тринайстича, Платта и Рандича рассчитаны в двух вариантах: по молекулярным графам со стертими водородными атомами и по полным молекулярным графам – обозначения последних помечены буквой “Н” – TRNH, PLTH, RNDH.

Корреляционный анализ описанных данных, приведенный в табл. 2, позволяет сделать следующие выводы.

1. Индексы DFR, TRNH, PLTH и RNDH коррелируют с изобарной теплоемкостью и энтропией.

2. Ни один из рассмотренных в данной работе индексов не коррелирует с энтальпией образования.

3. Поскольку индексы TRN, PLT и RND не коррелируют с рассмотренными физико-химическими свойствами, но согласно [1] коррелируют с другими физико-химическими свойствами

и определенными видами биологической активности, представляется уместным высказать предположение: расчет этих индексов с учетом атомов водорода может улучшить их качество в плане KCCC-изысканий.

4. Деформационный индекс DFR имеет с изобарной теплоемкостью и энтропией коэффициенты корреляции заметно большие, чем индексы Тринайстича, Платта и Рандича.

Найденное методом наименьших квадратов уравнение линейной регрессии для изобарной теплоемкости и индекса DFR имеет вид

$$C_p = -0.5598 \times \text{DFR} - 0.4128, \quad (5)$$

которому на рассмотренной выборке структур соответствует относительная ошибка 6.4%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические приложения топологии и теории графов / Под ред. Р. Кинга. М.: Мир, 1987. С. 120 - 124.
2. Bonchev D., Trinajstić N. // J. Quant. Chem. 1982. V. 16. P. 463.
3. Стьюпер Э., Брюггер У., Джурс П. Машинный анализ связи химической структуры и биологической активности. М.: Мир, 1982. С. 105 - 109.
4. Реклейтис Г., Рейвидран А., Регсдел К. Оптимизация в технике. М.: Мир, 1986. Т. 1. С. 11 - 15.
5. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. С. 120 - 126.
6. Кинерт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1985. С. 3 - 12, 98 - 101.
7. Зоркий П.М., Афонина Н.Н. Симметрия молекул и кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 49 - 52.
8. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. М.: Мир, 1986. С. 187 - 189.
9. Кларк Т. Компьютерная химия. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. С. 67 - 78.

10. Шевченко С.М. Молекула в пространстве. Л.: Химия, 1986. С. 87 - 88.
11. Хокинс К. Абсолютная конфигурация комплексов металлов. М.: Мир, 1974. С. 122.
12. Торопов А.А., Воропаева Н.Л., Рубан И.Н., Рашидова С.Ш. Деформационные дескрипторы структур: их корреляции с физико-химическими свойствами / Под ред. Узб. хим. журн. АН УзССР. 1989; Рукопись депонирована в ВИНТИ 1990 г., № 3446-В90.
13. Торопов А.А., Муфтахов Р.А., Исмаилов Т.С. // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Экология окружающей среды". Ташкент, 1990.
14. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
15. Gutman Y. et al. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 3339.
16. Platt J. // Ibid. 1947. V. 15. P. 419.
17. Randic M. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 6609.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:532.72:592.5

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОЛЛАПСА КООПЕРАТИВНЫХ СТРУКТУР В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ С ПОМОЩЬЮ ЛОКАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ БЛИЖНЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

I. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

© 1994 г. Е. П. Агеев, А. В. Вершубский

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

Поступила в редакцию 28.06.93 г.

Обсуждены глобальный и локальный подходы к математическому описанию явлений переноса вещества через структурно-неустойчивые полимерные мембраны. В общих чертах представлены концепции глобальной модели кинетических режимов на основе алгоритма описания переноса обобщенной экстенсивной величины через структурно-неустойчивые твердые тела. Рассмотрен локальный подход к математическому описанию явлений зарождения-коллапса микропористой структуры в полимерных мембранах. На основе модели стационарной поры, разработанной и исследованной ранее, построена локальная модель ближнего взаимодействия, описывающая коллапс кооперативных структур.

В процессе первапорации, т.е. испарения жидкостей через непористую полимерную мембрану, нами были обнаружены автоколебания проницаемости и селективности [1 - 4]. В качестве объектов исследования использовали бинарные растворы, один из компонентов которых проявлял поверхностно-активные свойства на границе полимер-жидкость, и промышленные асимметричные мембраны из поливинилтриметилсилана (ПВТМС).

Механизм автоколебаний заключается в обратимом проявлении эффекта Ребиндера в полимерных системах: периодическом возникновении и коллапсе микропор в активном слое ПВТМС [4]. Источником энергии, расходуемой на реализацию структурных превращений, являются внутренние растягивающие напряжения в мембране, возникающие при ее формовании. С ростом концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) происходит уменьшение поверхностной энергии на границе полимер-раствор до критической величины σ_{SL}^* , при которой имеющиеся напряжения локально превышают прочность материала, пониженную присутствием адсорбционно-активной среды, что приводит к образованию микропор. Причина самопроизвольной коагуляции дисперсной структуры состоит в увеличении σ_{SL} вследствие десорбции ПАВ со стенок поры из-за возрастания трансмембранного потока поверхностно-инактивного компонента. Таким образом, обратимые структурные перестройки включают и отключают стадии течения по порам, что и приводит к автоколебательному режиму работы мембраны.

Экспериментальная проверка основных положений предложенного механизма и вытекающих из него следствий подтвердила адекватность физической картины автоколебаний реально протекающим процессам [3, 4].

Обнаруженное нами явление, по всей видимости, отличается от известных колебательных процессов принципиальной новизной. Дело в том, что известные процессы, приводящие к спонтанному нарушению симметрии и возникновению диссипативных структур в неравновесных физико-химических системах, в своей основе являются следствием проявления двух типов неустойчивости: гидродинамической неустойчивости или диффузионной неустойчивости, имеющей место в так называемых реакционно-диффузионных системах, к которым относятся колебательные химические реакции. Математические модели, описывающие эти явления, отражают лишь свойства процесса, а свойства среды в них вообще не рассматриваются, поскольку последняя остается неизменной. В нашем случае осциллирующий трансмембранный перенос вызван структурной неустойчивостью среды (т.е. тем, что процесс воздействует на среду, в которой он протекает, и изменяет ее). Обратимые в кинетическом смысле стадии изменения среды эквивалентны обратимым структурным перестройкам полимерной матрицы и приводят к образованию временных диссипативных структур, которые экспериментально проявляются в колебаниях величин трансмембранного потока и концентрации компонентов в пермеате.

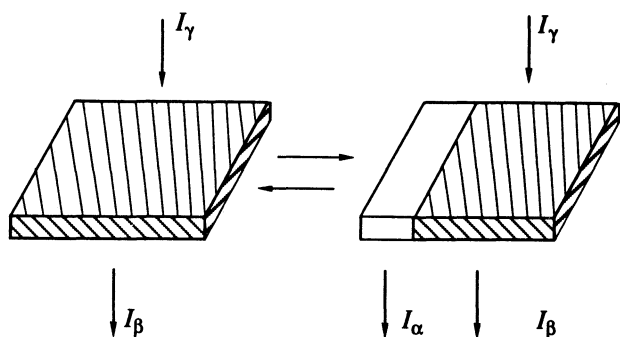


Рис. 1. Схема структурных состояний мембраны и прохождения потоков согласно модели кинетических режимов. Заштрихованные области обозначают непористую часть мембраны, незаштрихованные — одну эффективную пору площади b , эквивалентную суммарной площади существующих на данный момент микропор.

Цель данной работы — краткое изложение теоретических результатов, полученных авторами ранее, и обсуждение новой модели коллапса возникающих микропор в процессе переработки бинарных растворов, содержащих ПАВ.

ГЛОБАЛЬНЫЙ ПОДХОД К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ СТРУКТУРНО-НЕУСТОЙЧИВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ

В силу изложенных обстоятельств использовать или модифицировать математические модели, базирующиеся на гидродинамической или диффузионной неустойчивости, для описания колебательных процессов, вызванных структурной неустойчивостью среды, не представляется возможным. Поэтому возникает необходимость в разработке нового подхода к математическому описанию явлений такого типа. В принципе, оно может быть осуществлено с помощью глобальных или локальных математических моделей. Чтобы представить структуру и основные свойства дифференциальных уравнений глобальной математической модели, был разработан алгоритм описания переноса обобщенной экстенсивной величины (субстанции) через структурно-неустойчивые твердые тела [5].

За основу была взята идея, что эволюционирующие системы состоят из двух подсистем — ядра и оболочки, специализирующихся на выполнении одной из альтернативных задач: устойчивости или изменчивости [6]. Последовательное развитие этой идеи привело к выводу о том, что даже в простейших случаях математическая модель процесса должна представлять собой систему дифференциальных уравнений. Одни из них через интенсивные переменные X_i должны описывать взаимодействие твердого тела с окружающей средой, другие отражают изменение его структуры

во времени и являются обязательно нелинейными по экстенсивным переменным Y_i .

Каждый из интенсивных и экстенсивных параметров X_i и Y_i должен иметь хотя бы одно критическое значение X_i^* и Y_i^* , соответствующее точке потери устойчивости состояния системы относительно малых флуктуаций. Интенсивные величины управляют поведением экстенсивных. При достижении критического значения X_i^* экстенсивная величина меняется скачкообразно до соответствующего значения Y_i^* , что эквивалентно структурной перестройке. Последняя открывает или закрывает канал переноса, осуществляя обратную связь между величинами X_i и Y_i .

С использованием сформулированных положений была разработана модель кинетических режимов работы структурно-неустойчивой полимерной мембраны. В основе ее было заложено следующее представление о механизме процесса (рис. 1). В результате сорбции полимером контактирующего с ним исходного раствора в мембрану поступает сорбционный поток I_γ , который затем распределяется по двум каналам переноса: потоку через непористую часть мембраны вследствие диффузии I_β и потоку по порам I_α . Естественно, что оба канала переноса обладают существенно различной проводимостью и селективностью. По диффузионному каналу транспортируется преимущественно лучше сорбируемый полимером поверхностно-активный компонент, а по порам — поверхностно-инактивный компонент. Кроме того, диффузионный канал функционирует постоянно, а поток I_α осциллирует вследствие периодического зарождения и коллапса микропористой структуры в полимере.

Выходящий из мембраны поток равен $I = I_\alpha + I_\beta$. Если рассмотреть одну эффективную пору переносного радиуса b , эквивалентную суммарной площади имеющихся в данный момент времени пор и конкуренцию трансмембранных потоков через сплошную и пористую часть поверхности, то в полимере можно выделить три характерных структурных состояния: постоянная остаточная пористость $b = b_0$ (где b_0 может быть равно нулю), интервал устойчивых значений пористости $b_{\min} \leq b \leq b_{\max}$ и интервал неустойчивых значений пористости $b_0 \leq b \leq b_{\min}$. В работах [7 - 10] приведены конкретные виды системы дифференциальных уравнений при различных условиях и результаты численных расчетов.

Модель кинетических режимов предсказала большое число нестационарных, стационарных и переходных режимов работы мембраны, определила условия их реализации и, тем самым, расширила представления о физической картине процесса. Вместе с тем она обладала существенными недостатками, поскольку в ней не была детализирована структура учтенных трансмембранных

потоков, рассмотрена только одна эффективная пора. В силу изложенных обстоятельств модель кинетических режимов носила формальный характер, показывала лишь общее качественное соответствие с опытными данными и с ее помощью практически исключалась непосредственная количественная интерпретация эксперимента.

ЛОКАЛЬНЫЙ ПОДХОД К МАТЕМАТИЧЕСКОМУ ОПИСАНИЮ ЯВЛЕНИЙ ЗАРОЖДЕНИЯ–КОЛЛАПСА МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ

Альтернативный подход к созданию математического описания подобных явлений применен в работе [11], где была предложена и исследована модель стационарной поры (МСП), состоящая в следующем.

При наличии запасенных в мембране внутренних напряжений в процессе испарения через нее модифицирующих структуру ПВТМС растворов в активном слое возникают сквозные микропоры, частично заполненные жидкой фазой. Рассмотрим микропору с усредненным по величине, переменным во времени радиусом R и будем считать, что все процессы, происходящие в ней, обладают цилиндрической симметрией. Учет действующие на пору силы F_1 , F_2 и F_3 , являющиеся функциями ее радиуса. Растягивающая сила внутреннего напряжения $F_1(R)$ действует в направлении радиуса и стремится увеличить пору, сила когезии $F_2(R)$ и сила капиллярного давления $F_3(R)$ при наличии вогнутого мениска действуют против радиуса и стремятся уменьшить размер поры. Конкуренция трех сил и определяет текущий радиус микропоры. Эта модель позволяла определить установившийся радиус микропоры, используя непосредственно определяемые в эксперименте величины, а также параметры, характеризующие физические и механические свойства окружающей полимерной среды.

Модель стационарной поры по принципу математического описания являлась локальной моделью, т.е. в системе рассматривался не весь объект (пора) в целом, а бесконечно малый элемент межфазной границы (стенки поры), взаимодействующий как с жидкой фазой (вклад сил $F_2 + F_3$), так и со сплошной вязкоупругой полимерной средой, определяемой в уравнениях компонентами тензоров напряжений и деформаций (рис. 2). Таким образом, ограниченность МСП состояла, с одной стороны, в том, что она являлась моделью уединенной поры, – это адекватно соответствует лишь случаю малой пористости, а с другой стороны, эта модель оставляла в стороне проблему коллапса пор по достижении параметрами своих критических значений.

Устранение недостатков и развитие МСП может идти по двум направлениям: как по пути учета релаксационных (неупругих) эффектов со

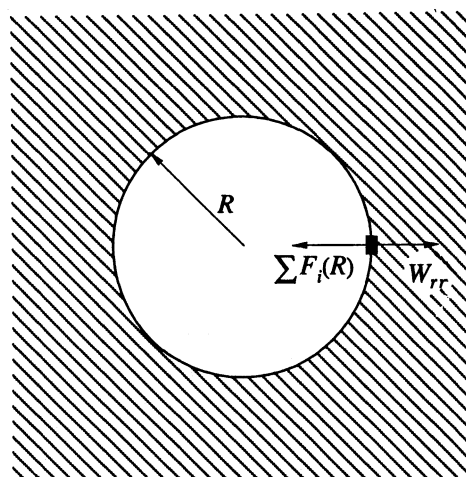


Рис. 2. Схема баланса сил в микропоре согласно модели стационарной поры. Заштрихованная часть обозначает окружающий пору полимер (однородный и изотропный упругий континуум). Черный прямоугольник – элемент межфазной границы (стенки поры); $\sum F_i(R) = (F_2 + F_3)$ – сумма потенциальных сил когезии и капиллярного давления, стремящихся уменьшить радиус поры; W_{rr} – радиальная компонента тензора напряжений, действующая на элемент межфазной границы.

стороны полимерной среды, так и по пути учета кооперативных факторов (т.е. взаимовлияния индивидуальных микропор).

Известно, что из-за существования в реальных полимерах внутреннего трения, упругая энергия рассеивается при деформации. В результате, в отличие от идеально упругих тел, в реальных полимерах деформация может отставать по фазе от механического напряжения, а при постоянной деформации может наблюдаться релаксация напряжений. В случае постоянных приложенных напряжений вследствие наличия неупругих эффектов (например, пластического течения) деформированное состояние полимера также эволюционирует с течением времени. При относительно небольших напряжениях и деформациях, которые не изменяют структуру материала, а следовательно, и упругие характеристики, хорошо применима теория линейной вязкоупругости Больцмана, которая дает интегральные уравнения для определения модулей релаксации и податливости [12, 13].

Теория Больцмана известна как феноменологическое обобщение качественных представлений о среде, способной к релаксации напряжений при деформировании или проявляющей задержанное развитие деформаций после приложения напряжений. Эти представления допускают простое модельное пояснение, основанное на том, что всякое внешнее воздействие выводит систему из равновесия, к которому она стремится вернуться со скоростью, пропорциональной отклонению от равновесия. При механических воздействиях

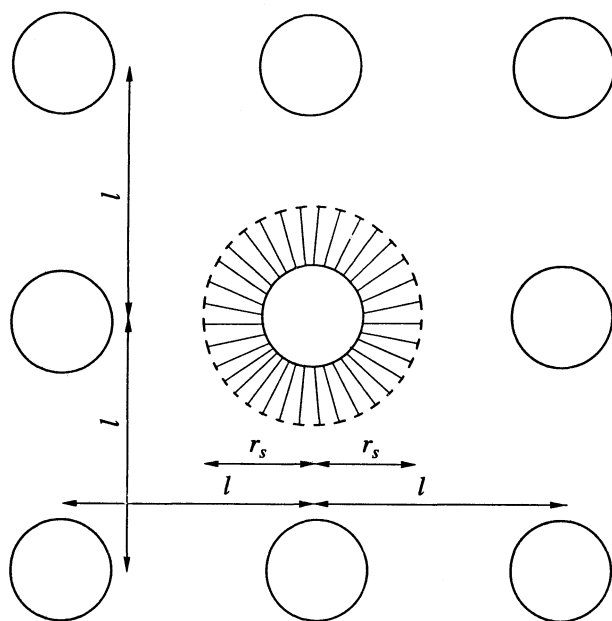


Рис. 3. Схема топологии микропор согласно локальной модели ближнего взаимодействия с фиксированной границей области цилиндрической симметрии. Заштрихованная часть соответствует области цилиндрической симметрии.

отклонение от равновесия определяется напряжением. Если реологическое уравнение состояния некоторой вязкоупругой среды определяет соотношение между напряжением w и скоростью деформации среды $\dot{u}$ как

$$\dot{u} = A^{-1}w + B^{-1}\dot{w}, \quad A, B - \text{const.} \quad (1)$$

то эту среду называют телом Максвелла. При заданном постоянном напряжении среда Максвелла обнаруживает мгновенный скачок деформации, т.е. она не проявляет задержки деформации и для нее вязкоупругая компонента функции ползучести равна нулю.

Существует и другая модель вязкоупругой среды, которая объединяет простейшие модели упругого тела Гука и вязкой жидкости Ньютона [14]. Реологическое уравнение состояния этой среды, которую называют телом Фойхта, имеет вид

$$w = A'u + B'\dot{u}, \quad A', B' - \text{const.} \quad (2)$$

Иногда модель Фойхта называют вырожденной моделью обобщенного тела Максвелла. Ее физический смысл состоит в том, что, в отличие от тела Максвелла, развитие упругих деформаций происходит с запаздыванием, поскольку оно тормозится вязкостью среды. Особенностью тела Фойхта являются полностью обратимые деформации, т.е. после снятия внешней нагрузки происходит упругое восстановление, являющееся зеркальным отображением процесса развития деформации при $w = \text{const.}$

Если скорость макроскопического движения в полимере настолько мала, что диссипация энер-

гии незначительна, то такие “почти обратимые” процессы могут быть описаны с помощью диссипативной функции [15]. Этот подход представляется удобным в нашем случае, поскольку эволюция системы может быть описана посредством обычных уравнений движения, в которых надо к действующим на систему силам добавить диссипативные силы, являющиеся линейными функциями скоростей. Таким образом, основные постулаты исходной физической и математической моделей, использованных для разработки МСП, остаются справедливыми и в этом случае за исключением того, что изотропный континуум, взаимодействующий с жидкой фазой, нельзя считать упругим.

В отличие от учета неупругих эффектов, переход к существенно более общей локальной модели, описывающей изменение размеров, условий стабильности и коллапса взаимодействующих между собой микропор, заполненных модифицирующим раствором, представляется значительно более сложным. Прежде всего, определим концептуальный подход к построению такой модели. Поскольку МСП является моделью уединенной поры (т.е., фактически, частным случаем модели взаимодействующих пор), то и в этом случае можно использовать математический аппарат и основные постулаты МСП. Так же как и в МСП, на первом этапе для существенного упрощения математического описания пренебрежем неупругими свойствами полимерной среды. Определим теперь основные черты исходной физической картины. Будем считать все поры одинаковыми, неразличимыми и изменяющимися синхронно. Физико-химические процессы, происходящие в каждой из пор, а также взаимодействие этих пор с упругим континуумом, эквивалентны процессам, описанным при построении МСП [11].

Центральным вопросом в модели многих пор является топология распределения этих пор в полимере. Например, взаимодействие пор существенно зависит от того, как они распределены: равномерно или кластерами. В нашем распоряжении не имеется данных о топологии распределения микропор в активном слое ПВТМС, поэтому в качестве простейшего предположения будем считать, что поры распределены равномерно по всей площади активного слоя мембраны в узлах квадратной решетки с периодом l (рис. 3).

Полная модель взаимодействующих пор должна описывать обе фазы процесса: как зарождение, так и коллапс микропористой структуры. Однако при использовании в качестве объектов исследования асимметричных мембран из ПВТМС стадию зарождения пор описывать бессмысленно. Дело в том, что активный слой ПВТМС формально можно считать микропористым с нулевым радиусом пор, поскольку его структура является криптогетерогенной [16]. Связано это с тем, что асимметричные мембраны

из ПВТМС формуют сухомокрым способом: из поверхностного слоя раствора полимера частично испаряют растворитель, после чего раствор в виде жидкой пленки помещают в осадительную ванну, где происходит его распад на фазы. В результате, по всей видимости, в поверхностном слое, который после высушивания станет активным, образуется так называемая коагуляционная дисперсная структура. Частицы дисперсной фазы в таких структурах не способны к полной коалиценции и образуют под влиянием ван-дер-ваальсовых сил, осложненных расклинивающим давлением адсорбционных слоев, пространственную сетку. Эти частицы сохраняют свою индивидуальность, поскольку остаются разделенными тончайшими прослойками дисперсной среды, которая обеспечивает подвижность элементов структуры.

Наличие вогнутых микроменисков жидкости в порах коагуляционной структуры вызывает появление капиллярного давления, величина которого пропорциональна поверхностному натяжению и обратно пропорциональна радиусу пор. Если гетерогенный материал обладает высокой дисперсностью и недостаточной жесткостью, то капиллярные силы вызывают его контракцию, которая особенно заметна при испарении жидкой фазы. Уменьшение размера пор ведет к возрастанию капиллярного давления, что усиливает контракцию и процесс самоускоряется.

Высушивание таких материалов превращает высокомолекулярные дисперсные системы в гомогенные структуры, для которых характерна пониженная деформируемость, повышенная хрупкость и наличие сложным образом распределенных внутренних напряжений. Если эти материалы сохраняют информацию о своем гетерогенном происхождении и при набухании в соответствующих средах способны самопроизвольно превращаться в пористые дисперсные структуры, то они называются криптогетерогенными. С этих позиций можно внести уточнения в представления о механизме процесса автоколебаний проницаемости и селективности. По всей видимости, ПАВ вызывает модификацию активного слоя ПВТМС не только вследствие снижения поверхностного натяжения на границе полимер-раствор σ_{SL} ниже критического уровня, но и за счет определенной величины набухания полимера, облегчающего переход от криптогетерогенной структуры к микрогетерогенной. Кроме того, в начальной стадии набухания вследствие анизотропии процесса также могут генерироваться внутренние напряжения в материале в дополнение к тем, которые существуют по условиям формирования асимметричных мембран.

В связи со сказанным выше ясно, что происходит не зарождение микропористой структуры, а открытие (вследствие пропускания модифицирующих растворов) уже заранее существующих

пор. Эта фаза, как показано в работе [17], происходит на 5 порядков быстрее, чем период экспериментальных колебаний, определяемых физико-химическими параметрами, связанными с кинетикой сорбции, десорбции, скоростью трансмембранного переноса. Следовательно, понижение поверхностной энергии σ_{SL} , вызванное протеканием растворов ПАВ, лишь инициирует процесс открытия пор, сама же эта стадия определяется своей внутренней динамикой. Кроме того, в момент открытия пор существует единственное устойчивое состояние их размеров – $R = R_{\max}$, связанное с исчерпанием запаса энергии внутренних напряжений, расходующихся на открытие пор. Таким образом, в модели взаимодействующих пор начальным моментом будем считать состояние максимального открытия пор и будем рассматривать только фазу их сжатия и коллапса микропористой структуры.

ЛОКАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ БЛИЖНЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Учитывая изложенное выше, в данной модели, как и в МСП, основное уравнение движения произвольной точки упругой среды в векторном виде в общем случае будет иметь вид [11]

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} = (\lambda + \mu) \nabla(\nabla \mathbf{u}) + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \Omega, \quad (3)$$

где $\mathbf{u}$ – вектор смещения точек упругой среды, λ, μ – коэффициенты Ламэ, Ω – приложенные объемные силы, действующие на единицу массы среды. Будем считать, что в некоторой окрестности каждой поры сплошная среда обладает цилиндрической симметрией. Правомерность такого подхода обсудим ниже.

Вообще говоря, $\nabla^2 \mathbf{u} = \nabla(\nabla \mathbf{u}) - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{u})$. Однако, поскольку в нашем случае упругий континуум изотропный и расчет ведется на единицу толщины мембраны ($u_\varphi = 0, u_z = 0$), то $\nabla \times \mathbf{u} = 0$. Следовательно, $\nabla^2 \mathbf{u} = \nabla(\nabla \mathbf{u})$ и уравнение (3) вырождается в

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} = (\lambda + 2\mu) \nabla(\nabla \mathbf{u}) + \Omega. \quad (4)$$

Расписывая правую часть в цилиндрических координатах, получим

$$\nabla \mathbf{u} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial u_z}{\partial z}. \quad (5)$$

Последние два члена равны нулю в силу условия $u_\varphi = 0, u_z = 0$. Окончательно имеем $\nabla \mathbf{u} = \partial \mathbf{u} / \partial r + \mathbf{u} / r$. Далее, исключая члены $\partial / \partial \varphi, \partial / \partial z$, получим

$$\nabla(\nabla \mathbf{u}) = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial r} + \frac{\mathbf{u}}{r} \right) = \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial r} - \frac{\mathbf{u}}{r^2}. \quad (6)$$

Учитывая квазиравновесный подход ($[\ddot{\mathbf{u}} \rho / \lambda + 2\mu] = 0$), обоснованный в рамках МСП, и пренебрегая возможными объемными силами, будем иметь

уравнение для смещения произвольной точки упругой среды

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} = 0 \quad (7)$$

с решением вида

$$u(r) = a_1 r + a_2 / r, \quad (8)$$

где a_1, a_2 – неизвестные коэффициенты. При рассмотрении МСП на полученное решение (8) налагалось краевое условие: $u(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, т.е. на бесконечности отсутствовали деформации, следовательно, подразумевали $a_1 = 0$. Таким образом, из решения (8) исключался первый член.

При переходе к модели взаимодействующих пор, на первый взгляд, возникают трудно преодолимые противоречия. Дело в том, что сама пора, учитывая характер симметрии МСП, полагалась цилиндрической, следовательно, исходное уравнение движения записывали в цилиндрических координатах, с соответствующими граничными условиями.

Для пор, расположенных в узлах квадратной решетки (рис. 3), возникает периодичность, выражающаяся в декартовых координатах. Соответственно решения уравнения должны были бы содержать радиальные и прямоугольные части $u = u(r, x, y)$. Граничные условия, по-видимому, имели бы периодический характер типа

$$\begin{aligned} u(r, x_n, y) &= 0, \quad \text{где } x_n = l/2 + nl, \\ u(r, x, y_m) &= 0, \quad y_m = l/2 + ml. \end{aligned} \quad (9)$$

В соотношениях (9) параметры n, m изменяются от 0 до ∞ , l – период квадратной решетки. В описанной ситуации строгое построение решения даже для одномерной решетки представляет определенные сложности.

Однако, ввиду того, что на самом деле поры распределены хаотически, нет смысла рассматривать строгое решение для двумерной прямоугольной решетки. Величина деформации упругого континуума в каждой точке определяется суммарным действием всех пор в мембране. Поскольку, согласно модели ансамбля пор [17], в каждый момент времени какие-то из пор коллапсируют, а какие-то зарождаются, то, строго говоря, величина деформации в каждой точке будет еще и функцией времени.

Учтем, что ПВТМС при температурах существенно ниже температуры стеклования обладает малой деформируемостью [18]. Следовательно, с достаточной степенью достоверности можно выбрать любую из пор и считать, что в некоторой окрестности данной поры (определяемой радиусом r_s) не существует других пор, а изотропный упругий континуум обладает цилиндрической симметрией, так как взаимодействует только с выбранной порой (рис. 3). (В этой области суммарное взаимодействие с остальными порами

имеет второй порядок малости.) При таком подходе естественно положить граничное условие для смещения точек упругой среды

$$u(r_s) = a_1 r_s + a_2 r_s^{-1} = 0. \quad (10)$$

Это налагает связь на коэффициенты решения (10): $a_1 = -a_2 r_s^{-2}$.

При $r_s \rightarrow \infty$ мы приходим к модели уединенной поры, исследованной в рамках МСП. Хотя область r_s определяется произвольно, ее нельзя выбрать любой. Например, величина r_s не может быть меньше или равна начальному радиусу поры $R_{\max}$, так как в этом случае получится физическое противоречие в постановке задачи. С другой стороны, величину r_s нельзя выбрать слишком близкой к значению радиуса межфазной границы, поскольку это неадекватно отражало бы вязкоупругие свойства полимера (например, его хрупкость и малую деформируемость).

Вышесказанное означает, что кроме (10) необходимо еще одно дополнительное условие на общее решение (8), которое уничтожало бы поры при сжатии области r_s до критической величины r_s^* . Поскольку при таком подходе радиус поры определяется как $R = R_{\max} - u(R_{\max}, r_s)$, то математически условие критического сжатия области цилиндрической симметрии с учетом (10) будет иметь вид

$$u(R_{\max}, r_s^*) = \frac{a_2}{R_{\max} r_s^{*2}} (r_s^{*2} - R_{\max}^2) = R_{\max}. \quad (11)$$

В данном случае примем значение критического сжатия области цилиндрической симметрии равным $r_s^* = 2R_{\max}$, что, грубо говоря, в приближении квадратной решетки соответствует максимальной пористости $\approx 1/8$.

Следует отметить, что предложенный подход для упрощенного математического описания периодических структур известен в литературе. Например, некоторая аналогия просматривается с моделью Займана [19], которая имеет дело с расчетом распределения потенциала в металлической решетке, состоящей из положительных ионов. В этой модели также постулируется существование области сферической симметрии r_s вокруг каждого иона, которая, однако, не может превышать радиус сферы Вигнера–Зейтца. Последняя определяет эквивалентную элементарную центрально-симметричную ячейку кристалла. С этими допущениями построение решения во всей решетке для модели Займана не представляет труда, поскольку находится точное решение в области r_s (выраженное через сферические гармоники) и вне области r_s (плоские волны). Эти решения сшиваются на границе области r_s .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4558).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агеев Е.П., Смирнов В.С. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1081.
2. Агеев Е.П., Смирнов В.С. // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1085.
3. Агеев Е.П., Смирнов В.С. // Там же. 1991. Т. 65. № 4. С. 1090.
4. Ageev E.P., Vershoubskiy A.V., Smirnov V.S. // J. Membrane Sci. 1991. V. 60. P. 1.
5. Агеев Е.П., Вершубский А.В. // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 3. С. 425.
6. Геодакян В.А. // Проблемы кибернетики. Вып. 25. М.: Наука, 1972. С. 81.
7. Агеев Е.П., Вершубский А.В. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30Б. № 2. С. 92.
8. Агеев Е.П., Вершубский А.В. // Там же. 1988. Т. 30Б. № 9. С. 648.
9. Агеев Е.П., Вершубский А.В. // Там же. 1991. Т. 33Б. № 2. С. 129.
10. Агеев Е.П., Вершубский А.В. // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23. № 5. С. 600.
11. Агеев Е.П., Вершубский А.В. // Коллоид. журн. 1991. Т. 53. № 4. С. 595.
12. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. // Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 205.
13. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. // Реология полимеров. М.: Химия, 1977. С. 70.
14. Работнов Ю.Н. // Элементы наследственной механики твердых тел. М.: Наука, 1977. С. 54.
15. Ландау Л.Я., Лившиц Е.М. // Теория упругости. М.: Наука, 1965. С. 189.
16. Синицина Г.М., Влодавец Н.Н., Ребиндер П.А. // Докл. АН СССР. 1967. Т. 75. № 2. С. 399.
17. Агеев Е.П., Вершубский А.В. // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 5. С. 662.
18. Платэ Н.А., Дургарьян С.Г. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Т. 2. М., 1987. С. 1.
19. Займан Дж. // Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. С. 123.
20. Ageev E.P., Vershoubskiy A.V., Smirnov V.S. // Proc. of 5th Int. Conf. on Pervaporation Process in Chemical Industry. Bakish Materials Corp. Englewood. N.J., 1991. P. 123.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.27

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ДИМЕТИЛМЕТОКСИСИЛАНА
И ДИМЕТИЛХЛОРЕТОКСИСИЛАНА (НЕЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ)

© 1994 г. Л. В. Христенко*, В. С. Мاستрюков*, Ю. А. Пентин*, Дж. Е. Боггс**

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

**Техасский университет, Остин, США

Поступила в редакцию 16.09.93 г.

Для молекул диметилметоксисилана ($\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$) и диметилхлорметоксисилана ($\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$), исследованных ранее спектроскопически и электронографически, выполнен неэмпирический расчет с использованием базиса 6-31G*. Проведено сравнение теоретических и экспериментальных данных о геометрическом строении *гош*- и *анти*-конформеров, а также их колебательных спектрах. Обсуждено относительное содержание конформеров. Установлено хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных, за исключением относительной устойчивости конформеров молекулы диметилхлорметоксисилана, для которой расчет предсказывает более устойчивым *гош*-конформер, а экспериментальные данные – *анти*-конформер.

В последние годы строению и спектрам силиловых эфиров $\text{R}-\text{O}-\text{SiX}_3$ уделялось много внимания. Шамбаяти с соавт. [1] проанализировали кристаллографические данные для 127 эфиров, установив эмпирические закономерности. Они также провели неэмпирические расчеты для ряда модельных молекул (CH_3OSiH_3 , $\text{CH}_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$), получив соответствие теории и эксперимента. Позднее было теоретически изучено протонирование силиловых эфиров [2]. Нами были изучены ИК- и КР-спектры соединений $\text{MeOSiX}(\text{CH}_3)_2$, где $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ [3 - 5], электронографически установлено их строение [6, 7], а также проведены расчеты на основе метода молекулярной механики (ММ) [8] и установлены эмпирические закономерности для всех силиловых эфиров, изученных в газовой фазе [9].

К сходной группе соединений можно отнести метоксифосфины и метилтиофосфины, учитывая то, что P(III) – сосед кремния по периодической системе – имеет неподеленную пару электронов вместо четвертого заместителя. Из этой серии соединений методами ИК-спектроскопии, газовой электронографии и квантовой химии были изучены CH_3OPX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3$) [10] и CH_3SPX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{CH}_3$) [11, 12] (мы приводим ссылки только на наиболее современные работы).

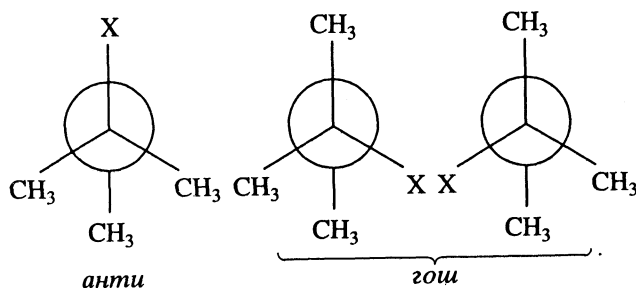
Цель данной работы состоит в том, чтобы продолжить теоретические расчеты Шамбаяти с сотр. [1] для $\text{MeOSiX}(\text{CH}_3)_2$, где $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$, тем самым приведя в соответствие данные газовой электронографии, колебательной спектроскопии, молекулярной механики и теоретических расчетов ССП МО.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Неэмпирические расчеты были проведены с использованием пакета программ "Гауссиан-90" [13] в базисе 6-31G* [14] для *анти*- и *гош*-конформеров обоих соединений. Ньюменовские проекции молекулярных моделей показаны на рисунке.

Были введены следующие допущения: 1) все метильные группы имеют симметрию C_{3v} и находятся в шахматной ориентации по отношению к остову. Метильная группа в метоксильном фрагменте имеет свой набор параметров (длин связей C–H и углов $\angle \text{O}-\text{C}-\text{H}$), обе метильные группы, присоединенные к атому кремния, эквивалентны; 2) фиксирована *транс*-ориентация связей в обоих конформерах, т.е. двугранные углы $\tau(\text{X}-\text{Si}-\text{O}-\text{C})$ (*анти*) и $\tau(\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{C})$ (*гош*) равны 180° (см. рисунок).

В табл. 1, 2 приведены рассчитанные и полученные ранее методом газовой электронографии [6, 7] величины длин связей и валентных углов молекул $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOCH}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiOCH}_3$.



Ньюменовские проекции молекулярных моделей молекул $\text{CH}_3\text{OSiX}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной структурной особенностью силиловых эфиров является повышенное значение валентного угла при атоме кислорода. Действительно, если в диэтиловом эфире $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ оно равно $111.8(2)^\circ$, то замена одной метильной группы на силильную (SiH_3) приводит к увеличению угла C—O—Si до $120.6(10)^\circ$. Замена второй метильной группы, т.е. переход к диметилметоксисилану $\text{SiH}_3\text{—O—SiH}_3$ сопровождается дальнейшим увеличением угла Si—O—Si до $144.1(8)^\circ$. Неэмпирический расчет в базисе 6-31G* хорошо воспроизводит значения углов в диметилметоксисилане и силиловом эфире, но на 26° завышает значение угла Si—O—Si в диметилметоксисилане [8, 9]. В нашем случае производных силиловых эфиров эксперимент показывает, что замена группы SiH_3 на $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ увеличивает валентный угол Si—O—C до $125 - 127^\circ$, что подтверждается результатами расчета (см. табл. 1 и 2).

При сравнении геометрических параметров отдельных конформеров видно, что замена атома H в группе $\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ на Cl приводит к укорочению связей при атоме Si: длины связей Si—O и Si—C в диметилхлорметоксисилане уменьшаются по сравнению с диметилметоксисиланом на $\sim 0.01 \text{ \AA}$. При этом угол SiOC увеличивается на $\sim 1^\circ$. Такая же тенденция наблюдается и в эксперименте. Длина же связи C—O в хлорпроизводном несколько больше, что также согласуется с экспериментом.

Если сравнить геометрические параметры, полученные с помощью неэмпирических расчетов и методом ММ [8], то первые явно недооценивают длину связи C—O в обеих молекулах в большей степени, чем вторые. Это согласуется с величиной смещения (offset value) измеряемых расстояний по отношению к рассчитанным результатам для этих связей ($r_g - r_e = 0.02 \text{ \AA}$) [15]. Длины связей Si—C почти с одинаковой степенью точности передаются обоими расчетными методами, завышая их значения. Угол Si—O—C лучше оценивается с помощью неэмпирического расчета, чем методом ММ.

Если в электронографическом эксперименте геометрические параметры для *анти*- и *гош*-конформеров принимались одинаковыми (за исключением торсионного угла), то рассчитанные неэмпирически отличаются друг от друга. Так, в обеих молекулах длины связей Si—O , Si—C , Si—X ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$), C—O в *анти*-конформере меньше, чем в *гош*-форме. Значительно различаются углы O—Si—X : они меньше, когда связь Si—X находится в *анти*-положении к связи C—O . Центральный угол Si—O—C при переходе от одного конформера к другому меняется меньше, причем если в *анти*-конформере $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOCH}_3$ он увеличен на $\sim 1^\circ$, то в *анти*-конформере $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiOCH}_3$ — на 0.44° уменьшен по сравнению с *гош*-формой.

 Таблица 1. Рассчитанные и экспериментальные геометрические параметры молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOCH}_3$

Параметр	Расчет ab initio		Расчет ММ [8]	Эксперимент [6]
	<i>анти</i>	<i>гош</i>		
Si—O	1.6481	1.6476	1.640	1.642 (3)
Si—H	1.4748	1.4838	1.485	1.49*
Si—C	1.8851	1.8853 ^{гг} 1.8749 ^{га}	1.880	1.866 (3)
C—O	1.3967	1.3973	1.420	1.425 (6)
C—H (O)	1.0849	1.0849	1.116	1.118 (5)
C—H (Si)	1.0872	1.0869	1.113	
H—Si—O	105.2801	109.0113	109.6 ^а , 110.2 ^г	109*
O—Si—C	110.8934	111.1397 ^{гг} 106.8576 ^{га}	110.2 ^а 110.2 ^{гг} 109.2 ^{га}	111.1 (9)
Si—O—C	127.4879	126.4454	122.6	125.2 (15)
H—C—O	110.5149	110.4618	109.6	106.6 (24)
H—C—Si	111.3834	111.2535	110.0	109.8 (21)

Примечание. Приведены длины связей в $\text{\AA}$, углы в град; звездочкой отмечены принятые значения. Результаты расчета, отмеченные индексами "а" и "г", относятся к *анти*- и *гош*-конформациям, индексами "гг" и "га" — к связи Si—C, находящейся в *гош*- и *анти*-положении к связи C—O *гош*-конформера соответственно. Значения ΔE (*анти*—*гош*) = 0.75 и -0.22 ккал/моль в расчетах ab initio и ММ соответственно.

 Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные геометрические параметры молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiOCH}_3$

Параметр	Расчет ab initio		Расчет ММ [8]	Эксперимент [7]
	<i>анти</i>	<i>гош</i>		
Si—O	1.6338	1.6296	1.640	1.620 (10)
Si—Cl	2.0709	2.0898	2.052	2.073 (5)
Si—C	1.8735	1.8739 ^{гг} 1.8642 ^{га}	1.881	1.867 (15)
C—O	1.4008	1.4033	1.420	1.430 (11)
C—H (O)	1.0838	1.0832	1.116	1.130 (8)
C—H (Si)	1.0865	1.0861	1.113	
O—Si—Cl	105.3266	108.4325	108.7 ^а , 109.9 ^г	112.3 (15)
O—Si—C	111.4823	112.0018 ^{гг} 107.7539 ^{га}	110.1 ^а , 110.3 ^{гг} 109.0 ^{га}	107.9 (6)
Si—O—C	128.4218	128.8613	122.7	127.2 (21)
O—C—H	110.2374	110.0444	109.6	110.0*
Si—C—H	111.1361	111.0035	110.0	109.6*

Примечание. Значения ΔE (*анти*—*гош*) = 2.7 и -0.27 ккал/моль в расчетах ab initio и ММ соответственно. Звездочкой отмечены принятые значения; см. также примечания к табл. 1.

Таблица 3. Рассчитанные частоты скелетных валентных и деформационных колебаний, см^{-1}

Тип колебаний	$(\text{CH}_3)_2\text{HSiOCH}_3$		$(\text{CH}_3)_2\text{ClSiOCH}_3$	
	<i>анти</i>	<i>гош</i>	<i>анти</i>	<i>гош</i>
$\delta(\text{SiOC})$	350	313	313	357
$\nu(\text{SiH}, \text{SiCl})$	2380	2329	531	508

Примечание. Приведены немасштабированные значения частот.

Интересно отметить, что параметры, полученные нами неэмпирическим расчетом для *анти*-конформера диметилхлорметоксисилана, лучше согласуются с экспериментом, чем для *гош*-конформера. В случае диметилметоксисилана наблюдается обратное – лучше согласуются с экспериментальными рассчитанные параметры *гош*-конформера.

После оптимизации геометрии рассчитаны ИК- и КР-спектры *анти*- и *гош*-конформеров обеих молекул. Детальный анализ этих расчетов мы не проводили, а ограничились констатацией некоторых тенденций, наблюдающихся в расчете при замене H на Cl и переходе от *анти*- к *гош*-конформеру.

В соответствии с экспериментом наибольшее различие в частотах различных конформеров наблюдается для скелетных валентных и деформационных колебаний $\nu(\text{SiX})$ и $\delta(\text{SiOC})$, приведенных в табл. 3.

Небольшое различие ($\sim 10 \text{ см}^{-1}$) также наблюдается для маятниковых деформационных колебаний $\rho_r(\text{CH}_3)$ и $\rho_r(\text{SiH})$ и валентных колебаний $\nu(\text{SiO})$ и $\nu(\text{SiC}_2)$. Для остальных колебаний рассчитанные значения частот обоих конформеров практически одинаковы.

Ранее на основании электронографических и спектроскопических данных [3–7] был сделан вывод о существовании исследуемых соединений во всех агрегатных состояниях в основном в виде одного конформера: *анти* – в случае $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiOCH}_3$ и *гош* – в случае $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOCH}_3$. Наличие второго конформера допускалось лишь в незначительных количествах. Однако в ИК-спектре газа $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOCH}_3$ присутствует слабая полоса 2172 см^{-1} ($\sim 2162 \text{ см}^{-1}$ – в спектре жидкости) на фоне очень сильной полосы 2119 см^{-1} (2113 см^{-1}), которая исчезает в спектре кристалла [5]. Полоса 2119 см^{-1} была отнесена к колебанию $\nu(\text{SiH})$ *гош*-конформера, наличие слабой полосы 2172 см^{-1} не было объяснено. Расчет [5], проведенный с одной и той же матрицей силовых постоянных для разных конформеров, дал одинаковое значение частоты колебания $\nu(\text{SiH})$ для *анти*- и *гош*-конформеров. Теперь, используя результаты неэмпирического расчета, согласно которому, разность частот колебаний $\nu(\text{SiH})$ *анти*- и *гош*-конформе-

ров (51 см^{-1}) соответствует разности экспериментальных частот 2172 и 2119 см^{-1} (53 см^{-1}), а интенсивности соответствующих полос практически одинаковы, полосу 2172 см^{-1} можно отнести к валентному колебанию $\nu(\text{SiH})$ *анти*-конформера $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOCH}_3$.

В целом как геометрическое строение, так и спектральные характеристики изученных соединений удовлетворительно воспроизводятся неэмпирическими расчетами. Гораздо хуже передается расчетными методами конформационный состав: если в случае ММ более устойчивы в обеих молекулах *анти*-конформеры, то в случае неэмпирического расчета – *гош*-конформеры.

Рассчитанные в данной работе разности энергий *анти*- и *гош*-конформеров молекул $(\text{CH}_3)_2\text{XSiOCH}_3$ составляют 0.75 ($X = \text{H}$) и 2.7 ккал/моль ($X = \text{Cl}$), что соответствует содержанию при комнатной температуре *гош*-конформера ~ 88 и 99.5% . Эти результаты согласуются со сделанным ранее выводом [3–7] о существовании изученных молекул в основном в виде одного конформера, но если для молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{HSiOCH}_3$ экспериментально определен и предсказанный неэмпирическим расчетом типы конформера совпадают (*гош*-конформер), то в случае молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{ClSiOCH}_3$ – нет. Согласно спектроскопическим и электронографическим данным [3, 4, 7], диметилхлорметоксисилан во всех агрегатных состояниях существует в виде *анти*-конформера.

Таким образом, из приведенных данных следует, что энергетические характеристики конформеров не всегда правильно передаются неэмпирическими расчетами. Это также было найдено другими исследователями, в частности, например, отмечалась [16] неспособность неэмпирических расчетов в приближении Хартри–Фока воспроизводить относительную устойчивость конформеров для молекулы ClC(O)NCO . Позже [17] было показано, что введение поправок на корреляции электронов позволяет восстановить соответствие теории с экспериментом. По всей видимости, нельзя исключить влияние корреляционных эффектов также и в нашем случае. Однако их оценка выходила за рамки данной работы.

Метоксифосфины $\text{CH}_3\text{—O—PX}_2$ и метилтиофосфины $\text{CH}_3\text{—S—PX}_2$, упоминавшиеся выше [11, 12], несмотря на сходство в геометрическом строении с силиловыми эфирами едва ли могут иметь аналогичный конформационный состав.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-4410).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shambayati S., Blake J.F., Wierschke S.G. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 697.

2. *Blake J.F., Jorgensen W.L.* // J. Org. Chem. 1991. V. 56. № 21. P. 6052.
3. *Русаева О.А., Христенко Л.В., Пентин Ю.А. и др.* // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 1. С. 12.
4. *Русаева О.А., Христенко Л.В., Пентин Ю.А. и др.* // Там же. 1990. Т. 31. № 2. С. 121.
5. *Русаева О.А., Бовтун М.В., Христенко Л.В. и др.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 8. С. 2070.
6. *Русаева О.А., Мاستрюков В.С., Христенко Л.В. и др.* // Там же. 1991. Т. 65. № 1. С. 152.
7. *Русаева О.А., Мастрюков В.С., Христенко Л.В., Пентин Ю.А.* // Там же. 1991. Т. 65. № 3. С. 1377.
8. *Мастрюков В.С., Русаева О.А., Тимофеева Т.В., Христенко Л.В.* // Там же. 1992. Т. 66. № 3. С. 685.
9. *Христенко Л.В., Мастрюков В.С.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 5. С. 98.
10. *Durig J.R., Barron D.A., Sullivan J.F. et al.* // J. Mol. Struct. 1992. V. 268. P. 143.
11. *Durig J.R., Daeyaert F.F.D.* // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1992. V. 261. P. 133.
12. *Durig J.R., Smith D.F., Barron D.A. et al.* // J. Raman Spectrosc. 1992. V. 23. P. 107.
13. *Frisch M.J., Head-Gordon M., Trucks G.W. et al.* Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 1990.
14. *Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A.* // Ab Initio Molecular Orbital Theory. N.Y.: Wiley, 1986.
15. *Shafer L.* // J. Mol. Struct. 1983. V. 100. P. 51.
16. *Mack H.-G., Oberhammer H., Della Vedova C.O.* // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1989. V. 200. P. 277.
17. *Nguyen Minhtho, Hajnal M.R., Vanquickenborne L.G.* // Ibid. 1991. V. 228. P. 185.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ПРЕДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСА $\text{Ne} \dots \text{Br}_2(B)$

I. КВАНТОВАЯ ДИНАМИКА

© 1994 г. А. А. Бучаченко, А. Ю. Байсоголов, Н. Ф. Степанов

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

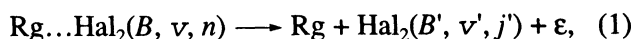
Поступила в редакцию 14.09.93 г.

Динамика колебательной преддиссоциации ван-дер-ваальсовых комплексов $\text{Ne} \dots \text{Br}_2(B^3\Pi_u)$ исследована в рамках двумерных квантовых моделей, основанных на приближениях золотого правила Ферми и разделения внутримолекулярной и ван-дер-ваальсовой степеней свободы. Установлено, что результаты расчетов положений и ширин преддиссоциирующих уровней комплексов изотопомеров Br_2 при использовании аналога приближения Борна–Оппенгеймера (атом инертного газа движется в потенциале, усредненном по быстрому внутримолекулярному колебанию) хорошо согласуются с данными экспериментов. Проанализированы зависимость скорости преддиссоциации от массы молекулы и корреляционные соотношения, связывающие ширины уровней со структурными характеристиками комплекса.

ВВЕДЕНИЕ

Колебательная преддиссоциация (КП) ван-дер-ваальсовых (ВДВ) комплексов – разрыв слабой связи, индуцированный перераспределением энергии колебательного возбуждения молекулярного фрагмента комплекса, – играет значительную роль в энергетической и химической динамике молекул газовой фазы, например в низкотемпературной колебательной релаксации [1] и фотохимии комплексов [2, 3]. Спектроскопия преддиссоциирующих комплексов предоставляет информацию о структуре межмолекулярного потенциала в области ВДВ-минимума и взаимодействии внутри- и межмолекулярных степеней свободы, часто недоступную из экспериментов по рассеянию молекулярных пучков [4]. Сильные правила предпочтительности в заселенностях состояний продуктов КП могут быть использованы для создания источников молекул, селективных по энергетическому распределению [5]. Следует отметить и возможность применения КП для разделения изотопов [6, 7].

Традиционными объектами исследования общих закономерностей процесса КП служат комплексы атома инертного газа с молекулой галогена в электронно-возбужденном состоянии $B^3\Pi_u$:



где v и v' – начальное и конечное колебательные квантовые числа Hal_2 , n – начальное возбуждение ВДВ-колебаний комплекса, j' – конечное вращательное квантовое число молекулы Hal_2 , а ϵ – относительная кинетическая энергия продуктов распада. Спектр возбуждения комплексов из основного состояния дает информацию о сдвиге линии перехода $B \longleftarrow X$ комплекса относительно свободной молекулы галогена и о ширине линии,

т.е. скорости распада. Спектр флуоресценции продуктов позволяет судить о колебательно-вращательных распределениях продуктов КП [8, 9].

Относительная простота трехатомных систем $\text{Rg} \dots \text{Hal}_2$ и наличие высококачественных экспериментальных данных, позволяющих восстановить потенциальные поверхности комплексов и предоставляющих возможность детальной проверки результатов, делают процесс (1) привлекательным для теоретических исследований. Ассортимент теоретических подходов, применяющихся для описания динамики КП, чрезвычайно широк – от точных квантовых методов, использующих независимый [10, 11] и зависящий [12] от времени формализмы квантовой механики, до метода классических траекторий [13, 14], анализа нелинейной динамики в фазовом пространстве [15, 16] и простейших корреляционных соотношений [5, 17 - 19].

Предметом приложений этих методик служили комплексы молекул Cl_2 и I_2 (а также ICl). Динамика комплексов Br_2 теоретически не изучалась.

Наиболее обширная экспериментальная информация доступна для комплекса $\text{Ne} \dots \text{Br}_2(B)$ [20 - 23]. В работе [20] представлены результаты определения сдвигов и ширин уровней $v = 11 - 30$ для комплексов изотопных модификаций $^{79}\text{Br}_2$, $^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$ и $^{81}\text{Br}_2$ по спектрам лазерно-индуцированной флуоресценции низкого разрешения (ширина линии возбуждающего лазера $0.2 - 0.3 \text{ см}^{-1}$). Впоследствии аналогичные эксперименты были проведены с более высоким разрешением при ширине лазерной линии 0.001 см^{-1} . В них удалось идентифицировать вращательную структуру спектра возбуждения для $v = 10$ и подтвердить Т-образную

равновесную геометрию комплекса [21], уточнить величины преддиссоциационных ширин избранных уровней в интервале $v = 10 - 20$ и для некоторых из них оценить колебательные распределения продуктов КП [22]. С помощью той же методики были исследованы вращательные распределения молекулы $\text{Br}_2(B)$, образующейся при диссоциации комплекса в состоянии $v = 10$ [23]. В качестве примера ВДВ-комплекса с экстремально коротким временем жизни система $\text{Ne}-\text{Br}_2$ рассматривалась Юингом для иллюстрации корреляции скорости КП с минимально возможным изменением суммы квантовых чисел при фрагментации [5, 17].

Наличие обширных экспериментальных данных делает комплекс $\text{Ne} \dots \text{Br}_2(B)$ интересным объектом для теоретических исследований. В данной работе проведен качественный анализ динамики КП этой системы в рамках простых двумерных квантовых моделей, основанных на применении золотого правила Ферми для преддиссоциирующих уровней. Хотя двумерные модели, учитывающие взаимодействие внутримолекулярного и валентного ВДВ-колебаний и игнорирующие вращательное и деформационное движения комплекса, не могут претендовать на количественные результаты, они оказываются полезными для оценки точности потенциалов межмолекулярного взаимодействия, а также установления и проверки корреляционных соотношений, связывающих структурные и динамические характеристики комплексов.

КВАНТОВЫЕ МОДЕЛИ

Колебательную преддиссоциацию электронно-возбужденных комплексов можно рассматривать как резонансную компоненту процесса фотодиссоциации. Переходы, связывающие основное состояние комплекса с метастабильными преддиссоциирующими уровнями возбужденного состояния, проявляются как резкие максимумы сечения фотодиссоциации (поглощения) на фоне слабо зависящего от энергии возбуждения вклада прямых переходов в непрерывный спектр [10, 11].

Резонансная составляющая отделяется от фоновой в приближении золотого правила Ферми [24]. При этом колебательно-перевозбужденные состояния комплекса – метастабильные уровни полного гамильтониана $\hat{H}$ – рассматриваются как дискретные уровни невозмущенного оператора Гамильтона $\hat{H}_0$ с разделяющимися переменными

$$\hat{H}_0 = \hat{h}_{\text{mol}} + \hat{h}_{\text{vdw}}, \quad (2)$$

где оператор $\hat{h}_{\text{mol}}$ описывает внутримолекулярное, а $\hat{h}_{\text{vdw}}$ – ван-дер-ваальсовы колебания комплекса. Распад этих уровней вызывается членами

полного гамильтониана $\hat{H}$, связывающими две подсистемы, или оператором возмущения $\hat{V}$:

$$\hat{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \hat{H} - \hat{h}_{\text{mol}} - \hat{h}_{\text{vdw}}. \quad (3)$$

Согласно формуле Брейта–Вигнера [24], энергетическая зависимость резонансного сечения описывается лоренцевской функцией с тремя параметрами – положением (*энергией*) $E_{v_n}^o$, т.е. собственным значением оператора $\hat{H}_0$ на функции $\Psi_{v_n}^o$, аппроксимирующей резонансное состояние комплекса,

$$\hat{H}_0 \Psi_{v_n}^o = E_{v_n}^o \Psi_{v_n}^o; \quad (4)$$

интенсивностью, пропорциональной матричному элементу момента перехода, связывающего основное состояние комплекса с уровнем $\Psi_{v_n}^o$, и *полной шириной* Γ_{v_n} , равной сумме парциальных ширин $\Gamma_{v_n \rightarrow v'j'}$ по всем возможным каналам распада v', j' . Парциальная ширина определяется выражением

$$\Gamma_{v_n \rightarrow v'j'} = |\langle \Psi_{v'j'\epsilon} | \hat{V} | \Psi_{v_n}^o \rangle|^2, \quad (5)$$

где $\Psi_{v'j'\epsilon}$ – собственная функция оператора $\hat{H}$, соответствующая рассеянию продуктов распада комплекса в состоянии (v', j') с энергией ϵ . В рассматриваемых моделях будет использоваться дополнительное упрощение, предусматривающее разделение переменных и для конечной волновой функции. При этом $\Psi_{v'j'\epsilon}$ заменяется на функцию $\Psi_{v'j'\epsilon}^o$, собственную для оператора $\hat{H}_0$:

$$\Gamma_{v_n \rightarrow v'j'} = |\langle \Psi_{v'j'\epsilon}^o | \hat{V} | \Psi_{v_n}^o \rangle|^2. \quad (6)$$

Полная ширина уровня определяет скорость КП.

Условиями применимости золотого правила Ферми для изолированного резонанса являются малость оператора $\hat{V}$ и слабая зависимость его матричного элемента (6) от энергии в области $E_{v_n}^o \pm \Gamma_{v_n}/2$. Выполнение первого требования гарантируется двумя факторами: 1) малостью потенциала межмолекулярного взаимодействия, 2) большой разностью характерных частот внутримолекулярного и ВДВ-колебаний. В классической механике колебательная энергия молекулярного фрагмента комплекса оказывается адиабатическим инвариантом первого порядка по соотношению частоты валентного ВДВ-колебания к частоте внутримолекулярного колебания [25], которое в типичном случае равно $1/4 - 1/6$. Это означает, что колебание NaI_2 с хорошей точностью отделяется, и оператор возмущения (3) действительно мал. Обосновать второе условие затруднительно, однако можно сослаться на опыт численных расчетов, демонстрирующих

прекрасное согласие результатов точной фотодиссоциационной теории и приближения золотого правила [10, 11].

Полный гамильтониан двумерной модели комплекса, записанный в координатах Якоби r для внутримолекулярного колебания и R для движения атома инертного газа относительно центра масс молекулы, имеет вид (в единицах $\hbar$)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2m}\partial^2/\partial r^2 - \frac{1}{2\mu}\partial^2/\partial R^2 + U_{\text{mol}}(r) + U_{\text{vdw}}(r, R), \quad (7)$$

где m, μ – приведенные массы, U_{mol} – потенциальная функция молекулы галогена, U_{vdw} – потенциал межмолекулярного взаимодействия. Начальная и конечная волновые функции Ψ_v^o и $\Psi_{v'\epsilon}^o$ факторизуются (индексы n и j' опущены, так как мы не будем интересоваться начальными возбуждениями ВДВ-колебаний, т.е. $n = 0$, а в двумерной модели $j' \equiv 0$)

$$\Psi_v^o(r, R) = \chi_v(r)\phi_0(R), \quad (8a)$$

$$\Psi_{v'\epsilon}^o(r, R) = \chi_{v'}(r)\phi_\epsilon(R), \quad (8b)$$

где

$$(\hat{h}_{\text{mol}} - E_k^{\text{mol}})\chi_k = 0, \quad (9a)$$

$$(\hat{h}_{\text{vdw}} - E_0^{\text{vdw}})\phi_0 = 0, \quad (9b)$$

$$(\hat{h}_{\text{vdw}} - \epsilon)\phi_\epsilon = 0. \quad (9b)$$

Уравнение (9b) определяет функцию континуума в энергии

$$\epsilon = E_v^{\text{mol}} + E_0^{\text{vdw}} - E_{v'}^{\text{mol}}. \quad (10)$$

Парциальные ширины определяются по уравнению (6), а полные – суммированием по всем возможным $v' < v$.

Различные варианты модели возникают при разном определении операторов $\hat{H}_0$ и $\hat{V}$, т.е. при различных способах разделения переменных. Простейший случай – примитивное адиабатическое (ПА) приближение – состоит в выделении молекулярного гамильтониана

$$\hat{h}_{\text{mol}} = -\frac{1}{2m}d^2/dr^2 + U_{\text{mol}}(r) \quad (11)$$

и фиксации r при его равновесном для U_{mol} значении $\bar{r}$ в потенциале взаимодействия:

$$\hat{h}_{\text{vdw}} = -\frac{1}{2\mu}d^2/dR^2 + U_{\text{vdw}}(\bar{r}, R). \quad (12)$$

Более точное приближение – так называемое “adiaбатическое развязывание” [10, 11] – аналогично приближению Борна–Оппенгеймера (БО) для систем с “быстрой” и “медленной” подсистемами. “Быстрое” внутримолекулярное движение описывается гамильтонианом (11), а “медленное”

ВДВ-колебание определяется усредненным потенциалом взаимодействия

$$\hat{h}_{\text{vdw}}^{(v)} = -\frac{1}{2\mu}d^2/dR^2 + \langle \chi_v | U_{\text{vdw}}(r, R) | \chi_v \rangle. \quad (13)$$

Следует отметить, что в приближении БО конечная и начальная волновые функции ВДВ подсистемы являются собственными функциями разных

операторов: $\hat{h}_{\text{vdw}}^{(v)}$ и $\hat{h}_{\text{vdw}}^{(v')}$.

Модель, использующая ПА-приближение с дополнительными упрощениями, была сформулирована в аналитическом виде на функциях осциллятора Морзе в [18] и в численном варианте использована для оценки времен жизни комплексов Ne с молекулами галогенов в основном состоянии [26]. Приближение БО обычно используется в трехмерных расчетах [10, 11]; соответствующая двумерная модель проанализирована в [19].

Для решения уравнения Шредингера использовался метод Нумерова. Интегралы на численных волновых функциях вычислялись по методу Симпсона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциальные поверхности

Согласно опыту расчетов динамики КП комплексов Rg...Hal₂, потенциал взаимодействия атома инертного газа с молекулой галогена удачно аппроксимируется суммой парных потенциалов. Поскольку в равновесной Т-образной конфигурации комплекса расстояния между атомом Ne и обоими атомами Br одинаковы и равны

$$\mathcal{R} = (R^2 + r^2/4)^{1/2}, \quad (14)$$

межмолекулярный потенциал представляется в простом виде

$$\begin{aligned} U_{\text{vdw}}(r, R) &= 2U_p(\mathcal{R}) = \\ &= 2D \{ \exp[-2\alpha(\mathcal{R} - \bar{\mathcal{R}})] - \\ &- 2\exp[-\alpha(\mathcal{R} - \bar{\mathcal{R}})] \}. \end{aligned} \quad (15)$$

Черта обозначает равновесное значение. Параметры $\bar{\mathcal{R}}$ и D были определены равными 3.58 Å и 38.5 см⁻¹ на основании экспериментальных данных из работы [20] с использованием процедуры, описанной в [26]. Величина α взята равной таковой для основного состояния NeKr (1.72 Å⁻¹ [27]).

В качестве потенциальной функции ⁷⁹Br₂(B) использовался РКР-потенциал из работы [28]. Для построения потенциальных кривых изотопомеров применялась следующая процедура: РКР-потенциал аппроксимировался рядом Данхэма, обеспечивающим оптимальное воспроизведение энергий и вращательных постоянных уровней $v = 10 - 30$ (спектроскопические постоянные,

приведенные в [28], пригодны лишь для низших колебательных состояний). Спектроскопические постоянные изотопомеров получались по обычным правилам через соотношение приведенных масс и по ним вновь строился РКР-потенциал. Погрешность в оценках ширин, вносимая пересчетом потенциалов, не превышает 5%, как установлено в расчетах комплекса $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}_2(B)$ с исходным и перестроенным РКР потенциалами.

Преддиссоциационные ширины колебательных уровней

Результаты вычислений полных преддиссоциационных ширин комплекса $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}_2(B)$ для избранных уровней в интервале $v = 10 - 30$ приведены в табл. 1. Очевидно, оценки ширин в ПА приближении оказываются сильно заниженными. Малость матричных элементов $\hat{V}(6)$ обусловлена ортогональностью начальной и конечной волновых функций, вычисляемых с одним и тем же гамильтонианом (12) [19]. Величины полных ширин колебательных уровней изотопомеров, полученные в приближении БО, представлены на рис. 1. Экспериментальные данные для $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}_2(B)$ взяты из работ [22], где приведены результаты обработки спектров высокого разрешения для $v = 10 - 20$ и исправленные оценки погрешностей данных спектроскопии низкого разрешения [20] для более высоких v . Для изотопомеров использованы экспериментальные значения ширин из работы [20]. Оценки погрешностей, воспроизведенные на рис. 1б, 1в, по-видимому, сильно занижены.

Вплоть до $v = 27$, когда доминирует одноквантовый канал распада комплекса, $\Delta v = v' - v = -1$, ширины монотонно возрастают с увеличением энергии возбуждения. При $v = 28$ величина колебательного кванта $\text{Br}_2(B)$ становится меньше

Таблица 1. Преддиссоциационные ширины колебательных уровней комплекса $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}_2(B)$, см^{-1}

v	Теория		Эксперимент [22]
	ПА	БО	
10	0.0006	0.022	0.15 ± 0.005
12	0.0009	0.038	—
14	0.0015	0.066	0.051 ± 0.005
16	0.0025	0.117	0.057 ± 0.006
17	0.0032	0.151	0.081 ± 0.008
18	0.0038	0.182	—
19	0.0046	0.236	—
20	0.0061	0.334	0.151 ± 0.015
21	0.0074	0.398	0.40 ± 0.1
23	0.0111	0.679	—
25	0.0159	1.108	1.09 ± 0.4
26	0.0185	1.426	2.38 ± 0.4
27	0.0002	1.780	3.12 ± 0.4
28	0.0004	0.050	2.50 ± 0.4
29	0.0005	0.080	2.88 ± 0.4
30	0.0008	0.124	1.88 ± 0.4

энергии диссоциации комплекса, и канал $\Delta v = -1$ закрывается. Скорость КП при этом падает. Теоретическая модель правильно воспроизводит данный эффект, однако уменьшение ширины оказывается слишком резким, что связано с пренебрежением взаимодействием между различными каналами распада при использовании одноканальной функции рассеяния продуктов Ψ_{ve}^0 . Другим проявлением взаимодействия каналов распада

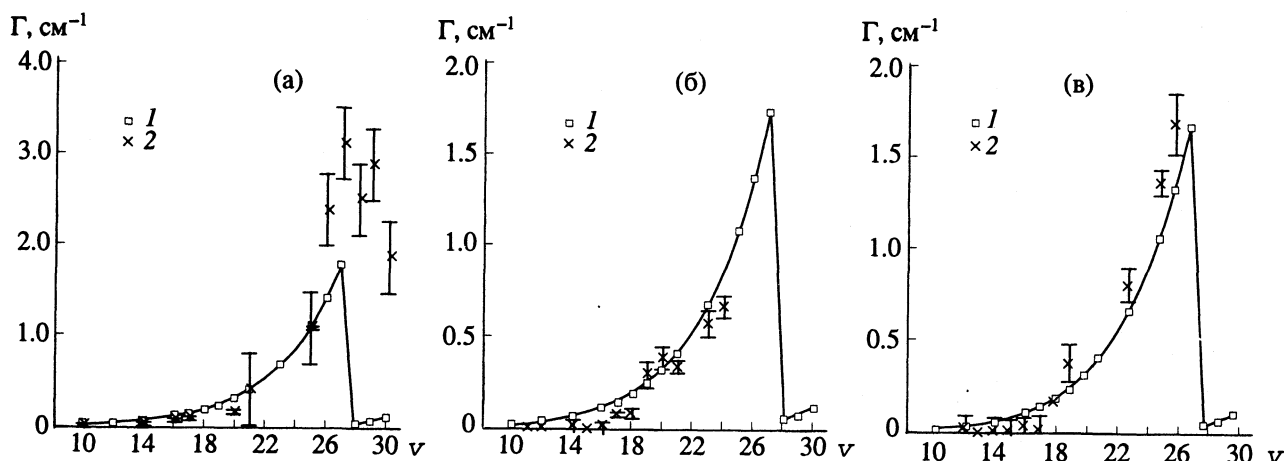


Рис. 1. Преддиссоциационные ширины колебательных уровней комплексов: а – $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}_2(B)$, б – $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}(B)$, в – $\text{Ne}\dots^{81}\text{Br}_2(B)$; 1 – теория, 2 – эксперимент [20] (б, в) и [22] (а).

Таблица 2. Колебательные распределения продукта КП комплекса $\text{Ne} \dots {}^{79}\text{Br}_2(B, v)$, отнесенные к вероятности доминирующего канала

Δv	БО	[22]	БО	[22]	БО	[22]
	$v = 10$		$v = 27$		$v = 28$	
-1	1.0000	1.0	1.0000	0.7	—	—
-2	0.0003	—	0.0180	1.0	1.0000	1.0
-3	—	—	0.0004	0.6	0.0320	0.6
-4	—	—	—	0.3	0.0012	0.4
-5	—	—	—	0.1	—	0.2

Примечание. Приведены теоретические (модель БО) и экспериментальные данные [22].

Таблица 3. Положения колебательных уровней (ΔE_v) и сдвиги линий перехода $X, 0 \rightarrow B, v$ ($\Delta \omega_v$) комплекса $\text{Ne} \dots {}^{79}\text{Br}_2(B)$, см^{-1}

v	2D		3D		$\Delta \omega_v$ [20]
	$-\Delta E_v$	$\Delta \omega_v$	$-\Delta E_v$	$\Delta \omega_v$	
12	63.45	6.09	56.08	7.80	5.70
14	63.34	6.28	55.89	7.99	6.59
16	63.18	6.5	55.67	8.21	6.66
17	63.10	6.62	55.55	8.33	6.82
18	63.02	6.74	55.43	8.45	6.74
19	62.92	6.88	55.29	8.59	6.52
20	—	—	55.13	8.75	7.04
21	62.70	7.2	54.97	8.91	7.97
22	—	—	54.79	9.09	7.50
23	—	—	54.60	9.28	7.57
24	—	—	54.39	9.49	7.65
25	62.12	8.00	54.16	9.71	7.38
26	61.94	8.25	53.91	9.96	8.01
27	61.73	8.53	53.64	10.24	8.80
28	61.51	8.83	53.34	10.54	9.10
29	61.26	9.16	53.01	10.87	9.59
30	60.97	9.52	52.64	11.23	9.62

Примечание. Теоретические значения получены в модели БО без учета (2D) и с учетом (3D) гармонической поправки на деформационное колебание, $\Delta \omega_v$ [20] — экспериментальные данные.

может оказаться второй максимум ширины при $v = 29$ (экспериментальные данные на рис. 1). Похожая зависимость, обнаруженная в теоретических расчетах КП комплекса $\text{Ne} \dots \text{I}_2(B)$ [29], была объяснена резонансными возбуждениями закрытого на асимптотике канала $v = -1$. Вопрос, с чем связан второй максимум ширины $\text{Ne} \dots \text{Br}_2(B)$ (и не является ли он следствием погрешности эксперимента), требует обращения к более точным теоретическим подходам.

В табл. 2 представлены рассчитанные и измеренные [22] колебательные распределения продуктов КП $\text{Ne} \dots {}^{79}\text{Br}_2(B, v = 10, 21, 28)$, нормированные на вероятность доминирующего канала. Недооценку заселенности уровней с низкими значениями v' следует также связать с некорректным описанием рассеяния продуктов.

Сдвиги колебательных уровней

Измеряемой характеристикой положения метастабильных уровней является сдвиг линии спектра возбуждения комплекса $X \rightarrow B, v$ относительно свободной молекулы галогена $\Delta \omega_v$. Если считать, что взаимодействие с атомом инертного газа слабо возмущает уровни энергии молекулярного фрагмента, сдвиг оказывается равен разности энергий нулевых ВДВ-колебаний подсистемы в основном и возбужденном состояниях

$$\Delta \omega_v = D_0^{X,0} - D_0^{B,v}, \quad (16)$$

где $D_0^{E,n}$ — энергия диссоциации комплекса в электронном состоянии $E = X, B$ при возбуждении NaI_2 на колебательный уровень v . Расчет абсолютных величин сдвигов в общем случае представляет достаточно сложную задачу, так как требует знания потенциальных поверхностей обоих состояний комплекса с приблизительно одинаковой точностью. В этом отношении система $\text{Ne} - \text{Br}_2$ оказывается исключением, так как потенциал взаимодействия в основном состоянии для нее также достаточно хорошо охарактеризован. Более того, $\text{Ne} \dots \text{Br}_2(X)$ остается единственным комплексом, для которого скорость КП известна из прямого спектроскопического эксперимента [30]. Межмолекулярный потенциал $\text{Ne} - \text{Br}_2(X)$, представленный в виде суммы морзевских взаимодействий (15), предложен в [26]. Параметры D , α и $\bar{R}$ равны 42.4 см^{-1} , 1.72 Å^{-1} и 3.68 Å , РКР-потенциал $\text{Br}_2(X)$ приведен в [28].

При расчете сдвигов приближенно учитывалась также нулевая энергия деформационных колебаний комплекса. Разложение потенциала взаимодействия в ряд Тейлора по углу деформации θ при фиксированных значениях R и r до второго порядка позволяет оценить вклад деформационных колебаний в гармоническом приближении [14]. Частота осциллятора определяется формулой

$$\omega_b = \left[\alpha^2 D (\mu R_0^2 + m r_v^2) (m \mu \mathcal{R}_v^2)^{-1} \right]^{1/2}, \quad (17)$$

где $R_0 = \langle \phi_0 | R | \phi_0 \rangle$, $r_v = \langle \chi_v | r | \chi_v \rangle$ и $\mathcal{R}_v^2 = R_0^2 + r_v^2/4$.

Рассчитанные в приближении БО энергии метастабильных состояний комплекса $\text{Ne} \dots {}^{79}\text{Br}_2(B)$, E_v^e , отсчитанные от диссоциационного предела, и абсолютные величины сдвигов линий приведены в табл. 3. Сравнение экспериментальных и теоретических оценок сдвигов иллюстрируется рис. 2.

Теоретическая кривая (полученная с учетом поправки $\omega_b/2$) при сдвиге на -1.7 см^{-1} , практически совпадает с аппроксимацией экспериментальных данных полиномом второго порядка от v . Нерегулярная зависимость измеренных значений сдвигов, по-видимому, является следствием ошибок эксперимента низкого разрешения [20]. Эксперименты более высокого качества обычно дают монотонную, почти квадратичную зависимость $\Delta\omega$ от v (см., например, [31] для комплекса $\text{Ne}\dots\text{Cl}_2(\text{B})$ и [32] для $\text{Ne}\dots\text{Br}_2(\text{B})$). Согласие рассчитанных и экспериментальных данных свидетельствует, что погрешности в относительных величинах энергий диссоциации основного и возбужденного состояний комплекса не превышает нескольких обратных сантиметров. Более важным кажется качественно правильное воспроизведение зависимости сдвига от v , подтверждающее корректность использованной в расчете формы потенциальной поверхности.

Для полноты уместно привести оценку преддиссоциационного времени жизни комплекса $\text{Ne}\dots{}^{79}\text{Br}_2(\text{X}, v=1)$, составившую 7 мкс при экспериментальном значении 8 ± 3 мкс [30]. Сравнение с результатом ПА-приближения (0.1 мкс [26]) служит дополнительным свидетельством в пользу возможностей приближения БО.

Корреляционные соотношения

Для качественной интерпретации и предсказания зависимостей скоростей КП слабо связанных систем чрезвычайно ценными оказываются простые корреляционные соотношения, связывающие динамические и структурные характеристики комплексов. Некоторые из обсуждавшихся в литературе корреляций были получены или обоснованы в рамках двумерных квантовых моделей различного уровня. Представляется полезным проанализировать соотношения этого рода на примере комплекса $\text{Ne}\dots\text{Br}_2(\text{B})$.

Хорошо известное соотношение, получившее название правила энергетической щели или правила щели момента [33], устанавливает связь ширины уровня с величиной колебательного кванта двухатомной молекулы ΔE_v . Это выражение было получено Бисвиком и Йортнером для линейной модели атом-гармонический осциллятор с использованием аналитической версии ПА-приближения [18]. Указывалось, что аналогичное соотношение верно и при учете ангармоничности [34]. Самый общий вид правила энергетической щели, часто используемый при анализе экспериментальных результатов, [31, 32]:

$$\Gamma_v = A \exp[-B(\mu\Delta E_v)^{1/2}], \quad (18)$$

где A и B – подгоночные параметры. На рис. 3 экспериментальные и теоретические данные для комплекса $\text{Ne}\dots{}^{79}\text{Br}_2(\text{B})$ представлены в коор-

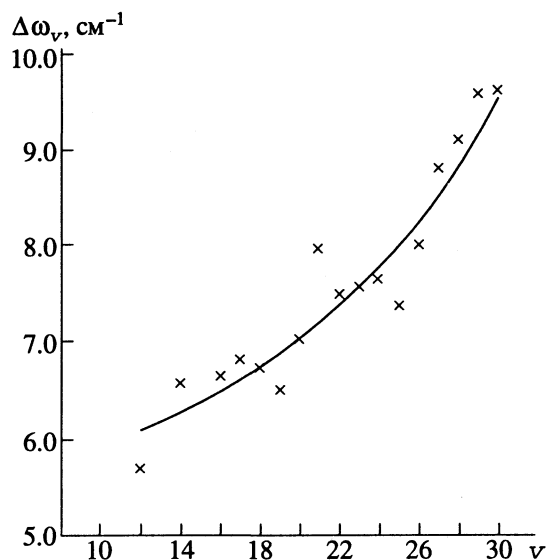


Рис. 2. Сдвиги линий перехода $X, 0 \rightarrow B, v$ в комплексе $\text{Ne}\dots{}^{79}\text{Br}_2(\text{B})$; точки – эксперимент [20], линия – расчет с учетом гармонической поправки на деформационное колебание и с вычетом 1.71 см^{-1} .

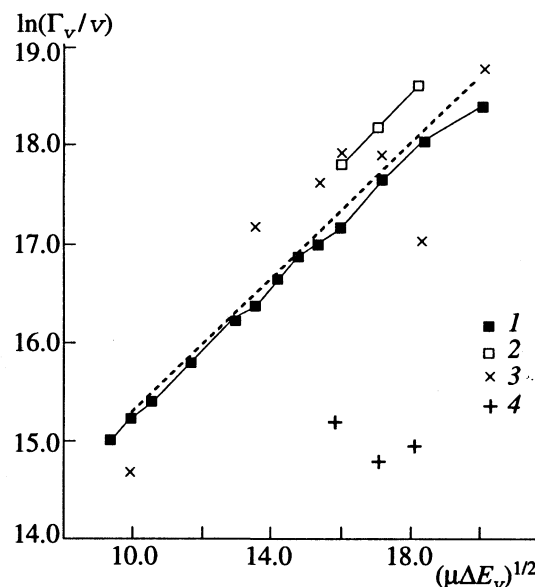


Рис. 3. Правило энергетической щели; теоретические (1, 2) и экспериментальные [22] (3, 4) данные для комплекса $\text{Ne}\dots{}^{79}\text{Br}_2(\text{B})$ при $v \leq 27$ (1, 3) и $v \geq 28$ (2, 4). Штриховая линия – линейная аппроксимация экспериментальных данных для $v \leq 27$.

дinataх $\ln(\Gamma_v/v) - (\mu\Delta E_v)^{1/2}$. Теоретическая зависимость очень близка к линейной и практически совпадает с линейной аппроксимацией экспериментальных точек. Большой разброс последних следует опять отнести к погрешностям эксперимента, так как обычно соотношение (18) выполняется с хорошей точностью (см., например, [31, 32]). Особо выделены данные для уровней $v = 28, 29$

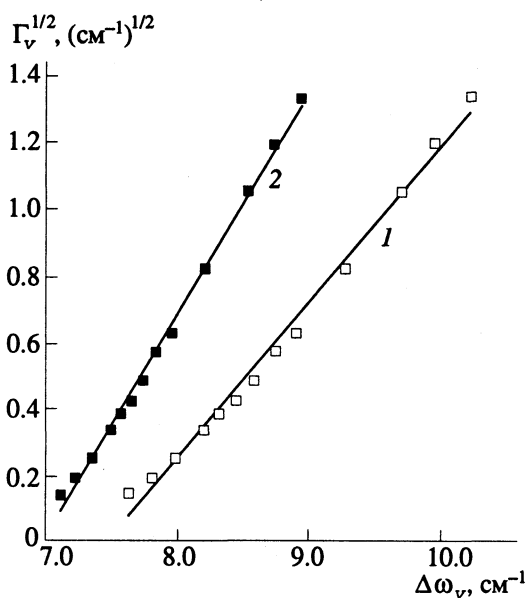


Рис. 4. Корреляция ширина–квадрат сдвига уровня. Теоретические данные для комплекса $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}_2(\text{B})$: величина сдвига рассчитана с учетом (1) и без учета (2) гармонической поправки на деформационное колебание.

и 30, распадающихся по каналу с потерей двух колебательных квантов $\Delta E_v = E_v - E_{v-2}$. Рассчитанная зависимость для этих состояний мало отличается от таковой для уровней $v < 28$, что вполне естественно следует из одноканальной модели распада, использованной для вывода (18) и в настоящих расчетах. Экспериментальные же точки, соответствующие высоким значениям v , резко выпадают из общей картины даже с учетом ошибок измерений. Правило энергетической щели нарушается в случае существенного взаимодействия каналов распада.

Следует отметить, что соотношение (18) корректно учитывает зависимость скорости КП от массы, так как величины A и B , полученные для изотопомеров Br_2 , практически одинаковы. К сожалению, отсутствие данных спектроскопии высокого разрешения не дает возможности более детально исследовать изотопные эффекты КП. Такой анализ для простой трехатомной системы мог бы быть полезен для объяснения значительного различия в скоростях КП модификаций комплексов SF_6 с Ag и SF_6 , которая была использована для эффективного разделения изотопов серы [6, 7].

Недавно Ле Роем с сотр. [19] предложено объяснение эмпирической корреляции преддиссоциационных ширин и сдвигов уровней слабосвязанных комплексов в основном состоянии [35]. Было показано, что в первом порядке теории возмущений по взаимодействию обе эти характеристики определяются матричными элементами

оператора $\hat{V}$ на волновых функциях приближения БО, причем сдвиг зависит от матричного элемента $\hat{V}$ линейно, а ширина – квадратично. Игнорируя зависимость от квантовых чисел, авторы [19] установили соотношение

$$\Gamma_v \approx \Delta\omega_v^2 \quad (19)$$

и проверили его в численных расчетах модельных систем.

Исследование новой корреляции (19) на примере КП комплексов $\text{Rg}\dots\text{Hal}_2$ представляет значительный интерес. К сожалению, в случае $\text{Ne}\dots\text{Br}_2(\text{B})$ наложение погрешностей измеренных значений ширин и сдвигов не позволяет включить в этот анализ экспериментальные данные, и мы ограничимся лишь теоретической проверкой соотношения (19).

На рис. 4 данные приближения БО для комплекса $\text{Ne}\dots^{79}\text{Br}_2(\text{B}, v \leq 27)$ представлены в координатах $\Gamma_v^{1/2} - \Delta\omega_v$ (чтобы избежать необходимости пересчета сдвигов уровней электронно-возбужденных состояний). Два набора точек соответствуют величинам сдвигов, оцененным с учетом и без учета поправки на нулевую энергию деформационных колебаний (16). Хотя полученные результаты убедительно подтверждают существование квадратичной корреляции ширин и сдвигов, следует иметь в виду, что теоретические модели, использованные здесь и в [19] для вывода соотношения (19), очень близки. Решение вопроса о том, насколько реальна корреляция ширины с квадратом сдвига требует привлечения результатов спектроскопии высокого разрешения.

Большое внимание авторы [19] уделили сравнению правила энергетической щели (18) и корреляции (19). Критика первого соотношения основывалась главным образом на некорректности ПА-приближения, использованного при его выводе [18]. Были приведены и численные примеры резкого нарушения правила энергетической щели при больших величинах $\hat{V}$. Эта критика кажется не совсем правомерной. На рис. 3 наглядно продемонстрировано сохранение корреляции (18) и при использовании модели БО, что вместе с многочисленными экспериментальными наблюдениями позволяет не связывать корректность правила энергетической щели с точностью ПА-приближения. Аргументы, полученные в случае сильного взаимодействия также не очень убедительны, так как в этом пределе становятся сомнительными сама возможность разделения переменных и применимость приближения золотого правила Ферми. Наконец, ситуации, в которых величина потенциальных членов, связывающих степени свободы, оказывается много больше упругой части ВДВ-потенциала, представляются маловероятными. По-видимому, оба корреляционных соотношения, подчеркивающие

разные аспекты динамики КП, – чувствительность скорости к энергетическим характеристикам молекулярного фрагмента (18) и к деталям потенциала взаимодействия (19) – имеют одинаковую ценность. Вопрос об области применимости этих корреляций не следует ставить в зависимости от точности модели, при помощи которой они установлены. В частном случае КП комплексов Rg...Hal₂ с малой величиной взаимодействия выполняются обе закономерности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Простые квантовые модели полезны для качественного анализа динамики колебательной предиссоциации. Действительно, основные особенности процесса удачно передаются даже при рассмотрении сильно упрощенной двумерной задачи. Более важной оказывается точность учета взаимодействия внутримолекулярной и реакционной степеней свободы. Как показывают настоящие результаты, корректные оценки энергий и предиссоциационных ширин уровней возможны лишь при использовании достаточно аккуратных приближений разделения переменных. Для описания же тонких деталей энергетических зависимостей скоростей КП при высоких возбуждениях разделение переменных вообще неприменимо.

Что касается конкретных результатов исследования комплексов Ne...Br₂(B), то наибольший интерес, по-видимому, представляют анализ изотопного эффекта и проверка корреляционных соотношений. Хорошее согласие теоретических и экспериментальных оценок характеристик КП следует воспринимать с некоторой осторожностью. Как известно [36, 37], двумерные модели обычно завышают скорость предиссоциации. Если принять во внимание, что использованная в расчетах потенциальная поверхность получена на основе экспериментальных данных также в пренебрежении деформационными колебаниями, можно допустить компенсацию недостатков потенциала и приближения сокращения размерности. Кроме того, не слишком надежен и основной объем доступной экспериментальной информации.

Авторы признательны Е.А. Пазюк и А.В. Столярову за предоставленную версию алгоритма Нумерова и помощь в работе со спектроскопическими потенциалами молекулы Br₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferguson E.E. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 5. P. 731.
2. Alexander M.L., Levinger N.E., Johnson M.A. et al. // J. Chem. Phys. 1986. V. 88. № 10. P. 6200.
3. Norwood K., Guo J.-H., Luo G., Ng C.Y. // Chem. Phys. 1989. V. 129. № 1. P. 109.
4. Keller A., Visticot J.P., Tsuchiya S. et al. // Dynamics of Polyatomic Van Der Waals Complexes / Ed. by K.C. Janda, N. Halberstadt. N.Y.: Plenum Press, 1990. P. 130.
5. Ewing G.E. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 18. P. 4662.
6. Philloppoz J.M., Zellweger J.M., Van Den Bergh H., Monot R. // Ibid. 1984. V. 88. № 18. P. 3936.
7. Monot R., Van Den Bergh H. // Proc. 15th Int. Symp. Rarefied Gas Dynamics. 1986. V. 2. P. 3.
8. Levy D.H. // Adv. Chem. Phys. 1981. V. 47. Pt. I. P. 323.
9. Janda K.C. // Ibid. 1985. V. 60. P. 201.
10. Halberstadt N., Beswick J.A., Janda K.C. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 7. P. 201.
11. Roncero O., Beswick J.A., Halberstadt N. et al. // Ibid. 1990. V. 92. № 6. P. 3348.
12. Gray S.K., Wozny C.E. // Ibid. 1989. V. 91. № 12. P. 7671.
13. Woodruff S.B., Thompson D.L. // Ibid. 1979. V. 71. № 1. P. 376.
14. Wozny C.E., Gray S.K. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1988. B. 92. № 3. S. 236.
15. Davis M.J., Gray S.K. // J. Chem. Phys. 1986. V. 86. № 10. P. 5389.
16. Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // Ibid. 1993. V. 98. № 7. P. 5486.
17. Ewing G.E. // Dynamics of Polyatomic Van Der Waals Complexes / Ed. by K.C. Janda, N. Halberstadt. N.Y.: Plenum Press, 1990. P. 9.
18. Beswick J.A., Jortner J. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 5. P. 2277.
19. Le Roy R.J., Davies M.R., Lam M.E. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 6. P. 2167.
20. Swartz B.A., Brinza D.E., Western C.M., Janda K.C. // Ibid. 1984. V. 88. № 25. P. 6272.
21. Thommen F., Evard D.D., Janda K.C. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. № 11. P. 5295.
22. Cline J.I., Evard D.D., Reid B.P. et al. // Structure and Dynamics of Weakly Bound Complexes // Ed. by A. Weber. Reidel, Dordrecht, 1987. P. 533.
23. Sivakumar N., Cline J.I., Bieler C.R., Janda K.C. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 147. № 6. P. 561.
24. Боум А. // Квантовая механика: основы и приложения. М.: Мир, 1990. 720 с.
25. Morales D.A. // Chem. Phys. 1989. V. 132. № 1/2. P. 165.
26. Buchachenko A.A., Stepanov N.F. // Spectrosc. Lett. 1992. V. 25. № 2. P. 189.
27. Bobetic M.V., Barker J.A. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. № 6. P. 2367.
28. Barrow R.F., Clarck T.C., Coxon J.A., Yee K.K. // J. Mol. Spectrosc. 1974. V. 51. № 3. P. 428.
29. Roncero O., Campos-Martinez J., Cortina A.M. et al. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 148. № 1. P. 62.
30. Sivakumar N., Evard D.D., Cline J.I., Janda K.C. // Ibid. 1987. V. 137. № 5. P. 403.
31. Cline J.I., Evard D.D., Thommen F., Janda K.C. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 3. P. 1165.
32. van de Burgt L.J., Nicolai J.-P., Heaven M.C. // Ibid. 1984. V. 81. № 12. Pt. I. P. 5514.
33. Ewing G.E. // Ibid. 1979. V. 71. № 6. P. 3143.
34. Beswick J.A., Jortner J. // Mol. Phys. 1980. V. 39. № 5. P. 1137.
35. Miller R.E. // Sci. 1988. V. 240. P. 447.
36. Beswick J.A., Delgado-Barrio G. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 8. P. 3656.
37. Zhang D.H., Zhang J.Z.H. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 4. P. 1575.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.54

СОРБЦИЯ ВОДЫ ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ МЕМБРАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ, ОБРАБОТАННЫМИ РАСТВОРОМ ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА

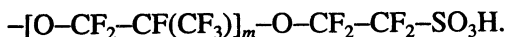
© 1994 г. Б. В. Гостев, В. Е. Островский

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

Поступила в редакцию 19.04.93 г.

Методом адсорбционной калориметрии исследованы сорбция и десорбция паров воды перфторированным полимерным мембранным материалом типа "Nafion", обработанным раствором хлорного железа. Установлено, что дифференциальная теплота сорбции снижается от 63.6 кДж/моль на сухом образце до 46.1 кДж/моль при $n = 3$ (n – число сорбированных молекул воды в расчете на 1 группу $-SO_3H$). Показано, что обработка мембраны раствором хлорного железа частично нейтрализует ее специфические свойства в отношении сорбции воды.

В данной работе исследовали материал, полученный на основе ионообменной мембраны МФ-4СК типа "Nafion". Основные углеродные цепи исследованной мембраны содержат перфторэтиленовые звенья, а боковые цепи имеют состав



В работе [1] приведены данные о сорбции паров воды материалом указанного состава.

В данной работе изложены результаты о сорбции воды материалом, в который введены ионы железа, в том числе – результаты исследования скорости десорбции с увлажненных образцов и калориметрические данные о тепловых эффектах при сорбции сухим полимером. Исследованию химической специфики материала типа "Nafion" посвящены работы [2 - 7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения теплоты сорбции использовали, как и в [1], дифференциальный микрокалориметр ФОСКА [8, 9] с термометрами сопротивления. Тепловые эффекты автоматически записывали в масштабе 82.1 мДж на 1 см² диаграммной ленты самописца. Измеряемые количества тепла превышали абсолютную погрешность измерений в 100 раз и более. Исходный материал, экспериментальные установки, методика обработки образцов раствором хлорного железа и основные методические приемы, использованные при подготовке образцов для исследования, описаны в [1].

В данной работе измерения проводили на двух образцах. Образец 1 предварительно обрабатывали 0.5 н. раствором хлорного железа, выдерживали в атмосфере комнаты до прекращения

изменения массы (5.40 г) и затем измеряли термическую десорбцию с него паров воды в вакууме. Методика подготовки образца 1 к опытам идентична методике, описанной в [1] для образца 9.

Опыты по десорбции в вакууме проводили в стеклянной установке следующим образом. Пробирку с образцом термостатировали при заданной температуре, подключали краном к обезгаженной и охлажденной до 77 К пробирке с перетяжкой и десорбировали пары воды в течение определенного времени. Затем охлажденную пробирку с десорбировавшейся водой отпаивали по перетяжке, взвешивали, разрезали на две части, испаряли воду при 380 К и взвешивали сухую пробирку. Рассчитывали массу воды, десорбировавшейся с образца в пробирку. Провели несколько опытов по десорбции в изотермических условиях. После этого пробирку с образцом термостатировали при более высокой температуре и проводили опыты, как описано выше, и т.д.

Образец 2 обрабатывали 0.5 н. раствором хлорного железа, выдерживали в атмосфере комнаты до прекращения изменения массы (4.17 г), помещали в ампулу переносного стеклянного прибора и высушивали в вакууме по методике для образца 6 из работы [1]. Перед опытами серии 1 высушивание образца проводили при 443 К. После серии 1 вновь высушивали образец, но уже при 408 К, и проводили опыты серии 2.

Стеклянный прибор включал в себя ампулу с образцом и пробирки с аналитическими навесками дистиллированной воды от 10 до 26.5 мг. Навески воды были заключены в герметизированные тонкостенные стеклянные шарики. После вакуумной термической осушки образца прибор отпаивали от установки и опускали ампулу в калориметр. При этом внутри прибора сохранялся

вакуум около 10^{-3} Торр. Опыты проводили следующим образом. Разбивали один из стеклянных шариков с водой магнитным стержнем с использованием внешнего магнита. Испаряющаяся вода сорбировалась образцом. Сорбция сопровождалась выделением тепла. Записывали термокинетическую кривую вплоть до прекращения избыточного теплового потока от ампулы с образцом к термостату. Затем разбивали другой шарик с водой и т.д. Каждая навеска сорбировалась практически полностью, полноту сорбции контролировали, как описано в [1]. Количество выделившегося тепла в каждом опыте рассчитывали по площади под термокинетической кривой. Относительная погрешность измерений мольного количества тепла была в пределах 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Рассмотрим вначале результаты, полученные при исследовании термической десорбции в вакууме с образца 1, обработанного раствором хлорного железа (рис. 1, кривая 0A). По оси абсцисс отложена продолжительность десорбции (τ , с) при различных температурах (T , К); по оси ординат – относительная процентная убыль массы образца ($100 m_{H_2O}/m_p$, где m_{H_2O} – масса десорбированной воды, m_p – масса образца до десорбции). Масса групп $-SO_3H$ составляла 4.05% от массы полимера, отсюда имеем $n = 1$, когда $m_{H_2O}/m_p = 0.90$ (n – число сорбированных молекул воды в расчете на одну группу $-SO_3H$). При каждой указанной на рис. 1 температуре десорбцию проводили в течение 9×10^3 с. Для сопоставления на рис. 1 дана кривая 0B, отвечающая десорбции воды в аналогичных условиях с образца, не обработанного хлорным железом.

На рис. 2 приведены результаты калориметрического исследования сорбции паров воды образцом 2. По оси абсцисс отложено процентное содержание воды в массе полимера; по оси ординат – мольная теплота сорбции. Длина горизонтальных отрезков отвечает количеству сорбированных паров в каждом данном опыте. Цифра над отрезком обозначает номер серии опытов. Значение $Q_L = 44.13$ кДж/моль – теплота конденсации паров воды на поверхности жидкости при 293 К. Точечная кривая на рис. 2 отвечает, по данным [1], дифференциальной теплоте сорбции паров воды на полимере, не обработанном раствором хлорного железа. В серии 2 образец перед опытами содержал воду в количестве 0.45 мас. %, поэтому первый опыт этой серии не отвечает сорбции на сухом образце.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из рис. 1 видно, что после приведения образцов в равновесие с атмосферой комнаты с образца,

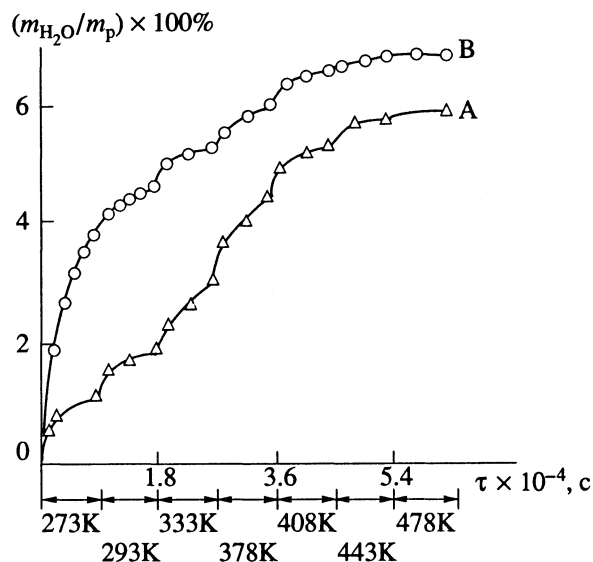


Рис. 1. Десорбция паров воды в вакууме: 0A – образец 1; 0B – образец сравнения.

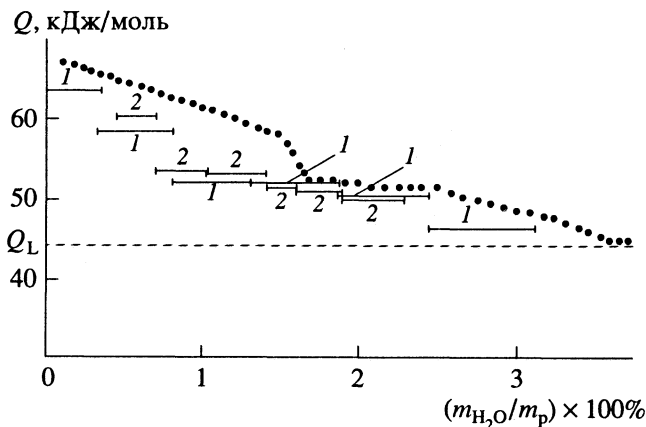


Рис. 2. Калориметрические результаты (цифра над отрезком обозначает серию опытов, точечная кривая – дифференциальная теплота сорбции паров воды на материале, не обработанном раствором хлорного железа, по данным [1]).

обработанного раствором хлорного железа, может быть десорбировано на 17% меньше воды, чем с образца, не обработанного раствором $FeCl_3$. Вместе с тем скорость десорбции воды при 273 К значительно выше на образце, не содержащем железа; при более высоких температурах отличия скоростей десорбции воды с образцов не столь велики.

Если предположить, что одинаковы средние мольные изменения энтропии при сорбции воды на сравниваемых образцах, то на основании результатов рис. 1, по-видимому, можно ожидать следующее. Средняя мольная теплота сорбции на образце, обработанном хлорным железом, несколько меньше, чем на образце сравнения, и именно поэтому равновесная сорбция на этом образце понижена; низкая скорость десорбции

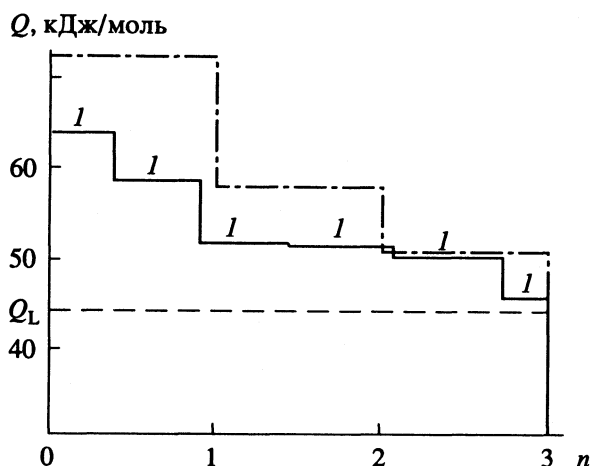


Рис. 3. Сопоставление интегральных молярных теплот сорбции воды мембраной, серия 1, образец 2 (сплошная линия), и разбавления серной кислоты водой (штрих-пунктир).

воды при 273 К с образца, содержащего железо, может быть объяснена пониженной скоростью диффузии сорбата в порах сорбента. Действительно, как видно из рис. 2, обработка сорбента раствором хлорного железа понижает теплоту сорбции воды. С другой стороны, из литературы известно [10, 11], что обработка материала типа “Nafion” раствором FeCl_3 приводит к осаждению в порах мембраны структурированных микрочастиц, в состав которых входят железо, кислород и водород. Заполнение пор этими микрочастицами затрудняет диффузию воды и снижает скорость десорбции паров воды в вакуум. Вследствие того, что процессы диффузии протекают с энергией активации, эффект понижения скорости диффузии наиболее отчетливо выражен при низкой температуре.

В работе [1] установлено, что теплота сорбции воды мембраной, содержащей функциональные группы $-\text{SO}_3\text{H}$, практически равна теплоте поглощения паров воды серной кислотой, если сравнение проводить при одинаковых значениях n . Каждая группа $-\text{SO}_3\text{H}$ в такой мембране химически отличается от молекулы серной кислоты лишь тем, что группа $-\text{SO}_3\text{H}$ в первом случае связана с углеродной цепью, а во втором случае — с гидроксилом $-\text{OH}$. Это означает, что специфические свойства серной кислоты в отношении взаимодействия с водой определяются свойствами группы $-\text{SO}_3\text{H}$, а не группы $-\text{OH}$.

На рис. 3 графически сопоставлены вплоть до $n = 3$ интегральная теплота сорбции паров воды мембраной, обработанной раствором хлорного железа (образец 2, серия 1), с интегральной теплотой разбавления серной кислоты конденсирующимися парами воды. Данные о теплоте разбавления заимствованы из [12]. Значения молярных интегральных теплот вплоть до $n = 3$ составляют

160.6 кДж/моль для сорбции мембраной и 181.4 кДж/моль для разбавления кислоты (для сорбции паров воды мембраной с группами $-\text{SO}_3\text{H}$ до обработки раствором FeCl_3 соответствующая величина равна 185.5 кДж/моль [1]). Наиболее наглядным является сопоставление так называемых “чистых” (за вычетом теплоты конденсации пара) интегральных тепловых эффектов. Они составляют: для серной кислоты, для мембраны до обработки раствором FeCl_3 и для мембраны, обработанной раствором FeCl_3 , 49.0; 53.1; 28.2 кДж/моль соответственно.

Таким образом, насыщение объема мембраны хлорным железом частично нейтрализует специфические свойства мембраны в отношении сорбции воды. Этот результат находится в соответствии с тем, что равновесная сорбция воды мембраной, содержащей железо, ниже, чем сорбция мембраной, не обработанной раствором FeCl_3 . Приведенные результаты дополняют и уточняют калориметрические и сорбционные данные [4] о сорбции воды перфторированной мембраной с функциональными группами $-\text{SO}_3\text{H}$, обработанной раствором хлорного железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гостев Б.В., Островский В.Е. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1255.
2. Буянов Р.А., Криворучко О.П. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 765.
3. Vertes A., Ranogajec-Komor M., Gelenser P. // Acta Chim. Acad. Sci. Hungarica. 1979. V. 77(1). P. 55.
4. Rodmacq B., Coey J.M., Escoubes M. et al. // Water in Polymers. ASC Symp. Ser. 127 / Ed. by S.P. Rouland. Washington, 1980. P. 487 - 504.
5. Pan H.K., Yarrusso D.J., Knapp G.S. et al. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 10. P. 4736.
6. Pan H.K., Meagher A., Pinery M. et al. // Ibid. 1985. V. 82. № 3. P. 1525.
7. Чибирова Ф.Х., Захарьин Д.С., Седов В.Е. и др. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 8. С. 1137.
8. Островский В.Е., Добровольский Н.Н., Карнович И.Р., Фролов Ф.Я. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 3. С. 550.
9. Островский В.Е. Исследование каталитических процессов (Методические вопросы калориметрических исследований). М.: НИИТЭХИМ, 1977. С. 63.
10. Rodmacq B., Pinery M., Coey J.M.D. et al. // J. Polymer Sci. 1982. V. 20. № 4. P. 603.
11. Pinery M., Jesior J.C., Coey J.M.D. // J. Membr. Sci. 1985. V. 24. № 3. P. 325.
12. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.Д. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.02

СТРУКТУРА АДсорбЦИОННЫХ СЛОЕВ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИГНИНА

© 1994 г. Н. А. Мамлеева, Т. Р. Писарева, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 31.05.93 г.

Проведено физико-химическое исследование сорбции катионного красителя метиленового голубого (МГ) лигнином (ЛГ) из водных растворов. Установлено, что сорбция МГ необратима. Отмечено, что сорбция МГ на ЛГ обусловлена взаимодействием катионов красителя с карбоксильными, гидроксильными и другими отрицательно заряженными функциональными группами полимера, а также дисперсионными взаимодействиями красителя с ароматическими и алифатическими группами полимера. Показано, что сорбция МГ лигнином сопровождается агрегацией красителя в адсорбционном слое. Рассмотрены пути повышения эффективности процесса сорбции красителей ЛГ.

В работе [1] изучено воздействие растворителя на лигнин (ЛГ) и комплексообразование метиленового голубого (МГ) с водорастворимым лигнином (ЛГр) в растворе. В данной работе продолжено физико-химическое исследование сорбционных свойств ЛГ. Она посвящена изучению кинетики сорбции МГ на нерастворимом в воде образце лигнина (ЛГн), а также изучению таких факторов, определяющих структуру адсорбционного слоя, как механизм сорбционного взаимодействия красителя с поверхностью носителя и межмолекулярные взаимодействия в адсорбционном слое.

В качестве метода исследования адсорбционных систем использовали метод спектроскопии диффузного отражения.

Растворы МГ с концентрацией более 10^{-5} М анализировали, разбавляя до концентраций, соответствующих области выполнения закона Ламберта–Бера ($c \leq 10^{-5}$ М), где, согласно [2], отношение оптических плотностей в спектре поглощения растворов метиленового голубого $D_{665}/D_{610} = 2.0$. Концентрацию ЛГр в растворе определяли по величине оптической плотности при $\lambda = 400$ нм с использованием предварительно полученной калибровочной кривой.

Спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения (ДО) адсорбатов МГ регистрировали на спектрофотометре СФ-10.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбцию МГ проводили из водных растворов (рН 6.9) при $t = 20^\circ\text{C}$ при постоянном перемешивании ($V_{\text{р-ра}} = 12$ мл, $m_{\text{ЛГ}} = 0.2$ г). Через 35 сут контактный раствор отделяли декантацией, центрифугировали в течение 10 мин на центрифуге МРВ-6 (4000 об/мин), затем анализировали спектрофотометрически. Опыты по изучению десорбции красителя проводили, разбавляя контактный раствор в 2 раза. Продолжительность опытов составила 35 сут.

Концентрация красителя и его комплекса с ЛГр в контактном растворе определяли из электронных спектров поглощения в соответствии с результатами наших исследований комплексообразования ЛГр с МГ [1] из следующих соотношений: $[P] = D_{665}/(\epsilon_1 + \epsilon_2 K[L])$; $[P] + [PL] = D_{665}(1 + K[L]) / (\epsilon_1 + \epsilon_2 K[L])$, где сохраняются те же обозначения, что и в работе [1]. При расчете использовали значения $\epsilon_1 = 6.3 \times 10^4$ л/(моль см), $\epsilon_2 = 3.0 \times 10^4$ л/(моль см), $K = (1.8 \pm 0.1) \times 10^4$ л/моль [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сорбция лигнином красителя из растворов с концентрацией МГ $\sim 1 \times 10^{-5}$ М осуществляется практически в течение нескольких минут. Исследование кинетики сорбции МГ ($c = 1 \times 10^{-4}$ М) на ЛГн показало, что основная часть красителя адсорбируется в течение первых двух часов; далее процесс сорбции продолжается медленно и кинетическая кривая постепенно выходит на насыщение через 35 сут (рис. 1). Было установлено, что сорбция МГ практически необратима, так как в течение 35 сут не удалось десорбировать краситель с поверхности ЛГ; наоборот, в некоторых случаях при проведении опытов по десорбции наблюдали рост величины адсорбции Г (рис. 2). Эти данные, по-видимому, свидетельствуют о медленном набухании полимера в водной среде, которое приводит к постепенному увеличению внутренней поверхности, доступной для адсорбата.

На рис. 2 приведена зависимость величины сорбции МГ от концентрации красителя в контактном растворе (P) [1] и от общей его концентрации (P_0), включая комплекс [2].

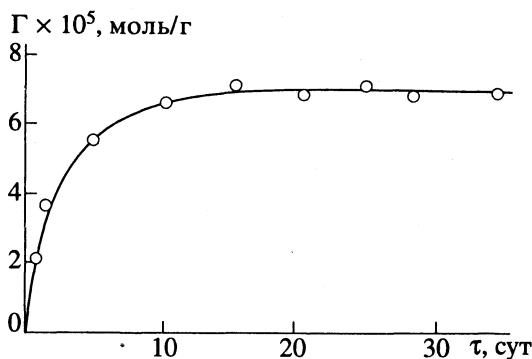


Рис. 1. Кинетическая кривая сорбции МГ на лигнине ($[P_0]_{исх} = 1 \times 10^{-4}$ М).

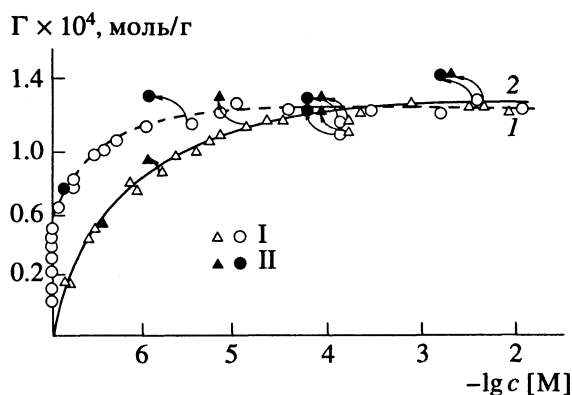


Рис. 2. Зависимости величины сорбции Γ_{MG} от концентрации c свободного красителя (I) и от общей концентрации МГ (2): I — адсорбция, II — десорбция.

Из рис. 2 видно, что в области начального участка кривой сорбции 1, где концентрация красителя P в растворе близка к нулю, концентрация комплекса PL значительна. Существенное различие в ходе кривых рис. 2 указывает на необходимость учета процесса комплексообразования в растворе, что позволяет избежать ошибок при определении величин адсорбции Γ_{MG} и исключает получение аномальных кривых сорбции, подобных приведенным в работе [3].

Почти вертикальный начальный участок кривой 1 свидетельствует о практически полном поглощении МГ из водного раствора, что обычно связывают с сильным взаимодействием катиона красителя с отрицательно заряженными центрами носителя [1, 2, 4]. Кроме того, можно предположить, что сорбция МГ обусловлена взаимодействием красителя с ароматическими группами носителя. Тот факт, что комплексы МГ с ЛГр (электронейтральные или с полностью скомпенсированным положительным зарядом) при условном представлении их как PL присутствуют в контактном растворе при $[P_0] \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ М в значительно более высоких концентрациях, чем мономеры красителя, указывает на определяющую

роль электростатических взаимодействий в процессе сорбции красителя на ЛГ. Тем не менее, следует подчеркнуть, что все формы красителя, присутствующие в контактном растворе, присутствуют в тех или иных концентрациях и на поверхности полимера.

На рис. 3 приведены спектры диффузного отражения МГ, адсорбированного на ЛГн. При самых низких величинах адсорбции ($\Gamma_{MG} = (0.1 - 0.4) \times 10^{-5}$ моль/г) спектр ДО имеет минимум, соответствующий максимальному поглощению при $\lambda = 680$ нм, и небольшое плечо при $\lambda = 620 - 630$ нм, т.е. по сравнению с раствором красителя наблюдается bathochromный сдвиг на 15 нм [1]. Максимум поглощения МГ в водном растворе при 665 нм соответствует электронному $\pi-\pi^*$ -переходу. Bathochromный сдвиг полосы, принадлежащей $\pi-\pi^*$ -переходу, указывает на увеличение полярности окружения хромофорной группы при разрушении гидратной оболочки адсорбированного МГ [5].

Bathochromное смещение максимума поглощения наблюдали при образовании комплекса красителя с ЛГр [1], комплексообразовании с анионным красителем — эозином [6], при ассоциации с салицилатом натрия и мочевиной [7], а также для МГ, адсорбированного на монтмориллоните натрия [2]. Максимум поглощения при 670 нм был отнесен авторами [2] к поглощению адсорбированного мономера МГ.

Полученные экспериментальные данные не позволяют сделать какие-либо выводы относительно ориентации катиона МГ на поверхности ЛГ. Учитывая, что энергетически наиболее выгодна плоская ориентация катионного красителя на поверхности носителя, можно полагать, что, как и в других системах [8, 9], в данном случае реализуется именно этот вариант ориентации молекул адсорбата в адсорбционном слое.

Можно предположить, что основной вклад в поглощение с максимумом 680 нм дает мономер адсорбированного МГ. Зависимость эквивалента оптической плотности, рассчитанного по формуле Кубелки—Мунка $D' = (1 - R)^2 / 2R$, где R — коэффициент диффузного отражения [10], для $\lambda = 680$ нм от величины Γ отклоняется от закона Ламберта—Бера (рис. 4). Эти данные свидетельствуют о присутствии в адсорбционной системе агрегатов МГ, доля которых возрастает с увеличением поверхностной концентрации красителя. Что касается размеров образующихся агрегатов, то, вероятнее всего, процесс ассоциации не завершается на стадии образования димеров. В пользу этого свидетельствует различный вид спектров ДО и спектров поглощения растворов МГ, содержащих димеры и характеризующихся выраженным максимумом при 610 нм [1, 2, 11].

Как видно из рис. 3, увеличение Γ_{MG} на поверхности носителя сопровождается расширением спектра в коротковолновую область ($\lambda < 620$ нм). Отмечаемый “метахромный эффект” наблюдали

при повышении концентрации раствора и объясняли образованием более крупных, чем димер, ассоциатов МГ [11].

Можно выделить несколько причин агрегации МГ в адсорбционном слое. Одна из них связана с ростом доли агрегатов красителя при повышении концентрации раствора. Так, при концентрации 1×10^{-6} М доля димеров не превышает 5%, при $c = 1 \times 10^{-4}$ М – более 20%. Ассоциация МГ осуществляется за счет дисперсионных взаимодействий π -систем [2, 11], поэтому образовавшиеся двухзарядные катионы (димеры) и другие ассоциаты с более высоким положительным зарядом могут непосредственно участвовать в адсорбционном взаимодействии с ЛГн. По данным [2, 11], в области концентраций растворов $c \leq 2 \times 10^{-4}$ М доля агрегатов более высокого порядка, чем димер, незначительна, поэтому можно ограничиться представлением о сорбции димеров. В этом случае на поверхности адсорбента возможно образование слоистых структур с плоским расположением димера МГ. Наряду с непосредственной адсорбцией, образование агрегатов красителя на поверхности носителя возможно и вследствие концентрирования вещества в адсорбционной фазе в процессе формирования адсорбционного слоя.

Сопоставление рис. 3, 4 с кривыми рис. 2 позволяет отметить, что наиболее существенные изменения спектров ДО, обусловленные ассоциацией красителя, наблюдаются для величин адсорбции, соответствующих начальному участку кривой сорбции. В этой области концентраций раствора сорбция МГ осуществляется на наиболее активных центрах поверхности носителя, где могут возникать высокие локальные концентрации красителя, что благоприятствует межмолекулярным взаимодействиям.

Убедительные доказательства присутствия агрегатов МГ на поверхности носителя не позволяют рассматривать адсорбционный слой красителя, соответствующий насыщению на кривой сорбции, как монослой не взаимодействующих между собой молекул. Это указывает на некорректность использования этой величины сорбции красителя для определения величины удельной поверхности. Очевидно, что полученные из этих данных значения $S_{уд}$ могут быть многократно завышены, о чем свидетельствуют и результаты подобного расчета, проведенные в работе [3].

В работе [1] мы отмечали, что адсорбент ЛГн содержит значительные концентрации ионизированных карбоксильных и гидроксильных групп; что обеспечивает сильные электростатические взаимодействия этих групп с катионом МГ. Наряду с ними в адсорбционном взаимодействии, по-видимому, участвуют ароматические и алифатические функциональные группы фенилпропановых единиц носителя. Сочетание электростатических взаимодействий катиона красителя с отрицательно заряженными центрами ЛГн, носящих локальный

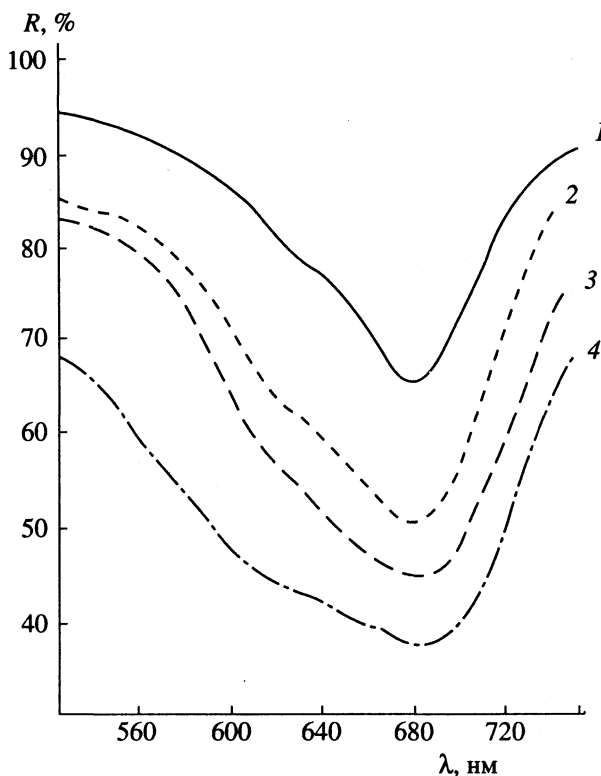


Рис. 3. Спектры ДО адсорбатов МГ на ЛГ при различных значениях Γ_{MG} : 1 – 0.2×10^{-5} , 2 – 1.5×10^{-5} , 3 – 3.5×10^{-5} , 4 – 9.0×10^{-5} моль/г.

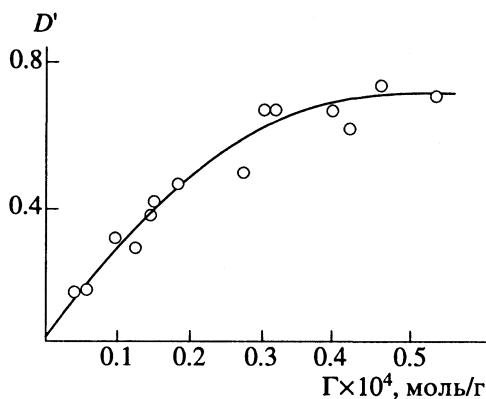


Рис. 4. Зависимость D'_{680} от величины адсорбции Γ_{MG} .

характер, с аддитивными по своей природе дисперсионными взаимодействиями π -электронов красителя с ароматическими и алифатическими радикалами поверхности может быть одной из причин необратимого характера сорбции МГ.

В этом случае ранее установленный обратимый характер взаимодействия МГ с ЛГр [1] можно объяснить количественным составом ЛГр и ЛГн. У последнего, как показано в [1], значительно выше содержание ароматических функциональных групп. Видимо, и это согласуется с данными

исследования комплексообразования и сорбции МГ на различных носителях [8, 9], наличие ароматических функциональных групп способствует протеканию необратимого процесса сорбции. Практически необратимый характер сорбции МГ может также объясняться низкой константой скорости десорбции ассоциатов МГ с поверхности ЛГн. И, наконец, модифицирование поверхности в водной среде, и, в частности, набухание полимера, возможно, дает наиболее серьезные объяснения десорбционного гистерезиса на кривых сорбции рис. 2.

Сопоставление полученных результатов с данными по адсорбции МГ другими носителями показывает, что с точки зрения предельной величины адсорбции лигнин не уступает саже, хотя и немного проигрывает этому сорбенту в скорости поглощения растворенного вещества [8]. В то же время предельная величина адсорбции МГ и ЛГн (1.3×10^{-4} моль/г) приблизительно в 10 - 20 раз ниже, чем у активированных углей [8].

Очевидно, что задача получения адсорбента на основе ЛГ включает в себя решение нескольких вопросов. 1) Устранение основного недостатка ЛГ – загрязнения контактного раствора вследствие перехода в раствор низкомолекулярных фракций полимера. 2) Повышение сорбционной емкости адсорбента. 3) Увеличение скорости сорбции красителя.

Решение этих вопросов возможно на пути химического модифицирования ЛГ с целью изменения состава функциональных групп и пористости

носителя, а также изменения условий проведения сорбции, позволяющих влиять как на свойства адсорбента, так и на свойства красителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамлеева Н.А., Писарева Т.Р., Лунин В.В. // Журн. физ. химии. В печати.
2. Bergmann K., O'Konski C.T. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. № 10. P. 2169.
3. Понькина И.А., Гелес И.С., Литвинова В.Б. // Химия древесины. 1990. № 4. С. 81.
4. Лебтахи Х. // Коллоидно-химические свойства технических лигнинов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1988. 239 с.
5. Миронов В.А., Янковский С.А. // Спектроскопия в органической химии. М.: Химия, 1985. 231 с.
6. Zober G., Schutz H., Klarner R. // Z. Chem. 1974. № 7. S. 272.
7. Touton E., Tishen P. // J. Pharm. Sci. 1986. V. 75. № 4. P. 384.
8. Мамченко А.В., Мартич В.Е., Якимова Т.И. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1461.
9. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфитта, К. Рочестера. М., 1986. 490 с.
10. Степанов Б.И. // Спектроскопия светорассеивающих сред. Минск: Изд-во АН БССР, 1963. 212 с.
11. Braswell E.H. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 16. P. 3653.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭНТРОПИЯ РЯДА УГЛЕВОДОРОДОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖЕ

© 1994 г. А. А. Лопаткин, Р. С. Петрова

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

Поступила в редакцию 16.07.93 г.

С использованием газохроматографических данных рассчитаны термические составляющие энтропии для 10 веществ (углеводородов), адсорбированных на плоской, однородной поверхности графитированной термической сажи. Найдено, что рассчитанные термические энтропии очень близки к соответствующим энтропиям жидких адсорбатов при тех же температурах, а для большинства веществ практически совпадают с ними. Расчетная формула для термической энтропии получена строгим термодинамическим путем без всяких допущений и содержит лишь одну модельную величину – “масштабную единицу” измерения адсорбирующей поверхности, т.е. эффективную площадь молекулы адсорбата.

В работах [1, 2] был проведен расчет так называемой **термической энтропии** ($\tilde{S}_{\text{терм}}^s$) для некоторых углеводородов, адсорбированных в цеолитах NaX. Тильда $\tilde{}$ здесь и далее обозначает интегральную или среднемольную величину, индекс s указывает на избыточный характер величины. Расчет проводился по **адсорбционным** данным с помощью полученных ранее **термических** уравнений адсорбции, т.е. уравнений типа $p = p(\theta, T)$, где θ – степень заполнения полостей цеолита адсорбатом, p – равновесное давление адсорбируемого газа при данном значении θ , T – температура. Было найдено, что во всех рассмотренных случаях энтропия $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ практически полностью совпадает с энтропией соответствующего жидкого адсорбата при той же температуре, при которой проводился адсорбционный эксперимент. Объяснение такого совпадения пока не найдено. Можно лишь упомянуть, что неоднократно, начиная, наверное, с работ Поляни, высказывалось мнение о жидкоподобности адсорбата в поле адсорбента. Поэтому представляло особый интерес выяснить, ограничивается ли наблюдаемый эффект только адсорбцией на цеолитах и, может быть, на других микропористых адсорбентах или имеет более общий характер, и его можно обнаружить, например, при адсорбции на **плоских** поверхностях.

Данная работа и посвящена расчету величин $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ для ряда углеводородов, адсорбированных на классическом адсорбенте с однородной плоской поверхностью – графитированной саже [3]. В качестве исходного экспериментального материала использовались **хроматографические** (а не адсорбционные) данные, взятые из работ [4, 5].

Переход от адсорбционных к хроматографическим данным и от микропористых к непористому адсорбенту привнес некоторые особенности и потребовал перестройки расчетной схемы. Отметим некоторые характерные отличия адсорбционной хроматографии от обычных экспериментов по измерению изотерм адсорбции (см. также [6]).

При проведении хроматографического эксперимента предполагается, что успевает установиться адсорбционное равновесие, характеризующее константой Генри ($K_{1,2}$), которая приравнивается измеряемому удерживаемому объему ($V_{A,1}$) [6]. Таким образом, хроматография, в отличие от адсорбции, дает прямой путь измерения константы Генри. Все хроматографические опыты, результаты которых даны в [4, 5], проводились в **области Генри** [6]. При использовании адсорбционных данных в расчет должна в принципе приниматься **вся** измеренная изотерма, а не только ее начальный участок. Правда, в [2] из-за недостаточной точности экспериментальных данных пришлось фактически ограничиться только областью Генри.

При хроматографическом исследовании обычно получают значения $V_{A,1}$ в некотором температурном интервале (~ 100 K) при 10 - 15 температурах, а затем строят зависимость $\ln V_{A,1} - 1/T$, которую считают линейной. Существующая на самом деле кривизна обнаруживается только при очень точных экспериментах. В уравнении

$$\ln V_{A,1} = A + B/T \quad (1)$$

информацию об энтропии содержит константа A , которая и была положена в основу описанных ниже расчетов. Как следует из сказанного, величина A относится по существу ко всему исследуемому температурному интервалу. При расчетах ее относили к средней температуре интервала.

Таким образом, из хроматографических данных, в отличие от адсорбционных [1], значение $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ получается только для одной температуры, хотя в принципе это ограничение можно в некотором приближении преодолеть (см. ниже).

Для расчета $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ необходимо, чтобы величина адсорбции была выражена в относительных (безразмерных) единицах, поскольку лишь в этом случае суммарную интегральную энтропию $\tilde{S}^s$ адсорбированного вещества можно единственным способом разделить на две составляющие¹: зависящую только от температуры $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ и зависящую только от степени заполнения $\tilde{S}_{\text{конф}}^s(\theta)$, где $\tilde{S}_{\text{конф}}^s(\theta)$ – так называемая **конфигурационная энтропия** (см., например, [7]). С этой целью и вводят степень заполнения θ , которую определяют как

$$\theta = \Gamma / \Gamma_m, \quad (2)$$

где Γ – измеряемая (избыточная) величина адсорбции, Γ_m – некоторая константа. В случае адсорбции цеолитами определение Γ_m представляется достаточно естественным – это предельное значение адсорбции, в общем случае зависящее от температуры, т.е. количество вещества, плотно заполняющее полости цеолита. Адсорбцией на внешней поверхности зерен цеолита обычно пренебрегают. В работе [1] была учтена зависимость Γ_m от температуры, в работе [2] меньшая точность использованных экспериментальных данных не позволила это сделать.

Гораздо труднее определить Γ_m (в литературе чаще используется обозначение a_m) при адсорбции на плоской поверхности. Этому вопросу посвящено огромное количество работ – сошлемся только на обзорную монографию [8]. В настоящей работе Γ_m рассматривается как некоторая достаточно условная величина, а именно, как количество молекул данного адсорбата, которое при использовании принятого значения для площади ω_A , занимаемой молекулой, покрывает плотным мономолекулярным слоем 1 м² поверхности адсорбента, независимо от того, осуществляется ли реально такое покрытие или нет, т.е. площадь молекулы ω_A играет роль некоторой “масштабной единицы”. К этому существенному вопросу мы вернемся в конце статьи.

Константу адсорбционного равновесия в разных работах выражают в разных единицах. Переход от одного способа выражения константы к другим рассмотрен, например, в [3]. От единиц, в которых выражена константа, зависит численное значение величины A в уравнении (1). В настоя-

щей работе, в соответствии с [4, 5], использовалась константа $K_{1,c}$, выраженная в мл/м².

ВЫВОД РАСЧЕТНОЙ ФОРМУЛЫ

Расчет $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ проводился по формуле, которая была получена на основе общего термодинамического рассмотрения адсорбции, приведенного в [7], но с учетом того, что здесь мы ограничиваемся областью Генри ([7], с. 148 - 151). Приведем краткий вывод расчетной формулы. С помощью формулы (1) ($V_{A,1} \equiv K_{1,c}$) из хроматографических данных вычисляется величина A , которая связана с разностью стандартных энтропий [7]:

$$AR = \tilde{S}_1^{\circ} - \tilde{S}_g^{\circ}. \quad (3)$$

Здесь R – газовая постоянная, $\tilde{S}_g^{\circ}$ – стандартная энтропия газообразного адсорбата при выбранной температуре (средней температуре исследованного интервала). В качестве стандартного давления использовали 1 мм рт. ст. Величина $\tilde{S}_1^{\circ}$ – стандартная, дифференциальная, избыточная энтропия адсорбированного вещества [7] (черта – обозначает дифференциальную величину). Индекс 1, как обычно [3], указывает, что рассматривается область Генри. За стандартное состояние адсорбированного вещества принято его состояние, соответствующее условию $\Gamma = 1$ ммоль/м², в предположении, что область Генри распространяется до этого значения адсорбции [7]. Поскольку энтропия газа выше энтропии адсорбированного вещества, $A < 0$. Из (3) следует, что

$$\tilde{S}_1^{\circ} = AR + \tilde{S}_g^{\circ}. \quad (4)$$

С другой стороны, при данной температуре T ([7], формула 24.25)

$$\begin{aligned} \tilde{S}_1^s &= \tilde{S}_g^{\circ} + R \ln K_{1,c} - \frac{q_{st,1}}{T} - R \ln \Gamma = \\ &= (\tilde{S}_g^{\circ} + R \ln \frac{K_{1,c}}{\Gamma_m} - \frac{q_{st,1}}{T}) - R \ln \theta = \\ &= \tilde{S}_{\text{терм}}^s + \tilde{S}_{\text{конф}}^s. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь $\tilde{S}_1^s$ – дифференциальная энтропия адсорбированного вещества, соответствующая адсорбции Γ , $q_{st,1}$ – начальная изостерическая теплота адсорбции (область Генри). Выражение в скобках, не зависящее от θ , представляет собой термическую энтропию $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$. Поскольку $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ зависит только от температуры, $\tilde{S}_{\text{терм}}^s = \tilde{S}_{\text{терм}}^s$, т.е. дифференциальная величина равна интегральной (среднемольной) [7]. Конфигурационная энтропия в данном случае равна $\tilde{S}_{\text{конф}}^s = -R \ln \theta$. Отметим, что

¹ На аналогичные составляющие можно разбить и суммарную дифференциальную энтропию $\tilde{S}^s$ [7] (см. также ниже).

Таблица 1. Исходные данные для адсорбатов, использованные при проведении расчетов $\bar{S}_{\text{терм}}^s$ и $\bar{S}_{\text{ж}}$ (обозначения: (г) – газ; (ж) – жидкость)

Вещество	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$-A$	$\omega_A, \text{\AA}^2$	$\bar{S}_{298}^\circ$, Дж/(моль К)	$\bar{C}_p(T)$, Дж/(моль К)			$\bar{C}_{p, 298}^{\text{ж}}$, Дж/(моль К)
					a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	
Бензол (г)	59 - 145	11.35	40; 43	269.20	-21.09	400.12	-169.87	–
Бензол (ж)				173.26	59.50	255.01	–	135.14
Толуол (г)	100 - 200	11.45	46; 55	320.66	-21.59	476.85	-190.38	–
Толуол (ж)				220.96	59.62	326.98	–	156.06
Этилбензол (г)	125 - 210	11.94	55	360.45	-15.61	548.82	-220.37	–
Этилбензол (ж)				255.35	–	–	–	186.56
о-Ксилол (г)	125 - 210	12.69	55	352.75	-10.04	504.59	-193.55	–
о-Ксилол (ж)				246.02	–	–	–	187.86
м-Ксилол (г)	125 - 210	12.79	55	357.69	-11.30	526.64	-204.76	–
м-Ксилол (ж)				252.17	–	–	–	183.26
п-Ксилол (г)	125 - 210	12.69	55	352.42	-10.67	521.03	-200.66	–
п-Ксилол (ж)				247.69	–	–	–	183.68
Циклогексан (г)	59 - 100	9.73	38; 48	298.24	-51.71	598.77	-230.00	–
Циклогексан (ж)				204.35	–	–	–	156.48
Стирол (г)	110 - 200	12.62	55	345.10	-7.32	494.42	-202.92	–
Стирол (ж)				237.57	–	–	–	182.59
Нафталин (г)	175 - 290	12.82	60; 80	335.64	-26.48	609.48	-255.01	–
Нафталин (ж)				251.63	(180)	–	–	–
Дифенил (г)	200 - 300	13.29	80	392.67	-36.36	763.58	-325.56	–
Дифенил (ж)				259.87	140.00	393.30	–	–

даже в области Генри $\bar{S}_{\text{конф}}^s \neq \bar{S}_{\text{конф}}^s$ [7]. Из (5) следует, что при $\Gamma = 1$

$$\bar{S}_1^s = \bar{S}_1^\circ = \bar{S}_g^\circ + R \ln K_{1,c} - q_{\text{ст},1}/T, \quad (6)$$

т.е.

$$\bar{S}_{\text{терм}}^s = \bar{S}_1^\circ - R \ln \Gamma_m. \quad (7)$$

Выражая $\bar{S}_1^\circ$ согласно уравнению (4), получаем

$$\bar{S}_{\text{терм}}^s = \bar{S}_{\text{терм}}^s = AR + \bar{S}_g^\circ - R \ln \Gamma_m. \quad (8)$$

Это и есть расчетная формула для $\bar{S}_{\text{терм}}^s$.

Значение $\bar{S}_g^\circ$ для адсорбата можно найти с помощью приводимых в справочниках значений $\bar{S}_{298}^\circ(1 \text{ атм})$ и теплоемкости $\bar{C}_p = \bar{C}_p(T)$. Если давление измеряется в мм рт. ст., а температура отличается от 298 К, то

$$\bar{S}_g^\circ(T) = \bar{S}_{298}^\circ(1 \text{ атм}) + \int_{298}^T \frac{\bar{C}_p}{T} dT + R \ln 760. \quad (9)$$

Таким образом, окончательно расчетная формула запишется в следующем виде:

$$\bar{S}_{\text{терм}}^s = AR + \bar{S}_{298}^\circ(1 \text{ атм}) + \int_{298}^T \frac{\bar{C}_p}{T} dT + R \ln 760 - R \ln \Gamma_m. \quad (10)$$

При использовании формулы (10) необходимо помнить, что размерности величин, стоящих под знаком $\ln$, в конечном итоге должны сократиться. В ходе приведения размерностей величины $A = \lim_{T \rightarrow \infty} \ln K_{1,c}$ возникает слагаемое $-R \ln 760$, кото-

рое сокращается с соответствующим слагаемым в (10), и появляется новое слагаемое $R \ln RT$, где размерности R под знаком $\ln$ и перед ним различны [3]. Величины Γ_m в ммоль/м² определяются с помощью известной удельной поверхности адсорбента и значений ω_A для разных веществ.

Термодинамические данные, которые приводятся в справочниках, к сожалению, часто недостаточны и не всегда полностью совпадают в разных изданиях. В данной работе использовался в основном справочник [9]. Для теплоемкостей

Таблица 2. Сравнение величин $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ и $\tilde{S}_{\text{ж}}$ (Дж/(моль К))

Вещество	$T_{\text{ср}}, \text{ К}$	$\tilde{S}_{\text{терм}}^s$	$\tilde{S}_{\text{ж}}$
Бензол	375		
а) $\omega_A = 40 \text{ \AA}^2$		213.5	206.2
б) $\omega_A = 43 \text{ \AA}^2$		214.1	206.2
Толуол	423		
а) $\omega_A = 46 \text{ \AA}^2$		285.2	282.7
б) $\omega_A = 55 \text{ \AA}^2$		286.7	282.7
Этилбензол	440.5	340.1	328.3
о-Ксилол	440.5	323.5	319.4
м-Ксилол	440.5	329.6	323.8
п-Ксилол	440.5	324.8	319.5
Циклогексан	352.5		
а) $\omega_A = 38 \text{ \AA}^2$		254.4	230.6
б) $\omega_A = 48 \text{ \AA}^2$		256.4	230.6
Стирол	428	310.9	303.7
Нафталин	505.5		
а) $\omega_A = 60 \text{ \AA}^2$		338.3	346.7
б) $\omega_A = 80 \text{ \AA}^2$		340.7	346.7
Дифенил	523	423.7	427.1

жидкостей ($\tilde{C}_p^*$) температурная зависимость, как правило, не дается. Поэтому энтропия жидкости при температуре T в большинстве случаев рассчитывалась по формуле:

$$\tilde{S}_{\text{ж}} \cong \tilde{S}_{298}^{\circ}(\text{ж}) + \tilde{C}_{p, 298}^* \ln(T/298). \quad (11)$$

В тех немногих случаях, когда зависимость $\tilde{C}_p^*$ от T приведена, расчет показал, что поправка, обусловленная температурной зависимостью $\tilde{C}_p^*$, невелика. Величины $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$, $\tilde{S}_{298}^{\circ}$, $\tilde{C}_p$ и R выражались при расчетах в Дж/(моль К).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Расчет величин $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ проведен для 10 органических веществ (углеводородов), адсорбированных на графитированной термической саже "Sterling MT" (3100°C) с удельной поверхностью, равной 7.6 м²/г. Хроматографические данные для 9 веществ опубликованы в [4], а для стирола – в [5]. Исходная информация приведена в табл. 1. Для теплоемкости C_p даны коэффициенты зависимости $\tilde{C}_p = a + bT + cT^2$. Теплоемкость жидкого нафталина и в справочнике [9] написана в скобках, что, по-видимому, указывает на ее грубо приближенный характер. Для величин ω_A приведены значения либо взятые из литературы (в основном,

из [10]), либо приближенно оцененные на основании геометрических соображений. Для бензола, толуола, циклогексана и нафталина расчет проводился для двух значений ω_A . Как и ожидалось (на основании вида расчетной формулы), изменение ω_A в довольно широких пределах очень мало влияет на конечную величину ($\tilde{S}_{\text{терм}}^s$), получаемую в результате расчета. Главный вклад вносит величина A . Некоторые соображения о величинах ω_A приведены в заключительной части статьи.

Результаты расчетов сведены в табл. 2. Учитывая, что величины $\tilde{S}_{\text{ж}}$ и A содержат погрешности, можно считать совпадение $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ и $\tilde{S}_{\text{ж}}$ вполне хорошим. Некоторое исключение составляют циклогексан (расхождение ~10%) и, может быть, этилбензол (расхождение ~3.5%). Эти данные требуют уточнения. В частности, возможно, что теплоемкость жидкого циклогексана заметно зависит от температуры. Не исключена и экспериментальная погрешность.

Как уже подчеркивалось выше, расчет проводился для средней температуры экспериментального температурного интервала. Но можно, конечно, приняв, что A не зависит от температуры, как это и подразумевается в формуле (1), рассчитать $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ для любой температуры интервала.

Температурная зависимость $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ в этом случае (в отличие, например, от расчета в [1]) будет определяться только влиянием температуры на $\tilde{S}_g^{\circ}$.

Таким образом, и в случае адсорбции на плоской поверхности при соответствующем выборе "масштабной единицы" для измерения этой поверхности наблюдается практическое совпадение величин $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$ и $\tilde{S}_{\text{ж}}$ для целого набора адсорбатов. Физические причины такого совпадения пока не ясны. Во всяком случае можно утверждать, что сравниваемые величины получаются совершенно независимо друг от друга, и никакая скрытая связь между ними в расчетном плане не просматривается. Следует, конечно, отметить, что пока все расчеты проводились только для адсорбции углеводородов. Использование хроматографических данных, например, для кислородсодержащих органических соединений встречает определенные трудности. Здесь вопрос касается гарантии надежности экспериментальных величин и зависимостей, которые составляют основу расчета $\tilde{S}_{\text{терм}}^s$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема определения площадок молекул, занимаемых ими в "плотном монослое", возникла очень давно и непосредственно связана с определением удельной поверхности адсорбентов, что

имеет большое прикладное значение. Эту проблему, однако, можно считать до некоторой степени искусственной, а возможность получения "точных" значений площадок молекул иллюзорной. Многие исследователи уже пришли к прагматическому заключению, что какой-то смысл имеют лишь "шкалы" площадок (для каждого типа адсорбента – своя шкала), где одна из площадок тем или иным путем выбрана в качестве "эталона", а остальные вычисляются относительно этой фиксированной площадки. Наиболее распространенное "эталонное" значение для площадки – $\omega_A = 16.2 \text{ \AA}^2$ для молекулы азота. Кстати, поверхность графитированной сажи, использованная в данной работе, была определена именно по адсорбции азота. Величина удельной поверхности адсорбента и значение площадки молекулы, очевидно, тесно связаны, и разделить их, не привлекая какие-то независимые методы, невозможно. Таким образом, фиксируя величину поверхности, мы одновременно фиксируем определенную шкалу площадок, согласованную с этой величиной поверхности. Конечно, имеются какие-то физические рамки, которым не должны противоречить рассчитываемые площадки. В противном случае нужно поставить под сомнение соответствующий эксперимент (или соответствующее уравнение), с помощью которого определяется величина ω_A для данного адсорбата. К таким не очень оптимистичным, но вполне реалистичским выводам можно прийти, читая, например, известную книгу Грега и Синга [8].

Результаты настоящей работы, по-видимому, могут стать основой еще одной шкалы площадок (по крайней мере, для графитированной сажи), если принять как постулат, что

$$\tilde{S}_{\text{терм}}^s \equiv \tilde{S}_{\text{ж}}. \quad (12)$$

Действительно,

$$\tilde{S}_g^{\text{нас}} - \tilde{S}_{\text{ж}} = \Delta \tilde{H}_{\text{исп}} / T, \quad (13)$$

где $\tilde{S}_g^{\text{нас}}$ – энтропия насыщенного пара над жидкостью, а $\Delta \tilde{H}_{\text{исп}}$ – теплота испарения. С другой стороны,

$$\tilde{S}_g^{\text{нас}} = \tilde{S}_{298}^0(1 \text{ атм}) + \int_{298}^T \frac{\tilde{C}_p}{T} dT - R \ln \frac{p_s (\text{мм})}{760}, \quad (14)$$

где p_s – давление насыщенного пара. Тогда из (10) и (12) следует:

$$-\Delta \tilde{H}_{\text{исп}} / T = AR - R \ln p_s - R \ln \Gamma_m \quad (15)$$

или

$$\ln \Gamma_m = \frac{\Delta \tilde{H}_{\text{исп}}}{T} - \ln p_s + A. \quad (16)$$

Все величины в правой части соотношения (16) определяются либо из термодинамических таблиц, либо из хроматографического (или адсорбционного) эксперимента. Вычисляя Γ_m (в ммоль/м²), можно сразу найти площадку, занимаемую молекулой данного адсорбата. Единственное препятствие (может быть, существенное) – это достижимая точность определения величин $\Delta \tilde{H}_{\text{исп}}$ и A (а также, вероятно, и p_s), поскольку, например, $\Delta \tilde{H}_{\text{исп}}$ нужно находить для температуры адсорбционного эксперимента, и опять возникнет проблема температурной зависимости теплоемкости жидкости. Но, с другой стороны, при таком подходе может, в принципе, выявиться зависимость эффективных площадок молекул от температуры – тоже одна из существенных проблем. Эталонном получаемой таким путем шкалы площадок, как и в других случаях, будет площадка молекулы, с помощью которой определена поверхность адсорбента (в данном случае графитированной сажи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопаткин А.А., Ягов В.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1950.
2. Лопаткин А.А., Гаркавенко Л.Г. // Там же. В печати.
3. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
4. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Petrova R.S. et al. // Chromatographia. 1979. V. 12. № 12. P. 799.
5. Kalashnikova E.V., Kiselev A.V., Shcherbakova K.D. // Ibid. 1983. V. 17. № 10. P. 521.
6. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
7. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. 344 с.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
9. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983.
10. McClellan A.L., Harnsberger H.F. // J. Colloid Interface. Sci. 1967. V. 23. P. 577.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:547.979.7

СОВМЕСТНЫЕ АДсорбЦИОННЫЕ СЛОИ ХЛОРОФИЛЛОВ *a* И *b* НА НЕПОЛЯРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

© 1994 г. Т. Н. Кропачева*, Н. А. Мамлеева**

*Удмуртский государственный университет, Ижевск

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

Поступила в редакцию 16.07.93 г.

Изучены смешанные адсорбционные слои хлорофиллов *a* и *b* на поверхности силохрома с химически привитыми гексадецилсилильными радикалами, содержащие лиганд – диметилотдадециламин (ДМОА). Измерены спектры диффузного отражения, флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции адсорбционных систем. Сделан вывод, что при определенной структуре адсорбционного слоя возникают условия для переноса энергии электромагнитного возбуждения с мономера хлорофилла *b* на мономерный хлорофилл *a*, а также на ассоциаты пигментов, образовавшиеся с участием адсорбированного ДМОА.

Эффективность преобразования солнечной энергии в мембранах хлоропласта существенно зависит от молекулярной организации отдельных составных частей фотосинтетического аппарата и, в частности, его пигментной системы. Для выяснения функциональной роли и особенностей взаимодействия хлорофиллов *a* и *b* в светособирающем пигмент-белковом комплексе зеленых растений весьма полезно исследование смешанной ассоциации этих пигментов в различных модельных системах. Так как в процессе фотосинтеза имеет место миграция энергии электромагнитного возбуждения с хлорофилла *b* на хлорофилл *a*, несомненный интерес представляют оценки эффективности этого процесса в искусственных системах: в растворах [1, 2], везикулах [3], монослоях [4], полимерных пленках [5], адсорбционных слоях [6, 7].

В данной работе представлены результаты исследования смешанных адсорбционных слоев, содержащих хлорофиллы *a* и *b* на поверхности кремнезема с химически привитыми гексадецилсилильными радикалами. Неполарная поверхность используемого адсорбента позволяет моделировать гидрофобный механизм связывания пигментов с липопротеидной матрицей *in vivo*. Для уменьшения концентрации пигментных агрегатов в адсорбционный слой был дополнительно введен лиганд – диметилотдадециламин, образующий с хлорофиллом устойчивые координационные комплексы [8]. Ранее была показана перспективность подобного подхода для получения модельных систем, характеризующихся высоким квантовым выходом флуоресценции адсорбированного пигмента [9 - 11].

В предыдущих работах было показано, что спектральные свойства адсорбированного пигмента обусловлены особенностями его адсорб-

ции, а также межмолекулярными взаимодействиями в поверхностном слое [8, 9]. Проведенное спектральное исследование смешанных адсорбционных слоев хлорофиллов *a* и *b* позволило установить взаимосвязь между молекулярной организацией адсорбционной системы и переносом энергии электромагнитного возбуждения между различными пигментными формами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорофиллы *a* и *b* получали из сухих листьев крапивы с последующим хроматографическим разделением на сахарозе. В качестве адсорбента использовали кремнезем с химически привитыми гексадецилсилильными радикалами фирмы “БиоХимМак” ($S_{уд} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{пор} = 250 \text{ Å}$, плотность прививки – 2 группы/100 Å²). Адсорбцию пигментов и диметилотдадециламина (ДМОА) проводили из водно-ацетоновых растворов, содержащих 23 об. % воды. Величины адсорбции определяли так же, как описано в работе [8]. Концентрации хлорофиллов *a* и *b* в ацетоновых растворах, содержащих оба пигмента, рассчитывали по формулам, приведенным в [12].

Спектры диффузного отражения адсорбатов измеряли на спектрофотометре СФ-10. Для измерения флуоресцентных характеристик образцов использовали спектрофлуориметр “Hitachi MPF-2A”. Для уменьшения эффекта реабсорбции использовали метод фронтального освещения. Все представленные спектры – нескорректированы. Относительный квантовый выход флуоресценции рассчитывали по формуле $\Phi = I/(1 - R)$, где I – интегральная интенсивность флуоресценции в некоторой области длин волн, R – коэффициент отражения образца при используемой длине возбуждающего света.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами было показано, что при использовании водно-органических растворителей, адсорбция пигментов на алкилированном кремнеземе осуществляется главным образом за счет взаимодействия фитилового радикала молекулы пигмента с углеводородными радикалами поверхности [13]. Совпадение начальных участков изотерм адсорбции хлорофиллов *a* и *b* указывает на незначительную роль альдегидной группы хлорофилла *b* в адсорбционном равновесии.

Результаты изучения агрегации хлорофилла *a* в используемых для проведения адсорбции водно-ацетоновых растворах описаны нами ранее [13]. Спектральные изменения, характеризующие образование агрегатов хлорофилла *b* при добавлении воды к ацетоновому раствору, — аналогичны: уширение и смещение максимумов поглощения в длинноволновую область ($458 \rightarrow 464$ нм, $648 \rightarrow 653$ нм), уменьшение выхода флуоресценции. Сопоставление кривых тушения флуоресценции при росте содержания воды в водно-ацетоновых растворах указывает на большую склонность хлорофилла *b* к агрегации по сравнению с хлорофиллом *a*, что отмечалось и для водно-этанольных растворов этих пигментов [14].

Добавление хлорофилла *a* к растворам, содержащим хлорофилл *b*, не приводит к появлению новых полос поглощения и флуоресценции, что позволяет предположить отсутствие смешанной ассоциации этих пигментов в водно-ацетоновых растворах. Введение ДМОА как в индивидуальные, так и в смешанные растворы хлорофиллов *a* и *b*, не приводит к изменению спектральных характеристик растворов.

Положение красного максимума в спектрах диффузного отражения хлорофиллов *a* и *b*, адсорбированных на алкилированном кремнеземе, составляет соответственно 670 и 655 нм. Присутствие ДМОА в адсорбционном слое вызывает незначительное (~ 2 нм) коротковолновое смещение максимумов. Аналогичное положение красного максимума наблюдалось для этих пигментов и в других модельных системах с гидрофобным характером связи пигментов с матрицей (липосомы, мицеллы, адсорбционные слои, полимерные пленки).

Увеличение концентрации пигментов в смешанном слое, содержащем хлорофиллы *a* и *b*, сопровождается появлением характерного длинноволнового "плеча" в области 690 - 700 нм, которое связано с образованием на поверхности пигментных агрегатов (рис. 1а). С ростом содержания ДМОА в адсорбционном слое поглощение в этой области уменьшается, хотя и не столь значительно, как это наблюдалось для индивидуальных слоев хлорофилла *a* [8].

Спектры флуоресценции хлорофилла *a*, адсорбированного совместно с ДМОА на кремнеземе с химически привитыми гексадецилсилильными радикалами, описаны нами ранее [8]. Хлорофилл *b*, адсорбированный на алкилированном кремнеземе совместно с ДМОА, имеет главный максимум флуоресценции при 662 - 663 нм для низких концентраций пигмента. С ростом концентрации максимум смещается до 665 нм, происходит относительное увеличение длинноволновой флуоресценции. Спектр возбуждения флуоресценции мономерной формы хлорофилла *b* ($\lambda_{\text{рег}} = 662 - 665$ нм) совпадает по форме с синим максимумом поглощения адсорбированного пигмента; в возбуждении длинноволновой флуоресценции ($\lambda_{\text{рег}} = 730$ нм) принимают участие и агрегаты хлорофилла *b*, поглощающие в области 480 - 490 нм.

Анализ спектров флуоресценции смешанных слоев, содержащих хлорофиллы *a*, *b* и ДМОА, показывает, что выход флуоресценции, так же как и форма спектров, определяются целым рядом факторов: концентрацией ДМОА, общей

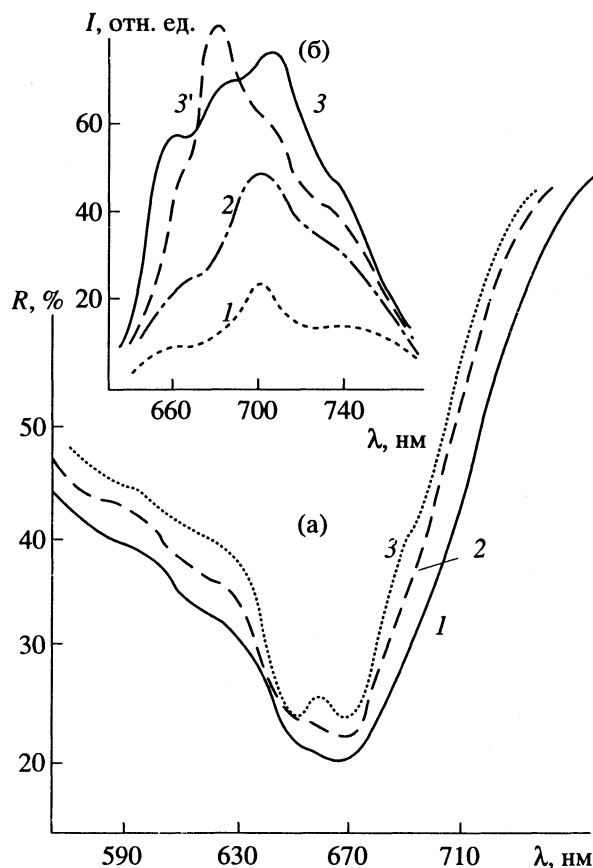


Рис. 1. Спектры диффузного отражения (а) и флуоресценции (б) адсорбированных хлорофиллов *a* и *b* при различном содержании ДМОА: $\Gamma_{\text{ДМОА}} = 90$ (1), 230 (2), 330 мкмоль/г (3); общая концентрация хлорофиллов 0.50 мкмоль/г, $\Gamma_{\text{хл}b} : \Gamma_{\text{хл}a} = 1.3$; $\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм (спектры 1 - 3), 436 нм (спектр 3').

концентрацией пигментов, соотношением концентраций хлорофиллов *a* и *b* в адсорбционном слое.

При рассмотрении влияния содержания амина на спектральные свойства адсорбированных пигментов оказалось невозможным использовать для сравнения образцы, не содержащие ДМОА, из-за происходящей в этом случае феофитинизации пигментов. Однако даже небольшого количества ДМОА в слое достаточно для блокирования кислых центров адсорбента – остаточных силанольных групп. В совместных с ДМОА адсорбционных слоях пигменты химически стабильны в течение длительного времени.

Как следует из рис. 1б, увеличение концентрации ДМОА в адсорбционном слое приводит к общему росту флуоресценции в широкой области спектра (640 – 780 нм). Форма спектра при этом не остается постоянной: с увеличением концентрации амина первоначально происходит увеличение длинноволновой флуоресценции с максимумом при 700 нм, а затем появляются максимумы, характерные для мономерных хлорофиллов *b* и *a* (662 – 664 нм и 678 – 680 нм соответственно). Причем, на рис. 1б видно, что увеличение свечения в коротковолновой области спектра происходит за счет относительного уменьшения флуоресценции в области ~700 нм. Описанные изменения спектров диффузного отражения и флуоресценции указывают на дезагрегирующее воздействие третичного амина на адсорбированные пигменты. В отсутствие амина на поверхности алкилированного кремнезема образование пигментных ассоциатов происходит, вероятно, по тому же механизму, что и в исходных для адсорбции растворах [14].

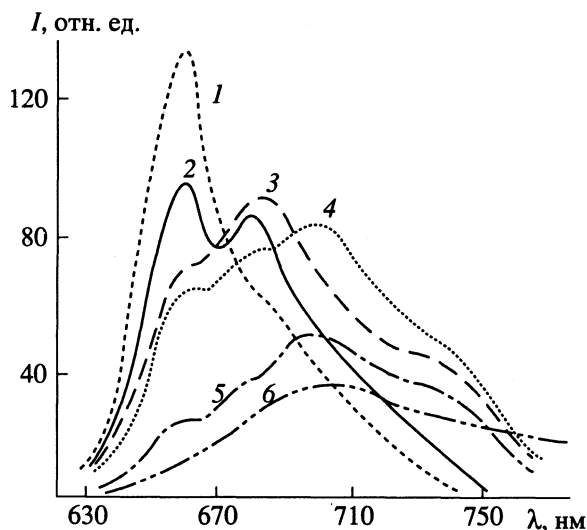


Рис. 2. Спектры флуоресценции адсорбированных хлорофиллов *a* и *b* при различной общей концентрации пигментов: 1 – 0.04, 2 – 0.14, 3 – 0.20, 4 – 0.27, 5 – 0.50, 6 – 1.37 мкмоль/г ($\Gamma_{\text{ДМОА}} = 230$ мкмоль/г, $\Gamma_{\text{хл}b} : \Gamma_{\text{хл}a} = 1.0$, $\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм).

Бифункциональный характер молекулы воды (способность одновременно образовывать водородную связь с одной молекулой хлорофилла и координировать атом магния другой) обуславливает образование агрегатов, в которых молекулы воды играют роль “связующих мостиков”. Подобные агрегаты (как в растворе, так и на поверхности) характеризуются низким квантовым выходом флуоресценции. Диметилдоктадециламин, за счет высокой основности атома азота, вытесняет молекулы воды из координационной сферы магния, препятствуя тем самым самоагрегации хлорофилла. Таким образом, появление в адсорбционном слое мономерного хлорофилла связано с устойчивостью координационных комплексов пигмента с ДМОА в условиях водного окружения. Предлагаемый механизм дезагрегирующего воздействия амина подтверждается и тем, что в совместных адсорбционных слоях с феофитином *a*, не содержащим атома магния, диметилдоктадециламин не влияет на характер агрегации пигмента [8, 9].

Влияние общей концентрации пигментов на их флуоресценцию (при постоянном содержании ДМОА в слое) можно проследить с помощью рис. 2. При небольшой концентрации пигментов возбуждение флуоресценции светом с $\lambda = 465$ нм приводит к свечению мономерного хлорофилла *b*. С повышением концентрации количество флуоресцирующих пигментных форм растет: в спектрах появляется максимум мономерного хлорофилла *a*, который затем постепенно сглаживается, давая рост длинноволновой флуоресценции. Полученные результаты позволяют сделать некоторые предположения относительно природы возникающих спектральных форм. Прямое возбуждение флуоресценции хлорофилла *a* за счет собственного поглощения для $\lambda = 465$ нм – малоэффективно. Поэтому при низких концентрациях пигментов флуоресценции хлорофилла *a* практически не наблюдается. Можно предположить, что появление флуоресценции мономерного хлорофилла *a* при дальнейшем концентрировании слоя связано с переносом энергии электромагнитного возбуждения с хлорофилла *b*. Причем, область концентраций, при которых отчетливо наблюдается коротковолновая флуоресценция хлорофилла *a*, – очень узкая. При образовании в слое ассоциатов перенос энергии на длинноволновые формы становится более вероятным. Это обстоятельство отмечалось и авторами работы [5], изучавшими флуоресценцию хлорофиллов *a* и *b* в пленках полистирола.

Длинноволновая флуоресценция в смешанных адсорбционных слоях имеет сложную структуру и может быть связана с присутствием на поверхности флуоресцирующих ассоциатов хлорофилла *a*, хлорофилла *b*, а также смешанных ассоциатов, содержащих оба пигмента. Наличие поверхности играет определяющую роль в образовании этих

ассоциатов, поскольку аналогичных структур в растворе не возникает. Сближение молекул в адсорбционном слое, а также гидрофобный механизм их связывания с носителем позволяет функциональным группам пигментного макроцикла и атому азота ДМОА беспрепятственно взаимодействовать друг с другом. При больших концентрациях амина это приводит к образованию "мономерного" хлорофилла: состояния, при котором соседние молекулы хлорофилла практически не взаимодействуют друг с другом, поскольку образуют с амином устойчивые координационные комплексы. С уменьшением концентрации амина в слое (или ростом концентрации хлорофилла) пигмент-пигментные взаимодействия усиливаются: образуются ассоциаты, в которых макроциклические системы сближаются, но не настолько, как это происходит в отсутствие амина, и приводит к образованию нефлуоресцирующих агрегатов. Образование флуоресцирующих ассоциатов в адсорбционном слое происходит с непосредственным участием диметиоктадециламина, который, совместно с молекулами воды, может связывать друг с другом две, три и более пигментных молекул. Существование подобных структур в адсорбционных слоях хлорофилла *a* с амидами на неполярном носителе предполагалось и в работе [10].

Как было показано выше, при постоянной концентрации пигмента степень дезагрегации хлорофиллов определяется содержанием ДМОА на поверхности. На рис. 3 представлены спектры флуоресценции хлорофиллов в индивидуальных и смешанных пигментных слоях. Для обеспечения одинакового дезагрегирующего воздействия амина были выбраны образцы, для которых содержание ДМОА в смешанном слое хлорофиллов *a* и *b* равнялось суммарному количеству амина в индивидуальных слоях этих пигментов.

Как видно из рис. 3, при введении хлорофилла *a* в слой, содержащий хлорофилл *b*, наблюдается тушение флуоресценции последнего (спектры 1 и 2, рис. 3а). В то же время, в смешанном слое флуоресценция хлорофилла *a* значительно выше, чем в индивидуальном слое хлорофилла *a* с такой же концентрацией пигмента (спектры 2 и 3). Интенсивность флуоресценции хлорофилла *a* в смешанном слое при использовании света с $\lambda_{\text{возб}} = 465$ и 436 нм практически одинакова (спектры 2 и 4), в то время как в отсутствие хлорофилла *b* возбуждение флуоресценции светом с длиной волны 436 нм намного более эффективно (спектры 3 и 5). Таким образом, тушение флуоресценции донора (хлорофилла *b*), сопровождающееся сенсibilизированным свечением акцептора (хлорофилла *a*), а также появление полос поглощения донора в спектре возбуждения флуоресценции акцептора (рис. 3б) позволяет сделать вывод о миграции энергии с хлорофилла *b* на хлорофилл *a* в изученной системе. Количественные оценки эффективности

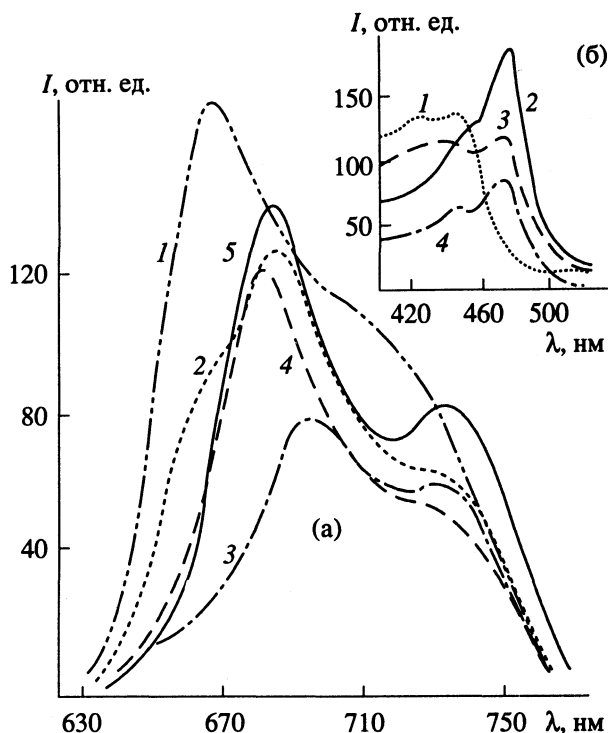


Рис. 3. Спектры флуоресценции адсорбированных хлорофилла *a* (3, 5), хлорофилла *b* (1) и хлорофиллов *a* и *b* (2, 4): $\lambda_{\text{возб}} = 465$ (1, 2, 3), 436 нм (4, 5); $\Gamma_{\text{ДМОА}} = 110$ (1, 3, 5), 220 мкмоль/г (2, 4); $\Gamma_{\text{хла}} = 0.17$ мкмоль/г; $\Gamma_{\text{хлб}} = 0.28$ мкмоль/г (а) и спектры возбуждения флуоресценции адсорбированных хлорофилла *a* (1), хлорофилла *b* (2) и хлорофиллов *a* и *b* (3, 4): $\lambda_{\text{рег}} = 665$ (2, 4), 685 нм (1, 3); концентрации те же, что и на рис. 3а (б).

такого переноса затруднены, поскольку требуют разложения спектров флуоресценции на отдельные составляющие, относящиеся к свечению отдельных пигментных форм.

Флуоресценция хлорофилла *b* в адсорбционных слоях с ДМОА (рис. 4) характеризуется более ранним тушением, по сравнению с аналогичными поверхностными слоями хлорофилла *a* с ДМОА [8]. Это может быть связано с большим содержанием агрегатов в адсорбционных слоях хлорофилла *b*. Полученный результат согласуется с известными литературными данными о большей склонности хлорофилла *b* к агрегации, по сравнению с хлорофиллом *a*, в целом ряде модельных систем.

Концентрационное тушение флуоресценции мономерного хлорофилла *b* в индивидуальных слоях этого пигмента, а также в его смешанных с хлорофиллом *a* слоях, происходит, как это видно из рис. 4, одинаково. Однако, в случае наличия переноса энергии, выход флуоресценции $\lambda \leq 660$ нм с ростом концентрации должен был бы падать резче в смешанных слоях двух пигментов. Наблюдаемое совпадение кривых 1 (рис. 4а) можно объяснить тем, что эффективность тушения

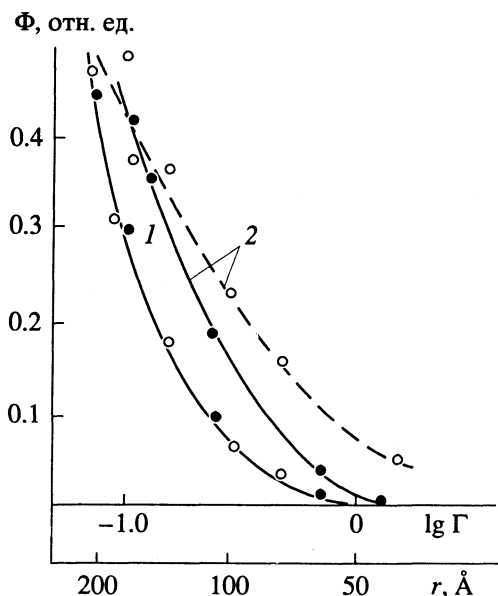


Рис. 4. Зависимость относительного выхода флуоресценции мономера хлорофилла b ($\lambda \leq 660$ нм) в индивидуальных слоях этого пигмента (I) и в смешанных слоях с хлорофиллом a (II) от общей поверхностной концентрации пигментов (Γ , мкмоль/г) и среднего расстояния между молекулами пигмента (r , Å); $\Gamma_{\text{ДМОА}} = 230$ мкмоль/г, $\Gamma_{\text{хл}b} : \Gamma_{\text{хл}a} = 1.0$, $\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм (I). Кривые нормированы к значениям выхода при бесконечно малых концентрациях хлорофилла. Кривые 2 – тоже для общего выхода флуоресценции (640 – 750 нм).

флуоресценции хлорофилла b в смешанных слоях за счет миграционных процессов, по-видимому, близка к эффективности тушения флуоресценции агрегатами хлорофилла b , присутствующими в индивидуальных слоях в высокой концентрации.

Изучение зависимости интегрального выхода флуоресценции от содержания пигментов в адсорбционном слое показывает, что смешанные слои характеризуются более высокими значениями выхода, а также более медленным концентрационным тушением (рис. 4, кривые 2). Различие в ходе кривых наблюдается, начиная лишь с некоторой поверхностной концентрации пигментов. Поскольку исследуемая область концентраций соответствует монослойному заполнению поверхности пигментом и ДМОА [13], то оценку среднего расстояния между молекулами хлорофилла (r) можно провести, исходя из удельной поверхности адсорбента. Видно, что наблюдаемое различие в ходе кривых концентрационного тушения флуоресценции соответствует значениям $r < 100$ Å. Учитывая, что критическое расстояние переноса энергии с хлорофилла b на хлорофилл a составляет 50 – 60 Å [5, 6], можно предположить, что более высокие значения выхода в смешанных слоях хлорофиллов b и a связаны с

сенситизированным свечением мономерного хлорофилла a и ассоциатов, образующихся с его участием.

Таким образом, проведенное исследование показало, что в адсорбционных слоях хлорофиллов a и b на неполярной поверхности в присутствии дезагрегирующего агента формируются разнообразные флуоресцирующие формы. Полученные данные позволяют заключить, что молекулярная организация смешанного слоя создает благоприятные условия для миграции энергии с мономерного хлорофилла b . Этот процесс более эффективен, если акцепторами являются агрегированные пигментные формы, включающие хлорофилл a . Однако при некоторой структуре адсорбционного слоя, определяемой соотношением его компонентов и расстоянием между донором и акцептором энергии, удается наблюдать перенос энергии и на мономерный хлорофилл a . Возможности варьирования структуры смешанных адсорбционных слоев позволяют использовать их в дальнейшем в качестве удобной модельной системы для изучения явления переноса энергии между различными фотосинтетическими пигментами.

Авторы благодарят В.К. Рунова (МГУ) за помощь в проведении измерений спектров флуоресценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bauer R.K., Szalay L., Tombácz E. // Biophys. J. 1972. V. 12. P. 731.
2. Лосев А.П., Зенкевич Э.И., Гуринович Г.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 9. № 1. С. 144.
3. Luisetti J., Galla H.-J., Möhwald H. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978. B. 82. S. 911.
4. Gonen O., Levanon H., Patterson L.K. // Israel. J. Chem. 1981. V. 21. P. 271.
5. Šíffel P., Vavřinec E. // Photosyntetica. 1980. V. 14. P. 477.
6. Eissler P.L., Dutton H.J. // Photochem. Photobiol. 1981. V. 33. P. 385.
7. Seely G.R., Senthilathipan V. // V Int. Seminar on Energy Transfer in Condensed Matter, 1985, Prague Proc. P. 253.
8. Кропачева Т.Н., Мамлеева Н.А., Некрасов Л.И. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2455.
9. Мамлеева Н.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 3. С. 593.
10. Kusumoto Y., Seely G.R., Senthilathipan V. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1983. V. 56. № 6. P. 1598.
11. Seely G.R., Rehms A.A. // Photochem. Photobiol. 1991. V. 53. № 5. P. 675.
12. Val J., Heras L., Monge E. // An. Estac. exp. Aula Dei. 1985. V. 17. № 3/4. P. 231.
13. Кропачева Т.Н., Мамлеева Н.А., Некрасов Л.И. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 3. С. 692.
14. Гуринович Г.П., Севченко А.И., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968. 519 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 665.61.614

О СВЯЗИ ГИСТЕРЕЗИСА СМАЧИВАНИЯ С ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ЖИДКОСТИ

© 1994 г. Г. А. Григорьев, Т. В. Ингерова, Н. К. Казарьян

Российская академия наук, Институт проблем нефти и газа, Москва

Поступила в редакцию 20.07.93 г.

Исследовано влияние диэлектрической проницаемости жидкости на гистерезис смачивания гидрофильной и гидрофобной поверхностей. Установлено, что с ростом диэлектрической проницаемости величина гистерезиса смачивания возрастает. Показано, что гистерезис смачивания гидрофобной поверхности во всех исследуемых случаях оказывался больше, чем гидрофильной. При приведении твердой поверхности в контакт с границей раздела "воздух-жидкость" из воздуха получен гистерезис смачивания, больший, чем из жидкости. Обнаружена связь гистерезиса смачивания с полярностью смачивающей жидкости.

Многие жидкости при смачивании твердых тел обнаруживают гистерезис. Без его учета интерпретация явлений, протекающих при вытеснении нефти водой и растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ), смачивании, пропитке, флотационном разделении, была бы крайне затруднительна. Причины гистерезиса смачивания реальных пористых тел весьма разнообразны. Различают [1] статический гистерезис, определяемый разной последовательностью контакта смачивающих фаз, кинетический гистерезис, обусловленный наличием на поверхности шероховатостей, загрязнений, и физико-химический, связанный с адсорбцией, испарением, растворением, химическими реакциями на поверхности. Кроме того, гистерезис определяется и природой контактирующих фаз. Имеется ряд работ [1 - 3], где делается попытка установить влияние указанных факторов на величину гистерезиса, в частности влияние шероховатости поверхности удовлетворительно описывается формулой Венцеля-Дерягина. Известны весьма противоречивые данные по углам натекания и оттекания для различных систем - от органических растворов до тугоплавких металлов [2, 3].

Многообразие факторов, влияющих на гистерезис смачивания, затрудняет обобщение экспериментальных результатов, поэтому целесообразно изучить связь гистерезиса с фундаментальными свойствами смачивающих жидкостей, такими, как поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления и др., определяемыми природой химической связи. Замечено, что наибольший гистерезис при прочих равных условиях обнаруживают полярные жидкости, способные формировать упорядоченные слои на границах раздела фаз. Однако детально этот вопрос не изучен. Установление связи гистерезиса смачивания с диэлектрической проницае-

мостью позволило бы эффективнее использовать для предсказания гистерезиса так называемое правило уравнивания полярностей, особенно в растворах ПАВ, применяемых для повышения нефтеотдачи. В последнем случае величину гистерезиса необходимо также знать для конкретной вытесняющей системы в коллекторе данной природы, чтобы оценить изменение проницаемости коллектора, связанное с гистерезисом [4]. Сделанные нами оценки показывают, что только по одной этой причине проницаемость может изменяться на несколько десятков процентов.

Следует также отметить, что в процессах нефтывытеснения знание только краевого угла недостаточно для расчетов влияния капиллярных явлений. Более правильно использовать непосредственно измеряемую величину напряжения смачивания $f = f_{т-г} - f_{т-ж}$, а также разность напряжений смачивания при натекании $f_{нат}$ и оттекании $f_{отт}$: $\Delta f = f_{отт} - f_{нат}$, где Δf - гистерезис смачивания, непосредственно характеризующий сопротивление перемещению межфазной границы; эта величина и дает непосредственный вклад в коэффициент фазовой проницаемости [4]. В данной работе изучалась связь величины гистерезиса смачивания полированных стеклянной и тефлоновой пластинок, представляющих модели гидрофильной и гидрофобной поверхностей, с диэлектрической постоянной смачиваемых жидкостей; на этих же системах изучали статический гистерезис.

Напряжение смачивания при натекании и оттекании определяли методом пластинки Вильгельми. Использовали чистые жидкости с различной диэлектрической постоянной от $\epsilon = 2$ (гептан) до $\epsilon = 81$ (вода). Фиксировали процесс самопроизвольного смачивания, характеризуемый напряжением смачивания $f_{сам}$, а также $f_{нат}$ и $f_{отт}$, как при погружении пластинок из воздуха в жидкую фазу,

Смачивание (мН/м) гидрофильной (стекло – I) и гидрофобной (тефлон – II) поверхностей твердого тела жидкостями с различной диэлектрической проницаемостью

Жидкость	$f_{\text{сам}}$		$f_{\text{отт}}$		$f_{\text{нат}}$		Δf		$f_{\text{отр}}$		ϵ_0
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
Вода	67.2	4.7	78.4	47.1	44.1(45.0)	18.7(3.7)	34.3(33.4)	28.4(43.4)	72.8	22	80
Ацетонитрил	30.6	15.9	35.3	24.7	30.9(32.7)	12.7(14.1)	4.4(2.6)	12.0(10.6)	30.6	26	37.5
Ацетон	23.7	18.4	24.8	21.4	22.5(23.6)	14.5(17.7)	2.3(1.2)	6.9(3.7)	24.3	22	21.2
Бутанол	26.3	18.7	32.6	22.1	28.6(30.1)	14.0(17.3)	4.0(2.5)	8.1(4.8)	26.3	23	17.9
Этилацетат	24.9	20.5	29.3	22.0	24.9(28.3)	14.4(17.9)	4.4(1.0)	7.6(4.1)	24.9	24	6.0
Толуол	28.4	20.4	32.7	25.9	31.1(30.6)	17.5(19.2)	1.6(1.1)	8.4(6.7)	28.4	25	2.4
Гептан	20.9	20.5	20.9	21.3	20.4(20.4)	20.3(20.8)	0.5(0.5)	1.0(0.5)	20.9	22	1.9
Пропанол	–	17.3	–	22.6	–	15.5(17.8)	–	7.1(4.8)	–	22	20.7

Примечание. Приведены значения ϵ_0 при 20°C. Представлены величины $f_{\text{нат}}$ и Δf , полученные при движении пластинки из воздуха в жидкую фазу, в скобках – из жидкой фазы. Значения $f_{\text{сам}}$ получены при движении из воздуха, $f_{\text{отт}}$ – при деформации межфазной границы.

так и при деформации межфазной границы при движении из жидкой фазы.

В случае стеклянной пластинки при сближении ее торца с поверхностью жидкости в момент контакта происходило самопроизвольное смачивание, жидкость поднималась по пластинке, формируя на ней мениск. Процесс установления равновесия также фиксировался, после чего сосуд с жидкостью перемещали на 5 мм вверх и пластинка погружалась на эту глубину в жидкость, формируя угол натекания. Измеряемое при этом усилие за вычетом архимедовой силы, отнесенное к единице периметра, принималось за напряжение натекания. Перемещая пластинку на 3–4 мм вниз, формировали угол оттеkania, а возникающее усилие на единицу периметра принимали за напряжение оттеkania. Затем осуществляли отрыв торца пластинки от жидкости, что позволяло

определить поверхностное натяжение. Таким же образом формировали углы натекания и оттеkania, измеряли $f_{\text{нат}}$ и $f_{\text{отт}}$ и поверхностное натяжение и для межфазной границы “жидкость–воздух” при перемещении пластинки из жидкости.

В случае тефлоновой пластинки самопроизвольное оттеkanie, имеющее место в случае несмачивания, получали при приведении в контакт торца пластинки с межфазной границей из жидкости. Формирование углов натекания и оттеkania проводили аналогичным образом. Отрыв пластинки от межфазной границы осуществляли в жидкую фазу; точность измерений во всех описываемых случаях составляла 0.1 мН/м. Полученные данные приведены в таблице.

На рис. 1 представлены обобщенные данные по зависимости величины гистерезиса от диэлек-

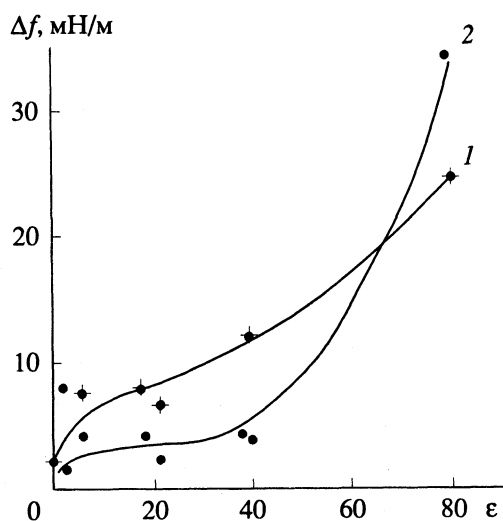


Рис. 1. Зависимости величины гистерезиса смачивания тефлона (1) и стекла (2) от диэлектрической проницаемости жидкости.

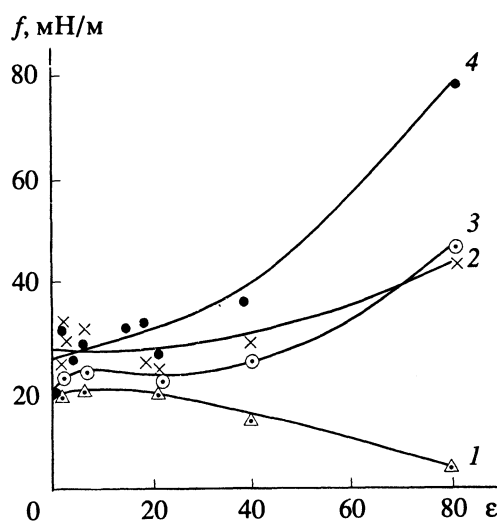


Рис. 2. Зависимости напряжения смачивания (1, 2 – $f_{\text{отт}}$, 3, 4 – $f_{\text{нат}}$) от диэлектрической проницаемости жидкости; 1, 3 – тефлон, 2, 4 – стекло.

трической проницаемости смачивающей жидкости. Видно, что с ростом диэлектрической проницаемости величина гистерезиса растет. Практически для всех жидкостей гистерезис смачивания тефлоновой пластинки больше, чем стеклянной. При контакте пластинок с межфазной поверхностью из воздуха гистерезис для всех случаев больше, чем при движении из жидкости. Такое различие можно объяснить влиянием адсорбции газов из воздуха на поверхности твердого тела. При выдерживании пластинки в жидкости эти газы частично десорбируются, изменяя сопротивление перемещению мениска. Приведенные данные указывают на существенную зависимость величины гистерезиса от полярности жидкости.

На рис. 2 приведена зависимость напряжения смачивания натекания и оттекаания от диэлектрической проницаемости жидкости.

Установленные закономерности достаточно хорошо объясняют и зависимость гистерезиса от концентрации ПАВ в изученных нами ранее системах, представляющих собой водные растворы додецилсульфата натрия, цетилпиридинийбромида и др. Увеличение концентрации ПАВ во всех случаях приводит не только к снижению поверхностного и межфазного натяжений, но и к уменьшению величины гистерезиса смачивания. Согласно правилу уравнивания полярностей

Ребиндера, адсорбция ПАВ приводит к выравниванию полярностей граничащих фаз, а также к снижению величины гистерезиса при неизменных других факторах, влияющих на гистерезис смачивания. Особенно резко снижается гистерезис для растворов ионогенных ПАВ (от десятков до единиц мН/м). Для неионогенных ПАВ снижение гистерезиса значительно меньше, что также указывает на влияние процесса выравнивания полярностей на гистерезис смачивания.

Таким образом, установленная связь между величиной гистерезиса и диэлектрическими свойствами смачивающей жидкости позволяет предсказать величину гистерезиса для чистых жидкостей, а в случае растворов – использовать правило уравнивания полярностей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
2. Поверхностно-активные вещества / Под ред. А.А. Абрамзона. М.: Химия, 1979. 376 с.
3. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 413 с.
4. Аксельруд Г.А., Альтшулер М.А. Введение в капиллярно-химическую технологию. М.: Химия, 1983. 262 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183.2

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ И КАДМИЯ ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

© 1994 г. Л. Б. Наумова, О. В. Чащина, Н. П. Горленко

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 26.07.93 г.

Исследована сорбционная способность цеолитов и торфа по отношению к ионам меди(II) и кадмия. Построены их изотермы обмена и рассчитаны коэффициенты распределения. Определены максимальные обменные емкости сорбентов по ионам Cu^{2+} и Cd^{2+} методом насыщения. Показано, что на всех исследуемых сорбентах предпочтительно поглощаются ионы меди. Проведено ИК-спектроскопическое исследование катионных и исходных форм цеолитов и торфа. На основании сопоставления данных ИК-спектроскопии и селективности ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} предложен механизм их взаимодействия с активными центрами сорбентов.

Содержание цветных и тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий колеблется от 0.01 до 0.1 мг/л. Проблема эффективной и дешевой очистки промышленных стоков от меди, цинка, кадмия, никеля, хрома и других элементов с последующей их утилизацией имеет большое народно-хозяйственное значение. Перспективным для решения этой проблемы является ионообменный метод с использованием дешевых природных сорбентов – цеолитов и торфа.

Исследования, проведенные в этом направлении отечественными и зарубежными учеными показали эффективность использования различных типов цеолитов и торфа для извлечения тяжелых металлов из стоков промышленных производств [1 - 3].

Известно [4], что ионообменные свойства цеолитов связаны со строением их кристаллической решетки и распределением обменных катионов по различным возможным позициям в каналах и полостях разнообразных кристаллических структур. Вследствие ограниченности объема полостей и каналов решетки цеолитов существенное влияние на полноту сорбции оказывают собственные размеры катионов и энергии их гидратации. При многоцикловом повторении ионообменных процессов в кислых средах цеолиты постепенно теряют свои сорбционные свойства. В связи с этим рекомендуется использовать их при оптимальном значении pH, равном 5 - 8.

Ионообменные свойства торфа связаны со способностью его функциональных групп (в основном COOH) к взаимодействию с ионами металлов, находящимися в растворе. В щелочных средах в обмене может участвовать и водород кислых фенольных гидроксидов. Направленное изменение pH среды позволяет регулировать процесс диссоциации функциональных групп и соответственно энергию взаимодействия торфа с ионами металлов. Наиболее приемлемые условия

для обмена ионов металлов определены областью pH 5 - 6 [5].

В настоящей работе представлены результаты исследования сорбции ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} на цеолитах и торфе применительно к сточным водам гальванических производств. Объектами исследования служили высококремнистые цеолиты пегасин Кемеровского месторождения, хонгуриин Якутского и торф Барабинского месторождения Томской области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно по общеизвестным методикам [6, 7] мы определили физико-химические характеристики исследуемых сорбентов. Результаты представлены в табл. 1. Оценку кислотных свойств цеолитов и торфа (pK_a) проводили по приближенному уравнению Гендерсона-Гассельбаха по методу отдельных навесок; полную обменную емкость по иону водорода (ПОЕ_{H^+}) находили из кривых титрования сорбентов [7, 8].

Для количественных характеристик сорбционных свойств исследуемых цеолитов и торфа определяли их максимальные обменные емкости по

Таблица 1. Физико-химические характеристики сорбентов

Сорбент	$H, \%$	$h, \%$	$\alpha, \%$	$\text{pK}_a \pm 0.05$	$\text{ПОЕ}_{\text{H}^+}, \text{ ммоль/г}$
Хонгуриин	10.20 ± 0.50	—	—	3.90	0.73 ± 0.02
Пегасин	8.08 ± 0.54	—	—	7.75	0.74 ± 0.02
Торф	58.86 ± 0.76	27.65 ± 0.65	50	9.50	2.20 ± 0.07

Обозначения: H – набухаемость, h – зольность, α – степень разложения.

ионам Cu^{2+} и Cd^{2+} методом насыщения, строили изотермы сорбции и рассчитывали коэффициенты распределения (K_d) по указанным выше ионам. Сорбцию проводили в статических условиях при постоянном встряхивании из сернокислых растворов солей Cu^{2+} и Cd^{2+} с концентрацией $2 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-3}$ ммоль/см³ при pH 5.0 - 5.8. Навеска сорбентов составила 1.000 г, объем раствора – 50.00 см³. Ионную силу раствора поддерживали постоянной добавлением рассчитанного количества 0.1 ммоль/см³ раствора Na_2SO_4 . Для исследования брали предварительно отсеянные цеолиты в Na-форме и торф в исходной (природной) форме с размерами частиц $d \leq 0.3$ мм. Концентрацию ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} в растворе устанавливали методом комплексонометрии и полярографии. Содержание ионов металлов в исходных растворах соответствовали концентрации их в сточной воде. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1 и в табл. 2. Спектры исследуемых таблетированных с KBr сорбентов снимали на спектрофотометре "Specord M-80" в области 400 - 4000 см⁻¹. Методика приготовления образцов описана в [10].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные на рис. 1 изотермы сорбции характеризуются незначительной селективностью к ионам Cu^{2+} и Cd^{2+} . Для ионов Cu^{2+} на хонгурине и торфе изотермы имеют S-образный характер, свидетельствующий об обращении избирательности с увеличением доли меди(II) в фазе сорбента. Аналогичный ход изотерм наблюдается для кадмия на пегасине и торфе. Обращение селективности, на наш взгляд, вероятно, связано с наличием в структуре сорбентов обменных центров, не благоприятных для обмена с точки зрения геометрических параметров.

Для ионов Cu^{2+} на пегасине, а также ионов Cd^{2+} на хонгурине изотермы обмена имеют выпуклый характер, что свидетельствует о постоянной избирательности к сорбируемому иону.

Рассчитанные из изотермы обмена (табл. 2) коэффициенты распределения ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} невелики, однако они позволяют судить о степени извлечения ионов в зависимости от сродства к кристаллической фазе цеолитов. Из сравнения селективности следует более предпочтительное поглощение ионов Cu^{2+} на всех исследуемых сорбентах.

Полученные экспериментальные данные не совсем согласуются с приведенными в работе [3], где показано, что на ряде природных цеолитов предпочтительнее сорбируются ионы кадмия. Приведенные результаты авторы связывают со значением радиусов гидратированных ионов: чем он меньше, тем предпочтительнее сорбция.

В нашем случае различие избирательности ионов кадмия и меди(II) можно, вероятно, объяс-

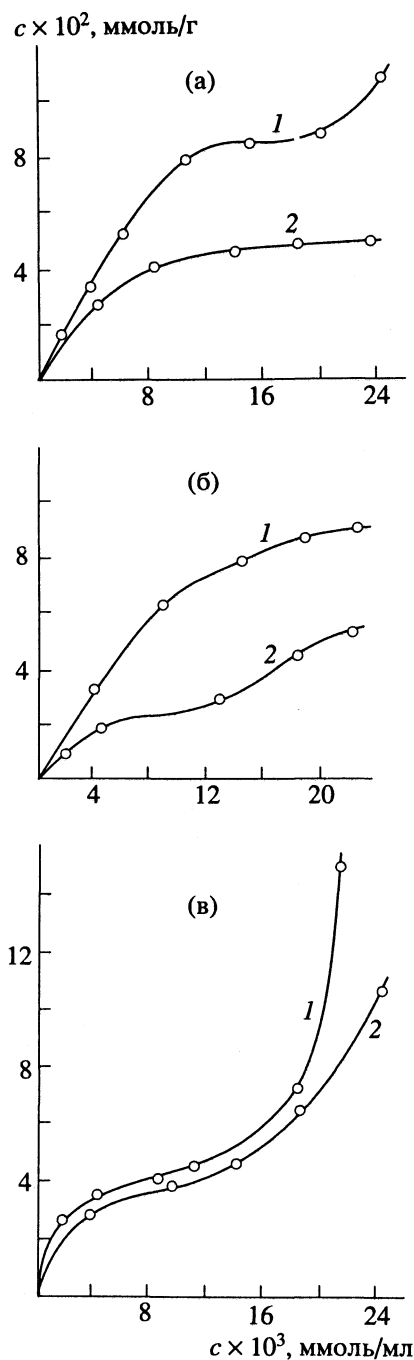


Рис. 1. Изотермы обмена ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} на хонгурине (а), пегасине (б), торфе (в); 1 – Cu, 2 – Cd.

нить взаимодействием с ближним окружением молекул воды. Так, ион меди, образуя аквакомплексы (в отличие от ионов кадмия) структурирует воду ближайшего окружения [9] и в таком состоянии проникает в поры цеолита и взаимодействует с электростатическим полем каркаса. Электростатическое поле иона кадмия слабее, поэтому он не обладает такой высокой структурирующей способностью, не проникает в мелкие поры каркаса, что обуславливает его меньшую избирательность. Максимальная обменная емкость по

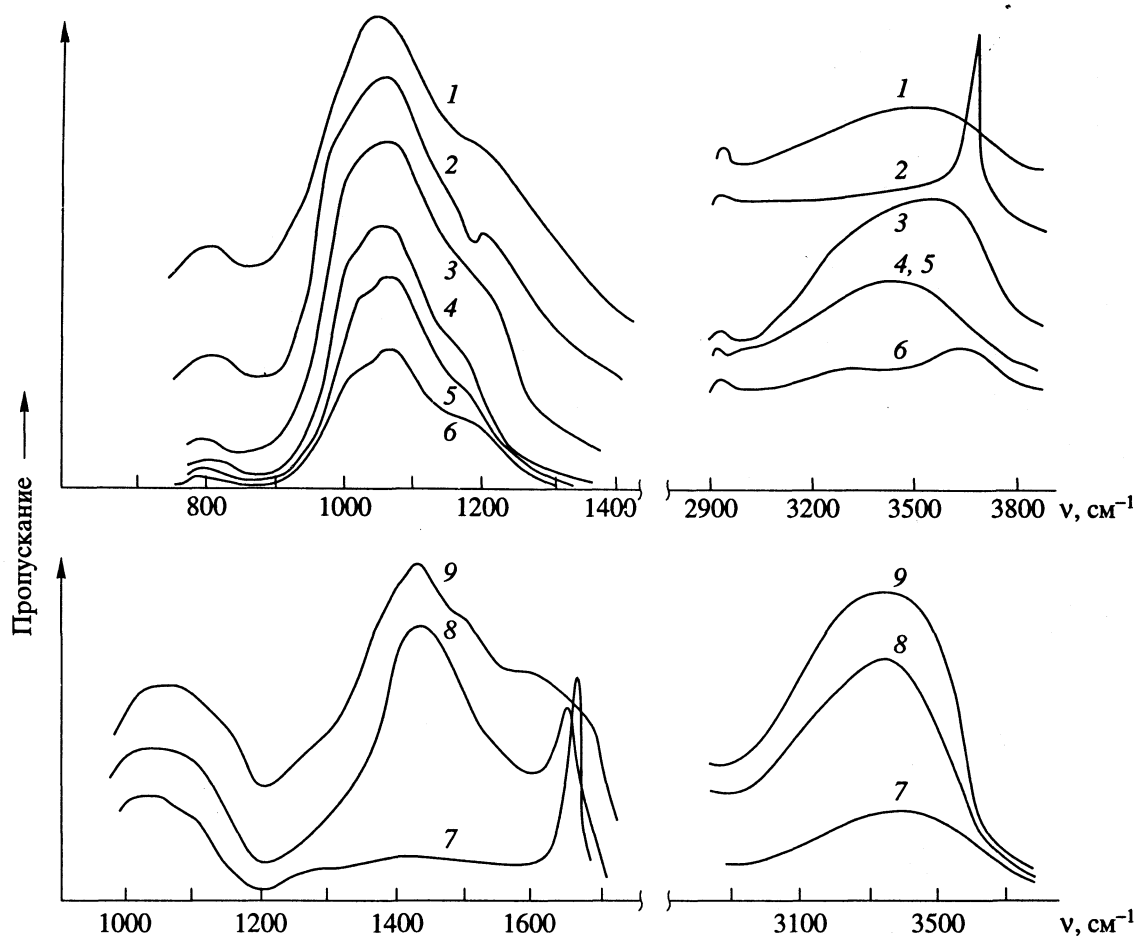


Рис. 2. ИК-спектры хонгурина (1 - 3), пегасина (4 - 6) и торфа (7 - 9); формы цеолитов: 1, 4 - Na; 2, 5, 8 - Cu; 3, 6, 9 - Cd; 7 - исходная форма торфа.

иону меди(II) близка к полной обменной емкости (ПОЕ) при обмене на хонгурина, но значительно ниже при обмене на пегасине (табл. 1, 2). Это можно объяснить гидролизом солевой формы пегасина, Н-форма которого проявляет свойства значительно более слабой кислоты (табл. 1). Аналогичная зависимость максимальной емкости имеет место при поглощении ионов кадмия.

Из табл. 2 видно, что коэффициенты распределения по ионам Cu^{2+} и Cd^{2+} на торфе существ-

Таблица 2. Средние значения коэффициентов распределения (K_d), максимальной обменной емкости (E_{max} , ммоль/г) по ионам меди(II) и кадмия на цеолитах и торфе (степень заполнения фазы сорбента ионом Me^{2+} соответствует 0.1 - 0.2)

Сорбент	Cu^{2+}		Cd^{2+}	
	E_{max}	K_d	E_{max}	K_d
Хонгурин	0.71 ± 0.08	6.5 ± 0.3	0.55 ± 0.04	3.7 ± 0.2
Пегасин	0.60 ± 0.07	5.1 ± 0.2	0.35 ± 0.02	2.5 ± 0.1
Торф	4.80 ± 0.11	5.1 ± 0.2	0.25 ± 0.01	4.4 ± 0.2

венно не различаются. Однако различны их значения максимальной обменной емкости. Емкость по иону Cu^{2+} превышает емкость по иону Cd^{2+} в ~20 раз, что, вероятно, связано с высоким сродством ионов меди к карбоксильным группам гуминовых веществ в торфе (гуминовых и фульвокислот). Возможно также их взаимодействие и с другими активными центрами в торфе: R-OH , R-NH_2 , $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}\text{NH}_2$.

Для выяснения механизма взаимодействия ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} с активными центрами исследуемых природных сорбентов нами были сняты ИК-спектры образцов исходных форм (цеолиты - в Na-форме), а также в Cu- и Cd-формах. Результаты представлены на рис. 2.

В приведенных спектрах пегасина исходных и катионных форм существенных изменений в области колебаний алюмокремнекислородного каркаса при 1000 - 1200 cm^{-1} , а также в области валентных колебаний OH^- -связи при 3000 - 3800 cm^{-1} замечено не было. В ИК-спектре катионных форм хонгурина появление дополнительного максимума кремниевого каркаса при 1200 cm^{-1}

свидетельствует о том, что введение ионов металлов в цеолит влияет на силовое поле карбонильной группы. Для медной формы хонгурина в этой области спектра изменения наиболее существенны, так же как и в области колебаний ОН-связи при 3000 - 3800 см^{-1} . Наличие интенсивной узкой полосы при 3600 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям ОН-связи, свидетельствует о том, что молекулы воды находятся в определенном силовом поле и занимают фиксированные положения в решетке. Для Cd^{2+} -формы в данной области спектра характерна широкая интенсивная полоса, указывающая на присутствие воды с самыми разнообразными силами взаимодействия. Таким образом, методом ИК-спектроскопии мы подтвердили предположение о механизме взаимодействия ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} с активными центрами в цеолитах.

В приведенных спектрах образцов исходного природного торфа и его катионных форм (рис. 26) заметны различия в области колебаний ионизованной карбоксильной группы при 1380 - 1430 и 1580 - 1650 см^{-1} , а также в области ОН-колебаний карбоксильной группы и молекул воды при 3200 - 3600 см^{-1} [11]. В спектре исходной формы торфа указанные полосы очень слабы, за исключением полосы при 1650 см^{-1} , вероятно, обусловленной колебаниями карбонильной группы катионов и карбоксильных групп. В указанной форме торфа все карбоксильные группы уже ионизованы, так как полоса, характеризующая колебания неионизованной группы при 1700 - 1730 см^{-1} , отсутствует.

Образование гуматов металлов и наличие комплексообразования ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} с карбоксильной группой подтверждается появлением в спектре интенсивной широкой полосы поглощения при 1380 - 1430 и 1580 - 1650 см^{-1} соответственно. Известно [10, 11], что если одна из карбоксильных групп остается несвязанной или

связанные карбоксильные группы неравноценны, то в области 1560 - 1650 см^{-1} наблюдается две или более полос. Это свидетельствует о различном типе связи Me^{2+} с кислородом карбоксильной группы (ионном или ковалентном), причем смещение максимума поглощения в длинноволновую область спектра (1560 - 1590 см^{-1}) характеризует ионный тип связи; в коротковолновую (1620 - 1650 см^{-1}) – ковалентный. В нашем случае для ионов Cd^{2+} преобладает, видимо, ковалентный тип связи, для ионов Cu^{2+} – как ковалентный, так и ионный.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия промышленных сточных вод / Под ред. А. Рубина. М.: Химия, 1983. С. 245 - 262.
2. Белькевич П.И., Чистова Л.Р., Соколова Т.В., Рогач М.И. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1986. С. 35.
3. Челищев Н.В., Фолодин В.Ф., Крюков В.Л. Ионнообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
4. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 45 - 63.
5. Белькевич П.И., Чистова Л.Р. Торф и проблема защиты окружающей среды. Минск: Наука и техника, 1979. 60 с.
6. Лиштван Т.Т. Практикум по физике и химии торфа. Калинин: Изд. Калининского политехн. ин-та, 1971. 187 с.
7. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 77 - 80.
8. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. Ч. I. М.: Мир, 1985. С. 90 - 94.
9. Мелвин-Хьюз Е.А. Физическая химия. Ч. II. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 771.
10. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980. С. 23.
11. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183:543.422

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДАМИ Me_2O_3 ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$)

© 1994 г. А. Н. Харланов, Е. В. Лунина, В. В. Лунин

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

Поступила в редакцию 02.08.93 г.

Методом ИК-спектроскопии диффузного отражения проведен анализ кислотных свойств поверхности диоксида циркония, модифицированного оксидами Sc, Y, La. Проведено сравнение с аналогичными свойствами чистых оксидов этих элементов. Показано, что нанесение на поверхность диоксида циркония оксидов Sc, Y и La приводит к неаддитивным изменениям кислотных свойств поверхности; восстановительная обработка в атмосфере водорода изменяет электроноакцепторные свойства поверхности.

Диоксид циркония в настоящее время находит широкое применение в производстве термостойких композиционных материалов, а также, благодаря уникальным свойствам поверхности, как гетерогенный катализатор, либо как носитель для нанесенных катализаторов. Введение в решетку диоксида циркония ионов металлов третьей группы может существенно замедлить уменьшение удельной поверхности оксида с увеличением температуры [1, 2], что особенно важно для создания катализаторов, работающих при высоких температурах.

В настоящей работе исследованы кислотные свойства диоксида циркония, модифицированного оксидами иттрия, скандия и лантана; проведено сравнение с аналогичными свойствами чистых оксидов этих элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовались образцы ZrO_2 , полученные прокаливанием гидроксида циркония при 700°C в течение 6 ч. По данным рентгенофазового анализа обнаружено присутствие только одной моноклинной модификации ZrO_2 . Модифицирование поверхности проводилось пропиткой нитратами соответствующих элементов с последующим прокаливанием при 600°C . Содержание оксидов иттрия и скандия составляло 1 мас. %, оксида лантана – 1 и 4 мас. %. Использовались также образцы оксидов иттрия и скандия (марки “ч. д. а.”), оксид лантана был получен прокаливанием нитрата лантана при 600°C в течение 6 ч. Значения удельной поверхности образцов составляли:

Оксид	ZrO_2	Y_2O_3	Sc_2O_3	La_2O_3
$s_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	12 ± 0.4	34 ± 2	41 ± 1.5	1.8 ± 0.2

Спектры диффузного отражения снимались на спектрофотометре “Specord M80”. Порошкообразная фракция оксида ZrO_2 (0.25 - 0.5 мм)

помещалась в кварцевую ампулу с окошком из CaF_2 . Образцы предварительно прокаливались при 600°C на воздухе в течение 2 ч и в вакууме (10^{-4} Торр) – 2 ч. Газообразный CO подвергался очистке пропусканием через ловушку с жидким азотом и длительным выдерживанием над прокаленным цеолитом. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре “Дрон-1”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гидроксильный покров

Спектр гидроксильного покрова чистого ZrO_2 состоит из трех полос поглощения с частотами 3780, 3735 и 3675 см^{-1} (рис. 1г), что находится в соответствии с данными [3]. По установившимся представлениям [4, 5], такой набор полос поглощения соответствует структурам с разным координационным числом атома кислорода гидроксильной группы. Наиболее высокочастотная полоса соответствует поглощению терминальных ОН-групп, с увеличением координационного числа атома кислорода частота колебаний понижается. Обнаружено также присутствие слабых по интенсивности полос поглощения 3610 и 3620 см^{-1} , которые могут быть приписаны колебаниям ОН-групп, возмущенных слабой водородной связью с близко расположенными соседними гидроксильными группами [6]. Адсорбция бензола вызывает сдвиг полос поглощения 3775 и 3675 см^{-1} на 35 и 65 см^{-1} , что в единицах протонного сродства, определяемого по формуле

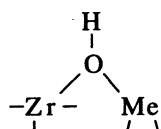
$$PA(\text{OH}) = 1390 - 1/0.0026 \lg(\Delta\nu/\Delta\nu(\text{SiO}_2)) \quad [7]$$

соответственно равно $PA(3775) = 2016 \text{ кДж/моль}$, $PA(3675) = 2503 \text{ кДж/моль}$. Это свидетельствует о большой кислотности ОН-групп с частотой поглощения 3675 см^{-1} по сравнению с полученной для гидроксильных групп, которым соответствует полоса при 3775 см^{-1} . Сдвиг частоты колебаний в

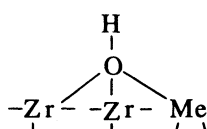
водородносвязанном состоянии для полосы 3740 см^{-1} определить затруднительно вследствие перекрывания с другими полосами.

Спектры поглощения гидроксильного покрова чистых оксидов иттрия, скандия и лантана содержат иной, чем в спектре гидроксильного покрова ZrO_2 набор полос поглощения (рис. 1а - 1в). На поверхности Y_2O_3 наблюдались гидроксильные группы с частотами поглощения 3710 и 3670 см^{-1} , в спектре ОН-групп поверхности La_2O_3 наблюдались полосы при 3685 и 3660 см^{-1} , спектр поверхностных гидроксидов Sc_2O_3 состоит из полос с частотами 3710 , 3675 , 3630 см^{-1} и слабой по интенсивности полосы при 3650 см^{-1} .

Модифицирование поверхности ZrO_2 оксидами иттрия, скандия и лантана (содержание легирующего оксида 1 мас. %) в спектре гидроксильного покрова вызывает уменьшение относительной интенсивности полосы терминальных ОН-групп (3780 см^{-1}), наблюдаются также небольшое ($\sim 10\text{ см}^{-1}$) изменение частот всех полос и появление новых полос в интервале $3650 - 3660\text{ см}^{-1}$, что, несомненно, является результатом присутствия на поверхности катионов легирующего элемента (рис. 1д - 1з). Вероятно, это связано с вкладом в спектр полос поглощения структур типа II и III:



(II)



(III)

На основании приведенных данных можно заключить, что спектр гидроксильного покрова поверхности образцов ZrO_2 , модифицированных оксидами Me_2O_3 ($\text{Me} = \text{Y}, \text{Sc}$, 1 мас. %), состоит из набора полос поглощения гидроксильных групп поверхности ZrO_2 , на которой накладывается спектр ОН-групп, координированных на поверхности фазы Me_2O_3 . Дополнительно вносится вклад мостиковыми гидроксильными группами, в которых атом кислорода связан с катионами разных элементов. Вклад спектра гидроксидов поверхности Me_2O_3 невелик. С помощью РФА-анализа фаза Me_2O_3 не обнаруживалась. Можно предположить, что основной формой локализации модифицирующего оксида металла на поверхности ZrO_2 при данной концентрации является не образование фазы оксида трехвалентного металла, а локализация в виде Me^{3+} .

При увеличении концентрации модифицирующего компонента (La_2O_3) до 4 мас. % наблюдается спектр, соответствующий в большей степени колебаниям ОН-групп поверхности La_2O_3 , что

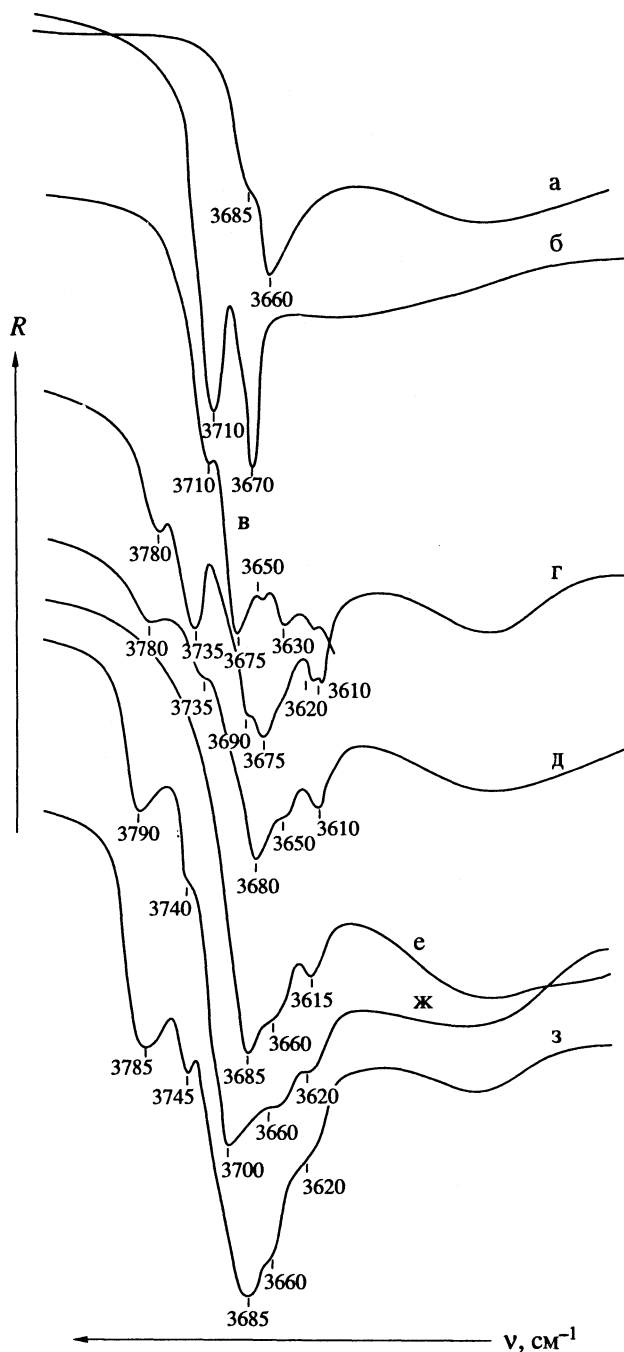


Рис. 1. ИК-спектры поглощения гидроксильных групп дегидроксилированной при 600°C поверхности: а - La_2O_3 , б - Y_2O_3 , в - Sc_2O_3 , г - ZrO_2 , д - $\text{ZrO}_2 + 1$ мас. % La_2O_3 , е - $\text{ZrO}_2 + 4$ мас. % La_2O_3 , ж - $\text{ZrO}_2 + 1$ мас. % Sc_2O_3 , з - $\text{ZrO}_2 + 1$ мас. % Y_2O_3 ; R - интенсивность отраженного света.

является свидетельством практически полного покрытия поверхности ZrO_2 катионами La^{3+} .

Электроноакцепторные свойства поверхности

На поверхности ZrO_2 наблюдаются два типа Льюисовских кислотных центров, которым в

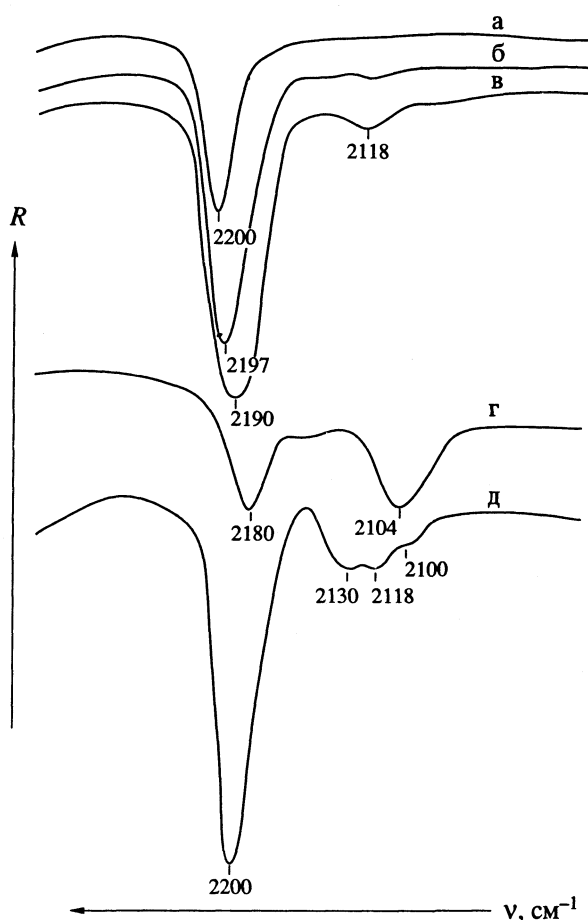


Рис. 2. ИК-спектры поглощения монооксида углерода, адсорбированного на поверхности ZrO_2 (а - в), Y_2O_3 (г) и Sc_2O_3 (д) при комнатной температуре и различном давлении CO: а - 0,5, б - 5, г, д - 20, в - 50 Торр.

спектре адсорбированного на поверхности CO соответствуют полосы поглощения 2204 и 2180 cm^{-1} (рис. 2). Этот факт находится в хорошем соответствии с данными [8]. Сдвиг частоты колебания связи C—O относительно частоты колебания в газовой фазе (2143 cm^{-1}) составляет 57 и 37 cm^{-1} , что, согласно формуле, предложенной авторами [7] для оценки теплоты адсорбции CO на определенном типе акцепторных центров по данным ИК-спектроскопии

$$Q = 10.5 + 0.5\Delta\nu(\text{CO}) \text{ кДж/моль,}$$

дает значения $Q(2200 \text{ cm}^{-1}) = 39 \text{ кДж/моль}$, $Q(2180 \text{ cm}^{-1}) = 29 \text{ кДж/моль}$. Динамика заполнения акцепторных центров в зависимости от равновесного давления CO над адсорбентом хорошо прослеживается на рис. 2а - 2в.

Малоинтенсивная низкочастотная полоса $\nu = 2118 \text{ cm}^{-1}$, по мнению авторов [9], принадлежит CO, адсорбированному на катионах Zr^{3+} . Смещение в низкочастотную область является результатом донирования d -электрона с катиона Zr^{3+} на свободную орбиталь молекулы CO.

В спектре монооксида углерода, адсорбированного на поверхности Y_2O_3 , присутствуют две полосы $\nu_{\text{CO}} = 2180 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_{\text{CO}} = 2104 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2г), что полностью совпадает с данными, полученными ранее авторами [10]. Высокочастотная полоса соответствует адсорбции CO на электроноакцепторных центрах поверхности Y_2O_3 . Полоса поглощения вблизи 2100 cm^{-1} , по мнению авторов [11], соответствует адсорбции CO на поверхности оксида с образованием диоксокетенов с частотами колебаний $\nu_{\text{as}} = 2000 - 2100 \text{ cm}^{-1}$. В то же время, согласно [12], при образовании на поверхности диоксокетенов должны наблюдаться полосы в диапазоне 1400 - 1000 cm^{-1} . Вопрос о наличии соответствующих полос в работе [11] не обсуждается. Однако в нашем случае такие полосы поглощения отсутствовали. Это дает основание предположить, что как и в случае ZrO_2 , появление низкочастотной полосы соответствует взаимодействию CO с частично восстановленными катионами иттрия.

Адсорбция на поверхности оксида скандия дает сходные результаты. Наблюдается адсорбция CO на электроноакцепторных центрах с $\nu_{\text{CO}} = 2196 \text{ cm}^{-1}$ и адсорбция с образованием поверхностных структур с полосами поглощения $\nu = 2000, 2120$ и 2130 cm^{-1} (рис. 2д). Адсорбция CO на поверхности оксида лантана не вызывает появления полос в диапазоне 2000 - 2300 cm^{-1} . Взаимодействие с CO приводит к образованию карбонатных структур (наблюдались полосы в диапазоне поглощения карбонатных структур).

В модифицированных образцах присутствие на поверхности легирующего элемента заметно изменяет электроноакцепторные свойства поверхности ZrO_2 . В частности, присутствие на поверхности катионов La^{3+} приводит к значительному уменьшению числа наиболее сильных центров поверхности ZrO_2 , доминирующими становятся центры второго типа ($\nu_{\text{CO}} = 2180 \text{ cm}^{-1}$); кроме того, появляются новые сильные центры, адсорбция CO на которых происходит с понижением частоты колебаний связи C—O относительно частоты в газовой фазе. Им соответствуют полосы при 2111 и 2126 cm^{-1} . Данные, полученные для различных степеней заполнения центров адсорбции поверхности, свидетельствуют, что новые центры адсорбции заполняются одновременно с наиболее сильными льюисовскими центрами поверхности ZrO_2 . Кратковременное вакуумирование образца приводит, как и следовало ожидать, к полному исчезновению полос с частотами выше частоты колебаний CO в газовой фазе, но вызывает лишь частичное понижение интенсивности полос ниже $\nu_{\text{газ}}$ (рис. 3е). Более длительное (~30 мин) вакуумирование приводит к практически полному исчезновению указанных полос. Все это свидетельствует о значительно более прочных формах адсорбции CO на таких центрах.

В спектре поглощения CO, адсорбированного на поверхности ZrO_2 , содержащего 4 мас. % La_2O_3 , наблюдается другой набор полос поглощения – 2170 и 2075 cm^{-1} , последняя при увеличении степени заполнения центров смещается к 2088 cm^{-1} . Полоса поглощения $\nu = 2170$ cm^{-1} ($Q = 24$ кДж/моль) соответствует адсорбции на электроноакцепторных центрах, вероятнее всего, такими центрами являются координационно ненасыщенные катионы La^{3+} . Полосы поглощения CO, адсорбированного на льюисовских центрах поверхности оксида циркония, практически исчезают, что согласуется с приведенными выше данными ИК-спектроскопии гидроксильных групп для этого образца. Таким образом, подтверждается предположение, что при содержании 4 мас. % La_2O_3 имеет место практически полное покрытие поверхности оксида циркония оксидом лантана. Однако электроноакцепторные свойства образовавшейся поверхности существенно отличаются от свойств поверхности как La_2O_3 , так и ZrO_2 , что указывает на значительное взаимодействие в этой системе.

Введение на поверхность ZrO_2 катионов Sc^{3+} и Y^{3+} вызывает аналогичный эффект (рис. 3а – 3в). В присутствии катионов Y^{3+} , так же как и La^{3+} , наблюдаются некоторое снижение числа акцепторных центров поверхности ZrO_2 и образование большого числа новых сильных центров адсорбции со сдвигом частоты колебаний связи C–O в низкочастотную область ($\nu_{CO} = 2092$ cm^{-1}), с увеличением степени заполнения растет вклад второй полосы с $\nu_{CO} = 2120$ cm^{-1} .

Интенсивные низкочастотные полосы поглощения, по нашему мнению, могут быть отнесены к адсорбции CO на частично восстановленных катионах. Дополнительным подтверждением такой интерпретации являются данные, полученные при исследовании влияния восстановительной обработки на формирование центров адсорбции CO.

Образец $ZrO_2 + 1$ мас. % Y_2O_3 предварительно тренировался по методике, описанной выше, только в последние 0.5 ч прокаливания проводился напуск осушенного кислорода или водорода при давлении 50 Торр.

Окислительная обработка лишь незначительно изменяет спектр адсорбированного CO по сравнению со спектром образца, прокаленного по стандартной методике (рис. 4а): наблюдается более четкое проявление полосы 2108 cm^{-1} за счет небольшого увеличения ее интенсивности.

Восстановительная обработка очень сильно изменяет адсорбированные свойства поверхности. Полоса поглощения CO, адсорбированного на электроноакцепторных центрах поверхности ZrO_2 , сдвигается в низкочастотную область ($\nu = 2188$ cm^{-1}), что свидетельствует о преобладании более слабых льюисовских центров. При малых степенях заполнения наблюдается, так же

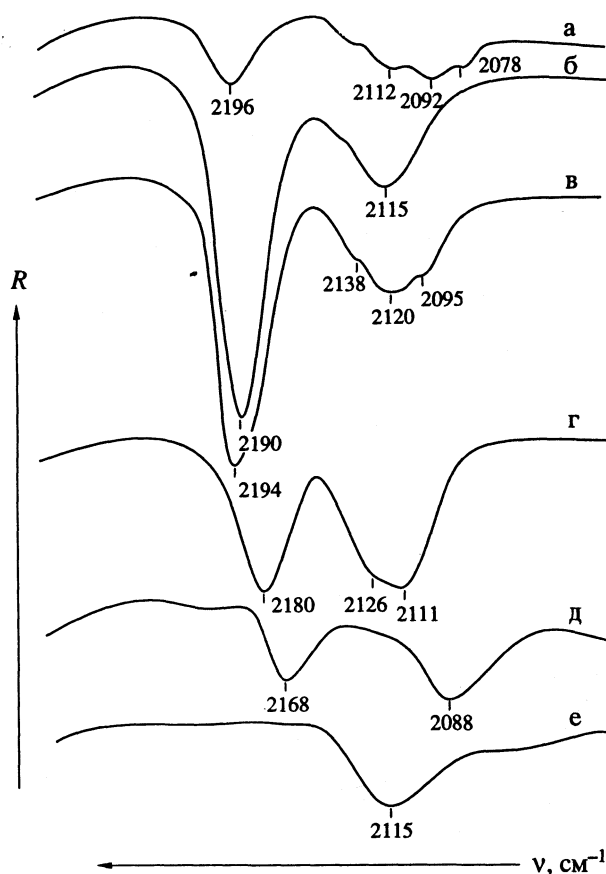


Рис. 3. ИК-спектры поглощения монооксида углерода, адсорбированного на поверхности модифицированных образцов оксида циркония (комнатная температура); а – $ZrO_2 + 1$ мас. % Sc_2O_3 , б – $ZrO_2 + 1$ мас. % Sc_2O_3 , в – $ZrO_2 + 1$ мас. % Y_2O_3 , г – $ZrO_2 + 1$ мас. % La_2O_3 , д – $ZrO_2 + 4$ мас. % La_2O_3 , давление CO: а – 0.5, б, в, д – 20, г – 50 Торр; е – спектр, полученный после кратковременного вакуумирования образца в до остаточного давления 10^{-4} Торр.

как и в случае стандартной тренировки или окислительной обработки, три формы адсорбции CO с понижением частоты колебания связи C–O по сравнению с $\nu_{газ}$. Однако частоты полос поглощения, соответствующих этим формам адсорбции, сдвинуты на ~ 20 cm^{-1} в высокочастотную сторону относительно полос невосстановленного образца и составляют $\nu = 2142, 2134$ и 2120 cm^{-1} . С увеличением степени заполнения центров адсорбции появляются новые полосы при 2185, 2016 и 1950 cm^{-1} (рис. 4в, 4г).

Нагревание образца до 300°C в присутствии CO (20 Торр) с последующей выдержкой его в течение 10 мин при этой температуре вызывает значительное изменение спектра (рис. 4д). Интенсивность полосы $\nu = 2142$ cm^{-1} значительно снижается, также снижается интенсивность полосы при 2120 cm^{-1} , в то время как полосы при 2134 cm^{-1} – несколько возрастает. Особенно заметны изменения

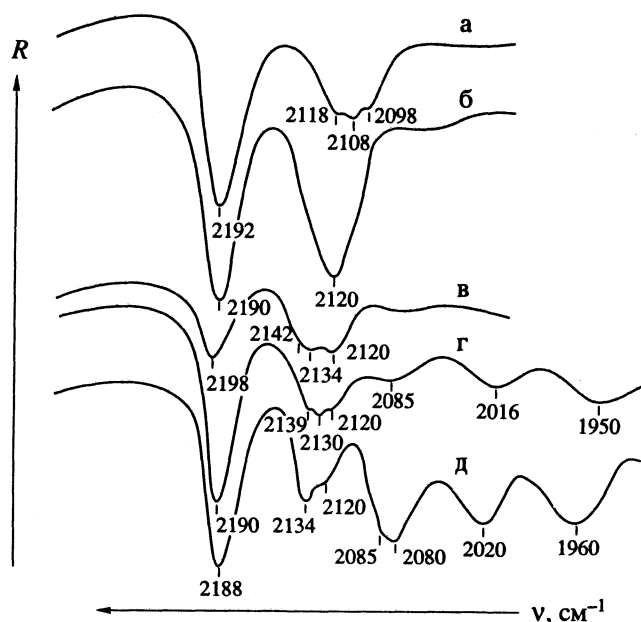


Рис. 4. ИК-спектры поглощения монооксида углерода, адсорбированного на поверхности образца $\text{ZrO}_2 + 1 \text{ мас. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$ (комнатная температура); а – после окислительной обработки, б – после стандартной обработки в вакууме и термообработки при 300°C в течение 0.5 ч, в, г – после восстановительной обработки в атмосфере водорода, д – после восстановительной обработки и термообработки при 300°C в течение 0.5 ч; давление СО: в – 0.5; а, б, г, д – 20 Торр.

в области более низких частот. Интенсивность полосы поглощения 2085 см^{-1} заметно возрастает, и полоса расщепляется на две с частотами 2080 и 2085 см^{-1} . Интенсивность двух других полос также возрастает, при этом наблюдается небольшой высокочастотный сдвиг. Наблюдается также

некоторое уменьшение относительной концентрации наиболее сильных льюисовских центров, что проявляется в уменьшении интенсивности и сдвиге полосы поглощения от 2192 к 2188 см^{-1} .

Полосы $\nu = 2188 \text{ см}^{-1}$ и в диапазоне $\nu = 1800 - 2100 \text{ см}^{-1}$ исчезают уже при кратковременном вакуумировании образца. Повторная адсорбция СО при комнатной температуре приводит к спектру, аналогичному спектру д на рис. 4.

Таким образом, в результате восстановительной обработки на поверхности формируются новые типы центров, взаимодействие которых с СО приводит к появлению полос поглощения в диапазоне $1800 - 2100 \text{ см}^{-1}$. На поверхности образца, прошедшего стандартную тренировку, подобного эффекта не наблюдается. Термообработка при 300°C в присутствии СО вызывает падение интенсивности полосы 2095 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы 2120 см^{-1} (рис. 4б). Перераспределение имеет обратимый характер – после вакуумирования и последующей адсорбции СО при комнатной температуре первоначальный спектр восстанавливается. Значимого изменения спектра поглощения в области колебаний С–Н-связей и карбонатных структур не наблюдалось.

Можно предположить, что центрами адсорбции с образованием структур с полосами в области $\nu = 1800 - 2100 \text{ см}^{-1}$ являются частично восстановленные катионы поверхности.

Таким образом, модифицирование поверхности ZrO_2 оксидами Me_2O_3 ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) вызывает неаддитивные изменения кислотных свойств поверхности, приводит к перераспределению электроноакцепторных центров по силе и

Положение максимумов полос поглощения гидроксильных групп (см^{-1})

ZrO_2	Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	$\text{ZrO}_2 + 1 \text{ мас. \% } \text{Me}_2\text{O}_3$				ОН-группа		ZrO_2	Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	$\text{ZrO}_2 + 1 \text{ мас. \% } \text{Me}_2\text{O}_3$				ОН-группа
				$\text{Me} = \text{Sc}$	$\text{Me} = \text{Y}$	$\text{Me} = \text{La}$	$\text{ZrO}_2 + 4 \text{ мас. \% } \text{La}_2\text{O}_3$							$\text{Me} = \text{Sc}$	$\text{Me} = \text{Y}$	$\text{Me} = \text{La}$	$\text{ZrO}_2 + 4 \text{ мас. \% } \text{La}_2\text{O}_3$	
3780				3790	3785	3780		Т		3675	3675					3680		М III
					3745			Т				3670	3660	3660	3660		3660	М III
				3740				М II								3650		М III
3735						3735		М II		3620	3630			3620	3620			В
	3710	3710		3700				Т		3610							3615	В
			3685	3685			3685	М III								3610		В

Обозначения ОН-групп: Т – терминальная группа, М II – мостиковая гидроксильная группа, М III – мостиковая гидроксильная группа, контактирующая с тремя катионами поверхности, В – гидроксильная группа, возмущенная слабой водородной связью с близко расположенной соседней ОН-группой.

концентрации. Образование новых электроноакцепторных центров может быть обусловлено взаимным влиянием катионов в модифицированных образцах, а также понижением валентности катионов в процессе термовакuumной и особенно восстановительной обработки в атмосфере водорода.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18060).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mercerra P.D.L.* // Appl. Catal. 1991. V. 71. № 2. P. 363.
2. *Иванова А.С., Мороз Э.М., Литвак Г.С.* // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 5/6. С. 1208.
3. *Yamaguchi T., Takano Y., Tanabe K.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1978. V. 51. № 9. P. 2482.
4. *Смирнов Е.П.* // Успехи фотоники. 1987. Вып. 9. С. 9.
5. *Цыганенко А.А., Филимонов В.Н.* // Там же. 1974. Вып. 4. С. 51.
6. *Ивлиева Р.Р., Зубков С.А., Боровков В.Ю., Казанский В.Б.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 417.
7. *Паукишис Е.А., Юрченко Э.Н.* // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 3. С. 426.
8. *Morterra C., Aschieri R., Bolis V. et al.* // Gazz. Chim. Ital. 1988. V. 118. № 6. P. 479.
9. *Morterra C., Giamello E., Orio L., Volante M.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 3111.
10. *Зубков С.А., Боровков В.Ю., Казанский В.Б.* // Докл. АН СССР. 1985. Т. 285. № 2. С. 382.
11. *Ивлиева Р.Р., Боровков В.Ю.* // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 4. С. 979.
12. *Babaeva M.A., Bystrov D.S., Kovalgir A.Yu., Tsyganenko A.A.* // J. Catalysis. 1990. V. 123. P. 396.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 541.183

**ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДсорбЦИИ
И ДЕЗАКТИВАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА
НА ОКСИДАХ МЕТАЛЛОВ И СТЕКЛАХ
ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ
И РАССЕЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ**

© 1994 г. И. А. Мясников

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

Поступила в редакцию 10.09.93 г.

В интервале 77 - 90 К исследованы адсорбция и дезактивация синглетного кислорода на поверхности кварцевого стекла и оксида цинка, покрытой мономолекулярным слоем триплетного кислорода. Измерены коэффициенты гетерогенной дезактивации синглетного кислорода и показано существование в этих условиях специфической усиленной релаксации возбужденных молекул кислорода, обусловленной, вероятно, передачей активными частицами энергии возбуждения адсорбированному триплетному кислороду, ее миграцией и диссипацией в адсорбированной в слое. Предположено, что указанный процесс может быть обусловлен наличием эффективной синглет-синглетной индуктивно-резонансной передачей энергии возбуждения. Показано, что гетерогенная релаксация молекул синглетного кислорода на стекле оставляет "следы" газовой коррозии – повышенная активность в отношении дезактивации на нем синглетного кислорода. Предположено, что этот эффект связан с разупорядочением поверхностных слоев стекла, обнажающим активные центры дополнительной адсорбции и дезактивации, природа которых на стекле пока не ясна.

Большое количество работ (см. обзор и ссылки там) [1], посвященных исследованию свойств синглетного кислорода $^1\Delta_g$ в различных средах, в том числе в гетерогенных системах [2], проводилось в основном при относительно высоких давлениях триплетного кислорода ($^3\text{O}_2$), т.е. в условиях изначального покрытия исследуемой поверхности твердого тела адсорбированным кислородом, что обусловлено, как правило, не вполне совершенной техникой анализа ультрамалых концентраций синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$).

Взаимодействие молекул $^1\text{O}_2$ с поверхностью твердого тела различной природы представляет, по нашему мнению, наибольший интерес в области минимальных концентраций молекул $^3\text{O}_2$. В этих условиях, с одной стороны, можно практически пренебречь процессами взаимодействия в газовой фазе молекул $^1\text{O}_2$ с молекулами главным образом $^3\text{O}_2$, с другой – исследовать при низких температурах в пределах адсорбционного слоя обнаруженное нами в [3] специфическое влияние на гетерогенную дезактивацию синглетного кислорода адсорбированных на полупроводниковых

оксидах молекул $^3\text{O}_2$ в отличие от молекул других газов, например N_2 , H_2 , Ar и др.

Более глубокое исследование обнаруженного явления на адсорбентах различной природы, в частности на стеклах – типичных диэлектриках, позволит расширить наши представления о реальном механизме взаимодействия молекул $^1\text{O}_2$ с обнаженной поверхностью твердого тела, а также с адсорбированными молекулами $^3\text{O}_2$, которые в той или иной мере всегда присутствуют при наличии в исследуемой системе синглетного кислорода. Заметим, что в практическом плане указанные условия исследований синглетного кислорода могут представить большой интерес в связи с изучением экологически важных физико-химических процессов, протекающих в верхних слоях атмосферы на твердых частицах аэрозолей с участием синглетного кислорода, озона и триплетного кислорода, а также различных компонентов загрязнений, связанных с деятельностью человека.

Экспериментальное решение поставленной задачи, однако, требует применения весьма чувствительных к активным частицам устройств, в том числе для детектирования ультрамалых концентраций молекул синглетного кислорода. Анализ показал, что наши весьма чувствительные полупроводниковые (ПП) сенсоры [4], работающие в

обычных условиях, обладают недостаточной чувствительностью к синглетному кислороду.

Исследование [3] детектирования молекул $^1\text{O}_2$ при температурах сжиженных кислорода и азота с помощью ПП-оксидов привели нас к разработке необходимых условий¹, при которых обычные ПП-сенсоры активных частиц становятся сверхчувствительными по отношению к молекулам $^1\text{O}_2$. Оказалось, что наиболее эффективно и избирательно ПП-сенсоры реагируют на синглетный кислород в отличие от других молекул, в частности триплетного кислорода, при температуре сжиженного азота и давлении кислорода, равном 10^{-4} - 10^{-3} Торр. В этих условиях, как оказалось, чувствительность, например ZnO-сенсора к молекулам $^1\text{O}_2$ увеличивается по сравнению с обычными условиями примерно на два порядка, что позволяет избирательно измерять с их помощью концентрацию молекул синглетного кислорода, равную 10^7 - 10^8 см $^{-3}$. Главная причина существования обнаруженного эффекта, по нашему мнению, – низкая температура пленки оксида и ее монослойное покрытие триплетным кислородом. Дело в том, что в этих условиях, с одной стороны, резко возрастает время пребывания физических адсорбированных молекул (и в частности возбужденных молекул) кислорода на поверхности пленки оксида, с другой – возрастает вероятность их релаксации главным образом, как мы предположили [3], за счет миграции возбужденного состояния по мономолекулярному покрытию поверхности пленки триплетным кислородом с последующей передачей энергии возбуждения соответствующим реципиентам, например примесным центрам оксидного полупроводника (в случае оксида цинка – примесным атомам цинка, дополнительная ионизация которых за счет полученной энергии увеличивает концентрацию электронов в зоне проводимости ПП, а следовательно, увеличивает адсорбцию молекул триплетного кислорода в заряженной форме [5]). Цепочка этих последовательных актов в конечном счете обуславливает акцепторный “ответ” электропроводности *n*-полупроводника на адсорбцию синглетного кислорода. Энергия активации этого процесса во много раз меньше, чем в случае прямой адсорбции триплетного кислорода. Полученная нами в этих исследованиях информация позволила обосновать применение низкотемпературного оксидного ПП-сенсора для детектирования исчезающе малых концентраций синглетного кислорода.

Количественная проверка работы сенсоров проводилась в реакционной ячейке (рис. 1), выполненной целиком из плавленного кварцевого стекла. Отличительной чертой этого сосуда

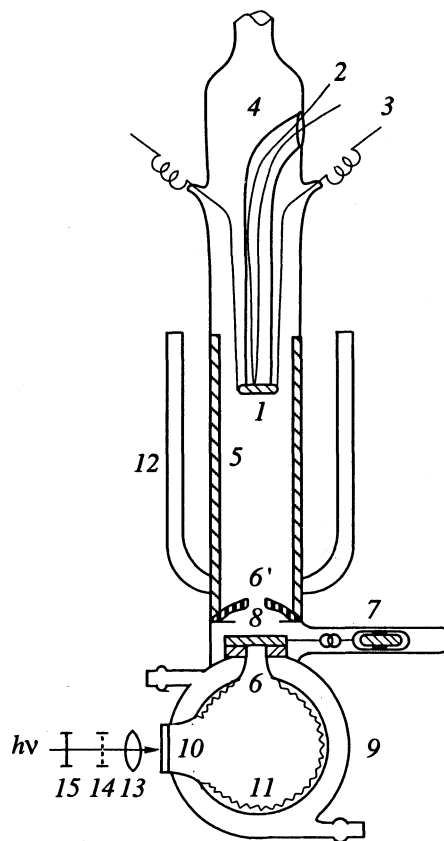


Рис. 1. Схема реакционного сосуда; 1 – ПП-сенсор, 2 – термопара, 3 – контактные электроды, 4 – внутренняя трубка, 5 – цилиндр, 6, 6' – коллимирующие отверстия, 7 – остеклованный магнит, 8 – затвор, 9 – термостатирующая рубашка, 10 – кварцевое окошко, 11 – напыленный кварц, 12 – дьюаровский стакан, 13 – рассеивающая линза, 14 – ослабляющая сетка, 15 – световой фильтр, $h\nu$ – свет лампы ДРШ-500.

является его нижняя часть – кварцевая колба в термостатирующей рубашке с плоским кварцевым окошком и с напыленным изнутри для увеличения поверхности стенок колбы тонкодисперсным кварцем в виде белого налета. На подготовленную таким образом внутреннюю поверхность колбы наносился тонкий слой спиртового раствора красителя (триафлавина, метиленового голубого, бенгальской розы) известной концентрации и осторожно подсушивался. Эта часть сосуда под влиянием облучения красителя в области его собственного поглощения служила в присутствии даже следов триплетного кислорода ($\sim 10^{-4}$ Торр) хорошим генератором синглетного кислорода [2]. Верхняя часть реакционного сосуда представляла собой кварцевый цилиндр, окруженный термостатирующей рубашкой, внутри которого по центру размещалась кварцевая трубка диаметром 10 мм, длиной 200 мм, пропаянная наружу сбоку в верхней части сосуда. Внизу трубка заканчивается тонким отшлифованным кварцевым доньшком, на наружную часть которого нанесены платиновые электроды с контактными

¹ В эксперименте принимала участие А.П. Сысоева.

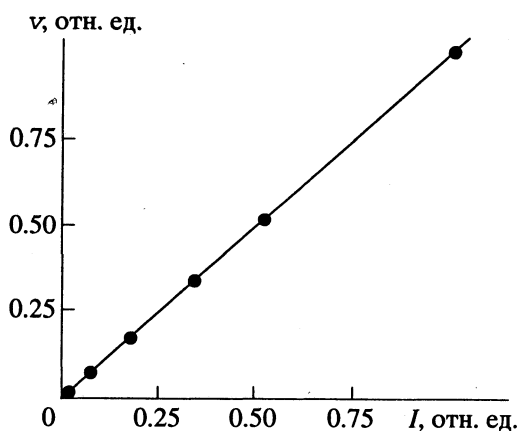


Рис. 2. Зависимость сигнала ПП-сенсора v от интенсивности света I , температура стенок цилиндра и сенсора 77 К.

проводами, выведенными наверху сосуда наружу. Внешняя поверхность доньшка покрыта тонким слоем ПП-оксида металла, например в нашем случае оксида цинка, который выполнял роль чувствительного элемента ПП-сенсора [6]. Во время работы с низкотемпературным сенсором внутри трубки наливался сжиженный азот, уровень которого поддерживался постоянным, а температура оксидной ПП-пленки контролировалась термпарой. Для оптической изоляции верхней части сосуда от нижней устанавливался либо фильтр-лабиринт, либо для работы с коллимированными молекулярными пучками кислорода фильтр с узкими коллимирующими отверстиями. Расстояние между генератором молекул $^1\text{O}_2$ и сенсором составляло ~ 200 мм.

Основная цель работы состояла в исследовании взаимодействия молекул $^1\text{O}_2$ с диэлектриками-стеклами в области низких давлений триплетного кислорода и низких температур вплоть до 77 К. Наиболее интересным представлялось выяснить роль адсорбированного на стекле триплетного кислорода в дезактивации молекул $^1\text{O}_2$ подобно тому, как это было сделано для ПП-оксида цинка [3]. Прежде всего необходимо было провести проверку нашего сенсора на воспроизводимость результатов измерений электрических сигналов и попытаться найти количественную зависимость между концентрацией синглетного кислорода в окружающем сенсор пространстве и величиной сигнала сенсора (о котором мы судили по начальной скорости $v = (d\sigma/dt)_{t \rightarrow 0}$ уменьшения примесной электропроводности пленки оксида цинка под влиянием адсорбции на ней молекул синглетного кислорода).

Для калибровки сенсора использовался метод молекулярных пучков. Интенсивность молеку-

лярного пучка синглетного кислорода регулировалась с помощью интенсивности освещенности красителя в генераторе молекул $^1\text{O}_2$ при давлении триплетного кислорода, равном $(2 - 5) \times 10^{-4}$ Торр. Из рис. 2 следует, что при заданных условиях эксперимента, т.е. при температуре стенок сосуда и оксидного сенсора, равной 77 К, хорошо выполняется линейная зависимость между указанными величинами, другими словами между интенсивностями пучка молекул $^1\text{O}_2$, падающего на ПП-сенсор, и освещенности красителя в генераторе [7]. Полученные экспериментальные результаты позволили вполне обоснованно применить низкотемпературные ПП-сенсоры ZnO для решения поставленной задачи.

Разработанные ПП-сенсоры на активные частицы [3] могут применяться в двух вариантах: в виде стационарного устройства, рассмотренного выше, и в виде подвижного сенсора – ПП-пленки оксида, нанесенной на кварцевую подложку с электродами, плавно передвигающейся вдоль оси цилиндра на платиновых контактных жгутиках, скользящих по платиновым кольцам, пропаянным наружу в верхней части сосуда. Второй вариант сенсорного устройства удобен для получения в эксперименте функциональной зависимости в виде $v = f(h)$, где h – расстояние сенсора от условного нулевого уровня h_0 . Полученная зависимость позволяет достаточно корректно рассчитать, например, коэффициенты гетерогенной рекомбинации или дезактивации активных частиц, в том числе молекул синглетного кислорода. Так, например, этим методом был получен ряд экспериментальных данных по низкотемпературной дезактивации синглетного кислорода на стекле при температуре стенок сосуда и сенсора, равной 77 К (см. рис. 3, прямая 1). Рисунок построен в соответствии с уравнением Смита [8], описывающим гетерогенную рекомбинацию атомов и радикалов, протекающую в диффузионном режиме по первому порядку в отношении концентрации активных частиц, пропорциональной в нашем случае величине сигнала v ПП-сенсора в любой части сосуда, начиная от условного уровня h_0 , например вблизи фильтра-лабиринта (см. рис. 1):

$$\frac{v}{v_0} = \frac{n}{n_0} = \exp(-\beta \gamma^{1/2} h), \quad (1)$$

где $\beta = (uc/4sD)^{1/2}$; n_0 и n – концентрации активных частиц на условном нулевом уровне h_0 и на уровне h в реакционном сосуде (цилиндре); u – средняя скорость частицы; s – периметр цилиндра; D – коэффициент диффузии активных частиц; γ – коэффициент рекомбинации (дезактивации) активных частиц на стенке цилиндра. Заметим, что выражение (1) справедливо только в отсутствие поперечного

градиента концентрации частиц, т.е. при выполнении критерия:

$$\lambda/2 \ll r \ll 2\lambda/3\gamma, \quad (2)$$

где λ – длина свободного пробега, r – радиус цилиндра. Для выполнения неравенства (2) в случае малых давлений рабочего газа ($<10^{-2}$ Торр) в эксперименте необходимо добавить в систему посторонний газ (азот, аргон и др.), полагая, что однородными процессами в этих условиях можно пренебречь.

Для закрепленного сенсора (вариант 1) на произвольно выбранном уровне h соотношение между относительным значением сигнала $v_{\text{отн}}$ и коэффициентом дезактивации $^1\text{O}_2$ описывается выражением:

$$\ln v_{\text{отн}} = -\text{const} \gamma^{1/2}, \quad (3)$$

где $\text{const} = \beta h$.

Из полученных экспериментальных данных и сравнения их с соотношениями (1) и (3) следует, что гетерогенная дезактивация синглетного кислорода в жестких условиях нашего эксперимента протекает также по первому порядку (см. рис. 3, прямая 1). На рис. 3 (прямая 2) приведена также зависимость $\ln v$ от $p^{1/2}$ при постоянном значении h (закрепленный сенсор), где p – давление смеси добавленного азота и кислорода. Выбор абсциссы $p^{1/2}$ обусловлен тем, что согласно (3) величина β пропорциональна $D^{1/2}$, а следовательно, обратно пропорциональна $p^{1/2}$. Расчеты значений γ , полученные из прямых 1 и 2 рис. 3, привели соответственно к величинам 2×10^{-2} (~ 77 К) и 10^{-3} (293 К). Согласно данным рис. 3 (прямая 2), выражение (3) позволяет достаточно строго судить по изменениям сигналов v_h сенсора, закрепленного, например, в конце цилиндра реакционного сосуда, об изменениях γ . В этих расчетах мы пренебрегли однородной дезактивацией молекул синглетного кислорода, полагая, что она мала по сравнению с гетерогенной дезактивацией.

В работах по низкотемпературной адсорбции и дезактивации синглетного кислорода на стенках цилиндра в области малых давлений кислорода было замечено интересное явление, заключающееся в том, что в процедуре подготовки экспериментальной установки для воспроизводимости измерений величин v важную роль, как оказалось, играет порядок выполнения двух последовательных операций: 1) напуск кислорода в откаченный сосуд до необходимого давления, 2) охлаждение стенок сосуда сжиженным азотом. Обозначая последовательность выполнения этих операций $1 \rightleftharpoons 2$, оказалось возможным систематизировать полученные нами многочисленные значения v . Из табл. 1 видно, что воспроизводимость измеренных величин v наблюдается только тогда, когда подготовка установки проводилась в последовательности $1 \rightarrow 2$ (см. опыты № 1 и 2). В слу-

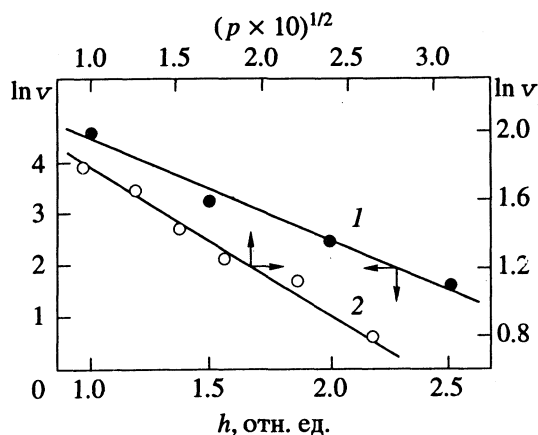


Рис. 3. Зависимости сигналов подвижного ПП-сенсора от расстояния h при давлении N_2 0.0155 Торр, O_2 0.0045 Торр и температуре стенок цилиндра и сенсора 77 К (1) неподвижного сенсора от $p^{1/2}$ (p – давление смеси газов N_2 и O_2 , парциальное давление кислорода постоянно (0.002 Торр)) при температуре стенок цилиндра 293 К, сенсора – 77 К (2).

чае схемы $2 \rightarrow 1$ измеренные величины v в повторных опытах сильно расходятся как друг с другом, так и в особенности с результатами измерений при последовательности $1 \rightarrow 2$ (опыт 1). Невоспроизводимость связана, по нашему мнению, с неравномерностью покрытия поверхности стенок сосуда кислородом. В самом деле, поток молекул кислорода, вpuщенный в охлажденный до низкой температуры цилиндр неравномерно

Таблица 1

Операции	v , отн. ед.	$p_{\text{O}_2} \times 10^3$, Торр	t , °C
опыт № 1			
$2 \rightarrow 1$	3.0	2	–196
К	6.7	3	20
$1 \rightarrow 2$	1.2	2	–196
К	6.7	4	20
$1 \rightarrow 2$	1.3	3	–196
опыт № 2			
$1 \rightarrow 2$	1.4	3	–196
К	4.5	4	20
$1 \rightarrow 2$	1.2	4	–196
К	3.3	5	20
опыт № 3			
$2 \rightarrow 1$	3.7	4	–74
К	3.7	4	20
$1 \rightarrow 2$	3.3	4	–74
К	3.0	5	20

Примечание. Температура сенсора –196°C, $h = 20$ см, К – калибровка сенсора, t – температура стенок.

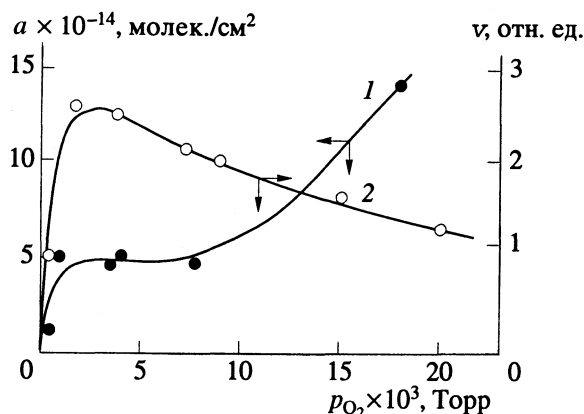


Рис. 4. Изотерма адсорбции кислорода при температуре стенок сосуда и сенсора 77 К (1) и зависимость сигнала сенсора от давления кислорода при температуре сенсора 77 К, стенок сосуда 293 К (2).

“оседает” на его стенках по мере диффузии молекул вдоль них, так что при малых начальных давлениях кислорода могут даже образоваться на них пятна – “пролысины” – за счет других мест стенок сосуда, на которых, напротив, образуются полислойные покрытия кислородом. В случае же подготовки эксперимента по схеме 1 $\rightarrow$ 2 при давлении кислорода $\sim 10^{-3}$ Торр на стенках образуется преимущественно монослойное покрытие адсорбированным кислородом (см. рис. 4, кривая 1) и при прочих равных условиях сигнал сенсора, расположенного в конце цилиндра (см. рис. 1), всегда оказывается меньше, чем при неравномерном покрытии стенок (см. табл. 1), что связано, по нашему мнению, с разными значениями коэффициентов гетерогенной дезактивации синглетного кислорода на различных местах покрытия стенок кислородом. Максимальная активность стенок в отношении дезактивации молекул $^1\text{O}_2$ приходится на мономолекулярное покрытие стекла адсорбционным слоем триплетного кислорода, как и для тонкой пленки ПП-оксида цинка в случае ее монослойного покрытия адсорбированным триплетным кислородом [3].

В табл. 1 приводятся данные опыта № 2, полученные для двух независимых измерений величин v по схеме 1 $\rightarrow$ 2. Видно, что при близких значениях давления кислорода величины v , как и в опыте № 1, близки друг к другу. Для опыта № 3 приводятся значения v , полученные при температуре стенок сосуда, равной -74°C . Видно, что в этом случае порядок операций 1 и 2 для измеренных величин v не имеет значения, что и следовало ожидать, так как мономолекулярного покрытия поверхности стекла при указанных температуре и давлении кислорода не может образоваться, о чем свидетельствуют данные рис. 4 (кривая 1), а поэтому разреженный адсорбционный слой триплетного кислорода в отношении молекул $^1\text{O}_2$

ведет себя обычным образом, как и другие адсорбированные газы, т.е. специфика влияния на гетерогенную дезактивацию синглетного кислорода в этом случае отсутствует полностью. Заметим, что то же самое имеет место и для более низких температур, не достигающих, однако, температуры сжиженных азота или кислорода.

Не менее интересные данные были получены в опытах по адсорбции и дезактивации синглетного кислорода на стеклах преимущественно в области давлений триплетного кислорода $\sim 10^{-4}$ Торр, когда длина свободного пробега составляет ~ 20 см, т.е. сравнима по порядку величины с расстоянием между генератором и сенсором молекул $^1\text{O}_2$. В указанных условиях в коллимированном пучке молекулы $^1\text{O}_2$ пролетают это расстояние без заметной дезактивации как на стенках цилиндра, так и в пучке за счет излучения, так как излучательное время их жизни составляет 45 мин [9].

В связи с изложенным в опытах с молекулярными пучками синглетного кислорода всегда наблюдаются максимальные и близкие по величине независимо от длины пучка и температуры стенок цилиндра сигналы v , например, для температуры жидкого азота (см. v_3 в табл. 2). Достаточно добавить, однако, в реакционный сосуд небольшое количество газа, например N_2 , Ar , H_2 , He , как картина резко меняется в особенности в случае стенок цилиндра, охлажденных до 77 К (см. v_3 в табл. 2). При увеличении давления добавленного газа, начиная с 10^{-2} Торр, наблюдается дальнейшее значительное уменьшение сигнала сенсора (табл. 2) вплоть до его полного исчезновения, означающего полную дезактивацию молекул $^1\text{O}_2$, не достигающих таким образом сенсора, расположенного наверху цилиндра (см. рис. 1).

Наблюдаемые эффекты, по нашему мнению, связаны с тем, что добавленный газ увеличивает время пребывания долгоживущих молекул $^1\text{O}_2$ в разреженном пространстве реакционного сосуда благодаря упругим столкновениям молекул синглетного кислорода с молекулами добавленного газа, а следовательно, и со стенками цилиндра, что приводит их к более активной, чем в газовой фазе, гетерогенной дезактивации. Как показал опыт, если вместо азота или кислорода в сосуд впустить гелий или в особенности водород, то при прочих равных условиях эффект добавки легких газов заметно слабее по сравнению с влиянием тяжелых газов (N_2 , O_2 , Ar), что связано, по-видимому, как с меньшим поперечным сечением легких газов, так и с проявлением известного в механике закона рассеяния частиц при их упругом соударении. В нашем случае имеет место соударение молекул $^1\text{O}_2$ с молекулами $^3\text{O}_2$ или N_2 (близкими

Таблица 2

$p_{N_2} \times 10^3$ ($p_{O_2} = 2 \times 10^{-3}$)	v_1	$p_{O_2} \times 10^3$	v_1	v_2	$p_{N_2} \times 10^3$ ($p_{O_2} = 3 \times 10^{-3}$)	v_1	$p_{N_2} \times 10^3$ ($p_{O_2} = 2 \times 10^{-3}$)	v_3	h , см	v_3 ($p_{O_2} = 6 \times 10^{-4}$)	
										$p_{N_2} = 0$	$p_{N_2} = 2 \times 10^{-2}$
0	1.000	4.6	1.000	1.000	0	1.000	0	1.000	3	1.000	1.000
5.5	0.662	10	0.847	0.634	5	0.889	6	0.574	4	0.95	0.770
14	0.516	19	0.557	0.481	9	0.795	19	0.081	6	0.95	0.333
21	0.416	—	—	—	15	0.685	43	0.012	8	0.95	0.254
30	0.351	32	0.383	0.288	33	0.635	68	0.000	10	0.80	0.203
68	0.221	46	0.277	0.203	67	0.523					

Примечание. Значения p_i указаны в Торр; v_1 , v_2 и v_3 – сигнал сенсора при температуре стенки, равной 20, –80 и –196°C, отн. ед. Для данных в левой части таблицы расстояние между сенсором и генератором 1O_2 составляло $h = 20$ см.

по массе к 1O_2 частицами) или же напротив с молекулами He или H_2 (частицами, резко отличающимися по массе от молекул 1O_2). В первом случае молекулы 1O_2 будут рассеиваться заметно больше, чем во втором, что мы и наблюдаем на опыте (см. v_1 в табл. 2). Значительное различие влияния добавок различных газов на свободный пролет в молекулярном пучке молекул 1O_2 от генератора этих частиц до сенсора при комнатной и более низких температурах (вплоть до –170°C) стенок цилиндра по сравнению с подобным эффектом при температуре сжиженных азота или кислорода связано, как мы полагаем, с образованием на стенках цилиндра мономолекулярного слоя адсорбированного триплетного кислорода, обуславливающего на них специфическую повышенную дезактивацию молекул синглетного кислорода по механизму, описанному выше.

Таким образом, эксперименты также подтверждают в указанных условиях исключительное влияние мономолекулярного слоя адсорбированных молекул триплетного кислорода на низкотемпературную гетерогенную дезактивацию синглетного кислорода. Заметим, однако, что если в случае ПП-оксида цинка в этих же условиях об усиленной дезактивации на нем, т.е. о передаче энергии возбуждения молекул 1O_2 через адсорбированный слой кислорода оксиду [3], мы непосредственно судим по величине изменения электропроводности пленки оксида, то в случае диэлектрика об этом приходится судить косвенно с помощью того же ПП-сенсора, в котором использован упомянутый эффект.

Метод рассеяния молекулярных пучков синглетного кислорода посторонними, не активными к нему газами, о котором уже упоминалось, удобен также тем, что относительно большую поверхность цилиндра (см. рис. 1) можно достаточно равномерно и длительно подвергать воздействию

молекул синглетного кислорода, изменяя при необходимости интенсивность потока активных частиц, падающих на стенки цилиндра, либо давлением постороннего газа при постоянной освещенности красителя в генераторе активных частиц, либо интенсивностью освещения генератора при постоянном давлении газа.

Для того чтобы выяснить, подвергаются ли газовой коррозии стеклянные стенки после достаточно длительного воздействия на них возбужденных частиц, мы применили этот метод и получили следующие интересные результаты. Так, например, из опытов следует, что в случае давления кислорода $p_{O_2} = 0.003$ Торр и температуры стенок цилиндра, равной 77 К, после обработки его стенок при таком давлении – слабо рассеянным пучком молекул 1O_2 в течение 5 мин активность стенок по отношению к дезактивации молекул синглетного кислорода возрастает на 30%, в то время как в аналогичных условиях после добавки в сосуд водорода до парциального давления $p_{H_2} = 0.025$ Торр и обработки стенок

сильно рассеянным пучком молекул 1O_2 также в течение 5 мин, их активность увеличилась в 10 раз! Более сильный эффект в соответствии с указанным выше получается, если вместо водорода в таком же количестве добавить азот. Заметим, что водород, как и азот, играет здесь роль третьего тела, служащего для упругого рассеяния молекул 1O_2 в пучке. Если же провести подобные эксперименты при температуре стенок цилиндра, равной комнатной или даже значительно более низкой, то активность стенок под влиянием того же потока активных частиц изменяется много меньше.

Эксперименты подобного типа, на наш взгляд, также убедительно показывают, что при температуре сжиженного азота или кислорода и давлении триплетного кислорода, равном $\sim 10^{-3}$ Торр,

гетерогенная дезактивация молекул $^1\text{O}_2$, протекает очень активно и сопровождается как резким уменьшением концентрации этих частиц в газовой фазе, так и (при достаточно длительной обработке стенок цилиндра возбужденным кислородом) эффектом памяти в отношении полученной в этих экспериментах повышенной активности стенок. По-видимому, это связано [10] с разупорядоченностью поверхностных слоев стекла под влиянием энергии релаксации молекул синглетного кислорода на стекле, обнажающей новые центры адсорбции кислорода и дезактивации возбужденных молекул кислорода. Заметим, что следы газовой коррозии стекла легко стираются после прогрева стекла при повышенных температурах в течение 10 - 20 мин. Что же касается природы центров адсорбции и дезактивации на стекле, то она остается пока не ясной. В случае оксидов металлов, по нашему предположению, такими центрами являются примесные атомы металлов или анионные вакансии кислорода [3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясников И.А., Григорьев Е.М., Цивенко В.И. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 2. С. 161.
2. Григорьев Е.И., Мясников И.А., Цивенко В.И. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 7. С. 1748.
3. Мясников И.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 2. С. 413.
4. Мясников И.А., Сухарев В.Я., Куприянов Л.Ю., Завьялов С.А. // Полупроводниковые сенсоры в физической химии. М.: Наука, 1991.
5. Волькенштейн Ф.Ф. // Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции. М.: Наука, 1987.
6. Мясников И.А. // Журн. Всесоюзн. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 1975. Т. 20. № 1. С. 19.
7. Завьялов С.А., Мясников И.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 2. С. 392.
8. Smith W.V. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 110.
9. Разумовский С.Д. // Кислород – элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979.
10. Мясников И.А., Завьялова Л.М., Завьялов С.А. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 9. С. 2548.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 545.433

**ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ПРЕПАРАТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ
ХРОМАТОГРАФИЯ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ**

© 1994 г. В. П. Чижков, Н. Э. Варивончик

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 19.05.93 г.

Обсуждены принципы и перспективы развития высокоэффективной препаративной жидкостной хроматографии низкого давления. Установлено соотношение между параметрами разделения и нагрузкой колонок. На основе теоретического анализа и расчетов показано, что циркуляционная система с рециклом подвижной фазы и двумя колонками, заполненными частицами насадки диаметром $d_p = 35$ мкм, характеризуется высокой эффективностью разделения, которая сочетается с низкими перепадами давления по колонкам и возможностью выделения чистых веществ из многокомпонентных смесей при значениях коэффициента разделения $\alpha \geq 1.05$.

Данные [1 - 3] свидетельствуют о создании циркуляционных систем препаративной жидкостной хроматографии (ЖХ), сочетающих высокую эффективность разделения с небольшим сопротивлением потоку подвижной фазы. Циркуляционные системы низкого давления характеризуются относительно низкой себестоимостью и могут оказаться вполне рентабельными в крупномасштабной хроматографии, применяемой, например в фармацевтической промышленности [1] и изотопной технологии [4], так как обеспечивают повышение термодинамического к. п. д. хроматографа [2]. В варианте использования больших частиц насадки ($d_p \geq 25$ мкм) дорогостоящий метод суспензионного заполнения колонок циркуляционных систем может быть заменен дешевым сухим способом их приготовления [1]. Такие насадки обычно намного дешевле [1] и работают при меньших перепадах давления. Низкие перепады давления создают благоприятные условия для применения в циркуляционных системах самой простой и дешевой аппаратуры.

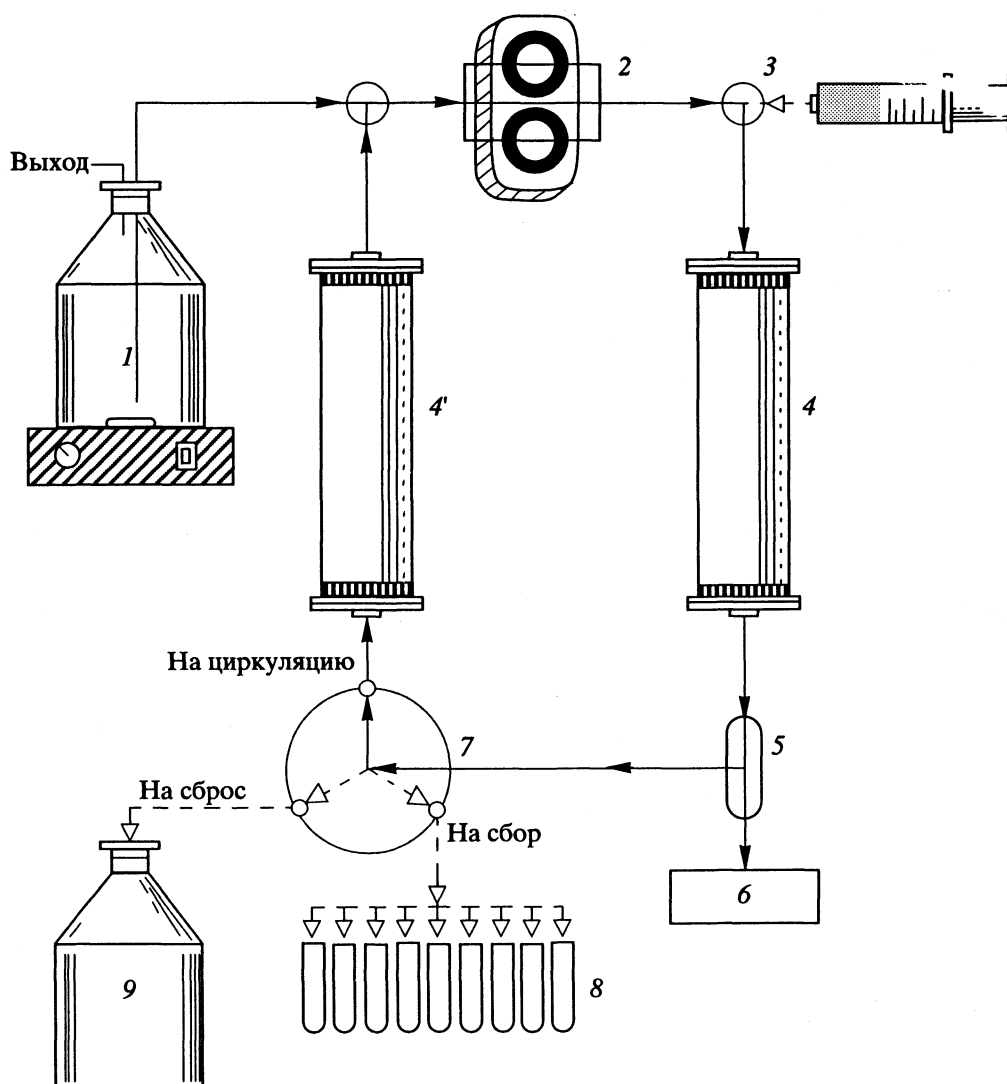
В настоящей работе обсуждается перспективный двухколоночный вариант циркуляционной системы ЖХ низкого давления, устанавливается соотношение между параметрами разделения и нагрузкой колонок, а также оценивается влияние параметров хроматографического процесса на разделительную способность насадочных колонок при циркуляционной ЖХ низкого давления.

Схематическое изображение элементов типичной системы для препаративной циркуляционной ЖХ дано в [1]. Особенностью системы, по сравнению с ранее описанными [5, 6], является наличие делителя [1], через который в условиях рецикла подвижной фазы осуществляется отбор элюата на детектирование. При правильной настройке делитель отводит необходимую часть от общего

потока подвижной фазы в ячейку детектора в пределах расхода растворителя, характерных для аналитической хроматографии, что позволяет использовать обычную ячейку серийно выпускаемых детекторов. Наличие одной колонки в цикле [1] ограничивает применение циркуляционной системы ЖХ, так как разделение многокомпонентной смеси, содержащей сильно сорбирующиеся вещества, осложняется наложением группы неразделенных компонентов на зоны сильно сорбирующихся веществ, оставшихся в колонке [1].

Принцип действия двухколоночной циркуляционной системы ЖХ ясен из рисунка. Схематическое изображение элементов системы представлено в варианте, удобном для сравнения с известной системой [1], которая нашла широкое применение в препаративной ЖХ [1].

Двухколоночная система имеет преимущества при разделении многокомпонентных смесей веществ [7]. В положении крана 7 "на сбор" обеспечивается обычный режим препаративной ЖХ. В этом положении из колонки 4 удаляют слабо сорбирующиеся компоненты и направляют их в коллектор фракций 8. Устанавливая кран 7 в положение "на циркуляцию", группу неразделенных компонентов переводят за счет нагнетающего действия насоса 2 в колонку 4' и изолируют с остановкой потока, переключая кран 7 в положение "на сбор". В исходном положении удаляют сильно сорбирующиеся компоненты, а затем группу веществ, изолированных на колонке 4', подвергают процессу тонкого разделения циркуляционной хроматографией. Циркуляцию хроматографической полосы осуществляют в положении крана 7 "на циркуляцию" за счет нагнетающего действия насоса 2.



Схематическое изображение элементов системы для препаративной ЖХ: 1 – резервуар для подвижной фазы; 2 – система подачи элюента; 3 – система ввода пробы разделяемой смеси; 4, 4' – препаративные колонки; 5 – делитель потока; 6 – детектор; 7 – переключающий кран (стрелки указывают поток элюента в циркуляционном методе); 8 – коллектор фракций; 9 – емкость для сбора отработанного растворителя.

Согласно данным [8], концентрация в максимуме хроматографической полосы

$$c_m \sim q/(LH)^{1/2},$$

где q – количество вводимой пробы (нагрузка колонки [1]), L – длина колонки и H – высота, эквивалентная теоретической тарелке.

С учетом записанного уравнения получим

$$q/H \sim c_m(n)^{1/2} = c_0 = \text{const},$$

где c_0 – начальная концентрация; отсюда

$$q_1/q_2 = H_1/H_2.$$

В условиях тонкого разделения ($\alpha - 1 \leq 1$) длина хроматографической колонки определяется из уравнения [9]

$$L = \frac{16R^2}{(\alpha - 1)^2} H \left(\frac{1+k}{k} \right)^2,$$

где R – критерий разделения и k – коэффициент емкости. Полагая L , R и k постоянными величинами, на основе приведенных уравнений получим

$$\left(\frac{\alpha_1 - 1}{\alpha_2 - 1} \right)^2 = \frac{H_1}{H_2} = \frac{q_1}{q_2}.$$

Из найденного соотношения следует, что при увеличении α от $\alpha_2 = 1.05$ до $\alpha_1 = 1.2$ нагрузка может быть увеличена в 16 раз. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными [1].

В условиях постоянства величин α , R и k нагрузка пропорциональна объему использованного сорбента [1], т.е.

$$\frac{q_1}{q_2} = \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^2 \frac{L_1}{L_2},$$

где d – внутренний диаметр колонки. Принимая $d_1 = d_2$, получим

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{L_1}{L_2} = \frac{H_1}{H_2}.$$

Таким образом, с ростом L пропорционально увеличивается q , что подтверждается практикой использования длинных колонок в препаративной газовой и жидкостной хроматографии [1, 10].

Параметры, характеризующие процесс циркуляционной ЖХ низкого давления, суммированы в таблице. Оценку параметров проводили с учетом результатов выполненного ранее теоретического анализа [9].

При циркуляционной хроматографии

$$L = L_0 m,$$

где длина каждой из колонок, включенных в циркуляционную схему (см. рисунок)

$$L_0 = \frac{16R(R+1)\gamma_0}{\alpha-1} H \frac{1+k}{k}$$

и число полуциклов

$$m = \frac{R}{(R+1)\gamma_0} \frac{1}{\alpha-1} \frac{1+k}{k}.$$

Здесь γ_0 – поправочный множитель (при $R = 1$ получим $\gamma_0 = 1.5$ [9]).

Полагая L_0 , R и k постоянными величинами, будем иметь

$$\frac{\alpha_1 - 1}{\alpha_2 - 1} = \frac{H_1}{H_2} = \frac{q_1}{q_2} = \frac{m_2}{m_1}.$$

Следовательно, при увеличении α от $\alpha_2 = 1.05$ до $\alpha_1 = 1.2$ нагрузка в циркуляционной системе может быть увеличена в 4 раза. С увеличением α сокращаются число полуциклов и время разделения смеси.

Время тонкого разделения бинарной смеси [9] следует из уравнения:

$$t_R = 16R^2 H (1+k)^3 / (\alpha-1)^2 u k^2,$$

где

$$H = 3.46 \left[\frac{0.9 + 1.8k + 1.9k^2}{(1+k)^2} \right]^{1/2} d_p,$$

$$u = 3.46 \left[\frac{(1+k)^2}{0.9 + 1.8k + 1.9k^2} \right]^{1/2} \frac{D_m}{d_p}.$$

Здесь D_m – коэффициент молекулярной диффузии в подвижной фазе. Подставляя H и u в уравнение для t_R и дифференцируя по k , найдем минимальное t_R , которое соответствует $k_{\text{опт}} \approx 1$.

Значения H и u , приведенные в таблице, соответствуют условиям [9]:

$$H = 3.71 d_p = 1.58 H_{\text{мин}},$$

$$u = 3.23 D_m / d_p = 3.16 u_{\text{опт}},$$

где $u_{\text{опт}}$ – скорость подвижной фазы, отвечающая минимальному значению H ($H_{\text{мин}} \approx 2d_p$).

Параметры, характеризующие процесс циркуляционной ЖХ (Q – количество разделяемой смеси)

$2L_0$, см	H , d_p	u , см/с	Δp , МПа	V , см ³ /мин	V^0 , см ³
50	3.71	0.031	0.039	15.0	400
200	18.84	0.124	0.624	60.0	1600

Примечание. Постоянные параметры: $\alpha = 1.05$, $R = 1$, $k = 1$, $D_m = 3.5 \times 10^{-5}$ см²/с, $\eta = 33.67 \times 10^{-10}$ кгс с/см², $K = 0.135 \times 10^{-7}$ см², $\kappa = 0.41$, $m = 13$, $\Delta t = 27.7$ мин, $t_R = 360$ мин, $n = 25733$, $d_p = 35$ мкм, $d = 50$ мм.

Перепад давления по колонкам Δp и объемную скорость подвижной фазы V вычисляли, используя известные уравнения:

$$\Delta p = \frac{\eta}{K} 2L_0, \quad V = \frac{\pi d^2}{4} \kappa u,$$

где η – вязкость подвижной фазы, κ – доля сечения колонки, занятая подвижной фазой

$$K = \frac{d_p^2}{180} \frac{\kappa^3}{(1-\kappa)^2}.$$

Расход подвижной фазы в системе с рециклом, обусловленный отбором разделенных компонентов бинарной смеси в коллектор фракций, определяли из уравнения:

$$V^0 = V \Delta t,$$

где $\Delta t = t_R/m$ – длительность полуцикла.

Общую эффективность, выраженную в числах теоретических тарелок n , оценивали на основе уравнения тонкого разделения [9]:

$$n = L/H = [4R(k+1)/(\alpha-1)k]^2,$$

где L – длина слоя сорбента, пройденная пробой разделяемой бинарной смеси в процессе циркуляции.

Из таблицы видно, что перепад давления по колонкам длиной $2L_0 = 50$ см при использовании частиц с $d_p = 35$ мкм не превышает 0.039 МПа и циркуляционная система может обеспечить разделение смесей с α вплоть до 1.05 за время, не превышающее восьмичасового рабочего дня химика, при эффективности $n \approx 26000$ теоретических тарелок. Эти данные свидетельствуют о высокой эффективности и разделительной способности циркуляционной хроматографии низкого давления.

Данные таблицы иллюстрируют также возможность существенного увеличения нагрузки за счет использования в циркуляционной системе более длинных колонок. Применение колонок длиной $2L_0 = 200$ см позволяет, например в условиях постоянства α , R и k , увеличить нагрузку колонок в 4 раза, т.е. пропорционально возрастанию $2L_0$ и длины слоя сорбента L , проходимой пробой в процессе разделения. Время разделения t_R

сохраняется неизменным, так как увеличение скорости подвижной фазы компенсируется пропорциональным ростом H ($H/u = \text{const}$). Перепад давления по колонкам остается достаточно низким и составляет $\Delta p = 0.624$ МПа. Таким образом, представляется реальным дальнейшее увеличение нагрузки за счет подключения новых секций колонок в условиях сохранения относительно низкого перепада давления по колонкам (≤ 5 МПа [1]). Отметим, что применение в препаративной циркуляционной хроматографии [1, 11] колонок длиной $2L_0 \leq 600$ см, приготовленных сухим способом, не вызывает на практике каких-либо серьезных осложнений.

Данные проведенных расчетов свидетельствуют о возможности создания на базе существующей аппаратуры высокоэффективного препаративного жидкостного хроматографа низкого давления с высокой разрешающей способностью и относительно низкой себестоимостью для оснащения лабораторий современной технологией выделения чистых веществ из многокомпонентных смесей в количествах от десятков миллиграммов до нескольких граммов [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Препаративная хроматография / Под ред. Б. Бидлингмейра. Пер. с англ. О. Ларионова. М.: Мир, 1990. С. 258.
2. Забокрицкий М.П., Ландау В.В., Чижков В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 1052.
3. Забокрицкий М.П., Ландау В.В., Чижков В.П. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 2175.
4. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. С. 205.
5. Porath J., Bennich H. // Arch. Biochem. Biophys. 1962. Suppl. I. P. 152.
6. Martin M., Verillon P., Eon C., Guiochon G. // J. Chromatogr. 1976. V. 125. P. 17.
7. Saito M., Yamauchr Y. // J. Chromatogr. 1990. V. 505. P. 257.
8. Жуховицкий А.А., Туркельтауб Н.М. Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. С. 442.
9. Чижков В.П., Варивончик Н.Э. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 5. С. 1042.
10. Препаративная газовая хроматография / Под ред. А. Златкиса и В. Преториуса. Пер. С. Орловского под ред. В. Березкина и К. Сакодынского. М.: Мир, 1974. С. 408.
11. Забокрицкий М.П., Чижков В.П., Руденко Б.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1572.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.65

ВЛИЯНИЕ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП НА ПАРАМЕТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И КОНСТАНТУ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ АРОМАТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

© 1994 г. В. П. Зволинский, Н. И. Нижегородов

Российский университет дружбы народов, Москва

Поступила в редакцию 11.11.92 г.

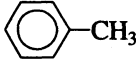
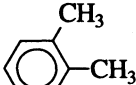
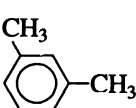
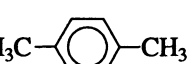
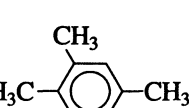
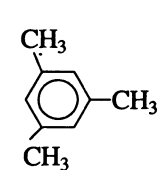
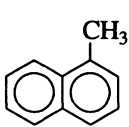
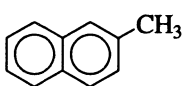
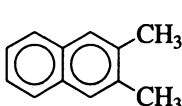
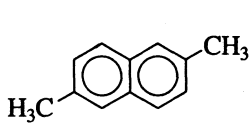
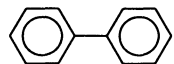
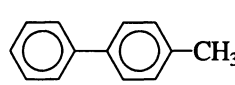
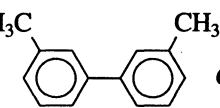
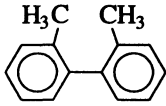
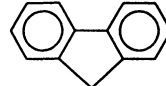
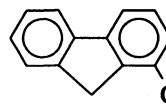
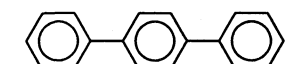
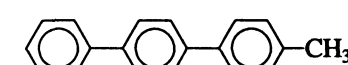
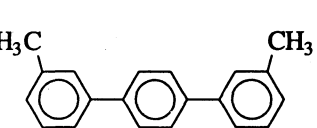
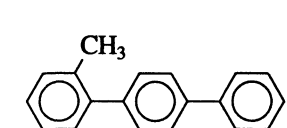
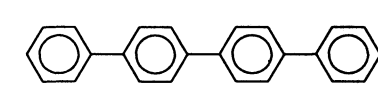
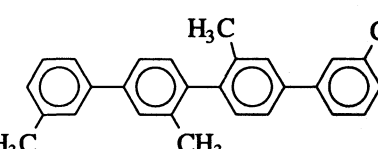
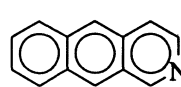
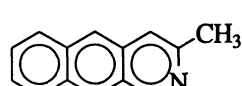
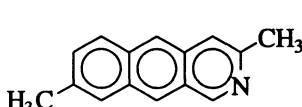
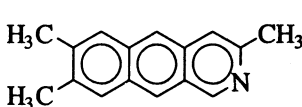
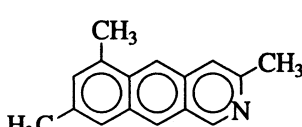
На большом количестве специально подобранных веществ исследовано влияние метильных групп на параметры флуоресценции и константу скорости интеркомбинационной конверсии (k_{ST}) ароматических и гетероароматических молекул. Установлено, что в высокосимметричных молекулах введение метильных групп приводит к частичному снятию запрета с $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода и, следовательно, к значительному росту константы скорости флуоресценции (k_f), при этом константа скорости интеркомбинационной конверсии или не меняется, или растет незначительно, в итоге происходит значительный рост квантового выхода флуоресценции (γ). Показано, что в низкосимметричных молекулах введение метильных групп, как правило, уменьшает силу осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода, уменьшает k_f и увеличивает k_{ST} , в результате происходит аддитивное снижение γ . Рост k_{ST} особенно существен, если метильные группы вызывают стерические затруднения. Предположено, что рост k_{ST} при введении CH_3 -группы обусловлен торсионными колебаниями CH_3 -группы, которые возмущают π -систему и стимулируют спин-орбитальное взаимодействие.

Известно, что метильная группа не обладает π -электроном и входит в сопряжение с π -системой ароматической или гетероароматической молекулы. Однако в силу гиперконъюгации [1] и слабых донорных свойств CH_3 -группа оказывает в некоторых случаях заметное влияние на спектрально-люминесцентные свойства молекулы. Так, например, очень часто она вызывает bathochrome смещение длинноволновой полосы поглощения [2], повышает (метилзамещенные бензола) [3], а иногда и снижает [4] квантовый выход флуоресценции. В то же время в научной литературе практически нет систематических работ, посвященных данной проблеме, особенно влиянию CH_3 -группы на константу скорости интеркомбинационной конверсии (k_{ST}).

Данная работа – результат длительного целенаправленного исследования большого количества специальным образом подобранных веществ. Изучены и проанализированы флуоресцентные параметры 29 веществ: бензола (1), толуола (2), *o*-ксилена (3), *m*-ксилена (4), *n*-ксилена (5), 1,2,4-триметилбензола (6), мезитилена (7), нафталина (8), 1-метилнафталина (9), 2-метилнафталина (10), 2,3-диметилнафталина (11), 2,6-диметилнафталина (12), бифенила (13), 4-метилбифенила (14), 3,3'-диметилбифенила (15), 2,2'-диметилбифенила (16), флуорена (17), 1-метилфлуорена (18), *n*-терфенила (19), 4-метил-*n*-терфенила (20), 3,3'-диметил-*n*-терфенила (21), 2-метил-*n*-терфенила (22), *n*-кватерфенила (23), тетраметил-*n*-кватерфенила (24), 2-азаантрацена (25), 3-метил-2-аза-

антрацена (26), 3,8-диметил-2-азаантрацена (27), 3,7,8-триметил-2-азаантрацена (28), 3,6,8-триметил-2-азаантрацена (29). Структурные формулы исследованных молекул, их точечные группы и силы осцилляторов длинноволновых полос поглощения приведены на рисунке. Для многих из исследованных соединений имеются многочисленные, зачастую сильно отличающиеся литературные данные, поэтому флуоресцентные параметры всех веществ тщательно перепроверяли на современных приборах. В сомнительных случаях измерения проводили несколько раз, а затем усредняли.

Исследованные вещества перекристаллизовывали, возгоняли, чистоту контролировали хроматографическим способом. УФ-спектры веществ измеряли на спектрофлуориметре "Spectord UV VIS". В качестве растворителей использовали циклогексан марки "ос. ч." и тщательно очищенный этиловый спирт. При плохой растворимости (вещество 23) использовали ультразвуковую ванну УЗУ-0.25. Циклогексан был выбран как растворитель, обладающий хорошей растворяющей способностью и оказывающий на исследуемое вещество минимальное влияние, этанол же – как растворитель, значительно повышающий энергию $T_{n\pi^*}$ -состояния и тем самым уменьшающий его влияние на величину k_{ST} [2]. Спектры флуоресценции растворов исследованных веществ измеряли на спектрофлуориметре MPF-4 фирмы "Хитачи". Квантовые выходы флуоресценции

1.  D_{6h} (0.004)
2.  C_{2v} (0.008)
3.  C_{2v} (0.01)
4.  C_{2v} (0.009)
5.  D_{2h} (0.015)
6.  C_i (0.022)
7.  D_{3h} (0.007)
8.  D_{2h} (0.006)
9.  C_s (0.007)
10.  C_s (0.01)
11.  C_{2v} (0.01)
12.  C_{2h} (0.021)
13.  D_2 (0.021)
14.  C_2 (0.023)
15.  C_2 (0.033)
16.  C_2 (0.010)
17.  C_{2v} (0.14)
18.  C_s (0.13)
19.  D_2 (2.06)
20.  C_2 (1.99)
21.  C_2 (1.89)
22.  C_1 (1.68)
23.  D_2 (2.36)
24.  C_2 (2.29)
25.  C_s (0.160)
26.  C_s (0.158)
27.  C_s (0.150)
28.  C_s (0.148)
29.  C_s (0.148)

Структурные формулы, точечные группы и силы осцилляторов длинноволновых полос поглощения (в скобках) исследованных молекул.

измеряли по методике [5]. В качестве эталона использовали сильно разбавленный циклогексанный раствор антрацена, квантовый выход которого, измеренный авторами по методике [6], равен 0.24. Радиационные времена жизни измеряли на фазовом флуориметре марки "SLM-4800S", а также на установке, реализующей метод стробирования [7]. Естественные времена жизни флуоресценции ($\tau_{0,r}$) вычисляли по формуле [8]

$$\frac{1}{\tau_{0,r}} = 2.88 \times 10^{-9} n^2 \langle v_f^{-3} \rangle^{-1} \theta \int \frac{\epsilon(v) dv}{v}. \quad (1)$$

Обескислороживание осуществляли по методике [9]. Величину k_{ST} рассчитывали из следующих соображений. Известно, что квантовый выход флуоресценции сильно разбавленных обескислороженных растворов фотостабильных веществ, т.е. с учетом только мономолекулярных процессов тушения, может быть записан в виде [10]:

$$\gamma^* = k_f / (k_f + k_s + k_{ST}),$$

где $k_f = \gamma^* / \tau_f^*$ – константа скорости флуоресценции, k_s – константа скорости внутренней конверсии. Для области Ермолаева–Свешниковой [11] $k_s \ll k_f + k_{ST}$, следовательно,

$$k_{ST} = (1 - \gamma^*) / \tau_f^*,$$

где γ^* и τ_f^* – квантовый выход и время жизни флуоресценции обескислороженного раствора исследуемого вещества. Стоксово смещение определяли по формуле

$$\Delta\nu_{ст} = \nu_a - \nu_f,$$

где ν_a и ν_f – центры тяжести длинноволновой полосы поглощения и спектра флуоресценции. Экспериментальное естественное время жизни флуоресценции равно

$$\tau_{0,э} = \tau_f / \gamma, \quad \tau_{0,э}^* = \tau_f^* / \gamma^*.$$

Сила осциллятора четко выраженной длинноволновой полосы поглощения согласно [10] составляет

$$f_e = 1.3 \times 10^{-8} \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \int \epsilon(v) dv. \quad (2)$$

Сила осциллятора малоинтенсивной или скрытой (например, в бифениле), но являющейся длинноволновой, полосы определялась по формуле

$$f_e = \frac{4.514 \nu_a \gamma}{n^2 \nu_f^3 \tau_f}, \quad (3)$$

которую легко получить, если разделить (2) на упрощенную формулу (1); по существу, $\langle v_f^{-3} \rangle^{-1} = \nu_f^3$.

Квантовые выходы определены с точностью $\pm 10\%$, радиационные времена – $\pm 5\%$, частоты чисто электронных переходов (ν_{00}) – $\pm 40 \text{ см}^{-1}$,

величины стоксова смещения – $\pm 100 \text{ см}^{-1}$, значение k_{ST} (при малых τ_f) – $\pm 15\%$.

Основные параметры флуоресценции изученных веществ приведены в таблице.

Расчеты, проведенные методом Паризера–Парра–Поппа, а при необходимости – методом INDO/S (вещества 17, 18), показали, что у веществ 1 – 16 длинноволновая полоса поглощения является α -полосой; у веществ 17, 18 – α^* -полосой, у всех остальных веществ длинноволновая полоса поглощения имеет p -природу.

Ни в одном из исследованных случаев введение метильной или метильных групп не привело к инверсии S_p - и S_α -состояний, хотя в принципе такой случай возможен, если, например в результате стерических затруднений, вызванных метильными группами, p -полоса поглощения сильно сдвинется гипсохромно и обнажит α -полосу.

При анализе влияния метильной группы на молекулу необходимо знать, в какое положение она введена и меняет ли она симметрию молекулы (для цепочных нежестких молекул введение CH_3 -группы в *пара*-, *мета*- и *орто*-положения оказывает различное воздействие на спектрально-люминесцентные свойства). Так, введение одной или нескольких метильных групп в молекулу бензола во всех случаях приводит к значительному росту квантового выхода флуоресценции (γ). Например, при переходе от вещества 1 к веществу 6 значение γ возрастает от 0.07 до 0.28, т.е. в 4 раза по одной единственной причине: введение трех метильных групп в 1, 2, 4-положения бензола снижает симметрию молекулы с D_{6h} до C_{3v} . Вследствие этого частично снимается запрет с $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода, хотя его природа не меняется. Сила осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода вещества 6 в 5 раз больше, чем для вещества 1, соответственно в ~ 5 раз возрастает константа скорости флуоресценции; величина k_{ST} при этом практически не меняется.

При симметричном введении трех метильных групп в молекулу бензола (вещество 7) сила осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода возрастает менее чем в 2 раза при незначительном уменьшении k_{ST} . Все это в итоге приводит к росту γ лишь в 2 раза.

Итак, при введении метильных групп в молекулу бензола решающую роль играет снижение симметрии молекулы, что приводит к росту силы осциллятора (f_e) длинноволновой полосы и, следовательно, к росту константы скорости флуоресценции (k_f), причем значение k_{ST} практически не меняется. Аналогичное явление происходит при введении метильных групп в молекулу нафталина. Однако в этом случае решающее значение имеет не снижение симметрии, а положение введенной метильной группы. Так, введение CH_3 -группы в положение 1 нафталина мало влияет на α -полосу, вследствие чего ее сила осциллятора почти не

Основные параметры флуоресценции исследованных соединений

Веще- ство	$\nu_{00}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{ст}}, \text{см}^{-1}$	γ	$\tau_f, \text{нс}$	$\tau_{0,3}, \text{нс}$	γ^*	$\tau_f^*, \text{нс}$	$\tau_{0,3}^*, \text{нс}$	$\tau_{0, \text{т}}, \text{нс}$	$k_f \times 10^{-7}, \text{с}^{-1}$	$k_{\text{СТ}} \times 10^{-7}, \text{с}^{-1}$
1	37200	4780	0.07	33.00	471.40	0.13	62.00	477.00	481.00	0.21	1.40
2	36940	4120	0.14	32.00	228.50	0.22	50.00	227.20	225.10	0.44	1.56
3	36520	4380	0.17	32.20	189.40	0.26	51.00	196.20	196.80	0.51	1.45
4	36400	4220	0.16	31.00	193.70	0.25	54.00	216.00	215.40	0.46	1.38
5	36140	3840	0.26	30.00	115.40	0.39	47.00	120.50	121.70	0.83	1.30
6	35860	4060	0.28	26.00	92.90	0.41	40.00	97.50	97.70	1.02	1.48
7	36080	4300	0.14	38.00	271.40	0.27	73.00	270.40	288.30	0.37	1.00
8	32060	4520	0.20	90.00	450.00	0.40	168.00	420.00	418.60	0.24	0.36
9	31720	4600	0.22	75.00	341.00	0.40	140.00	350.00	354.70	0.28	0.43
10	31220	3360	0.28	61.00	217.80	0.52	114.00	219.20	224.50	0.46	0.42
11	31180	3360	0.34	78.00	229.40	0.56	133.00	237.50	249.50	0.42	0.33
12	30720	3120	0.38	38.00	100.00	0.57	64.00	112.30	115.30	0.89	0.67
13	34700	9260	0.16	16.00	100.00	0.25	22.20	89.00	2.90	1.12	3.38
14	34400	8900	0.15	15.20	101.30	0.23	20.00	87.00	2.84	1.15	3.85
15	34120	8600	0.19	13.20	69.50	0.28	18.00	64.30	7.40	1.55	4.00
16	34900	7120	0.01	2.40	240.00	0.01	2.50	250.00	—	0.40	39.60
17	33140	2740	0.72	11.00	15.30	0.87	13.40	15.40	15.60	6.49	0.97
18	33190	2970	0.52	9.20	17.70	0.68	11.50	16.90	16.80	5.91	2.78
19	32000	7860	0.84	1.00	1.19	0.88	1.05	1.19	1.49	84.00	11.40
20	31600	7840	0.83	1.00	1.20	0.86	1.05	1.22	1.57	81.90	13.30
21	31740	8380	0.80	1.05	1.31	0.83	1.10	1.32	1.70	75.45	15.45
22	32900	8800	0.61	1.00	1.64	0.64	1.00	1.56	1.90	64.00	36.00
23	30060	7640	0.80	0.85	1.06	0.81	0.90	1.11	1.41	90.00	21.10
24	32180	9580	0.66	0.80	1.21	0.66	0.80	1.21	1.47	82.50	42.50
25	25200	3460	0.53	18.00	34.00	0.60	20.00	33.30	33.80	3.00	2.10
26	24630	3480	0.46	16.40	35.60	0.52	18.70	36.00	35.40	2.78	2.56
27	24310	3530	0.43	16.50	38.40	0.48	18.20	37.90	38.40	2.64	2.86
28	24290	3600	0.39	16.40	42.00	0.44	18.00	40.90	39.70	2.44	3.11
29	24100	3600	0.39	16.40	42.00	0.44	18.00	40.90	39.50	2.44	3.11

Примечание. Вещества 1 - 24 растворены в циклогексане, 25 - 29 - в этаноле.

меняется, введение же CH_3 -группы в положение 2 приводит к существенному росту k_f и, следовательно, к росту γ . Сравнение веществ 8 - 12 показывает, что наибольшее влияние оказывают метильные группы, введенные в положения 2, 3, 6, 7, совпадающие с направлением поляризации α -полосы. Наибольший рост квантового выхода наблюдается при переходе от вещества 8 к 12.

Во всех случаях, за исключением вещества 11, введение метильных групп в молекулу нафталина приводит к незначительному росту $k_{\text{СТ}}$.

Влияние метильных групп на цепочечные вещества с нежесткой структурой (вещества 13, 19 и 23) зависит, как уже отмечалось, от положения введенной метильной группы. Введение метильной группы в *пара*-положение бифенила вызывает незначительный рост k_f и $k_{\text{СТ}}$. Введение

двух метильных групп в *мета*-положение вызывает существенный рост k_f и незначительный рост $k_{\text{СТ}}$, в результате чего незначительно возрастает γ . Введение же двух метильных групп в *орто*-положение вызывает стерические затруднения, что ведет к снижению k_f и к резкому росту $k_{\text{СТ}}$ (более чем в 10 раз). Вследствие этого значение γ уменьшается от 0.16 до 0.01 (вещества 13, 16). Незначительное снижение симметрии молекулы в этих случаях не играет существенной роли.

Таким образом, практически во всех случаях при введении метильной группы в бифенил происходит заметный рост $k_{\text{СТ}}$, то же самое происходит и в веществах 20 - 22 и 24. Особенно сильный рост $k_{\text{СТ}}$ и снижение силы осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода происходит в молекулах 22, 24, где метильные группы вызывают стерические затруднения. При

стерических затруднениях происходит также гипсохромное смещение длинноволновой полосы поглощения. Так, в случае перехода от 23 к 24 гипсохромный сдвиг равен 2120 см^{-1} . Во всех же остальных случаях метильная группа вызывает bathохромное смещение длинноволновой полосы поглощения (см. частоты ν_{00}). В случае веществ 13, 17, 19 и 23 введение метильной группы приводит, как правило, к снижению квантового выхода как за счет снижения k_f , так и за счет роста k_{ST} . Исключением является вещество 15, где незначительное увеличение γ обусловлено ростом k_f .

Расчеты, проведенные методом INDO/S, для вещества 17 показали, что введение CH_3 -группы в положение 2 вызвало бы рост силы осциллятора α^* -полосы, который, по-видимому, привел бы к незначительному увеличению γ . Значительный рост k_{ST} при введении CH_3 -группы в положение 1 флуорена объясняется тем, что в данном положении локализовано электронное возбуждение S_1 -состояния флуорена, т.е. это положение весьма чувствительно к тушащему действию CH_3 -группы.

В молекулах с разрешенными $S_0 \rightarrow S_1$ -переходами (вещества 19 - 24) введение метильных групп ведет к уменьшению f_e перехода $S_0 \rightarrow S_1$, т.е. к уменьшению k_f и росту k_{ST} и соответственно к уменьшению γ .

Для решения поставленных в работе задач исключительный интерес представляют вещества 25 - 29, так как введение метильных групп в молекулу 2-азаантрацена не меняет симметрию молекулы и мало влияет на силу осциллятора $S_0 \rightarrow S_1$ -перехода, т.е. позволяет проследить влияние метильных групп на k_{ST} . Расчет (метод INDO/S) показал, что 2-азаантрацен относится к

V люминесцентному типу, т.е. $\pi\pi^*$ -уровень T -состояния лежит выше $\pi\pi^*$ -уровня, S_1 -состояния. Для полного устранения влияния $T_{\pi\pi^*}$ -уровня был применен этанол, который снижает $\pi\pi^*$ -уровень S_1 -состояния и повышает $T_{\pi\pi^*}$ -уровень [2]. Из анализа таблицы ясно, что введение метильных групп в молекулу 2-азаантрацена наряду с незначительным уменьшением k_f вызывает незначительный рост k_{ST} , приводя в итоге к аддитивному уменьшению γ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. С. 250 - 255, 315 - 318.
2. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. С. 25 - 190.
3. Berlman I.B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. N.Y.; L.: Acad. Press, 1971. P. 148 - 153, 170 - 172.
4. Нижегородов Н.И. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: УДН, 1979. С. 110 - 114.
5. Черкасов А.С. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 12. С. 2209.
6. Demas J.M., Crosby G.A. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 8. P. 991.
7. Биркс Дж., Манро Н. // Успехи физ. наук. 1971. Т. 105. № 3. С. 251.
8. Нижегородов Н.И., Зволинский В.П. // Журн. прикл. спектроскопии. 1992. Т. 56. № 5/6. С. 847.
9. Аристов А.В., Кузин В.А., Черкасов А.С. // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 33. С. 230.
10. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1987. С. 98, 293.
11. Ermolaev V.L., Sveschnikova E.B. // Acta Phys. Polon. 1968. V. 34. P. 771.

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 541.64:535.37

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОТОЛИЗА 2,2-*n*-ЦИКЛОФАНА

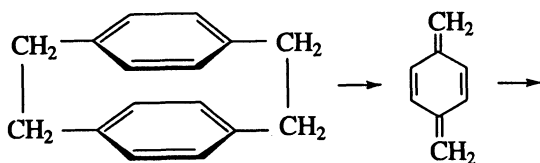
© 1994 г. Р. Н. Нурмухаметов, Н. В. Рыжакова, А. В. Пебалк, И. Е. Кардаш

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

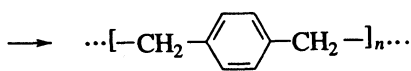
Поступила в редакцию 20.05.93 г.

Методом люминесцентной спектроскопии изучен фотолиз 2,2-*n*-циклофана (I) при 77 К в матрицах тетрагидрофурана (ТГФ), гептана и декана. Выяснено, что в результате низкотемпературного фотолиза I образуются не только радикалы, флуоресцирующие в области 460 - 500 нм и описанные ранее другими авторами, но и молекулярные продукты, флуоресцирующие в области 340 - 450 нм. Образующийся в ТГФ-матрице фотопродукт идентифицирован по спектру флуоресценции как производное стильбена; молекулярный фотопродукт в матрицах гептана и декана идентифицирован как алкилпроизводное фенантрена. Предложено объяснение его образования в результате более глубокого фотохимического превращения I. Сделан вывод о том, что при фотолизе I происходит не только разрыв связи $\text{CH}_2\text{--CH}_2$, но и отрыв атома или молекулы водорода. Установлено, что наряду с этими фотореакциями разрыва связей происходят фото- и термоизомеризационные реакции, а в *n*-парафиновых матрицах – вторичная реакция фотоциклизации.

Интерес к 2,2-*n*-циклофану (циклическому ди-*n*-ксилилену, I) связан с особенностями его химической структуры, обусловленной пространственной сближенностью двух параллельно ориентированных ароматических колец, соединенных между собой алифатическими мостиками. Молекула I интересна как модель для изучения взаимодействия несопряженных хромофорных групп [1]. Это соединение представляет большой интерес и для полимерной химии как исходный мономер для получения поли-*n*-ксилиленовых пленок и покрытий, которые обладают ценными практическими свойствами [2]. Получают поли-*n*-ксилилен (II) путем газовой пиролизической полимеризации в соответствии со схемой:



(I)



(II)

Однако люминесцентные исследования показали, что полученный таким образом полимер содержит в качестве хромофора не только бензольное ядро, но и группу с более сложной π -системой, которая была идентифицирована как стильбенное звено [3, 4]. Вопрос о том, каким

образом образуется стильбенная структура в полимере, оставался открытым. Ответ на него могли бы дать исследования низкотемпературного фотолиза.

Ранее уже предпринимались исследования низкотемпературного фотолиза растворов I и были зарегистрированы спектры люминесценции радикальных продуктов [5, 6]. Но из этих работ нельзя заключить, образуется ли в результате фотолиза стильбенное соединение, так как в них регистрировались лишь те продукты, которые люминесцируют в области 450 - 600 нм. Спектр же флуоресценции стильбена и его алкилпроизводных расположен в области 320 - 400 нм.

Цель настоящей работы – исследование продуктов низкотемпературного фотолиза I, люминесцирующих в области 320 - 600 нм. Нами были исследованы растворы I в тетрагидрофуране (ТГФ), гептане и декане. Первый был выбран по тем соображениям, что в этой среде уже проводился низкотемпературный фотолиз I [5, 6]. Гептан и декан относятся к *n*-парафинам, которые принято называть матрицами Шпольского. Спектры люминесценции многих соединений при низких температурах ($T \leq 77$ К) в этих матрицах имеют хорошо разрешенную структуру, что облегчает спектральную идентификацию фотопродуктов.

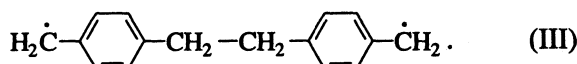
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для спектральных исследований I очищали перекристаллизацией из толуола и сублимацией в вакууме ($t_{\text{пл}} = 285 - 286^\circ\text{C}$); использовали растворы I ($c \approx 10^{-3}$ моль/л) в ТГФ и *n*-парафинах (гептан, декан). Спектры люминесценции записывали

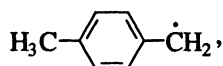
при 77 К на спектрометре СДЛ-1 при возбуждении образцов фильтрованным светом лампы ДРШ-250 с $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм. Облучение образцов, охлажденных до 77 К, проводили как фильтрованным (фильтр УФС-1), так и полным светом той же лампы. Облучение полным светом вызывает те же изменения спектра люминесценции, но сокращает время экспозиции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

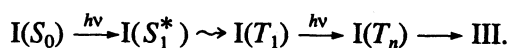
Спектр флуоресценции растворов I в ТГФ и гептане при 77 К имеет вид бесструктурной полосы с максимумом при 358 нм (рис. 1 и 2), а в декане – представляет полосу с двумя пиками при 344 и 357 нм (рис. 3). По мере облучения замороженных до 77 К растворов УФ-светом спектры люминесценции претерпевают изменения. В области 460 - 500 нм появляется описанная ранее [5, 6] структурная полоса люминесценции. Первые два интенсивных максимума приходятся на длины волн 468 и 481 нм. С увеличением длительности облучения интенсивность этих полос растет. Появление полосы при 460 - 500 нм связывают с образованием бирадикала, которому приписывают строение:



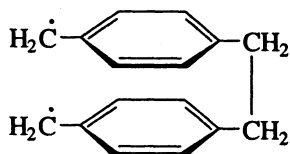
Основанием для такого отнесения является то, что спектр фотопродукта сходен со спектром *n*-метилбензольного (ксилильного) радикала



полученного в тех же условиях. Фотохимическая реакция, приводящая к образованию радикала III, по данным [6], является двухквантовой:



В той же работе выявлено, что люминесценция фотооблученного раствора в области длин волн больше 450 нм связана с двумя типами центров испускания. Помимо упомянутой структурной полосы наблюдалась широкая полоса при 500 - 700 нм, которая была интерпретирована как полоса эксимерного испускания бирадикала с конформацией:



(IIIa)

Вывод о принадлежности структурной и широкой бесструктурной полос разным центрам испускания основан на том, что их относительная интенсивность сильно меняется с изменением растворителя. К вопросу о природе центров испускания,

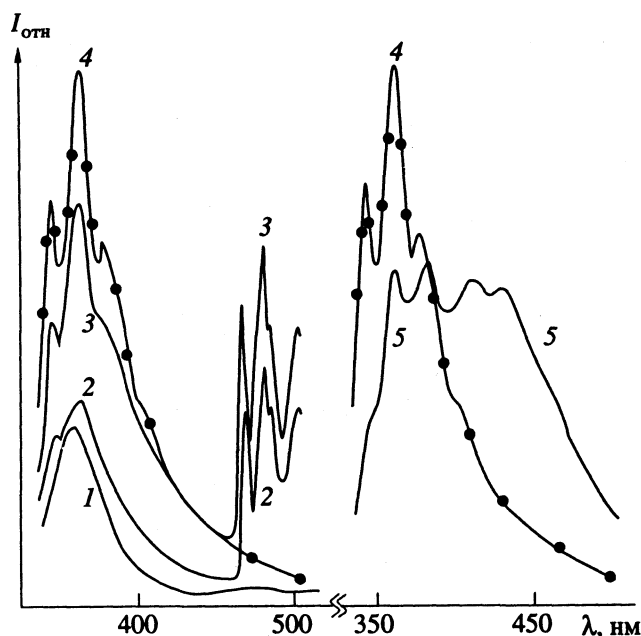


Рис. 1. Спектры люминесценции при 77 К раствора I в ТГФ: 1 – до облучения, 2 – после 10 мин облучения, 3 – после 60 мин облучения, 4 – после нагрева и последующего охлаждения облученного раствора, 5 – после 15 мин облучения при комнатной температуре раствора, предварительно облученного (60 мин) при 77 К.

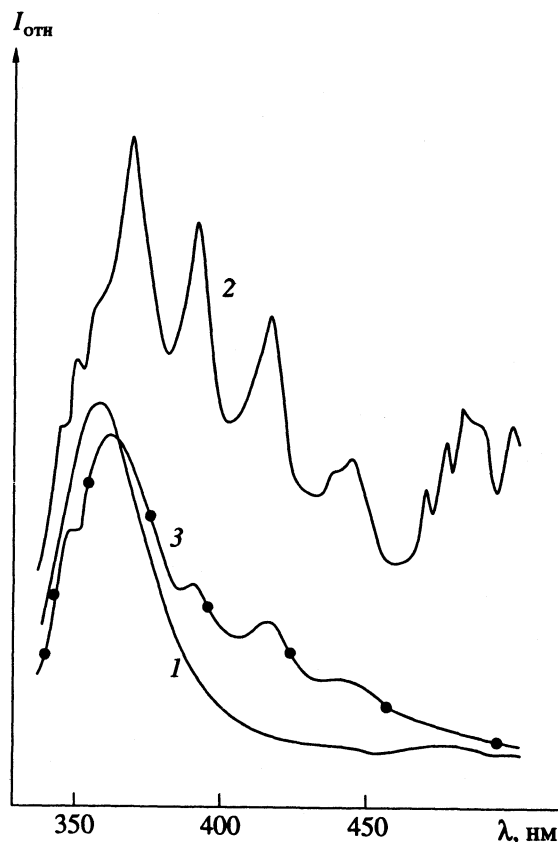


Рис. 2. Спектры люминесценции при 77 К раствора I в гептане: 1 – до облучения, 2 – после 60 мин облучения, 3 – после нагрева и последующего охлаждения облученного раствора.

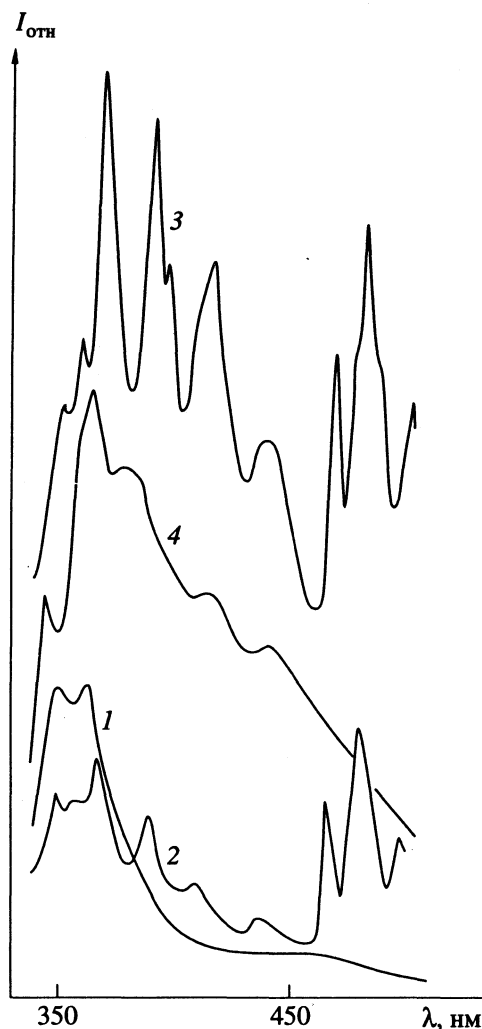


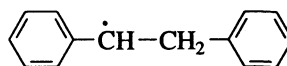
Рис. 3. Спектры люминесценции при 77 К раствора I в декане: 1 – до облучения, 2 – после 10 мин облучения, 3 – после 60 мин облучения, 4 – после нагрева и последующего охлаждения облученного раствора.

которым соответствует широкая полоса, мы еще вернемся.

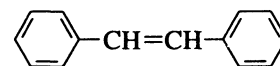
Из рис. 1 - 3 видно, что облучение растворов при 77 К приводит не только к появлению полосы испускания в видимой области, но и к изменению УФ-полосы испускания. Полоса флуоресценции замороженного раствора I трансформируется по мере фотооблучения в структурную полосу, интенсивность которой возрастает с увеличением времени экспозиции. Структурная полоса флуоресценции фотооблученного раствора I в ТГФ (рис. 1) сходна с полосой флуоресценции стильбенного центра испускания пленки II [3]. Максимум полосы испускания пленки приходится на 370 нм, а перегибы – на 350 и 388 нм. Полоса испускания замороженного раствора имеет разрешенную структуру с максимумами при 345, 364 и 380 нм. Сходство этой полосы испускания с полосой “стильбенного” хромофора полимера II позволяет заключить, что при низкотемпературном

фотолизе I образуются не только радикальные продукты, но и стильбенное соединение. Небольшое коротковолновое смещение полосы испускания этого соединения в ТГФ-матрице по сравнению с полосой пленки II объясняется влиянием среды, в которой находятся центры испускания. О том, что полоса испускания с пиками при 345, 364 и 380 нм принадлежит устойчивому соединению, свидетельствуют данные по перезамораживанию фотооблученного раствора I. В спектре нагретого до комнатной температуры и вновь замороженного раствора полосы испускания радикальных продуктов исчезают, а “стильбенная” полоса сохраняется, при этом ее интенсивность становится больше, а структура – более разрешенной (рис. 1, кривая 3).

Установленный нами факт образования замещенного стильбена при низкотемпературном фотолизе I указывает на то, что наряду с фотохимическим актом разрыва связи $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ имеет место процесс отрыва атомов водорода от этой группы. В [5, 6] был принят во внимание только первый из указанных процессов, в результате которого появляется бирадикал IIIa, принимающий затем конформацию III. Последнему и приписывали структурную полосу испускания, лежащую в области 460 - 500 нм. Фотопроцесс, ведущий к отрыву атома H, хорошо известен. Его наблюдали для многих алкилбензолов и других алкилариленов [7]. В [8] было установлено, что процесс фотоотрыва атомов водорода имеет место и для дифенилэтана. При этом зафиксировано образование не только радикала IV, но и стильбена V:



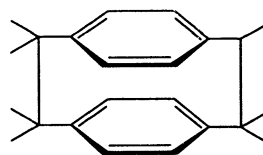
(IV)



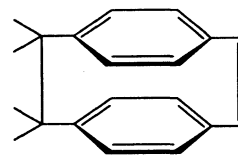
(V)

Такой вывод был сделан на основании данных по люминесценции. Радикалу IV соответствовала структурная полоса испускания в области 340 - 450 нм. Авторы полагают, что реакция отрыва как атомов, так и молекул водорода протекает с участием высоковозбужденных триплетных молекул дифенилэтана по приведенной выше схеме фотореакции.

В результате процессов фотоотрыва атома и молекулы водорода от молекулы I, могут появиться радикал VI и молекула VII [9]:



(VI)



(VII)

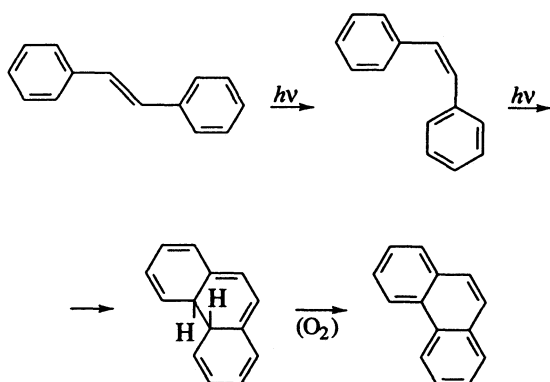
Образование алкилпроизводного стильбена при фотолизе может происходить двумя путями. В результате рекомбинации радикалов III может

образовываться производное дифенилэтана, которое в дальнейшем будет испытывать фотопревращение в соответствующее производное стильбена аналогично тому, как дифенилэтан превращается в стильбен. Другой путь – фотодиссоциация $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ -связи молекулы VII и последующей гибели бирадикала.

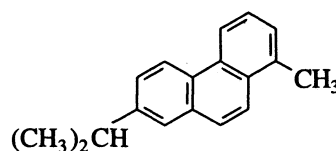
В свете изложенного следует пересмотреть трактовку широкой полосы люминесценции в области 500 - 700 нм, которая появляется при низкотемпературном фотолизе I в некоторых матрицах [6]. Авторы работы [6] интерпретировали указанную полосу как полосу эксимерного испускания радикалом IIIa. Эта трактовка представляется неубедительной. Более естественно приписать полосу испускания в области 500 - 700 нм радикалу VI или бирадикалу, возникающему при фотолизе VII. В пользу такого отнесения полосы испускания 500 - 700 нм косвенно свидетельствует то, что спектр испускания дифенилметильного радикала имеет полосу 0-0-перехода при 523 нм [7].

В *n*-парафинах I испытывает более глубокие фотохимические превращения. Для замороженных растворов I в гептане и декане характер изменения спектров люминесценции, вызванных УФ-облучением, иной (рис. 2, 3). В области 450 - 500 нм картина изменений примерно та же – по мере облучения появлялась структурная полоса и затем возрастала ее интенсивность. В области же 340 - 420 нм появлялась гораздо более структурная полоса испускания, по виду отличающаяся от наблюдаемой для раствора I в ТГФ. Наиболее интенсивные максимумы этого спектра расположены при 368, 391 и 412 нм. После нагрева фотооблученных растворов и последующего охлаждения до 77 К эти полосы пропали, и спектр в области 340 - 420 нм принимал тот же вид, что и для раствора I в ТГФ. В некоторых опытах первоначально появившиеся полосы полностью не пропадали, но уменьшались их интенсивности. Но и в этом случае появлялась стильбеновая полоса флуоресценции.

Результатам опытов по фотолизу I в *n*-парафиновых матрицах можно предложить следующее объяснение. Известно [10], что для стильбена и его замещенных характерна многостадийная реакция фотоциклизации:



В наших экспериментах необходимость в первой стадии отпадает, так как в результате фотолиза I образуются сначала продукты в *цис*-форме, которые не должны флуоресцировать. *транс*-Изомер возникает только в результате *цис*-*транс*-изомеризации. Наряду с реакцией фотоизомеризации, протекающей и при 77 К [11], происходит реакция фотоциклизации, а затем и реакция дегидрирования. Следовательно, можно предположить, что образующийся в матрицах гептана и декана фотопродукт представляет собой алкилпроизводное фенантрена. Подтверждением такого отнесения является тот факт, что спектр люминесценции фотопродукта по положению и структуре полос подобен спектру флуоресценции алкилпроизводного фенантрена – ретена – в *n*-гексане при 77 К



Основные максимумы фотопродукта в гептане и декане находятся при 368, 391 и 416 нм; наиболее интенсивные квазилинии спектра ретена – при 367.8, 388 и 410 нм [12].

Образование алкилфенантрена, по-видимому, происходит наиболее эффективно в переднем слое образца, т.е. там, где интенсивность УФ-света наиболее высока благодаря сильному светорассеянию. Последнее вызвано тем, что при замораживании *n*-парафиновых растворов образуется поликристаллическая снегообразная масса. В более глубоких слоях и на периферийных участках кюветы накапливается преимущественно алкилстильбен и радикалы. При комнатной температуре происходит перераспределение фотопродуктов по объему кюветы. Кроме того, гибель радикалов сопровождается ростом концентрации алкилстильбена. Этим можно объяснить изменение спектра испускания облученных растворов в результате их перезамораживания.

Нами было получено и прямое доказательство того, что образующийся при фотолизе в *n*-углеводородах фотопродукт является производным фенантрена. С этой целью был подвергнут облучению полным светом ртутной лампы при комнатной температуре раствор стильбенового соединения, являющегося продуктом фотолиза I в ТГФ. По имеющимся литературным данным при указанных условиях должен был произойти процесс фотоциклизации. В результате 15-минутного облучения было получено фенантреновое соединение, спектр люминесценции которого при 77 К имеет ярко выраженную структуру с максимумами полос при 364, 386 и 414 нм (рис. 1) и сходен со спектром соединения, образующегося при низкотемпературном фотолизе I в *n*-углеводородах.

Таким образом, фотооблучение I в матрицах различной природы при 77 К инициирует не только разрыв углерод-углеродной связи, но и отрыв атома, а возможно, и молекулы водорода. В результате этих процессов образуются не только радикальные, но и молекулярные продукты фотолиза. В *n*-парафиновых матрицах протекают более глубокие фотопревращения, приводящие к образованию производных фенантрена. Данные низкотемпературного фотолиза I проясняют происхождение стильбеновых звеньев в поли-*n*-ксилилене.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferguson J.* // Chem. Rev. 1986. V. 86. № 6. P. 957.
2. *Кардаш И.Е., Пебалк А.В., Праведников А.Н.* // Химия и технология высокомолекулярных соединений. 1984. Т. 19. С. 66.
3. *Нурмухаметов Р.Н., Дядюшкина С.Н., Маулян К.А. и др.* // Высокомолекуляр. соединения. 1991. Т. 33А. № 7. С. 1525.
4. *Kochi M., Oguro K., Mita I.* // Europ. Polymer. J. 1988. V. 24. № 10. P. 917.
5. *Kaupp G., Teufel E., Hopf H.* // Angew. Chemie. 1979. B. 18. № 3. S. 215.
6. *Ishikawa S., Nakamura J., Nagakura S.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. P. 2476.
7. *Смирнов В.А., Плотников В.Г.* // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 10. С. 1633.
8. *Назаров В.Б., Смирнов В.А., Алфимов М.В.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 4. С. 908.
9. *Jaffe H.H., Orchin M.* // Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. N.Y.; L., 1962. P. 445.
10. *Шольц М., Дитц Ф., Мюльштедт* // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 1. С. 93.
11. *Филиппов П.П., Разумов В.Ф., Рачинский А.Г., Алфимов М.В.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 2. С. 434.
12. *Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А., Вальдман М.М.* // Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции. М.: Изд-во МГУ, 1978. С. 96.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.571

МОДЕЛЬ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ КАК РЕЗУЛЬТАТ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ ДВУХ ТЕРМОВ МОРЗЕ В ПРИЛОЖЕНИИ К РЕАКЦИЯМ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

© 1994 г. Е. Т. Денисов, В. Е. Туманов

Российская академия наук, Институт химической физики, Черноголовка

Поступила в редакцию 28.05.93 г.

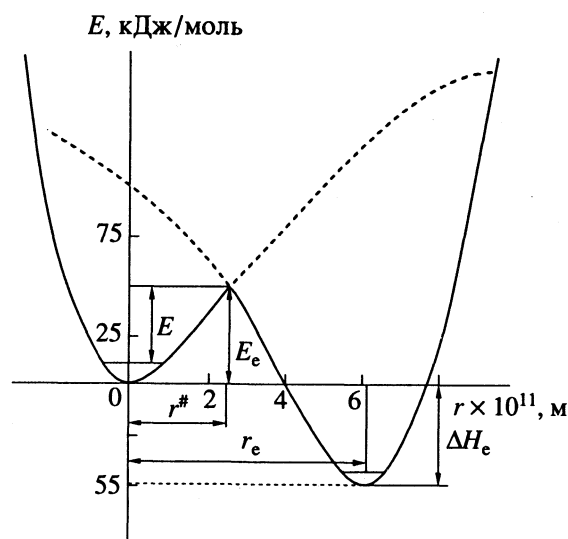
Элементарная реакция радикального отрыва $X^\cdot + RH \longrightarrow XH + R^\cdot$ рассматривается как результат пересечения двух невозмущенных термов типа Морзе, из которых один описывает колебание рвущейся, а другой – образующейся связи. Проанализирован большой массив экспериментальных данных для реакций отрыва H от RH атомов водорода, вычислены параметры, характеризующие этот процесс для различных классов органических соединений, продемонстрирована возможность расчета энергии активации через эти параметры.

Для сопоставления реакционной способности молекул в радикальных реакциях используются разнообразные линейные корреляции, среди которых широкое распространение получило уравнение Поляни–Семенова [1, 2], где постулируется линейная зависимость энергии активации от энтальпии реакции. Эта зависимость, строго говоря, не линейна, что, в частности, показано в работе [3]. Для теоретической интерпретации подобных корреляций обычно используют потенциальную кривую Морзе, которая хорошо описывает спектроскопические данные по зависимости потенциальной энергии от межатомного расстояния и принимает во внимание ангармоничность этих колебаний. В первом приближении переходное состояние реакции радикального отрыва можно рассматривать как пересечение двух кривых Морзе, из которых одна относится к рвущейся, а другая – к образующейся связи. Такая модель уже использовалась для реинтерпретации уравнения Поляни–Семенова [4]; кривая Морзе используется в качестве фрагмента более сложного расчета энергии активации реакций в полупериодических методах “порядок связи – энергия связи” [5] и “длина связи – энергия связи” [6]. В настоящей работе переходное состояние рассматривается как результат пересечения двух невозмущенных потенциальных кривых типа Морзе, а полученные формулы использованы для анализа экспериментальных результатов реакции отрыва с участием атомов водорода.

зависимости от амплитуды колебания r описывается уравнением Морзе [7]:

$$U = D_e(1 - e^{-ar})^2, \quad (1)$$

где D_e – полная энергия связи, включающая энергию ее нулевого колебания ΔD_e , кДж/моль $= 5 \times 10^{-4} h \nu N_A$ (h и N_A – постоянная Планка и число Авогадро, ν – частота колебания связи), коэффициент $a = b D_e^{-1/2}$, $b = \pi \nu (2\mu)^{1/2}$, где μ – приведенная масса атомов, образующих связь. Обозначим рвущуюся связь индексом i , а образующуюся – индексом f . Допустим, что переходное состояние есть результат пересечения двух невозмущенных термов U_i и U_f (рисунок). Тогда для переходного



Переходное состояние реакции $H^\cdot + C_2H_6$ как результат пересечения двух невозмущенных кривых Морзе, обозначения см. в тексте.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В реакции радикального отрыва типа



рвется связь R–H и образуется связь X–H. Потенциальная энергия U каждой из этих связей в

состояния как точки пересечения двух кривых получаем следующее равенство:

$$E_e = D_{ei} [1 - \exp(-a_i r^*)]^2 = D_{ef} [1 - \exp(-a_f (r_e - r^*))]^2 + \Delta H_e, \quad (2)$$

где $r^* = r$ для переходного состояния, а величина E_e связана с экспериментальной энергией активации E соотношением:

$$E_e = E + 0.5 (h\nu_i N_A - RT). \quad (3)$$

Исключая r^* из уравнения (2) и решая его относительно r_e , получаем ($\alpha = b_i/b_f$):

$$b_i r_e = D_{ei}^{1/2} \ln \left[\frac{D_{ei}^{1/2}}{D_{ei}^{1/2} - E_e^{1/2}} \right] + \alpha D_{ef}^{1/2} \ln \left[\frac{D_{ef}^{1/2}}{D_{ef}^{1/2} - (E_e - \Delta H_e)^{1/2}} \right]. \quad (4)$$

Для характеристики переходного состояния получаем из уравнения (2) следующую формулу:

$$b_i r^* = D_{ei}^{1/2} \ln \left[\frac{D_{ei}^{1/2}}{D_{ei}^{1/2} - E_e^{1/2}} \right]. \quad (5)$$

Для термонеutralной реакции, характеризующейся тем же параметром r_e , получаем из формулы (4) выражение для энергии активации:

$$E_{e0}^{1/2} = D_{ei}^{1/2} \left[1 - \exp \left(-\frac{b_i r_e D_{ei}^{-1/2}}{1 + \alpha} \right) \right]. \quad (6)$$

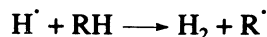
Положение переходного состояния на отрезке r_e характеризуется отношением (см. формулы (4) и (5))

$$\frac{r^*}{r_e} = \left\{ 1 + \alpha \left(\frac{D_{ei}}{D_{ef}} \right)^{1/2} \times \frac{\ln [D_{ef}^{1/2} / (D_{ef} - \Delta H_e)^{1/2}]}{\ln [D_{ei}^{1/2} / (D_{ei} - E_e)^{1/2}]} \right\}^{-1}. \quad (7)$$

При $D_{ei} = D_{ef}$, т.е. для термонеutralной реакции, $r_0^*/r_e = (1 + \alpha)^{-1}$ и переходное состояние находится ровно посередине отрезка только при $\alpha = 1$, т.е. при $b_i = b_f$. В противном случае точка r_0^* смещена относительно середины отрезка r_e в сторону исходной или конечной конфигурации в зависимости от соотношения b_i и b_f . Это вносит коррекцию в известный постулат Хэммонда [8].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изложенный выше подход применен для описания и анализа реакции отрыва атома водорода типа



С этой целью использованы экспериментальные данные по реакциям атомов водорода в газовой [9, 10] и жидкой фазах [11 - 13]. Для того чтобы исключить разброс в значениях энергий активации, вызванный варьированием предэкспоненциального множителя A в аррениусовском выражении для константы скорости реакции, значение множителя полагалось постоянным, а именно $A = 2 \times 10^{10}$ л/(моль с) в расчете на одну реакционную способность C-H-связь для реакции в газовой фазе. В жидкой фазе множитель A больше вследствие сокращения свободного объема [14]. Поэтому на основании сравнения данных в газовой и жидкой фазах [15] были приняты следующие значения A в расчете на одну атакуемую C-H-связь: $A = 5 \times 10^{10}$ л/(моль с) для реакции в среде углеводорода и $A = 10^{11}$ л/(моль с) для реакции в воде. Энергия активации вычислялась по формуле Аррениуса: $E = RT \ln(A/k)$; принималось во внимание число равноценных по энергии C-H-связей в молекуле. Если в работе измерялся температурный ход константы скорости, то расчет проводился для температуры, соответствующей середине температурного интервала. Коэффициент $\alpha = 0.904$, энергии диссоциации связей R-H взяты из [16, 17].

Результаты расчета параметров br_e и r^*/r_e для парафиновых углеводородов приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, значения параметра br_e близки.

Таблица 1. Исходные данные и кинетические характеристики реакции $H^{\cdot} + RH$ (RH – парафин или нафтен, k в л/(моль с), энергии в кДж/моль, br_e в (кДж/моль)^{1/2})

RH	Среда	T, K	k	–ΔH _e	E _i	E _{ei}	b _i r _e	r [#] /r _e
CH ₄	газ	298	224	6.5	48.8	64.9	19.83	0.510
CH ₃ CH ₃	газ	298	2.42 × 10 ⁴	26.5	38.2	54.4	19.63	0.464
CH ₃ CH ₃	H ₂ O	288	2.5 × 10 ⁶	26.5	29.7	45.9	17.98	0.456
CH ₃ CH ₂ CH ₃	газ	298	5.84 × 10 ³	27.3	39.0	55.1	19.84	0.463
CH ₃ CH ₂ CH ₃	газ	416	1.88 × 10 ⁷	42.4	26.5	42.2	18.67	0.419
CH ₃ CH ₂ CH ₃	H ₂ O	288	2.2 × 10 ⁷	42.4	21.8	38.1	17.83	0.412

Таблица 1. Окончание

RH	Среда	T, K	k	$-\Delta H_e$	E_i	E_{ei}	$b_i r_e$	$r^\# / r_e$
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	газ	512	2.66×10^6	27.3	34.1	49.4	18.74	0.457
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	газ	298	3.56×10^4	41.6	32.8	49.0	19.93	0.430
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	H_2O	288	3.9×10^7	41.6	22.1	38.3	17.82	0.414
$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	H_2O	288	1.2×10^8	52.7	16.1	32.3	17.56	0.380
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	газ	763	1.02×10^8	41.6	33.5	47.8	19.68	0.428
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	газ	763	1.20×10^9	41.6	29.2	43.4	18.84	0.422
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	газ	763	1.37×10^8	27.3	38.6	52.8	19.40	0.461
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	газ	763	6.76×10^7	41.6	36.1	50.3	18.92	0.458
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	RH	313	6.1×10^4	41.6	31.6	47.7	19.67	0.425
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	RH	296	2.3×10^4	41.6	37.6	53.8	20.86	0.435
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	RH	313	4.8×10^6	52.7	25.9	42.0	19.52	0.400
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$	RH	296	8.3×10^4	52.7	32.7	48.9	20.88	0.411
$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CH}_2$	RH	296	2.6×10^5	52.7	31.7	47.9	20.68	0.410
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	RH	313	5.0×10^6	41.6	31.8	47.9	19.71	0.428
$\mu\text{-}[(\text{CH}_2)_5]$	H_2O	288	3.0×10^7	49.5	24.9	41.2	19.08	0.404
$\mu\text{-}[(\text{CH}_2)_6]$	H_2O	288	3.0×10^7	45.3	25.4	41.6	18.80	0.412
$\mu\text{-}[(\text{CH}_2)_6]$	RH	313	3.2×10^6	45.3	31.6	47.7	20.00	0.422
$\mu\text{-}[\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5]$	RH	296	1.4×10^5	56.4	31.4	47.6	70.94	0.403

Таблица 2. Исходные данные и кинетические параметры реакции $\text{H}^\bullet + \text{RH}$ (RH – олефин или алкилароматический углеводород, k в л/(моль с), энергии в кДж/моль, $b r_e$ в (кДж/моль)^{1/2})

RH	Среда	T, K	$k \times 10^7$	$-\Delta H_e$	E_i	E_{ei}	$b_i r_e$	$r^\# / r_e$
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	RH	296	6.0	86.7	15.3	31.5	20.32	0.326
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	RH	296	2.1	99.7	9.2	25.4	20.12	0.291
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	RH	296	1.3	99.7	10.7	26.9	20.46	0.296
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	RH	296	2.9	99.7	8.7	24.9	20.02	0.289
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	RH	296	1.4	104.8	10.6	26.8	20.87	0.290
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	RH	296	2.5	99.7	9.1	25.3	20.10	0.290
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	RH	296	2.0	99.7	9.6	25.8	20.22	0.292
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	RH	296	2.3	99.7	9.3	25.5	20.15	0.291
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	RH	296	1.2	104.8	10.8	27.0	20.97	0.291
$\mu\text{-C}_6\text{H}_{10}$	RH	296	1.1	96.7	12.8	29.0	20.64	0.306
$\mu\text{-C}_6\text{H}_{10}$	H_2O	300	5.0	96.7	10.9	27.1	20.24	0.300
$\mu\text{-C}_5\text{H}_8$	RH	296	1.3	100.6	12.3	28.5	20.88	0.300
$\mu\text{-C}_5\text{H}_8$	H_2O	300	5.0	100.6	10.9	27.1	20.58	0.296
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	RH	296	3.4	104.8	8.3	24.5	20.37	0.282
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	RH	296	3.1	104.8	8.5	24.7	20.42	0.283
$\mu\text{-}[\text{CH}=\text{C}(\text{COOH})(\text{CH}_2)_4]$	H_2O	300	2.0	94.7	13.2	29.4	20.73	0.307
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	RH	313	2.5	76.7	16.6	32.8	19.73	0.343
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	RH	296	11	88.3	11.1	27.3	19.56	0.311
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	RH	296	2.0	97.7	13.6	29.8	20.90	0.307
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	RH	296	5.0	85.5	13.0	29.2	19.74	0.321
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$	RH	296	8.0	97.7	10.2	26.4	20.17	0.297
1,3- $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4$	RH	296	10	91.9	13.0	29.2	20.29	0.313
1,4- $(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4$	RH	296	19	93.6	11.5	27.7	20.10	0.306
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	RH	296	6.0	88.3	12.6	28.8	19.88	0.316
1,4- $(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_4$	RH	313	10	82.0	14.7	30.9	19.78	0.331

Для реакций в газовой фазе, в среде углеводорода и в H_2O значение $br_e = 19.35 \pm 0.48$, 20.34 ± 0.56 и 18.18 ± 0.56 (кДж/моль)^{1/2} соответственно. Среднее значение $br_e = 19.42 \pm 0.98$ (кДж/моль)^{1/2}, и ему соответствует энергия активации термонейтральной реакции (формула (6)) $E_{e0} = 66.0$ кДж/моль. Положение переходного состояния на отрезке r_e варьирует от 0.38 до 0.51.

В табл. 2 приведены исходные данные и результаты расчета параметра br_e для реакции атома водорода с олефинами и алкилароматическими углеводородами в жидкой фазе. При расчете энергии активации по величине константы скорости использовались следующие значения множителя A (л/(моль с)) в расчете на одну реагирующую C–H-связь: $A = 5 \times 10^9$ для реакции алкилароматических углеводородов в среде углеводорода и 10×10^{10} в водном растворе, для реакции циклоолефинов $A = 5 \times 10^{10}$ в среде углеводородов и 10^{11} в воде. По величине параметра br_e указанные реакции отличаются от реакций с участием парафинов: $br_e = 19.91 \pm 0.38$ и 20.43 ± 0.31 (кДж/моль)^{1/2} для алкилароматических углеводородов и олефинов соответственно. Положение переходного состояния в этих весьма экзотермических реакциях (см. значения ΔH_e) сдвинуто в сторону исходной структуры: отношение $r^\# / r_e$ варьирует в диапазоне 0.29 - 0.34.

Результаты расчета параметров реакции атомарного водорода с кислородсодержащими соединениями представлены в табл. 3. Параметр br_e

для реакции H со спиртами и простыми эфирами близок к полученному для парафиновых углеводородов: $br_e = 19.44 \pm 0.30$ для спиртов и 19.51 ± 0.21 (кДж/моль)^{1/2} для простых эфиров. Несколько выше его значение для реакции H* с кислотами ($br_e = 19.85 \pm 0.35$ (кДж/моль)^{1/2}), для кетонов этот параметр близок к таковому для олефинов: $br_e = 20.52 \pm 0.26$ (кДж/моль)^{1/2}. Таким образом, по величине параметра br_e , а точнее по расстоянию r_e в реакции с атомами водорода органические соединения разбиваются на следующие группы (I – парафины, спирты, простые эфиры; II – алкилароматические углеводороды; III – олефины, кетоны; IV – кислоты):

Группа	I	II	III	IV
br_e , (кДж/моль) ^{1/2}	19.45	19.91	20.44	19.85
$r_e \times 10^{11}$, м	5.20	5.34	5.46	5.30
E_{e0} , кДж/моль	66.1	69.1	71.4	68.2

Из приведенных данных следует, что π -связь в α -положении к атакуемой C–H-связи, с одной стороны, уменьшает ΔH_e и, следовательно, энергию активации (ср. ΔH_e для парафинов и олефинов), а с другой стороны, увеличивает размеры переходного состояния и E_{e0} от 66 для парафинов до 71 кДж/моль для олефинов. Аналогичная картина наблюдается для реакции $\text{RO}_2^\cdot$ с парафинами, олефинами и алкилароматическими углеводородами в параболической модели переходного состояния [18].

Таблица 3. Исходные данные и кинетические характеристики реакции H* с кислородсодержащими соединениями (k в л/(моль с), энергии в кДж/моль, br_e в (кДж/моль)^{1/2})

RH	Среда	T, К	k	$-\Delta H_e$	E_i	E_{ei}	$b_i r_e$	$r^\# / r_e$
CH_3OH	H_2O	300	30×10^6	49.1	28.7	44.9	19.78	0.411
CH_3OH	газ	298		49.1	29.6	45.8	19.95	0.412
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	H_2O	300	1.3×10^7	53.2	24.0	40.2	19.21	0.396
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	газ	298		53.2	24.6	40.8	19.33	0.397
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	H_2O	298	2.7×10^7	56.7	22.1	38.3	19.12	0.386
$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	H_2O	300	1.9×10^7	54.6	25.6	41.8	19.64	0.397
$\text{CH}_2\text{OHCHONCH}_2\text{OH}$	H_2O	300	1.3×10^7	60.6	20.6	36.8	19.16	0.377
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	H_2O	300	8.2×10^7	81.1	14.1	30.3	19.59	0.330
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	H_2O	300	2.7×10^9	103.5	5.5	21.7	19.63	0.272
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	H_2O	300	1.9×10^7	62.7	19.1	35.3	19.04	0.370
$(\text{CH}_2)_2\text{O}$	газ	298		50.8	25.5	41.7	19.29	0.403
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$	H_2O	288	4.2×10^7	61.2	21.7	37.9	19.44	0.378
$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{O}$	H_2O	313	2.2×10^8	71.5	19.9	34.1	19.55	0.354
$\eta\text{-}[\text{O}(\text{CH}_2)_4]$	H_2O	300	4.0×10^7	59.0	23.8	40.0	19.66	0.386
1,4-dioxane	RH	313	5.8×10^7	59.0	21.8	38.0	19.26	0.382
1,4-dioxane	H_2O	313	1.2×10^8	59.0	24.9	41.0	19.88	0.388

Таблица 3. Окончание

RH	Среда	T, К	k	$-\Delta H_e$	E_i	E_{ei}	$b_i r_e$	$r^{\#}/r_e$
CH ₃ CH ₂ COOH	H ₂ O	288	6.4×10^6	55.9	24.8	41.0	19.61	0.393
HCOOH	H ₂ O	300	3.9×10^5	40.7	30.7	46.9	19.44	0.429
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	H ₂ O	298	7.4×10^6	55.9	25.3	41.5	19.70	0.394
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	H ₂ O	288	8.0×10^6	55.9	24.1	40.3	19.46	0.392
(CH ₃) ₂ CHCOOH	H ₂ O	288	2.6×10^7	66.2	19.8	36.0	19.49	0.366
CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	H ₂ O	296	1.9×10^6	55.9	26.7	42.9	19.98	0.396
(CH ₃) ₂ CHCOOH	H ₂ O	296	1.9×10^6	66.2	25.0	41.2	20.54	0.377
CH ₃ CH ₂ COOH	H ₂ O	296	1.9×10^6	55.9	26.7	42.9	19.98	0.396
CH ₃ COOH	H ₂ O	296	1.8×10^6	54.1	27.9	44.1	20.06	0.401
CH ₃ COCH ₃	RH	296	1.9×10^6	50.8	29.5	45.7	20.08	0.409
CH ₃ COCH ₃	газ	298		55.9	25.5	41.7	19.74	0.409
CH ₃ COCH ₃	H ₂ O	300	1.9×10^6	56.8	31.6	47.8	20.49	0.412
CH ₃ COCH ₂ CH ₃	H ₂ O	296	1.8×10^6	58.7	26.9	43.1	20.26	0.392
CH ₃ COCH(CH ₃) ₂	H ₂ O	296	7.2×10^5	63.1	27.4	43.6	20.75	0.387
CH ₃ COCH ₂ CH(CH ₃) ₂	H ₂ O	296	1.6×10^6	58.7	27.2	43.4	20.33	0.393
CH ₃ CO(CH ₂) ₂ CH ₃	H ₂ O	296	9.0×10^5	58.7	28.6	44.8	20.59	0.395
(CH ₃ CH ₂)CO	H ₂ O	296	2.0×10^6	58.7	28.3	44.5	20.53	0.395
[(CH ₃) ₂ CH] ₂ CO	H ₂ O	296	8.4×10^5	63.1	28.8	45.0	21.01	0.389
<i>u</i> -C ₆ H ₁₀ O	H ₂ O	296	2.9×10^6	62.3	27.4	43.6	20.68	0.388

Таблица 4. Сравнение экспериментальных ($E_e^{\#}$) и рассчитанных по модели "Морзе" (E_e') и параболической модели (E_e'') энергий активации (кДж/моль)

RH	Среда	T, К	$-\Delta H_e$	$E_e^{\#}$	E_e'	E_e''
CH ₃ OH	H ₂ O	300	49.1	44.2	43.5	42.7
CH ₃ OH	газ	298	49.1	45.8	43.5	42.7
CH ₃ CH ₂ OH	H ₂ O	300	53.2	40.2	41.7	41.2
C ₂ H ₅ OH	газ	298	53.2	40.8	41.7	41.2
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	H ₂ O	298	56.7	38.3	40.1	39.9
CH ₂ OHCH ₂ OH	H ₂ O	300	54.6	41.8	41.1	40.7
CH ₂ OHCHONHCH ₂ OH	H ₂ O	300	60.6	36.8	38.5	38.5
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	H ₂ O	300	81.8	30.3	29.9	31.5
CH ₂ =CHCH ₂ OH	H ₂ O	300	103.5	21.7	21.1	24.7
(CH ₃) ₂ CHONH	H ₂ O	300	62.7	35.3	37.6	37.7
(CH ₃) ₂ O	газ	298	50.8	41.7	42.7	42.1
(CH ₃ CH ₂) ₂ O	H ₂ O	288	61.2	37.9	38.2	38.3
[(CH ₃) ₂ CH] ₂ O	H ₂ O	313	71.5	34.1	33.8	34.6
<i>u</i> -[O(CH ₂) ₄]	H ₂ O	300	59.0	40.0	39.1	39.0
<i>u</i> -[O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂]	RH	313	59.0	38.0	39.1	39.0
<i>u</i> -[O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂]	H ₂ O	313	59.0	41.0	39.1	39.0
CH ₃ CH ₂ COOH	H ₂ O	288	55.9	41.0	40.5	40.2
HCOOH	H ₂ O	300	40.7	46.9	47.2	46.0
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	H ₂ O	298	55.9	41.5	40.5	40.2
CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	H ₂ O	288	55.9	40.3	40.5	40.2
(CH ₃) ₂ CHCOOH	H ₂ O	288	66.2	36.0	36.1	36.5

Таблица 5. Расчет энергии активации (кДж/моль) для реакции $H^{\bullet} + RH$ по параметру $br_e = 19.91$ (кДж/моль)^{1/2} и формулам (3) - (4)

RH	D_{ei}	$-\Delta H_e$	E	E_e	$r^{\#}/r_e$
$C_6H_5CH_3$	385.6	76.7	17.5	33.7	0.345
$C_6H_5CH_2CH_3$	374.0	88.3	12.7	28.9	0.316
$C_6H_5CH(CH_3)_2$	364.6	97.7	9.0	25.2	0.292
$4-CH_3C_6H_4CH_3$	380.3	82.0	15.3	31.5	0.332
$3-CH_3C_6H_4CH_3$	382.0	80.3	16.0	32.2	0.336
$4-FC_6H_4CH_3$	385.7	76.6	17.5	33.7	0.346
$4-ClC_6H_4CH_3$	381.9	80.4	15.9	32.1	0.336
$3-ClC_6H_4CH_3$	383.6	78.7	16.6	32.8	0.340
$4-CN^+C_6H_4CH_3$	379.2	83.1	14.8	31.0	0.329
$(C_6H_5)_2CH_2$	367.4	94.9	10.1	26.3	0.300
$(C_6H_5)_3CH$	356.6	105.7	5.9	22.1	0.272
$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$	374.8	87.5	13.0	29.2	0.318
$(C_6H_5)_2CHCH_3$	361.6	100.7	7.8	24.0	0.285
Индан	370.0	92.3	11.1	27.3	0.306
Тетралин	360.2	102.1	7.3	23.5	0.281
9,10-Дигидроантрацен	332.6	129.7	0.0	13.5	0.206
9-Гидрофлуорен	349.2	113.1	3.2	19.3	0.252
9,10-Дигидрофлуорен	354.3	108.0	5.1	21.2	0.266
Аценафтен	360.6	101.7	7.4	23.6	0.282
1,2-Дигидропирен	352.0	110.3	4.2	20.4	0.259
1,2-Дигидронафталин	347.1	115.2	2.4	18.6	0.246
$\alpha-CH_3C_{10}H_7$	375.7	86.6	13.4	29.6	0.321
$2-C_6H_5CH_2C_5H_4N$	356.4	105.9	5.8	22.0	0.271
$3-C_6H_5CH_2C_5H_4N$	359.4	102.9	7.0	23.2	0.279
$4-C_6H_5CH_2C_5H_4N$	361.4	100.9	7.8	23.9	0.284

Расчет энергии активации по параметру br_e

Параметр br_e характеризует класс реакций, его можно использовать для расчета энергии активации, если известна энтальпия реакции. Энергию активации не удастся выразить как функцию от ΔH_e , D_{ei} и D_{ef} в явном виде. Поэтому полученное из (4) трансцендентное относительно E_{ei} уравнение решалось численным методом. Для расчетов, связанных с уравнением (4), была разработана специальная программа для персонального компьютера, реализующая итерационный процесс Ньютона–Рафсона [19].

Исходными параметрами служили $br_e = 19.5$ (кДж/моль)^{1/2}, $\alpha = 0.904$, $D_{ef} = 462.3$ кДж/моль и соответствующая данному соединению RH энергия диссоциации наиболее слабой связи D_{ei} [20]. Начальное приближение для E_{ei} вычислялось по формуле параболической модели [21]:

$$br_e = (E_{ei} - \Delta H_e)^{1/2} + E_{ei}^{1/2}. \quad (8)$$

Результаты расчета представлены в табл. 4. Видно, что расхождение не превышает 2.3 кДж/моль и в среднем составляет 1.1 кДж/моль.

Для сравнения были приведены расчеты E_{ei} по параболической модели переходного состояния по формуле (8), преобразованной в явном для E_e виде, при этом принималось, что $br_e = 15.2$ (кДж/моль)^{1/2}. Результаты также представлены в табл. 4. Расхождение между расчетом и опытом здесь достигает 3.1 кДж/моль, а среднее отклонение расчетной величины E_e от опытной составляет 1.35 кДж/моль. Хорошее согласие между расчетом и опытом по “модели Морзе” открывает возможность с достаточной степенью надежности рассчитать величины энергий активации для ряда не изученных реакций с участием атома водорода. В настоящей работе такой расчет выполнен для реакций $H^{\bullet}$ с алкилароматическими углеводородами, где параметр $br_e = 19.91$ (кДж/моль)^{1/2}. В табл. 5 приведены результаты такого расчета. Для первых трех углеводородов энергии активации известны

из опыта, и между опытом и расчетом наблюдается достаточно хорошее согласие: для толуола – 32.8 и 33.7, для этилбензола – 27.3 и 28.9, для кумола – 29.8 и 25.2 кДж/моль соответственно.

Таким образом, упрощенное представление о переходном состоянии как о точке пересечения двух невозмущенных потенциальных кривых Морзе, из которых одна характеризует амплитуду колебания рвущейся, а другая – образующейся связи, позволяет определить параметр br_e и разделить все множество рассмотренных реакций на классы. В свою очередь, параметр br_e позволяет вычислить энергию активации любой реакции данного класса, если известна ее энтальпия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evans M.G., Polanyi M.* // Trans. Farad. Soc. 1938. V. 34. P. 11.
2. *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 41 - 46.
3. *Basilevsky M.V., Weinberg N.N., Zhulin V.M.* // Int. J. Chem. Kinet. 1979. V. 11. P. 853.
4. *Kagiya T., Sumida Y., Inoue T., Dyachkovskii F.S.* // Bull. Chem. Soc. Japan. 1969. V. 42. № 7. P. 1812.
5. *Johnston H.S.* Gas Phase Reaction Rate Theory. N.Y.: Ronald, 1966.
6. *Berces T., Dombi J.* // Intern. J. Chem. Kinetics. 1980. V. 12. P. 123, 183.
7. *Alberty R.A.* Physical Chemistry. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1987. P. 505.
8. *Hammond G.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 334.
9. NIST Chemical Kinetics Database Version 2.0. 1990.
10. Comprehensive Kinetics. V. 18. Amsterdam: Elsevier Publ. Co, 1976. P. 111.
11. *Денисов Е.Т., Туманов В.Е., Денисова Т.Г. и др.* Реализация Банка кинетических констант радикальных жидкофазных реакций на IBM PC/AT. Черноголовка, 1993. 57 с.
12. *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 711 с.
13. *Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B.* // J. Phys. Chem. Reference Data. 1988. V. 17. № 2. P. 636.
14. *Денисов Е.Т.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 1. С. 51.
15. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомолитических химических реакций. М.: Высш. шк., 1988. С. 124.
16. *McMillen D.F., Golden D.M.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 493.
17. *Денисов Е.Т.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 2418.
18. *Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 199.
19. *Дэннис Дж., Шнабель Р.* Численные методы безусловной оптимизации и решения нелинейных уравнений. М.: Мир, 1988. С. 440.
20. *Денисов Е.Т.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 1.
21. *Денисов Е.Т.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 461.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 532.72

ТРАНСПОРТНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ФЛЮИДНОЙ СРЕДЫ

© 1994 г. Я. М. Буждан

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

Поступила в редакцию 17.03.93 г.

Усовершенствована ранее использованная методика введения и анализа свойств транспортных коэффициентов. Значительно упрощены некоторые ранее найденные соотношения между коэффициентами выражений для диффузионных и теплового потоков. Выявлены возможности и преимущества видоизменений в определениях транспортных коэффициентов.

В [1, 2] для многокомпонентной, не обязательно термодинамически идеальной, текучей среды показано, что в довольно широком классе ситуаций, охарактеризованном в [1], диффузионные и тепловой потоки $\mathbf{g}_i$, $\mathbf{q}$ могут быть представлены в форме:

$$\mathbf{g}_i = - \sum_k \rho_i D_{ik} (\nabla \alpha_k + \frac{K_k^p}{p} \nabla p + \frac{K_k^T}{T} \nabla T), \quad (1)$$

$$\mathbf{q} = - \lambda \nabla T + \sum_k c_k \mathbf{r}_k; \quad i = 1, 2, \dots, \kappa.$$

Этим достигается обобщение выражений, которые получены в [3] для весьма узкого круга ситуаций и являются частным случаем (1). В [1, 2] показано, что представление (1) возможно бесконечным множеством способов, рассмотрен один из вариантов такого представления и для него получены соотношения, которым удовлетворяют коэффициенты D_{ij} , K_i^p , K_i^T , λ , c_i ; показано также, что данные коэффициенты обладают свойством инвариантности компонентного соответствия [1]. В настоящей работе предложены значительно более простые приемы для обоснования представления потоков в форме (1) для обозрения возможных вариантов такого представления и получения соотношений, которым удовлетворяют транспортные коэффициенты. Использование усовершенствованной методики не только упростило обоснование выражений (1) и вывод уже полученных в [1, 2] соотношений для транспортных коэффициентов, но позволило получить и новые результаты. Некоторые из соотношений [1, 2] удалось преобразовать к значительно более простой форме (соотношения между коэффициентами многокомпонентной взаимной диффузии, равносильные диффузионным соотношениям Онсагера). Получено также общее решение относительно транспортных коэффициентов из (1) системы уравнений, выражающих условия воз-

можности представления (1) при дополнительных требованиях $\sum_k K_k^p = 0$, $\sum_k K_k^T = 0$.

Круг рассматриваемых ситуаций характеризуется так же, как в [1, с. 663]. Отметим, что этим характеристикам соответствует довольно широкий класс текучих (флюидных), электрически нейтральных многокомпонентных сред, в которых возможны произвольные отклонения от термодинамической идеальности. В качестве независимых параметров локальных состояний среды будет использоваться только одна система переменных – $(T, p_1, p_2, \dots, p_\kappa)$, которую будем обозначать как z ; здесь $p_i = \alpha_i p$; p , T и α_i – локальные полное давление, температура и мольная доля i -го компонента в среде. Все остальные величины, характеризующие состояния и свойства среды, будут рассматриваться как функции z . Областью возможных значений индексов i, j и областью суммирования по индексам l, k, m везде в данной работе будет предполагаться $(1, 2, \dots, \kappa)$.

Как и в [1, 2], исходными посылками для получения (1) будут соотношения, справедливость которых устанавливается в механике сплошных сред и в неравновесной термодинамике [4 - 9]:

$$\sum_k \mathbf{r}_k = 0; \quad (2)$$

$$\mathbf{r}_s = - \sum_{t=1}^{\kappa-1} \Gamma_{st} \nabla \left(\frac{\varphi_t}{\mu_t} - \frac{\varphi_\kappa}{\mu_\kappa} \right) - \Gamma_s \nabla (\ln T),$$

$$\mathbf{q} = - \sum_{t=1}^{\kappa-1} \Gamma_t \nabla \left(\frac{\varphi_t}{\mu_t} - \frac{\varphi_\kappa}{\mu_\kappa} \right) - \Gamma \nabla (\ln T); \quad (3)$$

$$s = 1, 2, \dots, \kappa - 1.$$

$$\Gamma_{sv} = \Gamma_{vs}; \quad s, v = 1, 2, \dots, \kappa - 1. \quad (4)$$

Здесь $\varphi_i = \varphi_i(z)$ – химический потенциал i -го компонента среды, μ_i – его мольная масса; κ – число компонентов среды; Γ_{sv} , Γ_s , Γ – транспортные

коэффициенты в представлении векторных диссипативных потоков $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{q}$ через термодинамические движущие силы; эти коэффициенты называют обычно кинетическими коэффициентами Онсагера. В физико-химических условиях рассматриваемых ситуаций в общем случае нет оснований для различного описания участия разных компонентов в диффузионных и тепловых процессах. Поэтому существенным недостатком соотношений (3) является различие вхождения в них величин, соотносимых с компонентом k , и величин, соотносимых с другими компонентами. Наличие названного недостатка не ставит под сомнение справедливость соотношений (3), поскольку такие же соотношения будут справедливы при любых изменениях нумерации компонентов. Для устранения недостатка введем величины Γ_{κ} , Γ_{sv} , $\Gamma_{\kappa v}$, $\Gamma_{\kappa\kappa}$ ($s, v = 1, 2, \dots, \kappa - 1$), определив их через Γ_{sv} , Γ_s с индексами, меньшими κ , посредством соотношений:

$$\sum_k \Gamma_{sk} = \sum_k \Gamma_{kv} = \sum_k \Gamma_{\kappa\kappa} = \sum_k \Gamma_{\kappa k} = \sum_k \Gamma_k = 0; \quad (5)$$

$$s, v = 1, 2, \dots, \kappa - 1.$$

Элементы расширенной матрицы $\|\Gamma_{ij}\|$ удовлетворяют соотношениям

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji}, \quad (6a)$$

$$\sum_k \Gamma_{ik} = \sum_k \Gamma_{kj} = 0, \quad i, j = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (6b)$$

Теперь запишем (3) в форме, свободной от отмеченного недостатка:

$$\mathbf{r}_i = - \sum_k \frac{\Gamma_{ik}}{\mu_k} \nabla \varphi_k - \Gamma_i \nabla (\ln T), \quad (7)$$

$$\mathbf{q} = - \sum_k \frac{\Gamma_k}{\mu_k} \nabla \varphi_k - \Gamma \nabla (\ln T), \quad i = 1, 2, \dots, \kappa.$$

Для использования соотношений (7) целесообразно привести их к форме (1). Для использования же (1) необходимо знать свойства транспортных коэффициентов D_{ij} , K_i^p , K_i^T , λ , c_i , выражаемые соотношениями, в которых участвуют эти коэффициенты и отсутствуют плотности потоков и какие-либо производные, кроме производных по локальным параметрам состояния среды. Такие соотношения должны получаться из анализа логических шагов в переходе от (7) к (1) и учета

свойств (6) коэффициентов Γ_{ij} , Γ_i , Γ . Преобразуем (1) и (7) к виду, удобному для их сопоставления:

$$\mathbf{r}_i = - \frac{\rho_i}{p} \sum_k \left[D_{ik} + \sum_l D_{il} (K_l^p - \alpha_l) \right] \nabla p_k - \left(\rho_i \sum_k D_{ik} K_k^T \right) \nabla (\ln T), \quad (8)$$

$$\mathbf{q} = - \sum_{l,k} c_l \frac{\rho_l}{p} \left[D_{lk} + \sum_m D_{lm} (K_m^p - \alpha_m) \right] \nabla p_k - \left(\lambda T + \sum_{k,l} c_l \rho_l D_{lk} K_k^T \right) \nabla (\ln T).$$

$$\mathbf{r}_i = - \sum_{l,k} \frac{\Gamma_{il}}{\mu_l} \left(\frac{\partial \varphi_l}{\partial p_k} \right) \nabla p_k - \left(\Gamma_i + \sum_l \frac{\Gamma_{il}}{\mu_l} T \frac{\partial \varphi_l}{\partial T} \right) \nabla (\ln T), \quad (9)$$

$$\mathbf{q} = - \sum_{l,k} \frac{\Gamma_l}{\mu_l} \left(\frac{\partial \varphi_l}{\partial p_k} \right) \nabla p_k - \left(\Gamma + \sum_l \frac{\Gamma_l}{\mu_l} T \frac{\partial \varphi_l}{\partial T} \right) \nabla (\ln T).$$

В (8) ρ_i и α_i – массовая плотность и мольная доля i -го компонента среды; $\alpha_i = n_i/n$, где n_i – мольная плотность i -го компонента, $n = \sum n_k$, $n_i = \rho_i/\mu_i$. Приравняв коэффициенты при одинаковых градиентах в выражениях для каждой плотности потока по (8) и по (9) и выполнив некоторые преобразования, получаем ряд соотношений, связывающих транспортные коэффициенты из (1) и (7):

$$\rho_i \sum_k D_{ik} (\delta_{kj} + K_k^p - \alpha_k) = p \sum_k \frac{\Gamma_{ik}}{\mu_k} \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial p_j} \right), \quad (10a)$$

$$\rho_i \sum_k D_{ik} K_k^T = \Gamma_i + \sum_k \frac{\Gamma_{ik}}{\mu_k} T \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial T} \right), \quad (10b)$$

$$\sum_k \Gamma_{ik} c_k = \Gamma_i, \quad (10в)$$

$$T\lambda + \sum_k \Gamma_k c_k = \Gamma. \quad (10г)$$

При задании потоков в форме (1) с коэффициентами, удовлетворяющими (10), справедливость (2) обеспечена в силу (6). Соотношения (10) необходимы и достаточны для возможности представить (3) в форме (1). Их следует рассматривать как систему уравнений относительно величин D_{ij} , K_i^p , K_i^T , λ , c_i – транспортных коэффициентов в представлении векторных диссипативных потоков (1).

Таким образом, вопрос о возможности и однозначности представления потоков в форме (1) сводится к вопросу о существовании и единственности решений системы уравнений (10). Система имеет бесконечное множество решений. Это означает, что представление потоков $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{q}$ в форме (1) всегда

возможно, и существует бесконечное множество вариантов такого представления. Для выделения одного из вариантов можно добавить к (10) некоторое количество дополнительных ограничений на транспортные коэффициенты. Выбрать условия необходимо таким образом, чтобы расширенная система уравнений стала однозначно разрешимой, а определяемые ею коэффициенты обладали свойствами, облегчающими использование выражений (1) в уравнениях механики текучих сплошных сред.

Как в [3] (для частного случая) и в [1, 2] (более общий случай), примем в качестве дополнительных требований:

$$\sum K_k^p = 0, \quad (11a)$$

$$\sum K_k^T = 0. \quad (11б)$$

Теперь (10), (11) – система уравнений, которым должны удовлетворять транспортные коэффициенты. Из дальнейшего рассмотрения будет видно, что и эта система имеет бесконечное множество решений. Обратимся к ее анализу. Нам понадобится общее решение системы

$$\sum_l \Gamma_{il} X_l = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, \kappa)$$

относительно величин $X_1, X_2, \dots, X_\kappa$. В силу (6) система преобразуется:

$$\sum_{i=1}^{\kappa-1} \Gamma_{si} (X_i - X_\kappa) = 0; \quad s = 1, 2, \dots, \kappa - 1.$$

Детерминант этой системы уравнений отличен от нуля [7, 8]. Отсюда $X_s - X_\kappa = 0$ ($s = 1, 2, \dots, \kappa - 1$) или $X_i = B$, где B – не зависящая от компонентных индексов функция параметров состояния z . Соотношениям (10a) равносильны следующие:

$$\rho_i D_{ij} = p \sum_k \frac{\Gamma_{ik}}{\mu_k} \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial p_j} \right) - \rho_i b_i, \quad (12a)$$

$$\rho_i b_i = \rho_i \sum_l D_{il} (K_l^p - \alpha_l). \quad (12б)$$

Подставив (12a) в (12б) и использовав $X_i = B$, имеем

$$\mu_i b^p = \sum_k \frac{\partial \varphi_i}{\partial p_k} (K_k^p - \alpha_k).$$

Умножив эти равенства на p_i и просуммировав их, с учетом (11a) получаем

$$b^p = -p/n \sum \mu_k p_k.$$

Отсюда приходим к заключению: коэффициенты K_i^p, D_{ij} , удовлетворяющие (10), (11), в общем случае даются соотношениями

$$\rho_i D_{ij} = p \sum_k \frac{\Gamma_{ik}}{\mu_k} \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial p_j} \right) - \rho_i b_i, \quad (13a)$$

$$K_i^p = \alpha_i - x_i, \quad (13б)$$

$$\sum_k \frac{\partial \varphi_i}{\partial p_k} x_k = \mu_i / \rho. \quad (13в)$$

Здесь b_i – функции параметров состояния среды z , зависящие от одного компонентного индекса i и остающиеся пока не определенными, произвольными; $\rho = \sum \rho_k$. Соотношениями (13в) однозначно определяются величины x_i . Умножив эти соотношения на p_i , просуммировав их и выполнив еще некоторые преобразования соотношений (13), а также обозначив через β_i массовую долю i -го компонента ($\beta_i = \rho_i / \rho$; $i = 1, 2, \dots, \kappa$), получаем

$$\sum x_k = 1, \quad (14a)$$

$$\sum_k \beta_k D_{kj} = -\sum \beta_k b_k, \quad (14б)$$

$$\sum_k D_{ik} x_k = -b_i. \quad (14в)$$

Из (13) видно, что бародиффузионные отношения K_i^p выражаются только через термодинамические функции параметров z и не содержат онсагеровских кинетических коэффициентов $\Gamma_{ij}, \Gamma_i, \Gamma$. Выражения же коэффициентов многокомпонентной взаимной диффузии D_{ij} , наряду с термодинамическими функциями содержат онсагеровские коэффициенты. Обратимся к (10б). Подставив сюда (10в), (13a) и учитывая (11б), получаем

$$\sum_l \frac{\Gamma_{il}}{\mu_l} \left(p \sum_k \frac{\partial \varphi_l}{\partial p_k} K_k^T - \mu_l c_l - T \frac{\partial \varphi_l}{\partial T} \right) = 0.$$

Снова используя общий вид решений однородной системы уравнений $\sum_k \Gamma_{ik} X_k = 0$, имеем

$$c_i = \frac{1}{\mu_i} \left[p \sum_k (\partial \varphi_i / \partial p_k) K_k^T - T (\partial \varphi_i / \partial T) \right] + b^c. \quad (15)$$

Суммирование этих уравнений, умноженных на $\mu_i p_i$, и учет (11б) приводят к интересному результату:

$$\sum \beta_k c_k = (n/\rho) Ts + b^c, \quad (16)$$

где s – локальная удельная (на один моль) энтропия среды. По (15) величины $c_i - b^c$ выражаются через термодинамические функции среды и термодиффузионные отношения K_i^T . Получим

теперь соотношения, определяющие K_i^T через термодинамические функции и онсагеровские коэффициенты. Для этого рассмотрим (10в) совместно с (16):

$$\sum_k \Gamma_{ik} c_k = \Gamma_i, \quad \sum_k \beta_k c_k = (n/\rho) Ts + b^c, \quad (17)$$

$$i = 1, 2, \dots, \kappa.$$

Ранг матрицы $\|\Gamma_{ij}\|$ равен $\kappa - 1$. Если рассматривать (17) как систему уравнений с неизвестными c_i , то ранг ее матрицы равен κ . Поэтому система имеет единственное решение:

$$c_i = (n/\rho)Ts + b^c + \vartheta_i. \quad (18)$$

Здесь $(\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_\kappa)$ – решение системы уравнений

$$\sum_k \Gamma_{ik} \vartheta_k = \Gamma_i, \quad \sum_k \beta_k \vartheta_k = 0, \quad i = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (19)$$

Нужные нам соотношения для K_i^T получаются из (15), (18):

$$p_i \sum_k \frac{\partial \varphi_i}{\partial p_k} K_k^T = -T \left[(\alpha_i - \beta_i) s + \right. \\ \left. + p_i \left(\frac{\partial s}{\partial p_i} - \sum_k \alpha_k \frac{\partial s}{\partial p_k} \right) \right] + \mu_i \alpha_i \vartheta_i, \quad i = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (20)$$

Просуммировав равенства (20), убеждаемся, что из определений вытекает $\sum K_k^T = 0$. Подстановка (18) в (10г) дает

$$\lambda = \left(\Gamma - \sum_k \Gamma_k \vartheta_k \right) / T. \quad (21)$$

Совокупность соотношений (13), (15), (19) - (21) равносильна (10), (11). Они позволяют однозначно выразить транспортные коэффициенты из (1) через коэффициенты Онсагера Γ_{ij} , Γ_i , Γ , термодинамические функции локальных параметров состояния z и величины $b_1, b_2, \dots, b_\kappa, b^c$, в качестве которых могут быть приняты произвольные однозначные и достаточно гладкие функции параметров z . Одно из преимуществ соотношений (13), (15), (19) - (21) по сравнению с (10), (11) состоит в том, что участие в них величин b_i, b^c показывает, какой именно произвол в задании транспортных коэффициентов допускается исходными соотношениями (10), (11). При этом сильно облегчается и рациональное устранение неопределенности в представлении потоков в форме (1), поскольку при использовании (13), (15), (19) - (21) дополнительные требования для коэффициентов из (1) во многих случаях сводятся к уравнениям относительно b_i, b^c .

Получим соотношения для транспортных коэффициентов из (1), равносильные диффузионным соотношениям Онсагера (6а). Для этого

представим (13а) в форме, разрешенной относительно Γ_{ij} :

$$\Gamma_{ij} = \frac{\mu_j}{p} \sum_k (\rho_i D_{ik} + \rho_i b_i) \psi_{kj}.$$

Здесь ψ_{ij} – элементы матрицы, обратной матрице производных от химических потенциалов $\|\partial \varphi_i / \partial p_j\|$. Отсюда

$$\sum_k p_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial p_i} D_{kj} - \sum_k p_k \frac{\partial \varphi_k}{\partial p_j} D_{ki} = \\ = - \sum_k p_k b_k \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial p_i} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial p_j} \right), \quad i, j = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (22)$$

Эти равенства и представляют диффузионные соотношения Онсагера в терминах коэффициентов многокомпонентной взаимной диффузии. Совокупность всех соотношений (6) равносильна (14б), (22); соотношения (14б) также сформулированы в терминах коэффициентов D_{ij} . Отметим, что (22) получены лишь из (13а), (6а) без каких-либо дополнительных предположений о функциях $b_i(z), b^c(z)$. Поэтому полученный эквивалент диффузионных соотношений Онсагера является самым общим в классе рассматриваемых ситуаций, чем существенно отличается от соответствующих соотношений в [1, 2] для конкретного выбора функций $b_i(z), b^c(z)$. Вместе с тем при большей общности выражений (22) они значительно проще упомянутых соотношений в [1, 2].

Сформулируем дополнительные требования к транспортным коэффициентам и получим соответствующие выражения для b_i, b^c . В [2] для c_i были приняты выражения, совпадающие с (15) при $b^c = 0$. Из (16) видно, что коэффициенты c_i при таком выборе b^c удовлетворяют соотношению

$$\sum_k \beta_k c_k = (n/\rho) Ts.$$

Из (16) видна и другая возможность: принять $b^c = -(n/\rho)Ts$, приведя при этом (15), (16) к виду:

$$\rho_i c_i = n \left[p_i \sum_k \frac{\partial \varphi_i}{\partial p_k} K_k^T - T \left(\alpha_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial T} + \beta_i s \right) \right], \quad (23)$$

$$\sum_k \beta_k c_k = 0.$$

Автору представляется, что второй вариант определения функции b^c и соответствующие ему соотношения (23) могут оказаться более удобными по сравнению с $b^c = 0$. Поэтому в данной работе примем $b^c = -(n/\rho)Ts$; соответственно оказываются справедливыми (23). В (22) правые части становятся равными нулю, если принять функции b_i не зависящими от индекса i : $b_i = b$. В данной работе

примем и эти условия, тогда выражения (22) приобретают вид:

$$\sum_k p_k (\partial \varphi_k / \partial p_i) D_{kj} = \sum_k p_k (\partial \varphi_k / \partial p_j) D_{ki}, \quad (24)$$

$$i, j = 1, 2, \dots, \kappa.$$

Единственную оставшуюся не определенной величину b примем равной нулю: $b_i = b = 0$ ($i = 1, 2, \dots, \kappa$); при этом (14б), (14в) упрощаются:

$$\sum_k \beta_k D_{kj} = 0, \quad \sum_k D_{ik} x_k = 0; \quad i, j = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (25)$$

Для выбранного варианта представления потоков в форме (1) запишем вместе не содержащие онсагеровских коэффициентов соотношения, которым должны удовлетворять транспортные коэффициенты из (1):

$$\begin{aligned} \sum K_k^p &= 0, \quad \sum K_k^T = 0, \quad K_i^p = \alpha_i - x_i, \\ \sum_k (\partial \varphi_i / \partial p_k) x_k &\doteq \mu_i / \rho, \quad \sum_k \beta_k D_{kj} = 0, \\ \sum_k D_{ik} x_k &= 0, \quad \rho_i c_i = n \left[p_i \sum_k \frac{\partial \varphi_i}{\partial p_k} K_k^T - \right. \\ &\quad \left. - T \left(\alpha_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial T} + \beta_i s \right) \right], \quad \sum \beta_k c_k = 0, \\ \sum_k p_k (\partial \varphi_k / \partial p_i) D_{kj} &= \sum_k p_k (\partial \varphi_k / \partial p_j) D_{ki}; \\ i, j &= 1, 2, \dots, \kappa. \end{aligned} \quad (26)$$

Включение в (26) соотношений, не содержащих транспортных коэффициентов, обусловлено тем, что ими дается определение величин x_i , входящих в другие соотношения (26). Для термодинамически идеальной смеси газов формулы (26) приобретают вид

$$\begin{aligned} \sum K_k^p &= 0, \quad \sum K_k^T = 0, \quad K_i^p = \alpha_i - \beta_i, \\ x_i &= \beta_i, \quad \sum_k \beta_k D_{kj} = 0, \quad \sum_k D_{ik} \beta_k = 0, \\ \rho_i c_i &= p \left(K_i^T + \frac{h_i - \varphi_i}{RT} \alpha_i - \frac{s}{R} \beta_i \right), \\ \sum \beta_k c_k &= 0, \quad D_{ij} = D_{ji}; \quad i, j = 1, 2, \dots, \kappa. \end{aligned} \quad (27)$$

Можно показать, что коэффициенты Онсагера из (7) и введенные в данной работе транспортные коэффициенты из (1) обладают свойством инвариантности компонентного соответствия [1, 2].

Отметим еще, что в данной работе, как и в [1, 2], предполагается такое определение плотности потока тепла $\mathbf{q}$, при котором плотность потока энергии среды дается выражением

$$(\rho v^2 / 2 + nu) \mathbf{v} + \mathbf{v} (P + \Pi) + \mathbf{q} + \sum (\varphi_k \mathbf{r}_k / \mu_k),$$

где u – удельная внутренняя энергия среды; $P = pA$, A – тензор с компонентами δ_{ij} , Π – тензор плотности диссипативного потока импульса. В имеющихся публикациях используется как величина $\mathbf{q}$, так и другая плотность потока тепла, определяемая соотношением

$$\mathbf{q}^* = \mathbf{q} + \sum (\varphi_k \mathbf{r}_k / \mu_k).$$

В соответствии с использованными при получении (27) предположениями, эти соотношения должны быть справедливыми для произвольных термодинамически идеальных смесей газов ($p = nRT$, $n = \sum n_k$), в том числе для смесей, содержащих молекулярные компоненты с теплоемкостями, существенно зависящими от температуры. Имеющиеся в публикациях, например в [3], достаточно строгие рассуждения на основе кинетической теории относятся лишь к весьма частному случаю термодинамически идеальных газовых смесей – к смесям микрочастиц, не имеющих внутренней структуры, для которых теплоемкости компонентов от температуры не зависят. Для таких смесей в работах на основе кинетической теории, в том числе и в [3], получены соотношения

$$K_i^p = \alpha_i - \beta_i, \quad \sum D_{ik} \beta_k = 0.$$

В нашем рассмотрении также получены эти соотношения, однако для значительно более общего случая произвольных термодинамически идеальных газовых смесей. Чтобы сравнить с результатами кинетической теории полученное нами выражение для $\rho_i c_i$ из (27), выпишем (6.3.48) из [3]:

$$\mathbf{q}^* = -\lambda \nabla T + p \sum_l (K_l^T + \frac{5}{2} \alpha_l) \mathbf{v}_l^d. \quad (28)$$

Здесь $\mathbf{v}_l^d$ – диффузионная скорость l -го компонента. Представим (28) в форме

$$\mathbf{q}^* = -\lambda \nabla T + \sum c_k^* \mathbf{r}_k, \quad (29a)$$

$$\rho_i c_i^* = p K_i^T + \frac{5}{2} RT n_i, \quad i = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (29b)$$

Из (27) с учетом связи между $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}^*$ получаем выражение, справедливое для произвольной термодинамически идеальной газовой смеси

$$\rho_i c_i^* = p K_i^T + h_i n_i - n T s \beta_i, \quad i = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (30)$$

Слагаемое $-nTs\beta_i$ в этом выражении соответствует оговоренному выше выбору $b^c = -(n/\rho)Ts$. Если принять $b^c = 0$, то вместо (30) получаем

$$\rho_i c_i^* = pK_i^T + h_i n_i, \quad i = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (31)$$

Видно, что соотношения (29б) являются частным случаем (31), в полученных нами соотношениях вместо величины $\frac{5}{2}RT$ участвуют функции $h_i(T)$, не обязательно линейные по аргументу T и не обязательно одинаковые для разных значений i . Соотношения (31) представляют обобщение выражений (29б) на случай произвольной термодинамически идеальной смеси газов. Отметим, что априори, без полученных в данной работе результатов, можно было бы предполагать, что обобщение следует делать иначе; например, заменяя $\frac{5}{2}RT$

на $\frac{5}{3}u_i(T)$. Это приводило бы к верным значениям коэффициентов c_i^* для идеальных газовых смесей частиц, не проявляющих внутренней структуры и вращательных степеней свободы. Однако такая замена приводила бы к ошибочным результатам для идеальных газов с теплоемкостями компонентов, зависящими от температуры. Обратимся к вопросу о возможности иного, чем в данной работе, выбора коэффициентов многокомпонентной взаимной диффузии. Согласно (13а), если в качестве b_i выбрать величины $\tilde{b}_i$, не все равные нулю, то новые коэффициенты $\tilde{D}_{ij}$ будут связаны с коэффициентами D_{ij} , удовлетворяющими (26), соотношениями

$$\tilde{D}_{ij} = D_{ij} - \tilde{b}_i, \quad i, j = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (32)$$

Величины $\tilde{b}_i$ можно выбрать равными коэффициентам D_{ii} ; диагональные элементы матрицы $\|\tilde{D}_{ij}\|$ будут при этом равны нулю:

$$\tilde{D}_{ij} = D_{ij} - D_{ii}, \quad \tilde{D}_{ii} = 0, \quad i, j = 1, 2, \dots, \kappa. \quad (33)$$

Соотношения же

$$\sum_k \beta_k D_{kj} = 0, \quad \sum_k D_{ik} x_k = 0$$

преобразуются к виду

$$\sum_k \beta_k \tilde{D}_{kj} = -\sum_k \beta_k D_{kk}, \quad \sum_k \tilde{D}_{ik} x_k = -D_{ii}, \quad (34)$$

$$i, j = 1, 2, \dots, \kappa.$$

В случаях, когда многокомпонентную флюидную среду нельзя рассматривать как термодинамически идеальную смесь газов, транспортные коэффициенты из (1) удовлетворяют полученным в данной работе более общим соотношениям (26).

Таким образом, в данной работе получены следующие результаты.

1. Для широкого класса многокомпонентных флюидных сред выполнен анализ возможностей представления диффузионных и теплового потоков в форме (1) при условиях $\sum K_k^p = \sum K_k^T = 0$. Показано, что существует бесконечное множество вариантов такого представления, и транспортные коэффициенты из (1) выражаются соотношениями (13), (15), (19) - (21) через онсагеровские коэффициенты из (7), термодинамические функции локальных параметров состояния среды z , произвольно задаваемые функции тех же параметров $b_1(z), b_2(z), \dots, b_\kappa(z), b^c(z)$. Выбор одного из возможных вариантов представления (1) сводится к заданию функций $b_i(z), b^c(z)$.

2. Получены равенства (22), представляющие диффузионные соотношения Онсагера в терминах коэффициентов многокомпонентной взаимной диффузии, относящиеся к более общему случаю, чем соответствующие результаты в [1, 2], и значительно более простые.

3. Найден вариант представления потоков в форме (1), по-видимому, более целесообразный по сравнению с принятым в [1, 2]. Показано, что в новом варианте транспортные коэффициенты из (1) удовлетворяют (26). Значительная часть из этих соотношений получена впервые, в том числе $\sum \beta_k c_k = 0$ и последняя группа соотношений (26).

4. Соотношения для транспортных коэффициентов из (1) специализированы для случая термодинамически идеальной смеси газов в виде (27).

Из этих соотношений следует: 1) многие результаты, получаемые обычно на основе кинетической теории (например, в [3]), можно получить в рамках феноменологического рассмотрения; 2) ряд результатов, полученных в [3] для очень частного случая идеальной газовой смеси бесструктурных частиц, при феноменологическом рассмотрении сравнительно просто получаются для значительно более общего случая произвольного идеального газа, теплоемкость которого может существенно зависеть от температуры (в отличие от случая бесструктурных частиц), например, выражения для $K_i^?$ и $\rho_i c_i$ в (27).

Работа выполнена в Институте неорганической химии Сибирского Отделения РАН (г. Новосибирск), при поддержке фонда Дж. Сороса "Культурная инициатива". Автор благодарит обе названные организации за оказанное содействие в выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буждан Я.М. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 3. С. 662.

2. Буждан Я.М. // Там же. 1990. Т. 64. № 4. С. 1034.
3. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976.
4. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1983.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
6. Жермен П. Курс механики сплошных сред. М.: Высш. шк., 1983.
7. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
8. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
9. Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984.

Примечание. В работах автора, посвященных исследованию транспортных коэффициентов и опубликованных в “Журнале физической химии” (1990. Т. 64), к сожалению, были допущены опечатки.

№ 3. На с. 66 в формуле (1) член с ∇p следует поделить на p . Во второй строке после формулы (1) вместо “модально-долевой” следует читать “мольно-долевой”. В формуле для D_{kv} (14) на с. 666 не пропечатан знаменатель p_k .

№ 4. На с. 1034 в выражении для g_i после D_{ik} не пропечатана скобка. Во втором соотношении (3) на с. 1035 пропущен знак равенства. На с. 1036 в строке после формулы (5) вместо u должно быть p . В формулах (19) и (21) на с. 1040 вместо p/n следует читать $1/n$.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.124.2:(542.943+546.215)

ПРОБЛЕМЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ СОПРЯЖЕННЫХ РЕАКЦИЙ

© 1994 г. Т. М. Нагиев

*Академия наук Азербайджана, Институт теоретических проблем
химической технологии им. М.Ф. Нагиева, Баку*

Поступила в редакцию 26.04.93 г.

На примере газофазного и жидкофазного окисления пероксидом водорода показана ключевая роль явления индуцированного двухэлектронного окисления субстрата в одну стадию в решении проблемы селективного превращения субстрата.

В работе [1] разработано научное положение о единстве химических механизмов гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа в рамках примененной авторами концепции о линейной цепи перераспределения связей.

Авторы [2] пришли к весьма важному утверждению, что наблюдаются “глубокие аналогии в структуре и механизме действия активных центров в гомогенных, гетерогенных и ферментативных системах: причины лежат в совпадении свойств однотипных активных центров в разных системах и качественно одинаковом характере влияния окружающей среды на механизм и скорость ключевой стадии катализа”.

Отмечая общность принципов действия активных центров гомогенного, гетерогенного и ферментативного катализа, авторы указанных работ, с нашей точки зрения, пополняют арсенал катализиков, вводя новую методологию, заключающуюся в том, что существует как бы некий идеальный катализатор для превращения субстратов и ключевая задача катализика сводится к моделированию этого катализатора для гомогенных или гетерогенных и ферментативных реакций (все зависит от конкретных задач, стоящих перед исследователем).

Вероятно, катализикам следует для каждого типа каталитических реакций создать свой “портрет” идеального катализатора и осуществлять целенаправленное конструирование реального катализатора, способного вести каталитические превращения по единому механизму, дополненному в зависимости от реакционной среды и режима процесса частными деталями.

Рассмотрим затронутые вопросы более подробно на примере сопряженного окисления субстратов пероксидом водорода. По мере течения реакции в реакционной системе уменьшается концентрация H_2O_2 , за этим следует смена ведущих активных центров ($HO_2\cdot$ на $OH\cdot$ -радикалы) и соответственно меняется физико-химическая обстановка не в пользу селективного превращения сырья [3].

Напомним коротко, что происходит при окислении, почему последствия, связанные с изменением его механизма, столь “катастрофически” отражаются на селективности процесса. Казалось бы, картина простая: с течением времени окисления, как правило, сильно снижается концентрация H_2O_2 и вследствие этого ухудшается процесс образования радикалов $HO_2\cdot$ и в системе доминируют в качестве активных центров радикалы $OH\cdot$ со всеми вытекающими отсюда последствиями – резким снижением эффективности и селективности окисления. Такая смена ведущих активных центров в химической системе трансформирует механизм окисления, обеспечивая постепенный переход от двухэлектронных стадий к одноэлектронным радикальным реакциям, т.е. от селективного окисления к случайному.

К дефициту H_2O_2 в первую очередь проявляют чувствительность $HO_2\cdot$ -зависимые элементарные реакции, что сказывается на селективности окисления субстрата. Вероятно, повышение концентрации радикалов $OH\cdot$ в реакционной среде губительно для субстрата (имеется в виду интенсификация деструктивных реакций).

Такова центральная проблема селективного окисления перекисью водорода. Есть ли выход из этой ситуации? Разумеется, речь идет лишь о том, какие следует создать условия, чтобы субстрат превращался с высокой селективностью в нужный продукт, а это, с точки зрения практических задач, не так уж мало.

В свое время $OH\cdot$ -радикалам уделялось большое внимание, однако достичь каких-либо заметных практических результатов не удалось. Например, такие основные “фабрики” $OH\cdot$ -радикалов, какими являются фентоновская и сходные с ней окислительно-восстановительные системы, проявили себя главным образом в качестве инициирующих систем, т.е. функционируют как “пусковые механизмы” радикальной полимеризации.

Поскольку основная причина падения селективности окисления с участием пероксида водорода связана с аккумулярованием в системе

ОН-радикалов, то поиск путей борьбы с этим явлением, т.е. искоренением причины, а не следствия, видится в следующих действиях:

секционная подача H_2O_2 в трубчатый (проточный) реактор;

разумное сокращение времени пребывания реагирующих веществ в реакционной зоне (с тем, чтобы исключить, по возможности, протекание реакции в условиях низкой концентрации H_2O_2 ;

разработка эффективных каталитических систем, моделирующих отдельные принципы функционирования ферментов.

Успеха в этом вопросе, вероятно, следует ожидать и в области "чистого" катализа окислительных процессов, когда окисление субстрата происходит в тесном контакте с катализатором, т.е. последний образует активный интермедиат либо с субстратом, либо с окислителем (а возможно, и с обоими реагентами).

Таким образом, путем исключения свободно-радикальных интермедиатов субстрата в принципе можно повысить селективность без ограничения. Так, при жидкофазном эпоксидировании органическими гидроперекисями селективность процесса зависит от двух факторов [4]: 1) если между катализаторами (сильные окислители) и субстратом существует электронный перенос, то имеет место гомолитическое разложение ROOH , снижающее селективность процесса в целом; 2) при гетеролитическом присоединении субстрата к катализатору (слабые окислители), т.е. в отсутствие электронных переносов, главным образом идет селективное окисление.

Однако разработка практически полезных катализаторов гомогенного и гетерогенного катализатора, несмотря на четкое понимание проблем общего характера, наталкивается на трудности, связанные с решением частных задач по конструированию катализатора целевого назначения. Между тем, в настоящее время радикальные реакции занимают важное место в органическом синтезе и катализе. Они успешно стали конкурировать с другими методами синтеза, основанными на гетеролитических реакциях [5].

Многогранность проблем, возникающих при исследовании окислительных реакций в различных фазах и системах, осложняет процесс составления "общего чертежа" – реакционного механизма окисления. В этом плане наиболее удачной моделью представляются гомолитические реакции окисления (автоокисления), которые, как известно, протекают по свободнорадикальному механизму. В реакциях автоокисления катализ разложения ROOH (в простейшем случае H_2O_2), хотя и играет ключевую роль, но не исключает главнейшей проблемы гомолитического окисления – селективности.

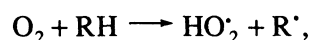
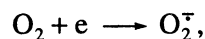
В системе автоокисления каталитическому действию, как правило, подвергается лишь

начальная стадия – распада, – а на другие стадии катализатор обычно либо совсем не оказывает влияния, либо сильно сужает возможности по подбору катализаторов для селективного гомолитического окисления.

При высокотемпературных гомолитических реакциях окисления углеводородов необходимо учитывать то обстоятельство, что разница в реакционной способности различных связей С–Н по отношению к радикальной атаке становится незначительной, что приводит к образованию широкого набора продуктов реакции.

Одно из многообещающих решений по преодолению известных трудностей следует ожидать в области сопряженных каталитических систем, моделирующих работу ферментов окисления, где поиски и усилия катализаторов направлены на иммобилизацию комплексов переходных металлов – аналогов активных центров ферментов. Вероятно, в перспективе сочетание катализа и химического сопряжения дает нетривиальное направление в поиске путей для селективного преобразования вещества по окислительному механизму.

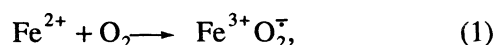
В реакциях окисления исследователь часто сталкивается с проблемой активации самих окислителей (в общем случае, активация малых молекул [6]). Так, например, сравнительно низкая реакционная способность O_2 , H_2O_2 и O_3 в мягких условиях требует для перевода их в активное состояние предварительной активации либо термическим, либо каталитическим путем, с помощью комплексов переходных металлов, либо воздействием излучения. Активация O_2 путем его одноэлектронного восстановления связана с затратой энергии



$$\Delta G_{298}^0 = 15.4 \text{ кДж/моль};$$

и этот термодинамически невыгодный путь ферменты преодолевают за счет одновременного переноса двух или более электронов.

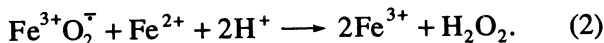
Отметим важную деталь: молекулярный кислород, который в основном состоянии триплетен (бирадикал), вступает только в одноэлектронные реакции с органическими соединениями и поэтому в реакционную систему при гомогенном окислении обязательно генерируются свободные радикалы. Активация O_2 переходными металлами, и, в частности, ионами железа, приводит к образованию связанного кислорода в виде "суперокисного" иона,



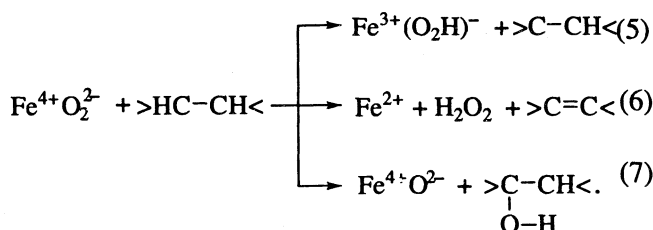
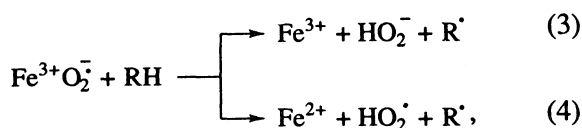
который, как правило, не присоединяет протон. Но он, кооперируясь с Fe^{2+} , образует другой

комплекс “перекисного” типа – $\text{Fe}^{4+}\text{O}_2^{2-}$, легко реагирующий с протонами в кислой среде.

Суммарная реакция описывается следующим уравнением:



Образующиеся по реакциям (1) и (2) активные формы кислорода еще не готовы к селективному взаимодействию с субстратом, так как они в принципе могут участвовать в различных реакциях, в том числе и в нежелательных:



Из механизма (1) – (7) очевидно, что варьированием условиями окисления можно процесс направить преимущественно в сторону селективного образования определенного продукта. Так, например, по реакционному каналу (7) можно высокоселективно получать кислородсодержащие соединения в одну стадию (монооксигенирование). Сравнительная легкость протекания этих реакций связана с тем, что металлокомплексы, являясь как бы “мягкими кислотами”, координируют такие “мягкие” основания, как олефины, N_2 , CO и т.д. с образованием нестабильных комплексов, обеспечивающих каталитическое превращение субстрата [6].

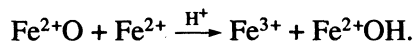
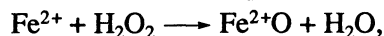
Другим классом реакций селективного окисления субстратов является синхронный перенос двух электронов по реакции (6), показывающей принципиальную возможность мягкого и селективного окисления органических веществ, что имеет важное значение для создания принципиально новых технологических процессов окисления.

Интересно заметить, что замена O_2 на H_2O_2 в рассматриваемых системах приводит в одних случаях к значительному ускорению селективного окисления [7], а в других – к образованию новых, ранее не наблюдаемых продуктов [8]. Это объясняется тем, что H_2O_2 в реакциях окисления молекулярным кислородом является всегда промежуточным продуктом эндогенного происхождения и ее влияние на механизм превращения субстрата и восстановления O_2 до H_2O_2 занимает ключевое место. Кроме того, H_2O_2 является эндогенным продуктом метаболического цикла и это обстоятельство усиливает интерес биохимиков к новым теоретическим представлениям в области окисления

перекисью водорода и модельным окислительно-восстановительным системам, включающим экзогенную перекись водорода, так как механизм действия последней в принципе не отличается от действия эндогенного пероксида водорода.

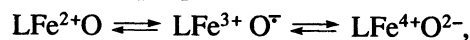
Поэтому важное значение также приобретают вопросы, связанные с путями и методами активации экзогенного H_2O_2 , в их решении немалую помощь оказывают модельные системы, имитирующие отдельные свойства и функции биологических аналогов – биоокисление ферментами каталазы, пероксидазы и монооксигеназы. С другой стороны, успехи в деле расшифровки отдельных деталей химического механизма каталазных и пероксидазных реакций с помощью модельных систем позволяют в конечном итоге эффективно усовершенствовать модельные конструкции катализаторов селективного окисления.

В подавляющем большинстве работ подчеркивается, что наиболее удачными для изучения окислительно-восстановительных процессов являются системы переходный металл– H_2O_2 . Что же касается двухэлектронного окисления иона железа пероксидом водорода в одну стадию, то его механизм был предложен еще в 1932 г. [9] и экспериментально обоснован в работе [10]:



Эти теоретические представления на последующих этапах развития механизма окисления оказались весьма плодотворными: до сегодняшнего дня феррил-ион Fe^{2+}O рассматривается в биологическом окислении как промежуточный гидроксидирующий интермедиат.

В настоящее время одностадийный двухэлектронный механизм окисления пероксидом водорода ионов железа [11], меди [12], лантаноидов [13] экспериментально установлен и результаты не вызывают сомнений. Это выгодно отличает механизм окисления пероксидом водорода от механизма окисления молекулярным кислородом, так как, в последнем случае, как уже отмечалось, в системе неизбежно образуются OH -радикалы. Необычная реакционная способность феррил-иона выражается в том, что он, в зависимости от окислительно-восстановительных и стерических характеристик субстрата, может проявлять химические свойства, характерные для атомарного кислорода, либо для OH -радикала, либо для сверхокисленного иона железа – двухэлектронного акцептора – благодаря существованию следующих взаимопревращающихся состояний:



где L – лиганд органической или неорганической природы. Есть указания на то, что в водном растворе эта частица легко распадается на продукты одноэлектронного переноса с явлением в системе свободного OH -радикала.

Таким образом, из сказанного выше следует, что для активации O_2 и H_2O_2 ионы переходных металлов должны находиться в восстановленной форме, что позволяет в общих чертах сформулировать некоторые рекомендации по усовершенствованию катализаторов окисления:

следует использовать сверхокисленные ионы переходных металлов, которые способны вести одностадийное двухэлектронное окисление (достигается за счет окисления металла кислородом и H_2O_2);

переходные металлы должны обладать свойствами умеренных окислителей и восстановителей, в противном случае возникнут трудности с осуществлением каталитического цикла;

субстраты по возможности должны быть восстановителями, способными окисляться по двухэлектронному механизму в один акт;

желательно вводить в реакционную систему ионы металлов в сверхокисленном состоянии;

пространственное строение субстрата и катализатора не должно препятствовать их взаимодействию.

Реализация высокоселективных двухэлектронных процессов каталитического окисления с использованием H_2O_2 , по существу, позволяет разработать принципиально новый технологический путь превращения субстратов в целевые продукты, минуя стадии образования субстратных интермедиатов, создающих дополнительные каналы расходования субстратов на образование побочных продуктов.

Одноэлектронные реакции достаточно широко распространены в химии и описываются в рамках теории цепных радикальных реакций. Однако селективного превращения в подобных системах добиться трудно, так как субстратные интермедиаты сложно заставить расходоваться в каком-то одном преимущественном направлении.

В общем случае решение проблемы селективности цепных радикальных реакций зависит от удачной комбинации различных условий проведения процесса, и, к сожалению, не всегда удается найти оптимальное сочетание. Кардинальное улучшение показателей цепных процессов окисления в сторону селективности их протекания, с нашей точки зрения, должно решаться путем синхронного двухэлектронного окисления. Не лишена смысла попытка с помощью относительно сложных свободных радикалов вызвать в реакционной среде двухэлектронное окисление субстрата без его перехода в состояние интермедиата.

На поверхности гетерогенного катализатора существуют различные формы активного кислорода [14, 15], которые при соответствующих условиях могут трансформировать субстрат в нескольких направлениях. Качественные характеристики активных форм O_2 , как правило, зависят от методов приготовления и активации катализаторов и редко поддаются сознательному управлению, т.е.

создаются подчас трудноразрешимые преграды на пути повышения селективности.

В этом отношении предпочтение отдается металлокомплексному катализу, в котором путем варьирования природы лигандов и растворителей можно вести целенаправленное регулирование активности катализатора. В сочетании с мягкими условиями это обеспечивает в конечном итоге высокую селективность процесса. Тем не менее, металлокомплексные катализаторы имеют ряд принципиальных недостатков по сравнению с гетерогенными: необходимость отделения продуктов реакции от катализатора, их сравнительная термическая неустойчивость и в большинстве случаев относительно низкая производительность.

Таким образом, в данной статье очерчен круг характерных методологических подходов и кинетических оценок сопряженных процессов окисления, позволяющих найти "нить Ариадны", показывающую, в каком направлении надо искать пути к решению вопроса об "амплификации активных центров" – увеличение концентрации однотипных активных центров в реакционной среде. Все это можно получить лишь в результате опыта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полтораки О.М., Чухрай Е.С. Физико-химические основы ферментативного катализа. М.: Высш. шк., 1971. С 336.
2. Замараев К.И., Жидомиров Г.М. // Тез. докл. V Международного симп. по связям между гомогенным и гетерогенным катализом. Новосибирск, 1986. Т. 1. С. 24 - 68.
3. Нагиев Т.М. Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. С. 216.
4. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. С. 300.
5. Nikishin G.J. Abstr. of Pap. of VI Intern. Conf on Org. Synthesis. Moscow, 1986. P.L. – O₂.
6. Шилов А.Е. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 31. № 1. С. 26.
7. Breslow R., Lukens J. // J. Biol. Chem. 1969. V. 235. P. 292.
8. Norman R.O.C., Rodder G.K. // Biol. Chem. Soc. 1962. № 4. P. 138.
9. Bray W.S., Gorin M.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 2324.
10. Cahill A.F., Taube H. // Ibid. 1952. V. 74. P. 2312.
11. Czapski G., Sumumi A., Meisel D. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. P. 3271.
12. Штамм Е.В. Катализ окисления аскорбиновой кислоты ионами меди: Дис. ... канд. хим. наук. М., 1975. С. 120.
13. Лупенко-Бурмакина А.В., Лезина Г.Г., Емельянова В.Б. и др. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. № 12. С. 3013.
14. Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 1. С. 43.
15. Czandern A.W. // J. Coll. Interface Sci. 1967. V. 21. P. 500.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 542.61

ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОТ СТРОЕНИЯ ЭКСТРАГЕНТОВ (ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ)

© 1994 г. А. М. Розен, Б. В. Крупнов

Поступила в редакцию 18.05.93 г.

Обсуждены возможности прогнозирования экстракционной способности теоретическими методами на основе корреляционных уравнений квантовой химии и теории регулярных растворов. Показано, что прогнозирование на основе корреляционных уравнений требует достаточно широкой исходной базы данных. Квантово-химическим методом рассчитаны сродство экстрагентов к протону и энтальпии образования Н-комплексов. Показано, что эти характеристики являются надежными параметрами для предсказания экстракционной способности в изоэнтропийных сериях. Для количественных предсказаний экстракции предложен метод расчета изменения энтропии процесса. В случае физической экстракции показана возможность предсказания коэффициентов распределения на основе теории регулярных растворов.

Зависимость экстракционной способности (ЭС) органического реагента при извлечении неорганических веществ изучена во многих работах, созданы достаточно надежные методы прогнозирования. Несмотря на широкое применение экстракционных методов для извлечения и разделения органических веществ, надежных методов прогнозирования ЭС пока не найдено.

Цель данной работы – проанализировать возможность прогнозирования экстракционной способности (ЭС) теоретическими методами на основе корреляционных уравнений, квантовой химии и теории растворов. Рассмотрим два основных случая: первый – экстракция преимущественно на основе образования химической (электронодонорно-акцепторной, ЭДА) связи с извлекаемым веществом и второй – физическая экстракция на основе лишь ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ С ПОМОЩЬЮ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

В случае экстракции с образованием ЭДА-комплексов характеристикой экстракционной способности может служить константа экстракции (K) – константа равновесия гетерогенной химической реакции

$$A_{aq} + q\bar{L} = \bar{A}L_q, \quad K = [\bar{A}L_q] / [A][L]^q.$$

Черта сверху означает, что соединение находится в органической фазе.

Для описания и прогнозирования экстракционной способности в ряду соединений с постоянным реакционным центром и переменными заместителями могут быть использованы известное

эмпирическое уравнение Гаммета–Тафта [1] и полуэмпирическое уравнение Розена [2]. Оба уравнения фактически учитывают индукционный эффект и стерическое влияние заместителей при реакционном центре молекулы:

$$\lg(K/K_0) = \rho\Sigma\sigma^* + \delta\Sigma E_s, \quad (1)$$

$$\lg K = A - B\Sigma X - \rho\Sigma I, \quad (2)$$

где σ^* и E_s – индукционная и стерическая константы заместителя, X – его электроотрицательность, I – эффективная длина углеводородной цепочки. Для неразветвленных радикалов I равна числу атомов С в углеводородной цепочке заместителя (n_C); для разветвленных радикалов $I > n_C$.

По мнению некоторых исследователей (например, В.С. Шмидта [3]), уравнение (2), так же как и уравнение (1), является эмпирическим и основано на принципе линейности свободных энергий. Однако это неверно, выражение (2) имеет четкий физический смысл и было обосновано путем приближенных квантово-химических расчетов [4]. В этом подходе предполагали, что энергия связи пропорциональна сольватному числу и резонансному интегралу (β), а последний – интегралу перекрывания (s) орбиталей активных атомов экстрагента и экстрагируемого соединения. Согласно работе [5], величина последнего зависит от ковалентного интеграла перекрывания и степени ионности связи: $s = s_{ков}(1 - i)$, а i , в свою очередь, зависит от разности электроотрицательностей донорного и акцепторного центров (с учетом изменения зарядов). Найдено, что чувствительность к изменению строения определяется соотношением

$$B \sim qs_{ков}(1 - T/\Theta)b(X_{pc} - X_{Me}),$$

т.е. зависит от сольватного числа q , ковалентного интеграла перекрывания $s_{ков}$, чувствительности

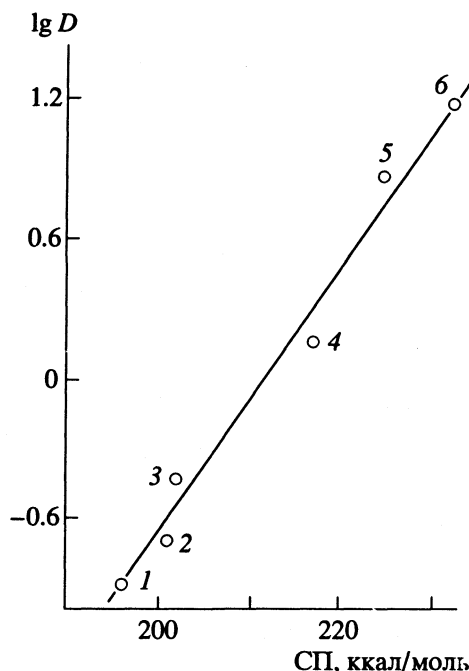


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения D лимонной кислоты от сродства к протону экстрагента: 1 – спирты, 2 – диалкилкетоны, 3 – циклогексанон, 4 – триалкилфосфаты, 5 – триалкилфосфиноксиды, 6 – триалкиламины.

электронной плотности к электроотрицательности b , разности электроотрицательностей реакционного центра и металла и наконец, от изокINETической температуры Θ . Член $B\Sigma X$ в уравнении (2) характеризует снижение электронной плотности и донорной способности функционального атома – реакционного центра вследствие оттягивания электронной плотности электрофильными заместителями, член $\rho\Sigma\chi_c$ – изменение энтропии при удлинении радикалов.

Электроотрицательность определяется по спектральным данным. При этом оказалось [4], что заряды на донорном атоме экстрагента, полученные в приближенном квантово-химическом расчете [6] или на основе метода выравнивания электроотрицательностей [7], зависят от суммы электроотрицательностей заместителей¹.

¹ Как было нами показано позднее [8], заряд на донорном атоме кислорода, рассчитанный квантово-химическим методом, не всегда коррелирует с электроотрицательностями заместителей и ЭС нейтральных органических соединений. Причиной этого может быть неадекватность используемого метода анализа заселенностей по Малликену (например, очевидным недостатком метода является деление пополам заселенности перекрывания при расчете полного заряда на атоме). Наибольшая погрешность, вероятно, должна проявляться в сильно полярных соединениях. Более надежна оценка эффективных зарядов по энергиям орбитальных уровней, полученных из неэмпирического квантово-химического расчета. Оцененные этим методом заряды на донорном атоме кислорода коррелируют с ЭС в широком ряду экстрагентов с различным реакционным центром.

В работе [9] было показано, что из уравнения (2) можно получить уравнение (1). При этом

$$X = 2.07 + \sigma^*/2; \quad \sigma^* = 2(X - 2.07).$$

При экстракции фосфорорганическими соединениями удобен вариант уравнения (1), предложенный Кабачником [10]

$$\ln(K/K_0) = \rho^\Phi \Sigma \sigma^\Phi, \quad (3)$$

где σ^Φ – константа Кабачника. Преимущество использования константы σ^Φ состоит в том, что для алкоксильных групп не требуется введения эффективных значений, учитывающих резонансный эффект.

Если в ряду соединений изменяются не только заместители, но и реакционный центр, для прогнозирования ЭС может быть использована основность экстрагента или его сродство к протону (чем они выше, тем выше и ЭС). Как видно из рис. 1, логарифм коэффициента распределения лимонной кислоты [11] практически линейно зависит от сродства к протону экстрагентов – органических оснований [12, 13].

Электронодонорно-акцепторную экстракцию органических веществ (образование Н-связи мы также относим к ЭДА-взаимодействию) рассмотрим на примере извлечения галогенфенолов нейтральными фосфорорганическими соединениями (НФОС) ряда фосфаты $(RO)_3PO$ –фосфонаты $(RO)_2RPO$ –фосфинаты $(RO)R_2PO$ –фосфиноксиды R_3PO ($R = \text{Alk}$). Известно [14], что НФОС образуют с фенолами молекулярные моносольваты; коэффициенты распределения (D) фенолов при экстракции различными фосфатами приведены в работе [15], для трифенилфосфиноксида (ТФФО) – в работе [16]. Рассматривая реакцию



найдем, что константа экстракции равна

$$K = D/S_{\text{своб}} = y/(S_0 - y)x,$$

где y и x – концентрации фенола в органической и водной фазе (при уточненных расчетах следует учесть физическую растворимость фенола в растворителе $y_0 = P_0x$, полагая $y_{\text{эф}} = y - y_0$). В работе [15] использовано уравнение Кабачника и найдено, что

$$D(4F\text{-фенол}) = d + 1.61 \Sigma \sigma^\Phi. \quad (4)$$

По данным рис. 1 из [15] мы нашли, что значение ρ несколько ниже (1.51); значение константы экстракции парафторфенола трибутилфосфатом (ТБФ) при $S_0 = 3.6$ моль/л будет достигать 250 ($\lg K_{\text{ТБФ}} = 2.39$). Посмотрим, какой прогноз можно сделать на основе этого уравнения для ТФФО. Сумма констант Кабачника для ТФФО равна -1.44 и по корреляции [15] константа экстракции 4F-фенола должна составлять примерно 500. В действительности из данных [16] мы нашли значительно меньшее значение $K = 340$. Таким образом, прогноз по уравнению (4) несколько

завышает экстракционную способность ТФФО. Возможно, коэффициент "р" в [15] определен недостаточно надежно из-за малого изменения ($\Sigma\sigma^F$) в сравнительно узком ряду фосфатов.

Если прогнозировать изменение ЭС по уравнению (4), тогда константа экстракции при переходе от ТБФ к R_3PO должна значительно возрасти ($\Delta \lg K = 3.6$). Однако, если сделать экстраполяцию по уравнению типа (3) на основе ТБФ и ТФФО, мы получим значение $\rho = 0.71$ (вместо 1.61 у авторов [15]), то $\Delta \lg K$ должен возрасти в этом ряду лишь примерно на 1.7.

Таким образом, для прогнозирования ЭС с использованием корреляционных уравнений необходимо иметь данные о хотя бы двух точках в достаточно широком интервале изменения ΣX или $\Sigma\sigma$.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭС С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В последнее время для предсказания экстрагируемости широкое применение получили квантово-химические расчеты электронного строения экстрагентов, а также энергии тестовых реакций – сродства к протону, образования Н-связи с водой [8]. В некоторых простых случаях удается определить и энергию комплексообразования. Однако в этих работах рассматривалась только экстракция неорганических веществ. Обсудим возможность предсказания экстракции фенолов в серии фосфорорганических соединений на основе квантово-химического расчета.

Квантово-химическим методом MNDO/M мы рассчитали энергию комплексообразования ряда НФОС с фенолом и парафторфенолом. Результаты приведены в таблице. Как видно из таблицы, расчетные значения оказались близки к значениям, полученным на основе ИК-спектров и калориметрии. В последней колонке приведены значения сродства к протону (СП) этих экстрагентов, рассчитанные методом АМ1. При этом между энтальпией комплексообразования (ΔH) и СП имеется почти линейная корреляция, следовательно обе эти характеристики в равной степени могут быть использованы для прогнозирования экстракции фенолов.

Квантово-химический расчет дал нам величину ΔH комплексообразования, для прогнозирования экстракции необходимо знать также энтропию этого процесса, поскольку $-RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$. Если предположить, что экстракция фенолов нейтральными фосфорорганическими экстрагентами изоэнтропийна ($\Delta\Delta S = 0$) (как это утверждается в работе [17]), то изменение энтальпии в этой серии должно быть равно изменению энергии Гиббса. Тогда, согласно квантово-химическому расчету, логарифм константы экстракции фенолов должен возрастать в серии фос-

Энтальпия образования комплексов с фенолами и протоном (ккал/моль)

Экстрагент	Фенол		4F-Фенол		СП, расчет АМ1
	расчет MNDO/M	ИК-спектры [17]	расчет MNDO/M	калориметрия [18]	
(RO) ₃ PO	6.1	6.1	7.0	7.2	217.0
(RO) ₂ RPO	6.8	6.7			220.9
(RO)R ₂ PO	7.4	7.6			224.8
R ₃ PO	8.0	8.1	9.0	10.2	230.7

фаты–фосфиноксиды примерно на 1.4, а по данным Гольдштейн для 4F-фенола (тоже ΔH) это значение должно составлять 2.1.

Однако другие авторы нашли, что в этой серии энтропия изменяется, наблюдается компенсационный эффект [18, 19], т.е. имеется связь между ΔH и ΔS :

$$\Delta H = \Theta \Delta S + C, \quad \Delta G = \Delta H(1 - T/\Theta) + CT/\Theta, \quad (5)$$

где Θ – изокINETическая температура, которая, в принципе, может быть рассчитана независимо [20]. Авторы [18] нашли, что зависимость $\Delta H(\Delta S)$ для ЭДА-комплексов в широком диапазоне доноров и акцепторов описывается единым уравнением, $\Theta = 347$ К, что соответствует $\Delta G_{298} = 0.14\Delta H_{298} + C'$, т.е. изменение ΔG составляет лишь 14% изменения ΔH . Этому соотношению в ряду фосфаты–фосфиноксиды соответствует значение $\Delta \lg K = 0.14\Delta H/2.3RT = 0.20$.

Экспериментальные данные по экстракции фенола рядом нейтральных кислородсодержащих соединений приведены в работе [21]. Согласно этим данным, рост основности экстрагентов вызывает очень слабое возрастание ЭС. Так, при переходе от ТБФ к ТФФО логарифм константы экстракции возрастает на 0.1, что близко к изменению экстракции 4F-фенола ($\Delta \lg K = 0.14$), рассчитанному выше. Однако изменение этой величины в ряду фосфат–фосфиноксид достигает по этим данным лишь 0.3, т.е. в несколько раз меньше, чем при экстраполяции на основе корреляционных уравнений или на основе величин ΔH в предположении об изоэнтропийности реакционной серии, но в 1.5 раза больше, чем по величинам ΔH с учетом компенсационного эффекта при $\Theta = 347$ К. Последнее неудивительно, так как в работе [19] найдено, что единое уравнение является весьма грубым приближением (коэффициент корреляции не превышает 0.79, а Θ для различных фенолов меняется от 239 до 380 К).

Таким образом, учет величин ΔS по эмпирическому приближению (5) недостаточно надежен. Следовательно, для теоретического предсказания ЭС наряду с квантово-химическим определением

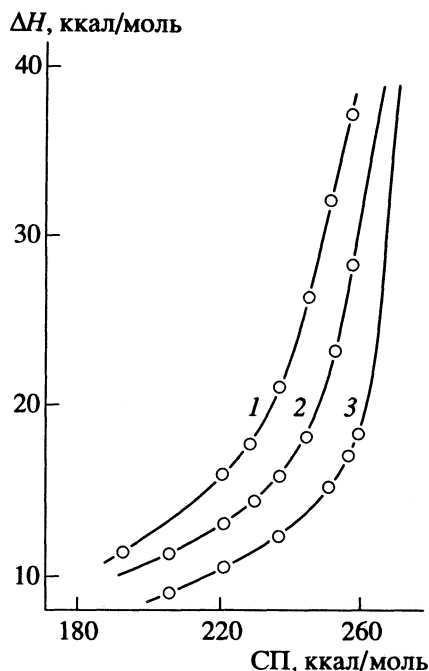


Рис. 2. Зависимости энтальпии образования Н-связи в комплексах с кислотами (1 – HNO_3 , 2 – F_3CCOOH , 3 – H_3CCOOH) от сродства к протону модельных фосфорильных соединений.

величин ΔH необходим теоретический расчет величин ΔS , что в настоящее время возможно.

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ О КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОМ ПОДХОДЕ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ЭКСТРАКЦИИ КИСЛОТ И ПРОБЛЕМЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Экспериментальные исследования [22] и квантово-химические расчеты [8] показали, что при экстракции азотной кислоты с возрастанием основности экстрагента (pK) при некотором ее значении $pK_{\text{тр}}$ происходит переход от молекулярных комплексов с Н-связью к комплексам с переносом протона, сопровождающееся резким возрастанием прочности комплекса и константы экстракции. Как следует из результатов расчетов, подобное явление наблюдается и при экстракции органических кислот (рис. 2). Значение $pK_{\text{тр}}$ тем ниже, чем сильнее кислота. В этом видится потенциальная возможность повышения коэффициента разделения кислот при их совместной экстракции путем подбора экстрагента с $pK > pK_{\text{тр}}$ для одной из кислот (например, в случае рис. 2 для CF_3COOH). Как видно из рис. 1, в области молекулярных комплексов кривые для уксусной и трифторуксусной кислот идут почти параллельно и энергии Н-связей отличаются незначительно (на 2 - 4 ккал/моль). Затем, когда $pK > pK_{\text{тр}}(\text{CF}_3\text{COOH})$, разница в энергии возрастает до 11 ккал/моль и далее почти не изменяется

при более высокой основности. Таким образом, для повышения эффективности разделения кислот следует выбирать экстрагент, ионизирующий одну из них. Например, для отделения сильной трифторуксусной кислоты от более слабых такими экстрагентами могут быть амины и аминоксиды. Кроме того, возможно, что этого эффекта можно добиться в полярной среде, способствующей ионизации и более слабых экстрагируемых кислот.

ФИЗИЧЕСКАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

Рассмотрим случай, когда компонент (0) распределяется между двумя фазами (1 и 2). В условиях равновесия коэффициенты активности компонента в обеих фазах равны: $a_{01} = a_{02}$; $c_{01}\gamma_{01} = c_{02}\gamma_{02}$. В этом случае при малых концентрациях распределяемого вещества ($c_0 \approx 0$) найдем коэффициенты распределения

$$D(0) = \gamma_{01}(0)/\gamma_{02}(0),$$

где $\gamma_{01}(0)$ и $\gamma_{02}(0)$ – коэффициенты активности распределяемого вещества при $c = 0$. В этом случае коэффициент распределения равен константе распределения. Для предсказания коэффициентов активности можно использовать теорию регулярных растворов Гильдебранда, согласно которой $RT \ln \gamma_{0i}(0) = B_{0i} = V_0(\delta_0 - \delta_i)^2$, где δ_0 , δ_1 и δ_2 – параметры растворимости экстрагируемого вещества и обоих растворителей ($\delta_i = (E_i/V_i)^{1/2}$, E_i – энергия испарения, V_i – мольный объем). Окончательно получим

$$RT \ln D(0) = 2V_0(\Delta_{\text{элст}} + \Delta_{\text{дисп}}), \quad (5)$$

где $\Delta = (\delta_1 - \delta_2)[0.5(\delta_1 + \delta_2) - \delta_0]$.

Индексы “элст” и “дисп” означают, что δ разделены на составляющие, обусловленные электростатическими (диполь-дипольным) и дисперсионными взаимодействиями [23]. Поскольку

$$E_{\text{элст}} = C_{\text{элст}}/r^6, \quad E_{\text{дисп}} = C_{\text{дисп}}/r^6,$$

$$C_{\text{элст}} = (2/3)(\mu^4/kT), \quad C_{\text{дисп}} = (3/2)\alpha^2\eta\nu \approx (3/2)\alpha^2I,$$

где α – поляризуемость, I – потенциал ионизации, то

$$\delta_{\text{элст}} = \delta(C_{\text{элст}}/(C_{\text{элст}} + C_{\text{дисп}}))^{1/2},$$

$$\delta_{\text{элст}} = \delta(C_{\text{дисп}}/(C_{\text{элст}} + C_{\text{дисп}}))^{1/2}.$$

Как видно из уравнения (5), коэффициент распределения зависит от разности параметров растворимости растворителей δ_1 и δ_2 , а также от разности между параметром растворимости, усредненным для обоих растворителей, и параметром растворимости распределяемого вещества δ_0 .

Чтобы повысить коэффициенты распределения, мы должны выбирать растворители, сильно различающиеся по своим параметрам растворимости, например, первый должен быть полярным, а второй – неполярным.

Таким образом, теория позволяет объяснить и предсказывать экстракционную способность как в случае химической экстракции, так и в случае физической экстракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд-во РГУ, 1966. 470 с.
2. Розен А.М., Николотова З.И. // Журн. неорганической химии. 1964. Т. 9. № 7. С. 1725.
3. Шмидт В.С. // Химия экстракции. Новосибирск: Наука, 1984. С. 96.
4. Розен А.М., Денисов Д.А. // Радиохимия. 1976. Т. 18. № 6. С. 921.
5. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. 168 с.
6. Wagner E.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 1. P. 161.
7. Раевский О.А., Бельский В.Е., Зверев В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. Т. 11. № 2. С. 249.
8. Розен А.М., Клименко Н.М., Крупнов Б.В. // Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по экстракции. Адлер, 1991. М., 1991. С. 16.
9. Розен А.М., Константинова Н.А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 161. № 1. С. 132.
10. Матрюкова Т.А., Кабачник М.И. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 10. С. 1751.
11. Jian Yu-M., Li D.-C., Su V.-F. / Proc. Int. Conf. of Solvent Extraction. ISEC-83. 1983. P. 517.
12. Конпель И.А., Мельдер У.Х., Пиквер Р.И. // Реакционная способность органических соединений. Тарту, 1980. Т. 17. № 4. С. 460.
13. Bollinger J.C., Houriet R. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5352.
14. Gramstad T. // Acta Chem. Scand. 1961. V. 15. № 7. P. 1337.
15. Коренман Я.И., Крюков А.И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 733.
16. Smol'skaya E.L., Egutkin N.L. // Proc. Int. Conf. of Solvent Extraction. Proc. ISEC-88. Moscow, 1988. V. 3. P. 342.
17. Шарапов Б.Н. Исследование электронодонорной способности нейтральных фосфорорганических экстрагентов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ВНИИХТ, 1975.
18. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Перепелкова Т.И. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 9. С. 1568.
19. Раевский О.А., Григорьев В.Ю., Соловьев В.П., Мартынов И.В. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 6. С. 1433.
20. Розен А.М., Денисов Д.А. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 1. С. 56.
21. Torgov V.G., Drozdova M.K., Nikolaeva I.N. et al. / Int. Solv. Extraction Conf. Org. Sub. ISECOS'92. Voronezh, 1992. V. 1. P. 195.
22. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 6. С. 1369.
23. Розен А.М. // Радиохимия. 1968. Т. 10. № 2. С. 273.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.11.17+546.185

МЕХАНИЗМ ВОЗВРАТНО-ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ
КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ФОСФАТОВ

© 1994 г. С. Г. Терешкова

Академия наук Беларуси, Институт общей и неорганической химии, Минск

Поступила в редакцию 26.05.93 г.

На основании результатов исследований кристаллогидратов фосфатов, проведенных методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и тонкослойной хроматографии, выдвинуты новые представления о механизме процессов дегидратации кристаллических солей, в частности о спиралеобразном характере (затухающая спираль) удаления воды, включающего стадии ее выделения, частичного возврата в систему, reagирования с продуктами гидролиза вещества и повторного выделения; циклы поглощения–выделения повторяются многократно. Механизм возвратно-последовательной дегидратации характеризуется нарастанием величины энтальпии $\Delta_r H_{298}^\circ$

(в пересчете на 1 моль удаляемой воды) от цикла к циклу, что обуславливает трудности в выделении остаточных количеств кристаллизационной воды, а также необходимость скачкообразного повышения температуры нагрева (а не длительности прогрева при одной определенной температуре) для удаления каждой ее последующей порции.

В топохимии широко распространено явление, когда твердые продукты дегидратации содержат остаточную воду, продукты декарбонизации углекислых солей (остаточную углекислоту), продукты денитрификации азотнокислых и аммонийных солей (остаточный азот) и т.д. Связь этих компонентов с основным веществом достаточно прочна, например, удерживание остаточной воды в кристаллогидратах фосфатов наблюдается и после весьма длительного нагрева при 700 - 900°C [1]. Сами же фосфаты, как зачастую и содержащие воду хлориды, нитраты, сульфаты, арсенаты, селениты при нагреве подвергаются гидролитическому распаду. При этом в продуктах срединных либо конечных стадий обезвоживания обнаруживаются изолированные протоны [2]. Кинетические кривые дегидратации таких соединений характеризуются тем, что в изотермических условиях потеря массы образцом через некоторое время резко замедляется и для удаления следующей порции воды необходимо повышение температуры нагрева. В [2] этот факт связывают с лабильностью образующихся при нагреве разупорядоченных фаз, которые при повышении температуры быстро перестраиваются в новое квазистабильное состояние с потерей некоторого количества воды, в результате чего скорость реакции резко замедляется. Качественно аналогичная кинетика характерна и для процессов пиролиза полимеров (органических соединений) с сопряженными связями, которую авторы [3] объясняют самостабилизацией остаточной твердой фазы за счет увеличения размеров систем сопряжения.

Нам представляется, что стойкое удерживание остаточной воды в кристаллогидратах, наличие изолированных протонов в продуктах дегидратации, гидролитический распад соединений в процессе нагрева, особенности кинетики, характеризующейся различной по величине предельной потерей массы при разных температурах, объединены общей закономерностью. В их основе лежит одна и та же причина, которая может быть связана со структурными особенностями дегидратируемых гидратов, прочностью водородных связей, образуемых молекулами воды в их решетках, и наличием таких связей с анионными атомами кислорода. При этом связи типа $\text{HOH} \dots \text{OH}_2$ либо должны отсутствовать, либо присутствовать в ограниченном количестве и не осуществляться через анионные атомы кислорода.

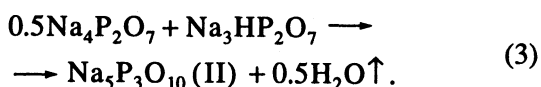
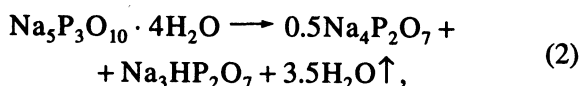
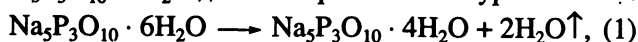
В [4 - 7] приведены результаты выполненного нами термохимического исследования кристаллогидратов $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. С помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ) изучена дегидратация этих кристаллогидратов в инертной газовой среде и на их примере показаны различия в поведении разных по структуре соединений. Циклотрифосфат $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дегидратируется в одну стадию, для него не характерен гидролитический распад, не образуются промежуточные продукты (кислые соли) и нагрев при любой температуре приводит к полной потере всей кристаллизационной воды, т.е. всех ее шести молекул. В решетке этого кристаллогидрата присутствуют различные по силе

водородные связи, причем преобладают связи типа $\text{HOH}\dots\text{OH}_2$, которые осуществляются либо непосредственно между соседними молекулами H_2O , либо через атомы кислорода фосфатного аниона и в итоге все шесть молекул кристаллизационной воды оказываются как бы связанными в одну смыкающуюся цепь [8]. При таком расположении отрыв одной из молекул H_2O вызывает лавинообразный последовательный отрыв остальных пяти. Процесс протекает так быстро, что фосфатная цепочка не успевает претерпеть сколько-нибудь серьезных силовых воздействий и не разрывается. Анионной перестройки не происходит.

По иному механизму дегидратируются кристаллогидраты $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Водородные связи в них, хотя по прочности и не отличаются существенно от образованных в $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6], зато различаются своей ориентацией и характером. В $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ отсутствуют связи типа $\text{HOH}\dots\text{OH}_2$ и все шесть молекул воды (изолированно друг от друга) оказываются связанными с кислородными атомами фосфатной цепочки. Молекулы воды здесь как бы разбеднены в объеме [9] и при их поочередном удалении структурная цепочка всякий раз испытывает силовые воздействия, которых не выдерживает и разрушается. В циклическом моногидрате $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеется только одна молекула воды, которая удерживается в его плотной кристаллической решетке [10], с одной стороны, за счет водородных связей (каждый протон образует одну внутри- и одну межмолекулярную водородную связь), а с другой – под воздействием координации близко расположенного от нее металла. Единственную молекулу кристаллизационной воды, занимающую малый молярный объем (плотно упакованную) не удается удалить без разрушения фосфатного кольца, хотя это разрушение и оказывается незначительным (на 10 - 15%).

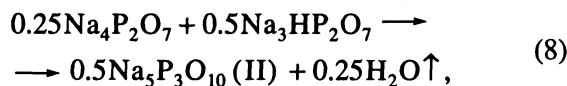
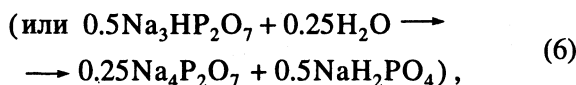
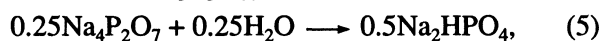
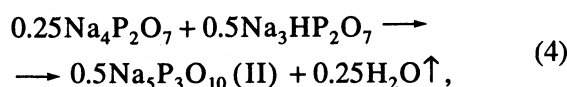
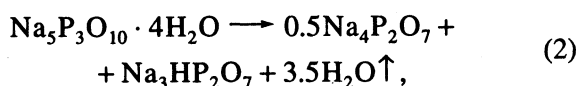
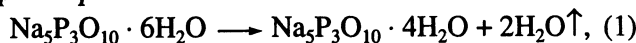
Кинетические кривые “потеря массы–время” ($\Delta m-t$) при нагреве $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в изотермических условиях выходят на горизонтальный участок, когда в образцах остается соответственно 0.5 и 0.07 молек. H_2O . Потеря массы в случае $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствует шести молекулам H_2O .

Проследим подробнее за особенностями дегидратации одного из кристаллогидратов, например линейного трифосфата натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Согласно Куимби [11], процесс дегидратации $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ должен протекать по уравнениям:



Приведенная схема описывает лишь ход процесса в его начале и при завершении, не объясняя, откуда в системе появляются ортофосфорные соли (их фиксирует ТСХ-анализ), почему молярное отношение ортофосфатов к пирофосфатам устанавливается близким к 1 и почему перед завершением обезвоживания происходит накопление пирофосфатов [12].

Если учесть, что образующиеся по реакции (2) пирофосфаты не индифферентны по отношению к газообразной воде, выделяющейся, например в соответствии с уравнением (3), и могут с нею взаимодействовать (при прохождении водяных паров через слой продукта), образуя ортофосфаты, то процесс можно представить в виде более расширенной схемы:



согласно которой часть выделившейся воды (например, 0.25 молек.) задерживается в системе и реагирует там с пирофосфорными солями, образуя протонсодержащие ортофосфаты. Ортофосфаты на следующей стадии рекомбинируют, вновь образуя пирофосфаты (стадия их накопления) и выделяя воду и, наконец, рекомбинируют уже индивидуально пирофосфаты, превращаясь в трифосфат и выделяя оставшуюся воду. Процесс завершается. Заметим, что взаимодействие выделяющейся по реакции (3) воды с пирофосфатами, образующимися по реакции (2), есть не что иное, как возврат части воды в систему и ее повторное участие в реакционных актах этой системы. Количество возвратившейся в систему воды должно соответствовать тому количеству продуктов распада трифосфата, которое способно с этой водой провзаимодействовать (реакции (5) или (6)). Как показали эксперимент и последующие расчеты, доля воды, удаляющейся в атмосферу и возвращающейся в систему, может быть определена с помощью ТГ-кривой нагрева кристаллогидрата $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в инертной газовой среде либо с помощью кинетических кривых обезвоживания трифосфата в изотермических условиях. Кривая ТГ выходит на наклонное плато, когда в веществе остается ~0.5 молек. H_2O

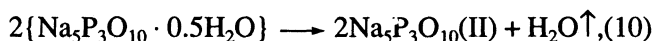
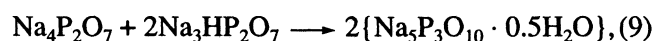
из шести, что составляет 8.3(3)%. Если учесть то обстоятельство, что в продуктах дегидратации $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ постоянно фиксируются протон-содержащие соли (даже после полного завершения обезвоживания [12]), можно принять, что процесс до конца не идет, поэтому возврат воды в систему и ее удаление (поглощение–выделение) не происходят однократно. Скорее всего, это многоциклового процесс, и в каждом его цикле доля возвращающейся в систему воды будет составлять столько же, сколько 0.5 от 6 молек., т.е. 8.3(3)% от содержания воды на данный момент времени. Схематически последовательность выделения молек. H_2O из $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно представить следующим образом:

содержалось	удалилось	осталось
6	5.5	0.5
0.5	0.4583(3)	0.04167
0.04167	0.0382	0.00347
0.00347	0.00318	0.000289
0.000289	0.000265	0.0000242
0.0000242	0.0000221	0.0000021

и т.д.

Здесь не приведены величины, характеризующие удаление первых двух и следующих 3.5 молек. H_2O (в сумме 5.5 молек.). Первые две молекулы воды удаляются без возврата в систему (распада трифосфата еще не произошло), а из 3.5 следующих молекул ее часть в 0.31818 молек. должна вернуться в систему и принять участие в реакциях (5), (6). Следует заметить, что удаление воды в атмосферу – эндотермический процесс (реакции ((1) – (4), (7), (8)), а ее взаимодействие с продуктами распада трифосфата – экзотермический процесс ($\Delta_r H_{298}^\circ = -17.3$ ккал/моль для реакций (5), (6) [6]); оба процесса ответственны за суммарную энталь-

пию удаления воды на каждой из стадий многоциклового процесса. Если на первых стадиях вклад энтальпии от экзотермических реакций в суммарную энтальпию удаления воды существен (в результате энтальпия удаления 1 молек. H_2O ($\Delta_r H_{298}^\circ = 13.02$ ккал/моль) становится по величине даже меньше, чем для условно прямой дегидратации (13.3 ккал/моль, (реакция (1))), то на последующих стадиях он нивелируется за счет повторения актов реконденсации продуктов и выделения воды. В результате суммарная энтальпия удаления воды (в расчете на 1 молек. H_2O) растет после каждого возврата воды в систему, начиная с третьего, на 1.1 ккал/моль. Часть этого прироста в 1.0 ккал/моль можно проиллюстрировать на примере гипотетических процессов:



и реакции



когда между $\Delta_r H_{298}^\circ = 14.3$ ккал/моль для (11), с одной стороны, и $\Delta_r H_{298}^\circ = 13.3$ ккал/моль для (10), с другой, возникает разность в 1.0 ккал/моль, соответствующая реакции образования промежуточного гипотетического комплекса (9). Вторая составляющая прироста энтальпии в 0.1 ккал/моль возникает в результате всех актов реакционного цикла. С учетом указанных актов значения суммарной постадийной энтальпии удаления воды $\Delta_r H_{298}^\circ$, ккал/моль из $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на 1 молек. H_2O) при последовательном выделении 2, 3.5, 0.4583, 0.0382, 0.00318, 0.000265, 0.0000221, ... молек. H_2O можно расположить в ряд: 13.3, 13.02, 14.1, 15.2, 16.3, 17.4, 18.5, ... ккал/моль. По-видимому, вследствие уменьшения значения $\Delta_r H_{298}^\circ$ на втором этапе (13.02 ккал/моль, выделение 3.5 молек. H_2O) на левой стороне ДСК-кривой нагревания $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проявляется изгиб, в отличие от ДСК-кривой прямой дегидратации $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1).

В соответствии с изложенным, суммарную энтальпию удаления воды из $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ = & (13.3 \times 2) + (13.3 \times 3.5 + 14.3 \times 0.31818 - \\ & - 17.3 \times 0.31818) + (14.3 \times 0.4583 + 15.3 \times 0.04167 - \\ & - 17.3 \times 0.04167) + (15.3 \times 0.0382 + 16.3 \times 0.00347 - \\ & - 17.3 \times 0.00347) + (16.3 \times 0.00318 + 17.3 \times \\ & \times 0.000289 - 17.3 \times 0.000289) + (17.3 \times 0.000265 + \\ & + 18.3 \times 0.0000242 - 17.3 \times 0.0000242) + (18.3 \times \\ & \times 0.0000221 + 19.3 \times 0.0000021 - 17.3 \times 0.0000021) + \\ & + \dots \approx 79.3 \text{ ккал/моль} \end{aligned}$$

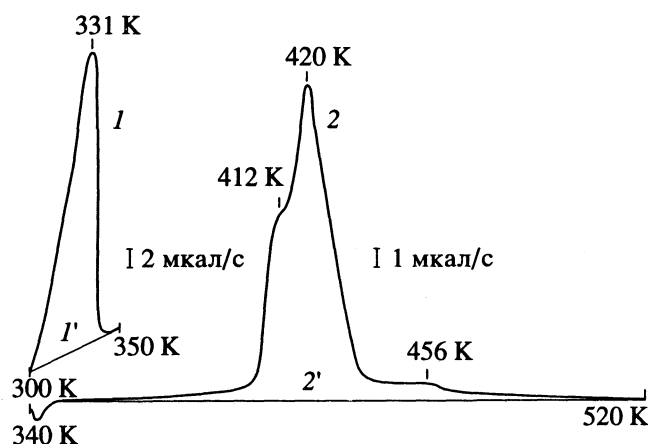


Рис. 1. ДСК-кривые нагревания гексагидратов: 1 – $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.50 мг), 2 – $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4.83 мг); скорость нагрева: 1 – 5, 2 – 20 К/мин; 1' и 2' – базовые линии.

или в виде:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ = & 2 (\Delta_f H_{298}^\circ)^* + 3.5 (\Delta_f H_{298}^\circ)^{**} + \\ & + (m - m') (\Delta_f H_{298}^\circ)^{***} \sum_{i=1}^{\infty} x^i + \\ & + (m - m') (\Delta_f H_{298}^\circ)'_{i \geq 3} \sum_{i=3}^{\infty} x^{(i-1)} (i-2), \end{aligned} \quad (12)$$

где m – число молек. H_2O в кристаллогидрате, равное 6; m' – число молек. H_2O , остающихся в веществе после предельной потери массы при изотермическом нагреве, равное 0.5; i – число циклов; x – доля участвующих в цикле молек. H_2O , равная m'/m ; $(\Delta_f H_{298}^\circ)'_{i \geq 3}$ – прирост энтальпии в пересчете на выделение и поглощение 1 молек. H_2O в каждом цикле, начиная с третьего, $(\Delta_f H_{298}^\circ)'_{i \geq 3} = 1.1$ ккал/моль; $(\Delta_f H_{298}^\circ)^* = 13.3$ ккал/моль; $(\Delta_f H_{298}^\circ)^{**} = 13.02$ ккал/моль; $(\Delta_f H_{298}^\circ)^{***} = 14.1$ ккал/моль.

Из формулы (12) имеем

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ = & 2 (\Delta_f H_{298}^\circ)^* + 3.5 (\Delta_f H_{298}^\circ)^{**} + \\ & + m' (\Delta_f H_{298}^\circ)^{***} + (\Delta_f H_{298}^\circ)'_{i \geq 3} (m')^2 / (m - m'). \end{aligned} \quad (13)$$

Расчет по уравнениям (12), (13) дает для стандартной энтальпии многоступенчатых и многоцикловых превращений $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ значение $\Delta_f H_{298}^\circ = 79.3$ ккал/моль, совпадающее с полученным экспериментально (79.2 ± 1.7 ккал/моль [4]) и близкое к рассчитанному (79.8 ккал/моль) в предположении протекания всего процесса в одну стадию (условно прямая дегидратация). В последнем случае энтальпия удаления 1 молек. воды на любом его этапе не должна изменяться и должна составлять 13.3 ккал/моль (реакция (1)). В действительности же эксперимент фиксирует согласующееся с формулой (12) возрастание энтальпии. Так, суммарная энтальпия удаления последних 4.697 молек. H_2O из $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в соответствии

с формулой многоциклового процесса, должна была бы составить 68.6 ккал/моль (14.6 ккал/моль для 1 молек. H_2O), а в случае условно прямой дегидратации 62.6 ккал/моль (13.3 ккал/моль для 1 молек. H_2O). Экспериментальное значение в 67.2 ккал/моль [4] незначительно отличается от вычисленного по формуле (12). То же наблюдается и на стадиях удаления остаточных 0.782, 0.623 и 0.903 молек. H_2O . Для них (в пересчете на 1 молек.) экспериментально получены значения $\Delta_f H_{298}^\circ$, равные 14.7, 14.1 и 14.9 ккал/моль, в отличие от 13.3 ккал/моль для условно прямой дегидратации.

Совпадение вычисленных по предлагаемой формуле и экспериментальных величин свидетельствует о том, что дегидратация $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ является многостадийным процессом, включающим многократно повторяющиеся циклы выделения–поглощения H_2O . Заметим, что последние доли кристаллизационной воды перед удалением в атмосферу должны бесконечное число раз возвратиться в систему и выделиться вновь, т.е. проделывать множество кругооборотов. После каждого из них уменьшается доля сохраняющейся в веществе воды (кривая в форме затухающей спирали, рис. 2), а энтальпия ее удаления увеличивается и перед завершением процесса должна вырасти до очень большой величины.

Принимая во внимание математическую зависимость энтальпии реакций от температуры, можно объяснить, почему даже после значительного нагрева в кристаллогидратах фиксируются остатки воды и почему для удаления каждой следующей порции воды необходимо скачкообразное повышение температуры, а не длительный прогрев при какой-либо температуре.

Формула (12) после некоторого видоизменения и конкретизации входящих в нее параметров описывает и процессы дегидратации циклического трифосфата натрия $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6]. Для процессов обезвоживания этого кристаллогидрата характерны два значения прироста энтальпии (6.85 и 5.433(3) ккал/моль), в отличие от единственного (1.1 ккал/моль) для $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Иной

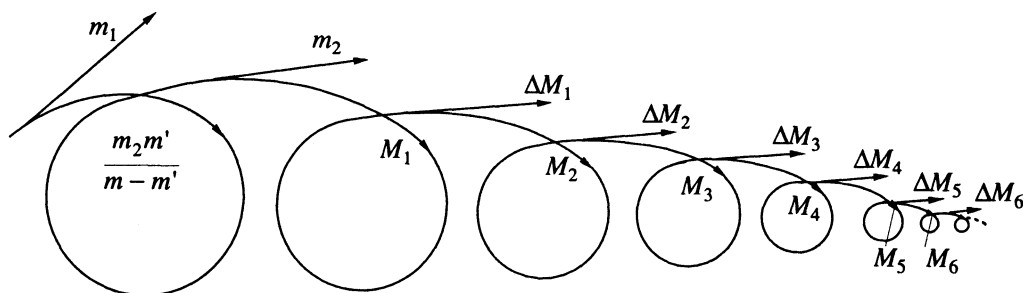


Рис. 2. Изображение процессов дегидратации в форме кривой затухающей спирали; $M_i = (m')^{i+1}/m^i$, $\Delta M_i = (m - m')(m'/m)^i$, $i = 1, 2, \dots$ Для $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $m_1 = 2$, $m_2 = 3.5$, $m = 6$, $m' = 0.5$.

является и доля воды, участвующей в циклах выделения–поглощения. В этом случае, как и в предыдущем, следует отметить хорошее совпадение вычисленных в соответствии с формулой (12.86, 6.43, 5.52 ккал/моль) и экспериментально определенных (12.9, 6.4, 5.6 ккал/моль соответственно) величин [6].

Вероятно, многоцикловыми могут быть не только процессы удаления, но и процессы поглощения веществом водяных паров. В этом случае должна наблюдаться зависимость количества поглощаемой воды от температуры, обратная полученной для процессов обезвоживания (меньшее поглощение при более высокой температуре), а также достигаться разная максимальная по величине степень поглощения при разных температурах, что наблюдалось в [13], хотя сам процесс гидратации $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ (I, II) и осложнялся рядом побочных факторов.

Таким образом, на основании проведенного эксперимента (ТСХ, ТГ, ДСК) выдвинуты новые представления о механизме процессов дегидратации кристаллических солей, в частности о спиралеобразном характере (затухающая спираль) удаления воды, включающем стадии ее выделения, частичного возврата в систему, реагирования с продуктами гидролиза и повторного выделения. Циклы поглощения–выделения повторяются многократно. При поглощении кристаллизационная вода превращается в конституционную воду, включаясь в состав формирующихся веществ, и только после взаимодействия этих веществ между собой (реконденсация) вновь выделяется, при этом в атмосферу удаляется лишь часть воды, а другая ее часть вновь возвращается в цикл. Доля участвующей в каждом цикле воды сохраняется одной и той же, а ее величина зависит от состава и строения исходного вещества.

По-видимому, кругооборот воды в природе характерен и для химических процессов с ее участием. Не исключено, что роль паров воды могут выполнять и другие газообразные вещества, а процессы протекают не только с неорганическими, но и с органическими соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воскресенская Н.К., Соколова И.Д. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 10. С. 1894.
2. Макатун В.Н. Химия неорганических гидратов. Мн.: Наука и техника, 1985.
3. Богуславский Л.И., Ващенко А.В. Органические полупроводники и биополимеры. М.: Наука, 1968.
4. Galogaza V.M., Tereshkova S.G., Prodan E.A. // Thermochimica Acta. 1989. V. 142. P. 265.
5. Терешкова С.Г., Продан Е.А., Галогаж В.М. // Докл. АН БССР. 1990. Т. 34. № 5. С. 433.
6. Терешкова С.Г., Продан Е.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 10. С. 2604.
7. Продан Е.А., Терешкова С.Г., Сотникова-Южик В.А. // Докл. АНБ. 1993. Т. 37. № 1. С. 45.
8. Tordjman J., Guitel J.C. // Acta Cryst. 1976. V. B. 32. P. 1671.
9. Wiench D.M., Jansen M., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. B. 488. S. 80.
10. Ondik H.M. // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 226.
11. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. Мн.: Наука и техника, 1969. С. 77.
12. Сотникова-Южик В.А. Кинетика и механизм дегидратации гексагидрата триполифосфата натрия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Мн.: ИОНХ АН Беларуси, 1971.
13. Булавкина Н.В. Кинетические закономерности взаимодействия триполифосфатов натрия и калия с парами воды: Дис. ... канд. хим. наук. Мн.: ИОНХ АН Беларуси, 1983.

УДК 536.421.1

РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ АДИАБАТИЧЕСКОЙ И ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТЕЙ В МОДЕЛЬНОМ КРИСТАЛЛЕ И СТЕКЛЕ ПРИ НАЛИЧИИ ВАКАНСИИ МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 1994 г. А. К. Ашуров*, Х. Насруллоев**, О. К. Халилов***

*Академия наук Республики Таджикистан, Физико-технический институт им. С.У. Умарова, Душанбе

**Таджикский государственный университет, Душанбе

***Джизахский филиал Ташкентского политехнического института

Поступила в редакцию 14.05.92 г.

Модифицированным методом молекулярной динамики рассчитаны коэффициенты адиабатической и изотермической сжимаемостей в модельном кристалле и стекле в интервале температур 10 - 110 К, при наличии вакансии. Показано, что в этих моделях существует ряд фазовых переходов как в бездефектном, так и в дефектном состоянии системы.

В данной работе модифицированным методом молекулярной динамики (МММД) [1] была исследована молекулярно-механическая модель кристаллического аргона с потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса. Вакансией считалось отсутствие частиц в узле гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. После выхода системы в равновесную область был рассчитан ряд термодинамических и спектральных характеристик модели. Принадлежность данной системы к одной из фаз (кристалл, стекло, жидкость) исследовалась тщательным образом. Кроме скачков термодинамических величин особое внимание уделяли критерию Линдемана, самодиффузии и структурным характеристикам модели (последние данные будут опубликованы в следующих статьях).

На рис. 1 и 2 приведены зависимости коэффициентов адиабатической и изотермической сжимаемостей (β_S и β_T) от концентрации вакансий при различных значениях температуры. Вначале рассмотрим температурную зависимость коэффициентов β_S и β_T в модели кристалла и стекла при числе $N = 108$ частиц в системе. Видно, что температурная зависимость коэффициентов β_S и β_T как бы состоит из трех ветвей. Первая ветвь (кристаллическая) – при изменении температуры до ~60 К – была достаточно тщательно проанализирована в работе [2], однако вывода о наличии фазового перехода не было сделано. Использование всей числовой информации (рис. 1 и 2) позволяет сделать вывод о существовании фазового перехода кристалл–стекло в модели из $N = 108$ частиц в области ~60 К. Скачок коэффициентов β_S и β_T составляет ~5 и ~8% (экстраполяционная оценка). Вторая ветвь (~60 - 90 К) температурной зависимости коэффициентов β_S и β_T оканчивается

фазовым переходом стекло–жидкость. Этот фазовый переход не вызывает сомнения (см. таблицу). Третья ветвь (жидкостная) не анализировалась, $T = 90 - 110$ К.

В первой ветви в бездефектной модели коэффициент β_S в интервале 10 - 60 К увеличивается на ~45.2% (по отношению к величине при 10 К), а в интервале ~60 - 89 К на ~47.4% (по отношению к значению $T \sim 60$ К). Коэффициент β_T в указанных интервалах температур увеличивается на 86.4 и 206% соответственно. Как видно, температурные зависимости коэффициентов β_S и β_T для модели из $N = 108$ частиц отличаются друг от

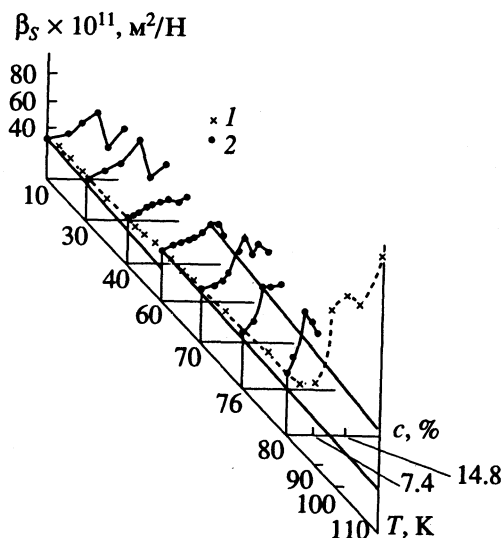


Рис. 1. Зависимости коэффициента адиабатической сжимаемости (β_S) от концентрации вакансий (c) при различных значениях температуры: 1 – в модели из $N = 108$ частиц, 2 – в модельной системе.

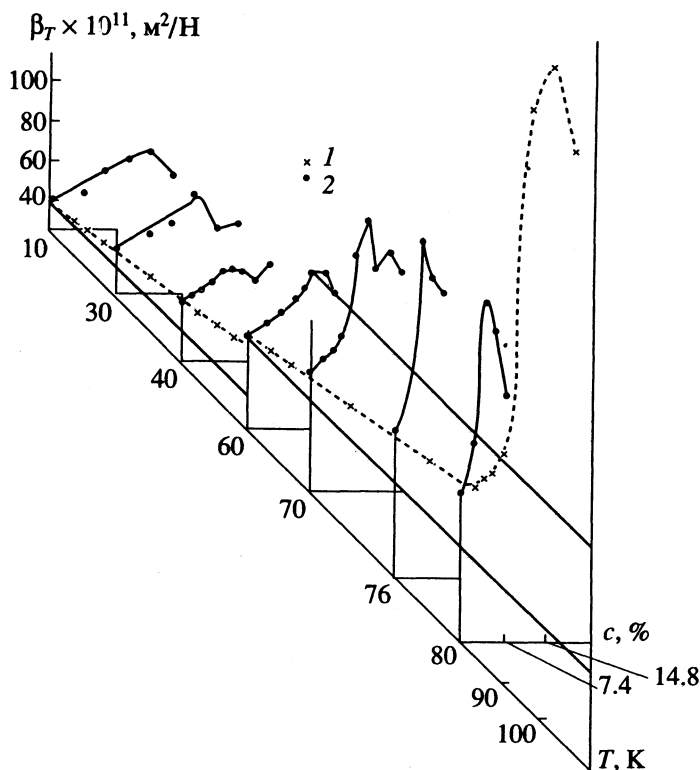


Рис. 2. Зависимости коэффициента изотермической сжимаемости (β_T) от концентрации вакансий (c) при различных значениях температуры: 1, 2 – см. рис. 1.

друга. Оказывается, что в этом температурном интервале коэффициент β_T более чувствителен. По-видимому, представляет большой интерес на фоне температурной зависимости коэффициентов β_S и β_T провести анализ их зависимости от концентрации вакансий c . Из рис. 1 и 2 и таблицы

Изменения коэффициентов β_S и β_T ($\text{м}^2/\text{Н}$) до и после фазового перехода в системе из 108 частиц

$T, \text{К}$	$\beta_S \times 10^{11}$	$\beta_T \times 10^{11}$	$c_n, \%$	$\delta\beta_S^1$	$\delta\beta_S^2$	$\delta\beta_T^1$	$\delta\beta_T^2$
10	32.7	33.1	12.96	54.1	-5.8	57.7	40.2
30	38.0	41.6	12.96	72.8	1.3	65.0	24.0
40	41.0	46.7	9.25	30.5	29.3	36.0	28.5
60	47.5	61.7	9.25	32	42.3	35.6	50.4
70	54.3	76.6	5.55	44.2	62.4	72.0	91.0
76	59.2	90.0	1.85	8.6	49.8	14.4	93.0
80	58.9	90.7	1.85	16.3	70.0	26.3	98.4
89	70.0	127.3	0	—	94.0	—	138.6
95	135.8	303.8	0	—	—	—	—

Обозначения: $\delta\beta_S^i = (\Delta\beta_S^i / \beta_S(T)) \times 100\%$, $\Delta\beta_S^i = \beta_S^i(c) - \beta_S(T)$; $i = 1, 2$; величины $\delta\beta_T^i$ определяются аналогично $\delta\beta_S^i$; $\beta^1(c)$ и $\beta^2(c)$ – коэффициенты сжимаемости до и после фазового перехода при различных концентрациях c ; c_n – концентрация вакансий в области фазового перехода.

следует, что коэффициенты β_S и β_T при 10 и 30 К увеличиваются с ростом c . Это понятно, так как из-за вакансии модель будет сжимаема и, следовательно, коэффициенты β_S и β_T будут максимальны при заданном значении c ($c = 12.9\%$).

Дальнейшее увеличение концентрации вакансий приводит к разрушению модели кристалла, и коэффициенты β_S и β_T будут существенно меньше. Различие коэффициентов β_S и β_T в этих фазах позволяет предположить, что вторая модель по своей плотности значительно превосходит дефектную модель кристалла. Структурные изменения показывают, что модель претерпевает фазовый переход кристалл–стекло [3]. Следует обратить внимание на то, что в данной дефектной модели фазовый переход первого рода происходит с уменьшением значения коэффициентов β_S и β_T (таблица).

При 40 К зависимости коэффициентов β_S и β_T от c заслуживают особого рассмотрения. При росте c до 9.25% коэффициенты β_S и β_T увеличиваются; при $c \geq 9.25\%$ происходит незначительное изменение величин β_S и β_T . Из рис. 1 и 2 видно, что при 40 К коэффициенты β_S и β_T после достижения максимального значения флуктуируют около этого значения. Можно предположить, что кристаллическая модель при $c \geq 9.25\%$ плавно переходит в другую фазу, сжимаемость которой от концентрации вакансий зависит незначительно.

По-видимому, модель в этом случае соответствует модели стекла. Данный фазовый переход модели можно отнести к размытому фазовому переходу первого рода кристалл–стекло. При следующей расчетной температуре (~60 К) рассматриваемая модель соответствует модели стекла.

Существование вакансий в модели стекла обсуждалось в работе [4]. Из рис. 1 и 2 видно, что в модели стекла значения коэффициентов β_S и β_T существенно меняются в зависимости от температуры. Фазовый переход в модели стекла в интервале температур 60 - 85 К проходит с увеличением коэффициентов β_S и β_T (см. таблицу). Поэтому без дополнительной информации о структуре и других параметрах модели утверждение о фазовом переходе в модели стекла некорректно.

Максимальные значения коэффициентов β_S и β_T как функции концентрации c в интервале 60 - 80 К соответствуют фазе жидкости. Из таблицы видно, что скачок коэффициентов β_S и β_T с

повышением температуры увеличивается. Анализируя полученные зависимости коэффициентов β_S и β_T в бездефектной и дефектных моделях в широком интервале температур, можно сделать следующие выводы: 1) в дефектной модели кристалла фазовый переход кристалл–стекло происходит с уменьшением коэффициентов β_S и β_T ; 2) в бездефектной – с незначительным их увеличением; 3) фазовые переходы стекло–жидкость в дефектной и бездефектной моделях стекла происходят с ростом коэффициентов β_S и β_T .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ашуров А.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 2. С. 1808.
2. Ашуров А.К. // Там же. 1986. Т. 60. № 11. С. 2867.
3. Полухин В.А., Ватолин А.Н. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985. С. 288.
4. Ашуров А.К., Насруллоев Х., Халиков О.К. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1088.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

РАСЧЕТ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ *n*-ОКТАНА ИЗ *n*-ГЕКСАНА
ПО ИЗОТЕРМАМ АДсорбЦИИ ИЗ СМЕСЕЙ ЭТИЛАЦЕТАТ–*n*-ОКТАН
И ЭТИЛАЦЕТАТ–*n*-ГЕКСАН

© 1994 г. Н. А. Окишева, И. С. Родзивилова, М. Н. Рахлевская

Саратовский государственный технический университет

Поступила в редакцию 26.03.93 г.

Исследована адсорбция этилацетата и спиртов из *n*-углеводородов на силикагеле КСК-2. На основе полученных экспериментальных данных проведен расчет изотерм избыточной адсорбции *n*-октана из *n*-гексана и пропилового спирта из бутилового спирта. Показано, что экспериментально определенные и рассчитанные величины избыточной адсорбции совпадают в пределах ошибок вычислений.

Ранее в работе [1] по уравнению Майерса [2] были теоретически рассчитаны изотермы избыточной адсорбции бинарных растворов на цеолитах. Данная работа является продолжением исследований, проведенных нами ранее [3], и рассматривает возможность применения уравнения Майерса к расчету избыточных изотерм адсорбции на силикагелях на примере адсорбции *n*-октана (2) из раствора *n*-гексана (3) по экспериментальным данным адсорбции этилацетата (1) из растворов *n*-октана (2) (система 1) и *n*-гексана (3) (система 2).

Для расчета изотермы избыточной адсорбции использовали уравнение, приведенное в работе [2]

$$n_i^e = \frac{m_i x_i x_j (K_{ij} - 1)}{K_{ij} x_i + (m_i/m_j) x_j}, \quad (1)$$

где n_i^e – величина избыточной адсорбции *i*-го компонента, ммоль/г; x_i , x_j – мольные доли компонентов бинарного раствора; m_i , m_j – предельные величины адсорбции компонентов раствора, ммоль/г; K_{ij} – коэффициент разделения.

Коэффициенты разделения для систем 1 и 2 рассчитывались из изотерм адсорбции, построенных в координатах уравнения (1). На рис. 1 приведены изотермы адсорбции этилацетата (1) из раствора *n*-октана (2) – система 1 и этилацетата (1) из раствора *n*-гексана (3) – система 2, по которым рассчитаны коэффициенты разделения K_{12} (система этилацетат–*n*-октан) и K_{13} (система этилацетат–*n*-гексан). На оси абсцисс x_1 соответствует мольной доле первого компонента в каждой системе. Коэффициент разделения для системы *n*-октан–*n*-гексан (система 3) был рассчитан из уравнения, приведенного в работе [4]

$$K_{13} = K_{12} (K_{23})^{1/\gamma_{12}}, \quad (2)$$

где $\gamma_{12} = m_2/m_1$.

На рис. 2 приведены экспериментально определенная изотерма избыточной адсорбции *n*-октана из раствора *n*-гексана и рассчитанная изотерма адсорбции. Из рис. 2 видно, что величины, полученные экспериментально и рассчитанные, совпадают в пределах ошибок измерений. Расхождение между рассчитанными и экспериментально определенными величинами избыточной адсорбции составляет примерно 6.0%.

Определенные значения коэффициентов разделения K_{23} для системы *n*-октан–*n*-гексан по уравнениям (1) и (2) оказались равными соответственно величинам 1.610 и 1.569. Коэффициенты разделения K_{23} были определены также из известного соотношения (2), связывающего его

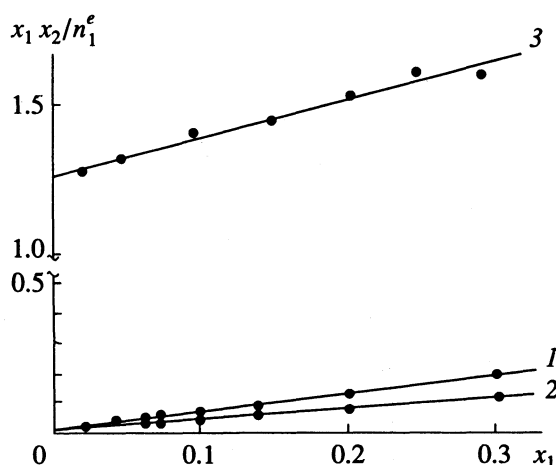


Рис. 1. Изотермы адсорбции этилацетата из раствора *n*-октана (система 1), этилацетата из раствора *n*-гексана (система 2) и *n*-октана из раствора *n*-гексана (система 3) в координатах уравнения (1).

с разностью свободных энергий смачивания адсорбента чистыми компонентами

$$K_{23} = \frac{\gamma_2^s \gamma_3}{\gamma_3^s \gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta \Phi_3}{m_3 RT} - \frac{\Delta \Phi_2}{m_2 RT} \right], \quad (3)$$

где γ_2 , γ_3 и γ_2^s , γ_3^s — коэффициенты активности компонентов объемного и адсорбционного растворов; $\Delta \Phi_2$, $\Delta \Phi_3$ — изменения химических потенциалов сорбента, смоченного чистыми компонентами, Дж/г; m_2 , m_3 — предельные величины адсорбции компонентов смеси, ммоль/г.

Значения изменений химических потенциалов сорбента определяли методом графического интегрирования уравнения

$$\Delta \Phi_i = \int_0^{x_i \gamma_i} \frac{n_i^e}{x_i x_j \gamma_i} d(x_i \gamma_i), \quad (4)$$

где n_i^e — избыточная величина адсорбции i -го компонента, ммоль/г; $\Delta \Phi_i$ — изменение химического потенциала сорбента до и после смачивания его раствором концентрации x_i .

Рассчитанная величина K_{23} оказалась равной 1.567. Близкие значения коэффициентов разделения, полученные различными способами, свидетельствуют о возможности применения рассмотренного подхода для расчета изотермы избыточной адсорбции.

Попытка применения такого подхода для расчета изотермы адсорбции пропилового спирта из раствора бутилового спирта на основе бинарных изотерм адсорбции: пропиловый спирт–*n*-декан и бутиловый спирт–*n*-декан, показала, что величины избыточной адсорбции, рассчитанные и

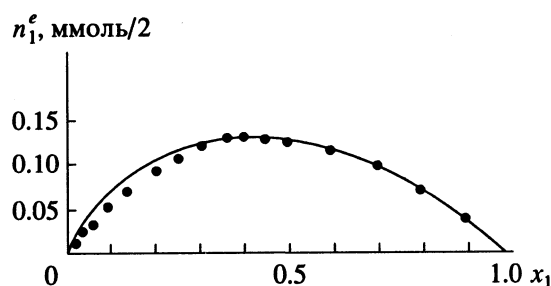


Рис. 2. Изотермы адсорбции *n*-октана из раствора *n*-гексана на силикагеле КСК-2, определенная экспериментально (линия) и рассчитанная по уравнению (1) (точки).

полученные экспериментально, заметно отличаются друг от друга, что требует проведения дополнительных исследований.

Однако результаты настоящей работы и полученные нами данные для других систем [1] свидетельствуют о возможности применения уравнения (1) для расчета изотермы избыточной адсорбции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рахлевская М.Н., Родзивилова И.С., Рябухова Т.О. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 7. С. 1990.
2. Minka C., Myers A.L. // A. J. Ch. J. 1973. V. 19. № 3. P. 453.
3. Родзивилова И.С., Рахлевская М.Н., Окишева Н.А., Соннова Е.А. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 4. С. 1114.
4. Ларионов О.Г., Курбанбеков Э. // Физическая адсорбция из многокомпонентных фаз. М.: Наука, 1972. С. 85.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 669.1/89:532.612.4

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ КРЕМНИЙ–ОЛОВО

© 1994 г. В. И. Ниженко, Ю. И. Смирнов

Академия наук Украины, Институт проблем материаловедения, Киев

Поступила в редакцию 02.04.93 г.

Изучены температурные зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов системы кремний–олово при температурах от точки ликвидуса до 1500°C во всем концентрационном интервале. Установлено, что политермы плотности и поверхностного натяжения описываются линейными зависимостями. Показано, что изотермы молярных объемов удовлетворительно передаются уравнениями с одной эмпирической константой.

Сведений о температурной зависимости плотности и поверхностного натяжения расплавов кремний–олово нами в литературе не обнаружено.

Поверхностное натяжение σ и плотность ρ определялись методом большой капли [1] на установке, описанной в [2]. Опыты проводились в чашечках из оксида алюминия в среде гелия марки “ос. ч.”, дополнительно очищенного в ловушке с активированным углем, охлажденным до температуры жидкого азота. Образцы готовились из материалов, содержание основного вещества в которых было не ниже 99.99%. При определении σ и ρ использовались методические разработки [3] и таблицы [4]. Необходимые размеры капли определялись по фотоснимкам образцов на микроскопе УИМ-21.

На рис. 1 и 2 приведены политермы плотности и поверхностного натяжения. Температурная зависимость ρ (кг/м³) и σ (мДж/м²) передаются линейными зависимостями вида

$$\rho = \rho_0 + bt, \quad \sigma = \sigma_0 + at, \quad (1)$$

где t – температура, °C. Методом наименьших квадратов определены коэффициенты уравнений (1), которые приведены в табл. 1. Здесь же указано среднеквадратичное отклонение экспериментальных данных от рассчитанных значений по уравнениям (1) S_ρ и S_σ .

Полученные данные о плотности расплавов различного состава использованы для расчета молярных объемов этих расплавов при 1500°C, значения которых приведены в табл. 2. Экспериментальные молярные объемы оказываются

большими по сравнению с аддитивными значениями, определяемыми по уравнению

$$V = V_1x_1 + V_2x_2 = V_1(1 - x_2) + V_2x_2, \quad (2)$$

где V_1 и V_2 – молярные объемы, x_1 и x_2 – мольные доли первого и второго компонентов соответственно.

Сплавообразование в системе кремний–олово сопровождается декомпрессией, что характерно для систем с положительными отклонениями от идеальности.

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнений (1) для расплавов системы кремний–олово

x_2	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho_0 \times 10^{-3}$	$-b \times 10$	S_ρ	σ_0	$-a \times 10^2$	S_σ
0.0	1516 - 1444	2.92	2.76	1.46	904	13.0	2.4
0.02	1515 - 1444	2.78	1.47	13.9	665	0.3	5.4
0.05	1520 - 1410	3.01	1.89	15.1	581	-2.2	6.0
0.1	1514 - 1405	3.41	2.76	17.1	877	21.7	2.0
0.2	1500 - 1375	4.11	5.79	20.6	712	16.0	4.0
0.3	1515 - 1325	4.62	6.02	23.1	620	11.7	3.2
0.4	1510 - 1350	5.31	6.72	26.6	631	11.7	3.3
0.5	1510 - 1320	5.13	3.37	26.6	616	11.2	3.4
0.6	1505 - 1285	5.67	6.01	28.4	512	4.8	4.1
0.7	1505 - 1290	6.54	8.45	32.7	604	10.6	2.5
0.8	1515 - 1255	6.73	7.64	33.6	512	4.1	6.5
0.9	1500 - 1225	6.84	8.22	34.2	566	9.4	1.5
0.95	1510 - 785	6.82	5.73	34.1	605	11.6	4.9
0.98	1485 - 900	7.23	7.93	36.2	589	10.0	3.3
1.00	1510 - 230	7.12	6.04	21.4	563	7.1	7.5

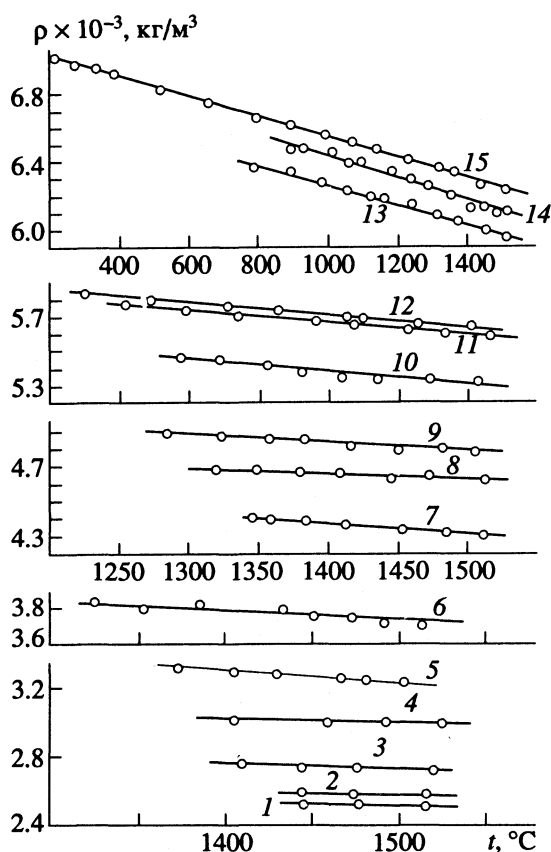


Рис. 1. Политермы плотности расплавов системы кремний-олово при различных концентрациях олова (мол. доли): 1 – 0, 2 – 0.02, 3 – 0.05, 4 – 0.1, 5 – 0.2, 6 – 0.3, 7 – 0.4, 8 – 0.5, 9 – 0.6, 10 – 0.7, 11 – 0.8, 12 – 0.9, 13 – 0.95, 14 – 0.98, 15 – 1.00.

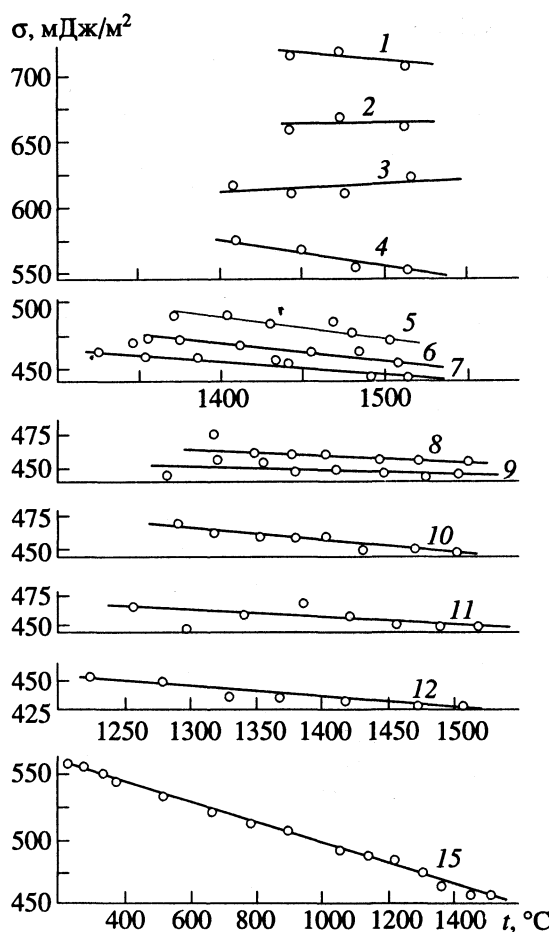


Рис. 2. Политермы поверхностного натяжения расплавов системы кремний-олово; обозначения см. рис. 1.

Для описания концентрационной зависимости молярных объемов исследованных расплавов использованы уравнения с одним подгоночным коэффициентом [5, 6]

$$V = V_1(1 - x_2) + V_2x_2 + K_B(1 - x_2)x_2, \quad (3)$$

$$V = V_1 - (V_1 - V_2)x_2 / [x_2 + K_P(1 - x_2)], \quad (4)$$

где K_B и K_P – константы.

Для расчета молярных объемов нами также использовано уравнение, по форме аналогичное уравнению Друкера [7] для описания изотерм поверхностного натяжения:

$$\frac{1}{V} = \frac{(1 - x_2)^2}{V_1} + \frac{x_2^2}{V_2} + \frac{(1 - x_2)x_2}{K_D}, \quad (5)$$

где K_D – константа.

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные по уравнениям (2) – (5) значения молярных объемов ($V \times 10^6$ м³/моль) расплавов системы кремний-олово при 1500°C

x_2	Опыт	(2)	(3)	(4)	(5)	x_2	Опыт	(2)	(3)	(4)	(5)
0.00	11.19	11.19	11.19	11.19	11.19	0.5	16.22	15.14	16.21	16.25	16.37
0.05	11.95	11.58	11.79	11.87	11.70	0.6	17.05	15.92	16.95	16.93	17.33
0.1	12.40	11.98	12.36	12.49	12.20	0.7	17.60	16.71	17.61	17.55	18.12
0.2	13.40	12.77	13.45	13.62	13.25	0.8	18.10	17.50	18.19	18.11	18.73
0.3	14.42	13.56	14.46	14.61	14.29	0.9	18.70	18.28	18.68	18.62	19.08
0.4	15.38	14.35	15.37	15.48	15.36	1.0	19.08	19.08	19.08	19.08	19.08

Примечание. При расчете использованы значения $K_B = 4.286$ м³/моль, $K_P = 0.561$, $K_D = 9.702$ м³/моль.

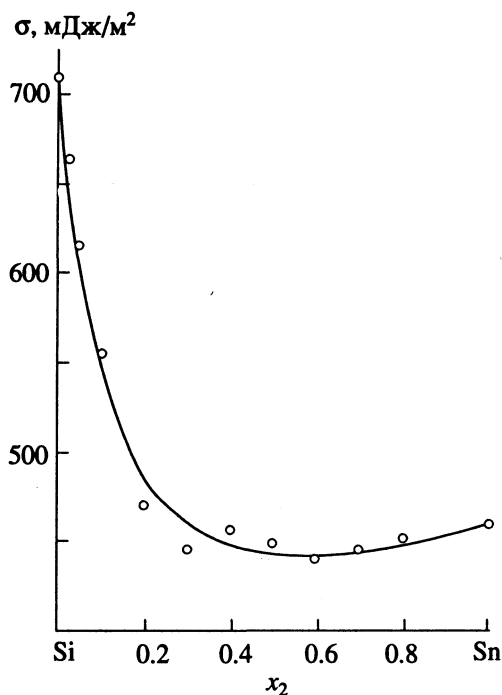


Рис. 3. Изотерма поверхностного натяжения расплавов системы кремний–олово при 1500°C; точки – эксперимент, кривая – расчет по уравнению (7).

Найденные по уравнениям (3) - (5) значения молярных объемов также приведены в табл. 2. Константы K_B , K_F , K_D определялись усреднением значений, полученных для каждой из исследованных концентраций ($x_2 = 0.05 \dots 0.9$) по уравнениям (3) - (5).

Для количественной оценки пригодности используемых соотношений нами рассчитывались отклонения $\Delta \bar{V}$ экспериментальных значений V_s от теоретических V_T для каждого уравнения по соотношению:

$$\Delta \bar{V} = \frac{1}{n} \sum \left| \frac{V_s - V_T}{V_s} \right| 100, \quad (6)$$

где n – количество исследованных составов (в нашем случае $n = 10$).

Для уравнения (3) изменение $\Delta \bar{V}$ составляет 0.4%, для уравнений (4) и (5) соответственно 0.7 и 1.7%. Уравнение (3) лучшим образом описывает концентрационную зависимость молярного объема расплавов системы кремний–олово.

На рис. 3 приведена изотерма поверхностного натяжения изученных расплавов при 1500°C. Олово поверхностно-активно в расплавах кремний–олово, введение в расплав до 0.2 мол. доли олова практически снижает σ до значений, характерных для чистого олова. На изотерме обнаружен пологий минимум.

Зависимость поверхностного натяжения изученных расплавов от концентрации удовлетворительно описывается уравнением Решетникова [6]

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{(\sigma_2 - \sigma_1) [x_2 + \omega x_2 (1 - x_2)]}{x_2 + \alpha (1 - x_2) - B x_2 (1 - x_2)}, \quad (7)$$

где ω , α и B – константы, равные соответственно 0.3994, 0.1097 и -0.0645 (рис. 3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Найдич Ю.И., Еременко В.Н. // Физика металлов и металловедение. 1961. Т. 11. № 6. С. 883.
2. Ниженко В.И., Смирнов Ю.И. Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наук. думка, 1977. С. 33 - 40.
3. Хантадзе Д.В. // Физика металлов и металловедение. 1963. Т. 15. № 3. С. 470.
4. Иващенко Ю.М., Еременко В.Н. Основы прецизионного вимірювання поверхневої енергії розплавів за методом лежачої краплі. Київ: Наук. думка, 1972. 232 с.
5. Бурyleв Б.П. Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наук. думка, 1968. С. 80 - 86.
6. Решетников М.А. // Физическая химия поверхностных явлений при высоких температурах. Киев: Наук. думка, 1971. С. 3 - 10.
7. Попель С.И., Павлов В.В. // Там же. С. 16 - 26.

УДК 541.11

К РАСЧЕТУ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАМЕРЗАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
НЕКОТОРЫХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 1994 г. В. В. Маляренко

Академия наук Украины, Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского, Киев

Поступила в редакцию 13.05.93 г.

Проанализирована возможность использования для расчета температуры замерзания растворов неэлектролитов ранее выведенной формулы, содержащей энтальпию растворения в качестве фактора для учета взаимодействия растворителя с растворенным веществом. В области малых концентраций рассчитанные температуры замерзания хорошо согласуются с экспериментом. Обсуждается вопрос о преимущественной димеризации метанола, этанола и этиленгликоля и о слабой ассоциации молекул воды в разбавленных растворах воды в этиленгликоле.

Температура замерзания связана с концентрацией раствора известным уравнением [1]

$$\Delta T = kn_2, \quad (1)$$

где $\Delta T = T_0 - T_3$; T_0 и T_3 – температура замерзания растворителя и раствора; n_2 – моляльная концентрация растворенного вещества; $k = RT_0^2 M_1 / \lambda g$; M_1 , $g = 1000$ и λ – молекулярная масса, навеска и молекулярная теплота плавления растворителя. Для уточнения температурной депрессии предложено также ряд других уравнений [2, 3], в частности, в [3] использован термодинамический подход при оценке величин ΔT в капиллярах, растворах, гелях, сольватах. Недостатком известных уравнений криоскопии является недоучет изменения состояния растворителя вследствие образования сольватов, ассоциатов и др.

Изменение структуры растворителя при образовании раствора можно рассматривать как появление нового микрофазного состояния растворителя с соответствующими термодинамическими параметрами. При температуре ниже T_0 растворитель участвует в двух конкурирующих процессах: его структура перестраивается либо в структуру твердой фазы, либо в структуру характерных для данного раствора сольватов, ассоциатов и других образований. Равновесию обоих процессов при T_3 соответствует равенство изменения свободной энергии соответствующих состояний растворителя $\Delta G_r = \Delta G_{пл}$, где ΔG_r и $\Delta G_{пл}$ – изменение свободной энергии чистого растворителя при образовании раствора и твердой фазы. Исходя из этого условия, на основании рассмотрения изменения термодинамических функций было выведено уравнение [4, 5]

$$\Delta T = \frac{2RT_0^2 \ln N_1}{\Delta H_m N_2 - \Delta H_{пл} N_1 + 2RT_0 \ln N_1}, \quad (2)$$

где N_1 и $\Delta H_{пл}$ – молярная доля и энтальпия плавления растворителя, $N_2 = g_2/M_2(n_0 + g_2/M_2)$ – молярная доля растворенного вещества; ΔH_m , g_2 и M_2 – энтальпия растворения, навеска и молекулярная масса растворенного вещества. Для растворов электролитов установлено [4, 5], что благодаря учету взаимодействия растворенного вещества с растворителем расчетные величины ΔT согласуются с экспериментальными в более широкой области концентраций. В данной работе такой подход применен для водных растворов метанола, этанола, этиленгликоля, диоксиана, а также для разбавленных растворов воды в этиленгликоле.

Как показано в [5], отклонение расчетных величин ΔT от экспериментальных обусловлено гидратацией растворенного вещества. Образованию льда предшествует разрушение ион-дипольных взаимодействий и переход структуры воды, характерной для гидратных оболочек, в обычную льдоподобную структуру. Процесс сопровождается соответствующими изменениями свободной энергии, основной вклад в которую дает энтальпия гидратации. При расчете значений ΔT необходимо учитывать энтальпию гидратации, вместо которой, в первом приближении, можно использовать экспериментально определяемую энтальпию образования раствора. Если проводить аналогию с растворами электролитов, то понижение энтальпии, которым сопровождается растворение низших спиртов при малых концентрациях и низких температурах [6], свидетельствует о разрушении льдоподобной структуры воды в процессе сольватации. Судя по малым величинам избыточных энтальпий и малому смещению ИК-линий [7], нарушение водородных связей воды в водно-спиртовых растворах, в отличие от растворов электролитов, выражено слабее. Тем не менее, к фазовому переходу, по-видимому, применима модель, предложенная в [4, 5],

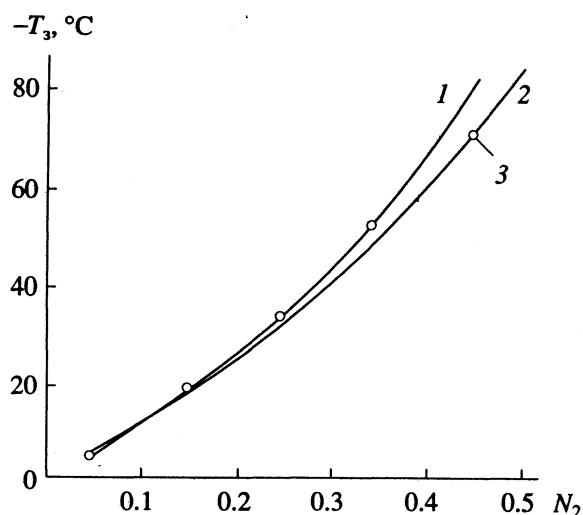


Рис. 1. Температура замерзания водных растворов метанола: 1 – рассчитано по уравнению (1); 2 – рассчитано по уравнению (2) с учетом димеризации; 3 – экспериментальные точки.

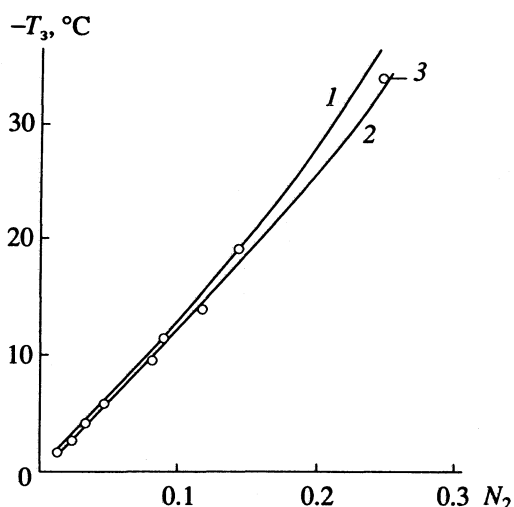


Рис. 2. Температура замерзания водных растворов этанола: 1 – рассчитано по уравнению (1); 2 – рассчитано по уравнению (2) с учетом димеризации; 3 – экспериментальные точки.

учитывающая предшествующее льдообразованию освобождение воды из гидратов.

Образование ассоциатов типа димеров и т.п., а также сольватов, клатратов приводит к изменению фактического числа частиц при одной и той же N_2 . Поэтому целесообразно ввести в уравнение (2) поправку, заменяя M_2 эффективной молекулярной массой M_3 , которая представляет собой сумму вкладов однородных и смешанных ассоциатов

$$M_3 = \Sigma M_2 n + \Sigma M_1 n_1, \quad (3)$$

где $n = 1, 2, 3, \dots$ – число молекул растворенного вещества в димерах и более крупных агрегатах; M_1 и $n_1 = 0, 1, 2, \dots$ – молекулярная масса и число молекул растворителя в смешанных ассоциатах.

Для растворов метанола и этанола (рис. 1 и 2) значения ΔT рассчитаны по уравнениям (1) и (2), а экспериментальные данные взяты из [8]. Величины ΔH_m взяты из [9, 10]. В разбавленных растворах спиртов уравнение (1) хорошо согласуется с экспериментом, по-видимому, вследствие пренебрежимо малых тепловых эффектов сольватации и ассоциации. При повышении концентрации расчетные кривые отклоняются от экспериментальных. Поэтому при расчете ΔT необходимо уточнять M_2 или изменять криоскопическую константу k , например, как это сделано в [11], где для водных растворов сахарозы вместо обычного значения 1.86 принято 2.085. О существовании в разбавленных растворах спиртов ассоциатов, в частности, димеров, свидетельствуют результаты исследований различными методами [1, 6, 7]. Димеризация молекул спирта в водном растворе подтверждается и численными методами [12].

Использование уравнения (2) с учетом димеризации спиртов дает лучшее приближение к экспериментальным результатам при концентрациях вплоть до $N_2 = 0.3$. Например, для раствора этанола при $N_2 = 0.25$ величины ΔT , рассчитанные по уравнениям (1) и (2), отклоняются от экспериментальных значений на 2.7 и 0.85% соответственно.

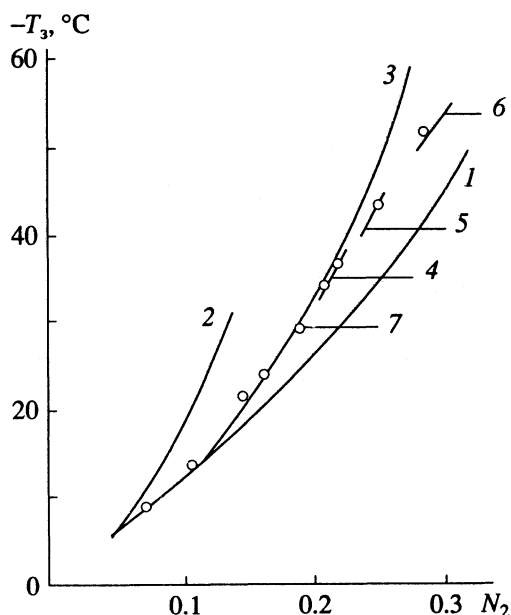


Рис. 3. Температура замерзания водных растворов этиленгликоля: 1 – рассчитано по уравнению (1); 2 – по уравнению (2); 3 – для 100%-ной димеризации; 4 – для состава 10% тримеров–90% димеров; 5 – 25% тримеров–75% димеров; 6 – 50% тримеров–50% димеров; 7 – экспериментальные точки.

При $N_2 > 0.4$ для метанола и $N_2 > 0.3$ для этанола согласование с экспериментом достигается увеличением M_3 вследствие увеличения вклада агрегатов молекул. Так, экспериментальным точкам для $N_2 = 0.45$ и 0.5 соответствуют растворы, в которых кроме димеров должно содержаться 5 и 13% тримеров метанола.

Для растворов этиленгликоля (рис. 3) кривая $\Delta T-N_2$, рассчитанная из условия димеризации, согласуется с экспериментом в более широком интервале концентраций, чем рассчитанная по уравнению (1). Так, при $N_2 = 0.19$ величины ΔT , рассчитанные по уравнениям (1) и (2), отклоняются от экспериментальных на 14.9 и 1.3% соответственно. Увеличение расхождения при $N_2 \geq 0.2$ свидетельствует об уменьшении фактической мольной доли, по сравнению с расчетной. По-видимому, наряду с димерами увеличивается концентрация тримеров (при $N_2 = 0.3$ их содержание составляет около 50% (рис. 3)). Такое допущение вполне справедливо, так как для диолов характерно образование циклических и смешанных ассоциатов [7].

Для разбавленных растворов воды в этиленгликоле кривая, рассчитанная без учета взаимодействия компонентов, заметно отклоняется от экспериментальных точек (рис. 4). Уравнение (2) дает хорошее согласие с экспериментом в области $0 < N_2 < 0.1$. Экспериментальные точки расположены между кривой 2 (для мономерной воды) и кривой 3 (для 50%-ной димеризации). В области концентраций до 20 мас. % ($N_2 \approx 0.27$) расчетные и экспериментальные данные близки при условии $1 < M_3/M_2 < 2$, т.е. ассоциация воды весьма мала. Это согласуется с представлениями о том, что в разбавленных растворах молекулы воды преимущественно связаны с гликолем, не образуя ассоциатов или льдоподобной структуры [7].

В водных растворах диоксана (Д) уравнение (1) не работает даже при малых концентрациях (рис. 5). Учитывая образование в водных растворах Д клатратогидратов [13], при расчете ΔT с использованием уравнений (2) и (3) необходимо учесть известные величины n и n_1 (число молекул Д и воды в клатратогидрате). Как видно из рис. 5, экспериментальные точки лежат между кривыми, рассчитанными для гидратов, имеющих 40 и 50 молекул воды, что соответствует величинам $n_1/n = 1.86$ и 9.50 . Приближенный состав соответствующих ассоциатов можно выразить формулами: $7Д \cdot 13H_2O$ и $4Д \cdot 38H_2O$. По мере повышения концентрации раствора экспериментальные точки располагаются ближе к кривой, соответствующей составу $7Д \cdot 13H_2O$, т.е. количество

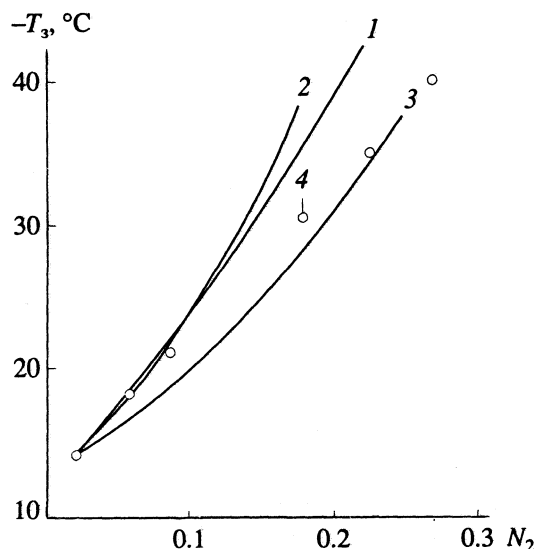


Рис. 4. Температура замерзания растворов воды в этиленгликоле: 1 – рассчитано по уравнению (1); 2 – по уравнению (2); 3 – по уравнению (2) при условии 50%-ной димеризации; 4 – экспериментальные точки.

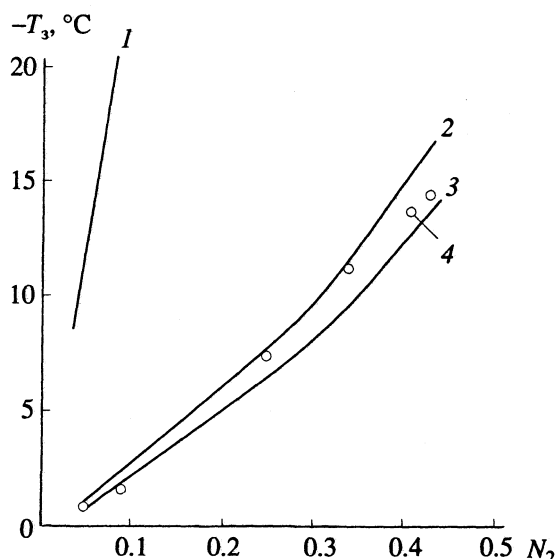


Рис. 5. Понижение температуры замерзания водных растворов диоксана: 1 – рассчитано по уравнению (1); 2, 3 – рассчитано по уравнению (2) для гидратов с числом молей воды n_1 , равном 40 и 50; 4 – экспериментальные точки.

воды в предполагаемых смешанных ассоциатах уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. С. 488.
2. Kowalec B. // J. Therm. Analysis. 1975. V. 8. № 2. P. 339.
3. Уббеллоде А.Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. С. 375.

4. *Маляренко В.В., Кульский Л.А.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 2. С. 419.
5. *Маляренко В.В.* // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 7. С. 690.
6. *Крестов Г.А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. С. 272.
7. *Белоусов В.П., Панов М.Ю.* Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983. С. 267.
8. *Здановский А.Б., Соловьева Е.Ф., Эзрохи Л.Л. и др.* Справочник по растворимости солевых систем. Л.: Госхимиздат, 1964. Т. 3. С. 1096.
9. Справочник химика / Под. ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Госхимиздат, 1964. Т. 3. С. 596.
10. *Белоусов В.П., Морачевский Л.Г., Панов М.Ю.* Тепловые свойства растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1981. С. 264.
11. *Думанский А.В.* Лиофильность дисперсных систем. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. С. 212.
12. *Nakanishi K., Okaraki S., Ikari K. et al.* // Chem. Phys. Letters. 1981. V. 84. № 3. P. 428.
13. *Handa Y.P.* // J. Chem. Thermod. 1985. № 3. P. 201.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183

МАГНИТОАДСОРБЦИЯ ТРИЭТИЛАМИНА, БЕНЗОЛА И КИСЛОРОДА
НА γ -ОКСИДАХ ЖЕЛЕЗА

© 1994 г. Б. В. Кузнецов, Т. А. Рахманова

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

Поступила в редакцию 16.07.93 г.

Установлено, что предварительная обработка образцов γ -оксида железа в магнитном поле приводит к изменениям в адсорбции триэтиламина, бензола и кислорода: адсорбция триэтиламина увеличивается, а бензола и особенно кислорода снижается. Меняются также и зависимости теплот адсорбции триэтиламина и бензола от их концентрации на поверхности. При малых концентрациях теплота адсорбции бензола после обработки возрастает на 30 - 50 кДж/моль, а триэтиламина уменьшается. Практически не меняется адсорбция азота при низких поверхностных концентрациях, что свидетельствует о постоянстве удельной поверхности.

Авторы [1, 2] впервые сообщают о влиянии внешнего магнитного поля на адсорбцию оксида азота на оксидах железа [1] (оба вещества парамагнитны) и воды на активированном углеродном волокне, саже, силикагеле, цеолите 5A, асбесте [2] (все вещества – диамагнетики). Используемое в [1, 2] понятие “магнитоадсорбция” хорошо отражает наличие эффекта, физическая причина которого остается пока неясной, хотя авторы [2] предложили различные варианты его объяснения.

Еще раньше [3, 4] было отмечено, что под воздействием электрического поля меняется селективность хроматографического разделения. Однако вследствие сложности конструирования хроматографического прибора с переменным магнитным или электрическим полем эти работы не получили развития в фундаментальных исследованиях обнаруженного явления.

С другой стороны, появление новых технологий получения магнитных носителей информации [5], включающих стадию обработки ферропорошка в импульсном магнитном поле, которая позволяет улучшить проведение последующих технологических стадий и качество конечного продукта, приводит к необходимости эффективного контроля за изменением свойств ферропорошков. Физические методы не дали удовлетворительного результата при поиске количественных различий в свойствах исходных и обработанных в магнитном поле порошков. Поэтому заслуживает внимания попытка применить адсорбционные методы изучения поверхности этих ферропорошков.

Авторы [6], исследуя кинетику адсорбции кислорода на поверхности феррита магния, обнаружили различия в энергии активации десорбции кислорода выше и ниже точки Кюри. Это различие они связывают с центрами, слабо удерживающими адсорбированный кислород, в которых

ниже точки Кюри сохраняется упорядоченная намагниченность.

Для изучения адсорбции ранее успешно использовали тестовые вещества (триэтиламин [7], *n*-гексан [8] и бензол [9]), при взаимодействии которых с активными центрами поверхности оксида железа выделяется тепловая энергия, измеряемая с помощью калориметра.

В связи с обнаружением магнитоадсорбции [1, 2] можно допустить, что адсорбция на исходных образцах γ -оксида железа и подвергнутых обработке в импульсном магнитном поле окажется различной, так как различна намагниченность самих образцов, а и этот эффект, вероятно, будет меняться в зависимости от магнитной восприимчивости (χ) адсорбируемых веществ. Поэтому в качестве тестовых веществ следует применять вещества с различной величиной χ [10]: например, амины (χ от -107.1 до -62.9), в частности, триэтиламин: бензол (-54.8), воду (-13.0), азот (-12.0), оксид азота ($+1152$), кислород ($+3392$). Перечисленные вещества относятся к диа- и парамагнетикам и образуют ряд веществ с непрерывно меняющейся величиной χ .

По-видимому, максимальный эффект магнитоадсорбции следует ожидать при адсорбции кислорода на γ -оксиде железа, обработанном в магнитном поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение изотерм и дифференциальных теплот адсорбции бензола и триэтиламина при 303 К производили в объемной адсорбционной установке [11], а измерение изотерм низкотемпературной адсорбции азота и кислорода при 77 К – на весовой с электромагнитными вакуумными весами в качестве датчика массы [11]. Тепловые эффекты при адсорбции измеряли с помощью

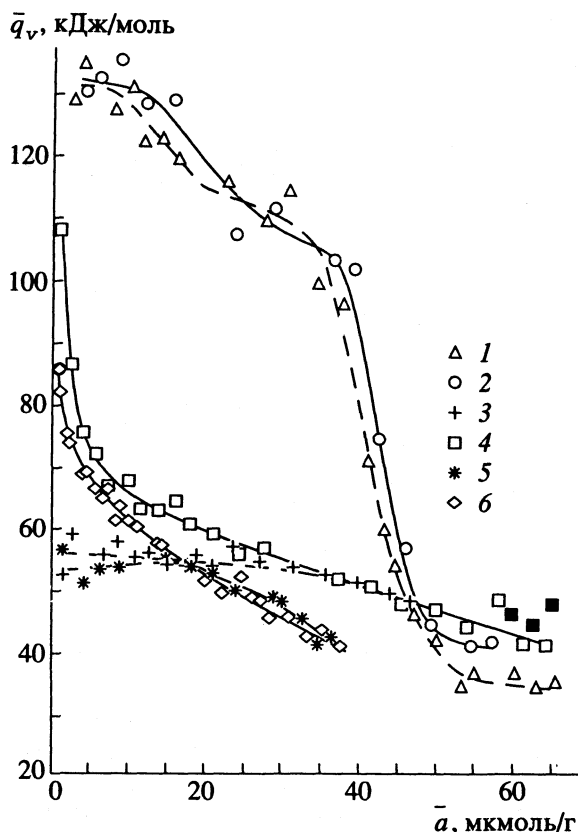


Рис. 1. Дифференциальные теплоты адсорбции триэтиламина (1, 2) и бензола (3 - 6) на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 303 К. Образцы: (1 - 4) - ЛКН-1, (5, 6) - фирмы "Тасма"; 1, 3, 5 - исходные, 2, 4, 6 - модифицированные (обработанные в магнитном поле); черные точки - десорбция.

серийного калориметра ДАК-1-1, собственный температурный дрейф которого был меньше 5 мкВт/сут. Точность измерения адсорбции в объемной установке составляла около 1%, а на весовой - значительно меньше. Дифференциальные теплоты адсорбции измеряли с точностью до 2.5%.

Образцы γ -оксида железа вакуумировали при 473 К в течение 60 ч до постоянного вакуума лучше 10 мм рт. ст. Использовали образцы отечественного производства типа ЛКН-1 [9] и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ фирмы "Тасма" (г. Казань). Образцы обрабатывали в низкочастотном импульсном магнитном поле¹ с напряженностью до 10 Т (35 кГц).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты изучения дифференциальных теплот адсорбции триэтиламина и бензола на исходных образцах (И) и обработанных в магнитном поле (М) типа ЛКН-1 представлены на рис. 1. Зависимости теплот адсорбции триэтиламина от его концентрации (кривые 1, 2) на поверхности

образцов И и М сдвинуты друг относительно друга на ~3 ммоль/г по горизонтальной оси. По-видимому, этот сдвиг означает, что при обработке в магнитном поле центры адсорбции становятся для триэтиламина менее доступны. Поэтому вначале требуется дополнительное количество триэтиламина, при адсорбции которого расходуется часть выделившейся тепловой энергии на то, чтобы инициировать процесс проникновения молекул к адсорбционным центрам на поверхности намагниченных частиц. Различия в тепловых эффектах при адсорбции триэтиламина на этих образцах выражены нечетко, так как при малых поверхностных концентрациях адсорбата происходит его хемосорбция [7], что снижает точность измерений в указанной области.

Более значительный эффект изменения дифференциальной теплоты обнаружен при адсорбции бензола (ср. кривые 3, 4): его начальная теплота возрастает на 50 кДж/моль при намагничивании образца и составляет ~110 кДж/моль. Эта величина постепенно по мере заполнения поверхности адсорбированным бензолом падает до 60 кДж/моль, что соответствует теплоте адсорбции бензола на образце И, и не зависит от поверхностной концентрации адсорбата.

Описанные выше эффекты наблюдались при адсорбции бензола не только на образцах И и М γ -оксида железа типа ЛКН-1, но и на образцах И и М фирмы "Тасма" (см. рис. 1, кривые 5, 6), хотя вследствие более низкой удельной поверхности образцов этого типа эффекты менее выражены.

В той или иной степени влияние магнитной обработки было обнаружено также на изотермах адсорбции триэтиламина и бензола (см. рис. 2) на образце типа ЛКН-1. Однако, в отличие от теплот адсорбции, это влияние заметно в области более высоких поверхностных концентраций, когда равновесное давление при адсорбции начинает сильно возрастать. Более ярко проявляется увеличение адсорбции триэтиламина: оно оказалось равным 8.8%, если сравнивать изотермы адсорбции при равновесном давлении 2 мм рт. ст. (см. кривые 1, 2). С небольшим превышением над ошибками эксперимента отмечается уменьшение адсорбции бензола на 3.2% (кривые 3 и 4). Однако на образце фирмы "Тасма" влияния намагничивания образца на изотерму адсорбции не наблюдается, так как кривые 5 и 6, если учесть ошибки измерений, практически совпадают. Вероятно, причиной такого слабого эффекта является, как указывалось выше, низкая удельная поверхность образца.

Однако наибольшее различие между образцами И и М типа ЛКН-1 проявляется при низкотемпературной адсорбции кислорода (рис. 3), которая сильно снижается при обработке образца в магнитном поле. Изотермы, изображенные на рис. 3, отличаются между собой при $p = 100$ мм рт. ст. на 110 ммоль/г (см. кривые 1, 2),

¹ Авторы благодарят С.С. Церевитинова и И.И. Борисова за предоставление образцов, обработанных в магнитном поле.

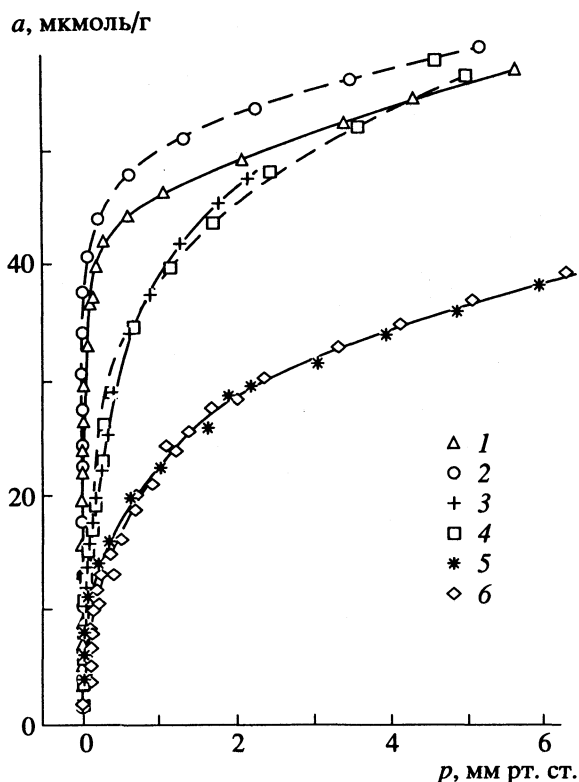


Рис. 2. Изотермы адсорбции триэтиламина (1, 2) и бензола (3 - 6) на $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при 303 К. Обозначения образцов см. рис. 1.

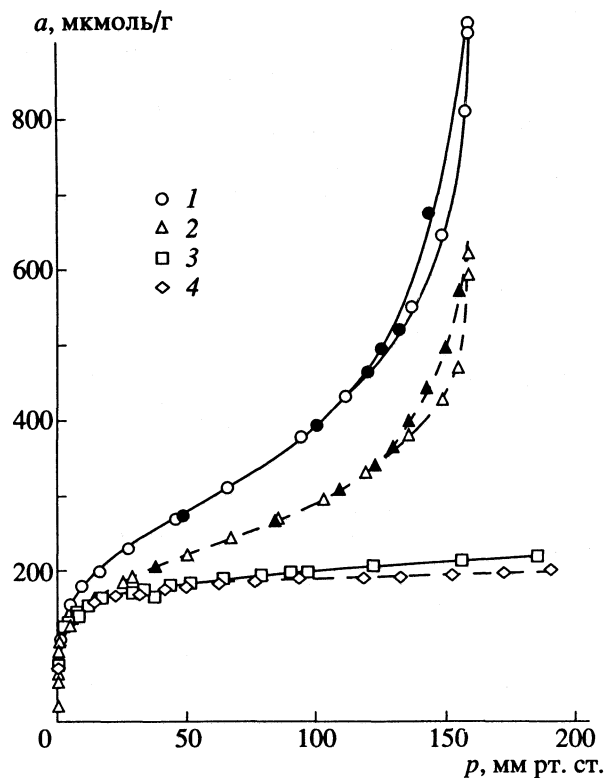


Рис. 3. Изотермы адсорбции кислорода (1, 2) и азота (3, 4) при 77 К на образцах $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ типа ЛКН-1; 1, 3 – исходные, 2, 4 – модифицированные образцы; черные точки – десорбция.

что составляет 27.5% от адсорбции на образце И. Снижение адсорбции кислорода на образце с более высокой намагниченностью согласуется с различиями в адсорбции кислорода на феррите магния ниже и выше точки Кюри [6].

Удельная поверхность образцов, определенная по низкотемпературной адсорбции кислорода с помощью уравнения БЭТ [11], для образца И и М равна 17.8 [12] и 14 м²/г соответственно. Отметим, что при расчете использовалось значение площади поверхности, занимаемой молекулой кислорода, равное 14.4 Å² [12]. Вместе с тем, удельные поверхности образцов И и М, определенные по адсорбции азота с помощью уравнения БЭТ, так же как и сами изотермы адсорбции азота в области низких (до 60 мм рт. ст.) давлений, практически не различаются (см. рис. 3): 17.8 м²/г. Однако уже при 100 мм рт. ст. понижение адсорбции азота на образце М по сравнению с образцом И оказалось ~4% (кривые 3, 4).

Сопоставить изменения изотерм адсорбции всех веществ: триэтиламина, бензола, азота и кислорода при магнитной обработке образца ЛКН-1 можно в виде зависимости $\Delta a/a$ и $\ln \chi$ (рис. 4). Полученная зависимость в области диамагнитных веществ нелинейна.

Изложенные результаты свидетельствуют о том, что изменения адсорбции кислорода, азота,

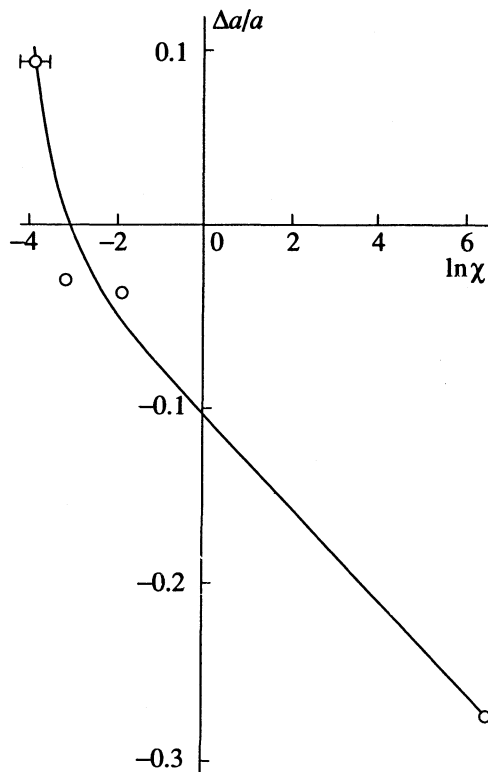


Рис. 4. Зависимость относительного изменения адсорбции в результате магнитной обработки образца ЛКН-1 от $\ln \chi$.

бензола и триэтиламина после обработки образцов в магнитном поле связаны с магнитной восприимчивостью адсорбатов и не могут быть обусловлены изменением их удельной поверхности. Заметим, что адсорбция азота мало меняется в результате обработки образцов в магнитном поле, по-видимому, в связи с тем, что магнитная восприимчивость азота мало отличается от нуля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ozeki S., Uchiyama H. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6485.
2. Ozeki S., Wakai C., Ono S. // Ibid. 1991. V. 95. P. 10557.
3. Taylor P.J., Culp R.A., Lochmuler C.H. et al. // Separ. Sci. 1971. V. 6. P. 841.
4. Езрец В.А., Гарусов А.В., Вигдергауз М.С. // Успехи газовой хроматографии. Казань, 1978. Вып. 5. С. 77 - 82.
5. Котов Е.П., Руденко М.И. // Носители магнитной записи: Справочник. М.: Радио и связь, 1990.
6. Самуйлова О.К., Ягодовский В.Д., Козлова М.М. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 230.
7. Кузнецов Б.В., Никитин Ю.С., Рахманова Т.А. и др. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 5. С. 1761.
8. Кузнецов Б.В., Левина Е.Ф., Никитин Ю.С. и др. // Там же. 1988. Т. 62. № 9. С. 2437.
9. Bosca G., Lorenzelli V. // J. Thermal Anal. 1984. V. 29. P. 745.
10. Кей Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М.: Изд-во ФМЛ, 1962. С. 107.
11. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. С. 46 - 92.
12. Кузнецов Б.В., Никитин Ю.С., Рахманова Т.А., Симанович Е.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 4. С. 1282.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 621.039.325:677.494.7-13

КИНЕТИКА ОБМЕНА ХЛОРИДА НА ОРГАНИЧЕСКИЕ АНИОНЫ
НА СИЛЬНООСНОВНОМ ВОЛОКНИСТОМ ИОНИТЕ ФИБАН А-1

© 1994 г. В. С. Солдатов, О. П. Попова, А. А. Шункевич

Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 26.08.93 г.

Изучена кинетика обмена больших органических анионов на волокнистых сильноосновных ионитах ФИБАН А-1. Обнаружено, что скорость обмена на волокнах выше, чем на стандартных гранульных аналогах; коэффициенты диффузии в волокнах, как и в гранулах, определяются величиной набухания в воде.

Волокнистый ионит ФИБАН А-1, полученный химической модификацией привитого сополимера стирола и дивинилбензола на полипропиленовых волокнах, содержит группы четвертичного аммония и является волокнистым аналогом анионитов Дауэкс-1, АВ-17, Амберлит. Ранее отмечалось, что скорость сорбционных процессов на этом ионите очень высока, в связи с чем исследование кинетики обмена и сорбции затруднено. Очевидная причина высокой скорости данных процессов – малый диаметр волокон (45 - 75 мкм), что соответствует дисперсности 325 - 200 меш. Остается неясным вопрос о коэффициентах диффузии сорбата внутри волокна, так как есть основания ожидать, что наличие полипропиленовой матрицы может сильно изменить (предположительно уменьшить) скорость диффузии в фазе ионита.

Диффузия органических ионов (в том числе и антибиотиков) на ионообменных смолах достаточно изучена [1, 2]. Данных о кинетике анионного обмена на волокнах в литературе практически нет.

Для оценки кинетических свойств волокон использован обмен ионов Cl^- на анионы с различными молекулярными массами и размерами: бензолсульфоната ($d = 8.5 \text{ \AA}$), нафталинсульфоната ($d = 10 \text{ \AA}$) и бензилпенициллина ($d = 15 \text{ \AA}$). В указанных случаях обмен происходит медленнее, чем между неорганическими анионами, и кинетические характеристики системы могут быть определены более точно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обмен изучали в 0.01 н. растворах натриевых солей анионов бензолсульфоната (марки "ч. д. а."), нафталинсульфоната ("ч") и фармакопейного бензилпенициллина. Иониты ФИБАН А-1 получали в лаборатории на основе полипропиленового волокна с привитым сополимером стирола и дивинилбензола (ДВБ) [3, 4]. Для сравнения

обмен проводили также на стандартных анионитах Дауэкс-1 с различной степенью сшивки и промышенном АВ-17 $\times 8$. Характеристики ионитов приведены в таблице.

Исследование кинетики проводили в термостатируемой ячейке, снабженной термометром и платиновым электродом. Перемешивание осуществляли магнитной мешалкой с приспособлением для захвата волокна, препятствующим попаданию волокна на электрод. Концентрацию аниона в растворе определяли с точностью $\pm 1.5\%$ кондуктометрически с помощью моста Р5010. Измерения проводили при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ и скорости магнитной мешалки 400 об/мин. При выбранной скорости

Таблица

ДВБ, %	ΔP , %	ОЕ	H , г/г	d , мкм
ФИБАН А-1				
0	132	3.6	1.28	75
0.5	118	3.3	0.75	72
1	110	3.1	0.64	65
2	124	3.2	0.50	60
4	135	2.8	0.45	50
8	140	2.5	0.29	45
12	140	2.2	0.25	48
Дауэкс-1				
1	–	3.6	3.91	220
2	–	3.9	1.42	220
4	–	3.7	0.91	55
8	–	3.4	0.68	220
10	–	2.9	0.52	220
АВ-17 $\times 8$				
8	–	3.0	0.65	–

Обозначения: ОЕ – обменная емкость Cl^- -формы, мг экв/г; H – набухание, d – диаметр волокна (гранулы), ΔP – содержание привитого сополимера в % от массы полипропиленового волокна.

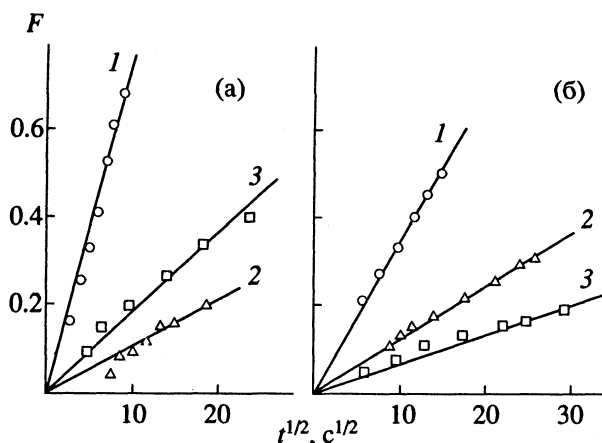


Рис. 1. Кинетические кривые обмена хлорида на волокне со сшивкой 2% ДВБ (а) и гранулах АВ-17 × 8 (б) в зависимости от размера аниона: 1 – бензолсульфонат-ион, 2 – нафталинсульфонат-ион, 3 – ион бензилпенициллина.

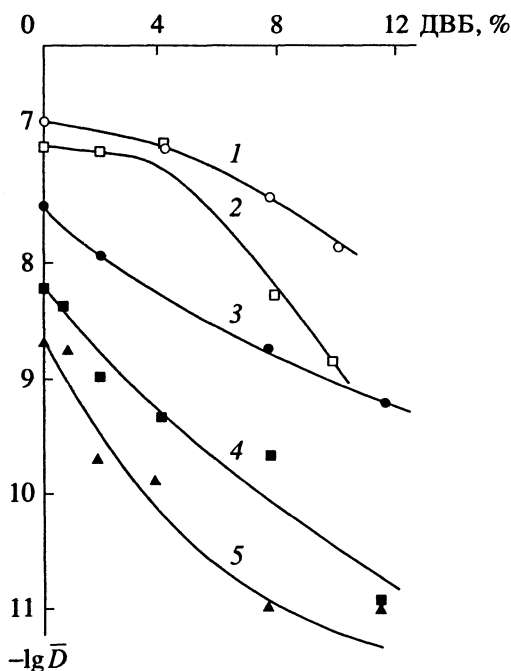


Рис. 2. Влияние сшивки на коэффициент диффузии в гранулы Дауэкс-1 (1, 2) и волокна ФИБАН А-1 (3 - 5) бензолсульфонат-иона (1, 3), нафталинсульфонат-иона (5) и иона бензилпенициллина (2, 4).

вращения концентрация во всех точках объема, в том числе и непосредственно у поверхности сорбента, одинакова, т.е. перенос вещества из раствора к поверхности волокна происходит с высокой скоростью и можно пренебречь влиянием диффузионного пограничного слоя.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кинетические кривые обмена разных по размеру органических анио-

нов на волокнах ФИБАН А-1 со сшивкой 2% и гранулах АВ-17 × 8. Характер кривых для волокон не менялся от количества ДВБ в исходном сополимере. Практически для всех анионитов начальный участок в координатах $F - t^{1/2}$ (F – степень обмена) представлял собой прямую, проходящую через начало координат, по тангенсу угла наклона которой можно оценить коэффициент диффузии [5]:

$$\bar{D} = \pi (\operatorname{tg} \alpha R)^2 / 16,$$

где R – радиус волокна (гранулы).

Коэффициенты диффузии для ионитов с малой (0 - 2% ДВБ) сшивкой, рассчитанные по этому уравнению, практически совпадают с определенными по полупериоду обмена:

$$\bar{D} = Fo_{0.5} (R^2 / t_{0.5}),$$

где $Fo_{0.5}$ – параметр Фурье, равный 0.03 для шара (гранулы) и 0.06 для цилиндра (волокна); R – средний радиус гранулы или волокна, см; $t_{0.5}$ – время, за которое обменивается половина ионов.

В случае ионитов с большой сшивкой определение полупериода обмена крупных органических анионов вследствие недоиспользования обменной емкости (или явления ложного равновесия [1, 2]) при реальной длительности опыта применяемым аналитическим методом затруднено. Поэтому величины $\bar{D}$ были рассчитаны по тангенсу угла наклона кинетической кривой на начальном участке.

Рисунок 2 показывает влияние степени сшивки сильноосновных волокнистых и гранульных анионитов на скорость поглощения органических ионов. Для волокон наблюдается более резкое уменьшение коэффициента диффузии с увеличением жесткости каркаса, чем для гранульного аналога.

При обмене на гранульном ионообменнике величина $\bar{D}$ падает с ростом размера органического аниона. Волокна оказались более проницаемыми для иона бензилпенициллина, чем для меньшего по размеру нафталинсульфонат-иона. Этот эффект можно объяснить гидрофобным взаимодействием полипропиленовой матрицы с нафталиновыми кольцами.

Как было показано ранее [6], величины влагоемкости для волокон значительно меньше, чем для гранул вследствие наличия в волокне полипропилена. Для гранульных анионитов характерно резкое увеличение набухаемости в области малых сшивок. В предельном случае несшитого полистирола получается водорастворимый полиэлектролит. В то же время аниониты на основе несшитых волокон полипропилена с привитым полистиролом обладают конечной величиной набухания, т.е. микрогетерогенная структура привитого сополимера и его равномерное распределение в объеме

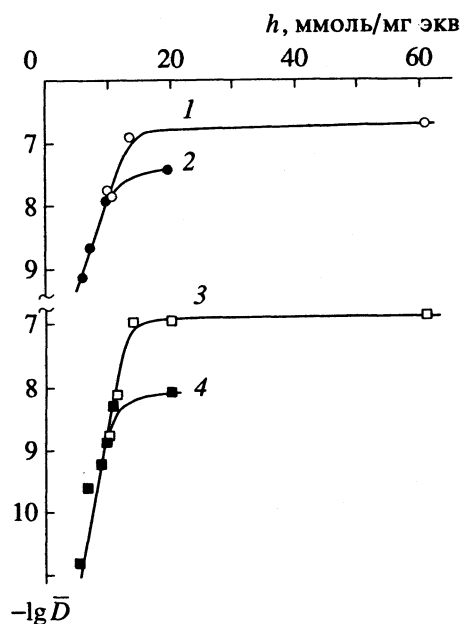


Рис. 3. Зависимости коэффициентов диффузии бензолсульфонат-иона (1, 2) и иона бензилпенициллина (3, 4) в гранулы Дауэкс-1 (1, 3) и волокна ФИБАН А-1 (2, 4) от влагоемкости ионитов (h).

волокна [4, 7] ограничивают набухание ионообменных цепей полистирола в воде, иными словами, в волокнах матрица полипропилена оказывает действие, аналогичное сшивающему агенту.

На рис. 3 приведены эффективные коэффициенты диффузии ионов бензолсульфоната и бензилпенициллина на волокнах и гранулах в зависимости от водопоглощения анионитов. Полученные результаты подтверждают известные представления о том, что в набухом состоянии проницаемость волокон так же, как и гранульных ионитов уменьшается с увеличением степени сшивания полимерного каркаса.

Таким образом, изучение кинетики обмена в системе органический анион-хлорид на волокнах ФИБАН А-1 позволяет сделать следующие выводы.

1. Скорость процесса обмена (сорбции) на волокнистых ионитах ФИБАН А-1 выше, чем на стандартных гранульных смолах, что связано с меньшим диаметром волокна.

2. Коэффициенты диффузии органических ионов (или истинные скорости обмена) как в волокнистом, так и в гранульном ионите определяются прежде всего величиной набухания в воде.

3. Наличие в волокне ФИБАН А-1 гидрофобной полипропиленовой матрицы, а также микрогетерогенное распределение привитого полимера по объему волокна определяют конечную величину набухания волокон в воде и тем самым коэффициенты диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Либинсон Г.С. Сорбция органических соединений ионитами. М.: Медицина, 1979. С. 94.
2. Избирательная ионообменная сорбция антибиотиков / Под ред. Г.В. Самсонова. Л.: Химия, 1968. 180 с.
3. Шункевич А.А., Попова О.П., Белоцерковская Т.Н., Солдатов В.С. // Журн. прикл. химии. 1986. № 12. С. 2708.
4. Низовцева О.П., Шункевич А.А., Зонов Ю.Г. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24. № 8 (А). С. 1582.
5. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. С. 239.
6. Попова О.П., Шункевич А.А., Прокопчук Н.Р., Солдатов В.С. // Журн. прикл. химии. 1991. № 6. С. 1271.
7. Солдатов В.С., Попова О.П., Шункевич А.А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30. № 8. С. 602.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 543.544

ПРИНЦИП РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ
ПРОЯВИТЕЛЬНОЙ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

© 1994 г. В. П. Чижков, Н. Э. Варивончик

Российская академия наук, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва

Поступила в редакцию 08.09.93 г.

Принцип циркуляционной газовой хроматографии с подпиткой циркулирующей полосы и отбором ее обогащенных концевых частей распространен на область молекулярной жидкостной хроматографии и описан на примере использования типичной системы для препаративной жидкостной хроматографии, обеспечивающей рециркуляцию подвижной фазы и экономию растворителя.

В химических исследованиях возникают проблемы, связанные с разделением изомерных и изотопозамещенных соединений. Для решения таких проблем часто используют различные варианты циркуляционной хроматографии [1 - 4]. Принцип повторения циклов с переключением двух колонок, подпиткой циркулирующей полосы и отбором ее обогащенных концевых частей предложен [5] и реализован в СКБ ИОХ РАН при создании препаративного газового хроматографа ЛХП-4 [6, 7]. В настоящей работе с учетом данных [6, 7] рассматривается и обсуждается вариант непрерывного разделения бинарных смесей циркуляционной жидкостной хроматографией.

Препаративную жидкостную хроматографию широко применяют для очистки и выделения структурных и пространственных изомеров [3, 4, 8]. Схематическое изображение элементов типичной системы для препаративной жидкостной хроматографии показано на рис. 1. Наряду с известными вариантами работы [4], представленная система может быть использована для непрерывного разделения бинарных смесей.

Хроматограммы разделения бинарной смеси изображены на рис. 2. Точки деления и чистота фракций, характерные для препаративной хроматографии в отсутствие рецикла подвижной фазы, показаны на рис. 2а [4]. На рис. 2б представлены точки деления фракций, отражающие особенности отбора фракций с чистотой, близкой к 100% [4, 5], в условиях непрерывного разделения. Типичная хроматограмма непрерывного разделения бинарной смеси, полученная на приборе ЛХП-4 при полной автоматизации процесса, представлена на рис. 3.

Вариант непрерывного разделения бинарной смеси циркуляционной жидкостной хроматографией состоит в следующем (см. рис. 1). С помощью системы ввода образца порцию бинарной смеси направляют в препаративную колонку. На выходе из колонки передний фронт пика соединения 1

поступает на сбор в соответствующую сборную ловушку коллектора фракций. Сбор высокочистой фракции соединения 1 продолжается до момента, пока не будет зафиксирован максимум пика этого соединения (см. рис. 2б). Появление максимума пика соединения 1 является сигналом для автоматического перевода переключающего крана в положение "на циркуляцию". В новом положении крана обеспечивается рециркуляция подвижной фазы, и средняя смешанная зона компонентов возвращается в препаративную колонку для дополнительного разделения.

С некоторой задержкой после сигнала, отвечающего максимуму пика соединения 1, осуществляют подпитку средней части полосы свежей порцией разделяемой смеси (см. рис. 2б). Перевод смешанной зоны в препаративную колонку производят до тех пор, пока детектор не зафиксирует максимум пика соединения 2. По этому сигналу производится автоматическое возвращение переключающего крана в положение "на сбор". Одновременно к выходу подключается сборная ловушка коллектора фракций, предназначенная для сбора высокочистого соединения 2. С некоторой задержкой после сигнала, отвечающего максимуму пика соединения 2, производят автоматическое подключение сборной ловушки коллектора фракций, предназначенной для сбора соединения 1. Вновь введенная порция бинарной смеси подвергается процессу разделения и распределения фракций по описанному принципу. Дополнительному разделению подвергается одновременно и смешанная часть первоначальной полосы хроматографируемых соединений.

Таким образом, при многократном повторении в автоматическом режиме циклов (см. рис. 3) может быть организовано непрерывное разделение бинарной смеси с периодической подпиткой исходной смесью и прерывистым отбором обогащенных концевых частей хроматографической полосы. Описанный принцип является альтернативой известного способа автоматического

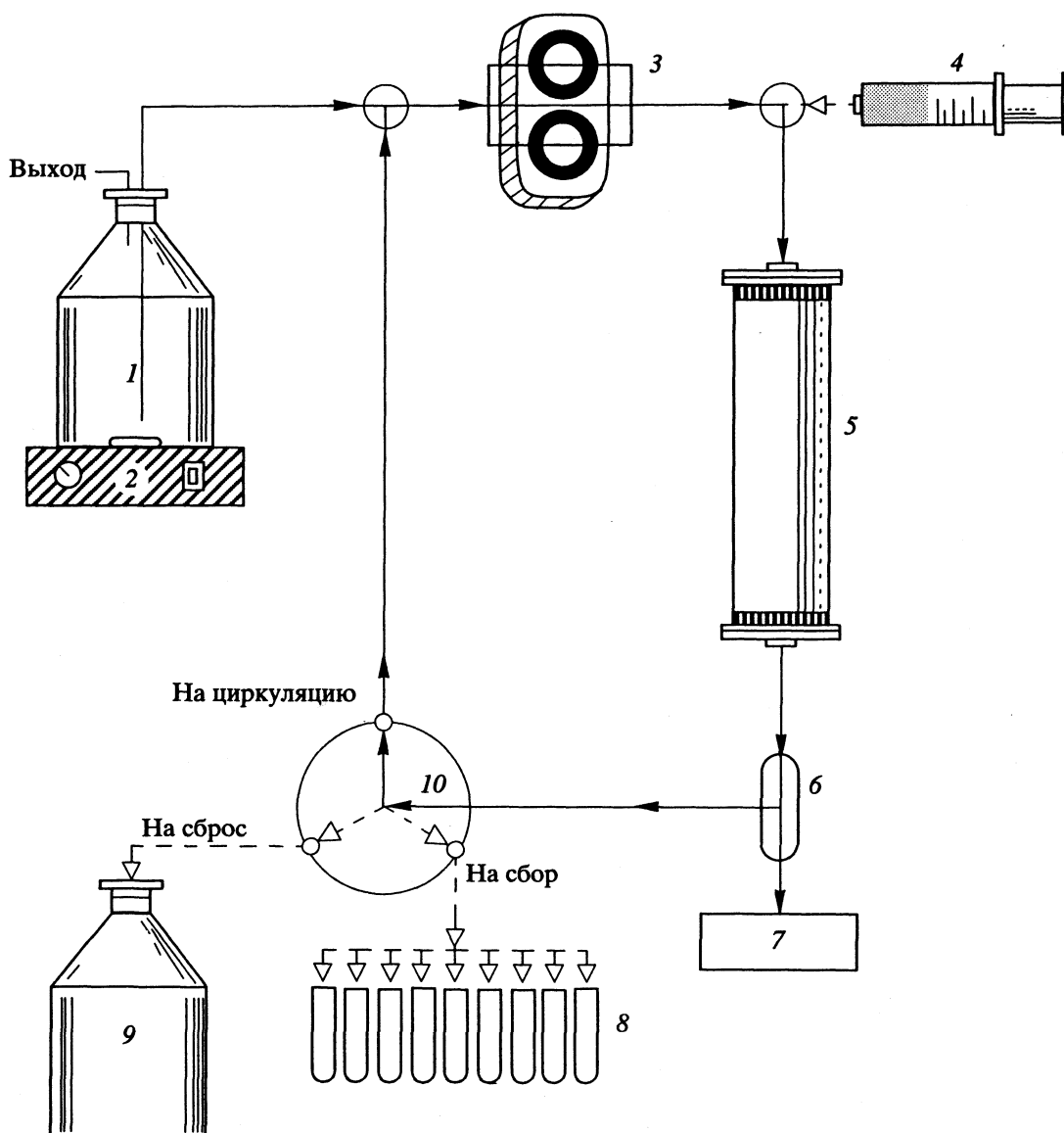


Рис. 1. Схема типичной системы для препаративной жидкостной хроматографии; 1 – резервуар для подвижной фазы, 2 – устройство непрерывного перемешивания, 3 – система подачи элюента, 4 – система ввода образца, 5 – препаративная колонка для ЖХ, 6 – делитель потока, 7 – детектор, 8 – коллектор фракций, 9 – сбор отработанного растворителя, 10 – переключающий кран.

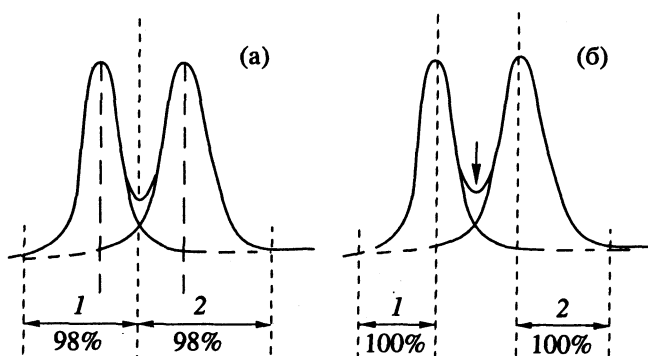


Рис. 2. Хроматограммы разделения бинарной смеси соединений 1 и 2 в отсутствие рецикла подвижной фазы (а) и в условиях непрерывного разделения (б); подпитка показана стрелкой.

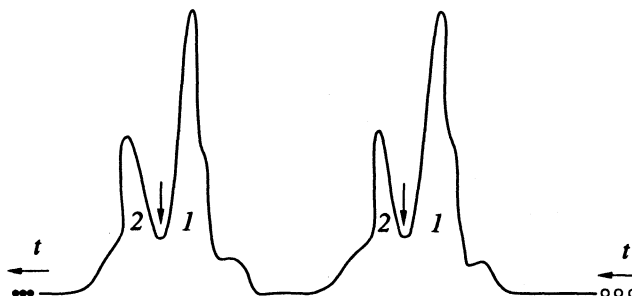


Рис. 3. Типичная хроматограмма непрерывного разделения бинарной смеси соединений 1 и 2, полученная на приборе ЛХП-4 при полной автоматизации процесса; подпитка показана стрелкой.

периодически повторяющегося разделения близких веществ [4], причем обеспечивает получение более чистых веществ и экономию растворителя. Отметим, что повторные разделения используют, в частности, для выделения биологически активных соединений и лекарственных препаратов в граммовых и килограммовых количествах [4, 8]. В последние годы возрос интерес к изучению сверхкритической флюидной хроматографии [9 - 11]. При применении диоксида углерода в качестве подвижной фазы препаративная сверхкритическая флюидная хроматография обладает некоторыми преимуществами по сравнению с жидкостной хроматографией [9 - 11]. Данные [11] свидетельствуют о возможности совмещения в единой схеме циркуляционной сверхкритической флюидной хроматографии и газовой хроматографии в варианте барохроматографии [12] с использованием диоксида углерода в качестве подвижной фазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spedding F.H., Powell J.E., Svec H.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 6125.
2. *Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г.* Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982. 205 с.
3. *Забокрицкий М.П., Чижков В.П., Руденко Б.А.* // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1572.
4. *Препаративная жидкостная хроматография* / Под ред. Б. Бидлингмейра. Пер. О. Ларионова. М.: Мир, 1990. 258 с.
5. *Чижков В.П.* // Теор. основы хим. технологии. 1969. Т. 3. С. 518.
6. *Рапопорт Л.М., Чижков В.П., Скорняков Э.П.* Способ хроматографического разделения веществ: А. с. № 180408. Б. И. 1966. № 7.
7. *Рапопорт Л.М., Чижков В.П., Матюков А.А. и др.* // Тез. докл. IV Всесоюз. научно-техн. конф. по газовой хроматографии. Киев, 25 - 28 окт. 1966 г. М., 1966. С. 62.
8. *Алленмарк С.* Хроматографическое разделение энантиомеров / Пер. А. Курганова. М.: Мир, 1991. 267 с.
9. *Saito M., Ymauchi Y.* // J. High Resolt. Chromatogr. and Chromatogr. Commun. 1988. V. 11. P. 741.
10. *Saito M., Ymauchi Y.* // J. Chromatogr. 1990. V. 505. P. 257.
11. *Чижков В.П., Варивончик Н.Э.* // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2014.
12. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. 351 с.

Сдано в набор 30.10.93 г.
Офсетная печать Усл. печ. л. 24,0
Тираж 936 экз.

Подписано к печати 25.02.94 г.
Усл. кр.-отт. 22,7 тыс.
Зак. 907

Формат бумаги 60 × 88¹/₈
Уч.-изд. л. 25,5 Бум. л. 12,0
Цена 210 р. 00 к.