

Том 70, Номер 1

Январь 1996

ISSN 0044-4537

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

МАИК "НАУКА"



"НАУКА"

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 70 № 1 1996 Январь

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. Чижков, Н.А. Чумаевский, В.И. Шимулис

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10,
ГНЦ РФ "НИФХИ им. Л.Я. Карпова"
тел. 916-61-37

Москва
Международная академическая
издательская компания "Наука"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 70, номер 1, 1996

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Термодинамические свойства полихлорированных дибензо-*l*-диоксинов и дибензофуранов в газовой фазе
О. В. Дорофеева, Л. В. Гурвич 7
- Термодинамика реакций комплексообразования меди(II) с этилендиамином в водно-диметилсульфоксидных растворителях
С. В. Михеев, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов, Г. А. Крестов 13
- p - V_m - T - x -свойства смеси вода-ацетон в интервале температур 298 - 323 К и давлений 1 - 1000 бар. Парциальные мольные объемы
Г. И. Егоров, Е. Л. Грузнов, А. М. Колкер 17
- Термодинамические свойства антимоноатов щелочно-земельных металлов
Б. К. Касенов, М. А. Муханова, Ш. Б. Касенова, Е. С. Мустафин 24
- Термодинамическое описание превращений аморфных твердых растворов в системе железо-кремний-бор
С. Д. Калошкин, И. А. Томилин 27
- Оценка температур кипения органических соединений на основе их взаимной корреляции в различных таксономических группах
И. Г. Зенкевич 33
- Экспериментальное определение верхней температурной границы метастабильного состояния конденсированных систем
О. Ф. Шлёнский 39
- Коррекция статистических весов условных уравнений при согласовании термодинамической информации о системе Ga-Sb
В. А. Шестаков, В. И. Косяков 45
- Термодинамические свойства оксидов европия
И. С. Сухушина, И. А. Васильева, Р. Ф. Балабаева 49
- Экспериментальное определение коэффициентов взаимной диффузии бинарных парогазовых систем
В. Н. Шекуров, А. В. Семёнов, А. Н. Бережной 53
- Диаграммы областей K -упорядоченности четырехкомпонентных зеотропных систем
С. А. Решетов, И. Б. Жванецкий, Е. В. Орлова 57

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Применение асимптотических методов для изучения и расчета кинетики химических реакций
А. П. Кашин, М. З. Максимов, З. Е. Чиковани 61
- Адсорбционно-каталитическое извлечение фосфина и арсина из газовых потоков на активных углях
Т. А. Кузнецова, А. М. Толмачев, Е. Н. Егоров, А. М. Волощук, В. М. Богданов 68
- Переходные состояния реакций хлорирования олефинов в газовой и жидкой фазах
В. А. Тихомиров, А. В. Судаков, И. В. Ростов, М. В. Базилевский, В. В. Смирнов 72
- О природе каталитической активности феррисиликатов
М. В. Вишнецкая, А. Ю. Логинов, И. И. Иванова, Б. В. Романовский, В. Н. Романников 78
- Механизм гидрокарбосилирования алкенов при катализе комплексами палладия с трифенилфосфином
Т. Е. Крон, Ю. Г. Носков, М. И. Терехова, Э. С. Петров 82

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Влияние пропана на ассоциацию алкиламмонийхлоридов в водных растворах <i>Ю. А. Миргород</i>	87
Давление насыщенных паров азеотропной смеси системы <i>n</i> -гексан–вода <i>Г. В. Степанов, К. А. Шабанов, И. М. Абдурахманов</i>	90
Растворимость в спиртах некоторых макрогетероциклов симметричного строения <i>Г. Р. Березина, Ю. Г. Воробьев, Р. П. Смирнов</i>	94

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Колебательная и ориентационная релаксация молекул хлорбензола и бромбензола <i>И. И. Адаменко, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин, В. Е. Погорелов</i>	97
Динамические свойства среды и реакции переноса электрона в жидкой фазе <i>А. Н. Глебов, А. Р. Буданов, М. В. Хохлов, О. Ю. Тарасов</i>	99
Кластерное моделирование идеальной и дефектной структуры ZnO методом самосогласованного поля X_α -рассеянных волн <i>В. И. Поляков, Е. Н. Анисочкина</i>	103
О фуллереноподобных структурах шунгитового углерода <i>А. З. Зайденберг, В. В. Ковалевский, Н. Н. Рожкова, А. Г. Туполев</i>	107

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Режимы конденсации летучих веществ в цилиндрических порах <i>И. Н. Сачков</i>	111
Структура пор гипсового камня по данным самодиффузии жидкости <i>А. В. Филиппов, М. Г. Алтыкис, М. И. Халиуллин</i>	116
Модификация поликристаллической поверхности окисленного родия в условиях электросинтеза пероксобората натрия <i>О. Л. Щека, О. О. Клименко, А. В. Шукарев, Т. Б. Емелина, Н. Б. Кондриков</i>	120
Осаждение пленок гидрогенизированного углерода на полимерных подложках <i>Д. В. Федосеев, Ю. Н. Толмачев, И. Г. Варшавская, В. Л. Буховец</i>	125
Выходные кривые динамики адсорбции в зависимости от констант уравнения изотермы адсорбции Дубинина–Радужкевича <i>А. В. Ларин, Н. С. Поляков</i>	128
Влияние кислорода на адсорбцию диоксида серы углеродными адсорбентами <i>С. А. Ануров</i>	132

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Особенности адсорбционной хроматографии фуллерена <i>Н. Г. Подосенова</i>	138
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Изучение методом Монте-Карло условий двухфазного равновесия полярного вещества в узком несмачиваемом цилиндре <i>Е. Н. Бродская, Е. М. Пиотровская</i>	142
Влияние пористости бороуглеродных пленок на эрозионные и диффузионные процессы <i>В. М. Шаратов, А. И. Канаев, С. Ю. Рыбаков, Л. Е. Гаврилов</i>	145

Численное моделирование равновесия жидкость–пар и расчет свойств сосуществующих фаз для систем метан–этан и метанол–этан <i>И. Ю. Готлиб, Е. М. Пиотровская</i>	149
Расчет кривых потенциометрического титрования ионитов <i>В. С. Солдатов</i>	154

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Электропроводящие свойства модифицированного ионами металлов полиметилметакрилата <i>Г. М. Мокроусов, Н. А. Гавриленко</i>	159
Радиационно-стимулированный распад твердых растворов на основе щелочно-галогенных кристаллов <i>Г. Е. Гладышев, Е. С. Шахетова</i>	162
О кинетике тушения синглетного молекулярного кислорода в растворе, содержащем димеры металлопорфиринов <i>Е. А. Венедиктов, О. А. Голубчиков</i>	164
Диэлектрометрия как метод исследования растворимости полярных соединений в сверхкритических жидкостях <i>А. Н. Федотов, А. П. Симонов, В. К. Попов, В. Н. Баграташвили</i>	166
Особенности кривых плавления полиэтилена низкой плотности по данным дифференциальной сканирующей калориметрии <i>Л. Н. Мизеровский, В. В. Афанасьева</i>	169
Метод непрерывной регистрации озона при атмосферном давлении <i>А. Н. Романов, Ю. Н. Руфов</i>	171
Приближенный расчет некоторых термодинамических характеристик системы углеводород–цеолит типа X по данным газовой хроматографии <i>Т. Г. Андроникашвили, Л. Г. Эприкашвили, Г. З. Иоселиани</i>	173
Изменение термодинамических характеристик адсорбции некоторых производных бензола в зависимости от молекулярно-ситового действия адсорбента <i>Н. В. Пирцхалава, Л. Г. Эприкашвили, Т. Г. Андроникашвили</i>	176
Влияние катионной формы клиноптилолита на характеристики процесса обезвоживания диметилформамида <i>Т. Н. Кордзахия, Л. А. Гамкрелидзе, Л. Г. Эприкашвили, Т. Г. Андроникашвили</i>	179
Расчет строения гипотетической молекулы ORH_3 при вариациях базиса атомных орбиталей <i>Л. Н. Алексейко, Ю. В. Бабин</i>	181
Механизм каталитического действия воды в жидкофазном хлорировании олефинов <i>В. А. Тихомиров, В. В. Смирнов, И. В. Ростов</i>	183

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К исследованию энтальпий образования кристаллических триодидов лантанидов <i>В. Я. Леонидов, М. Ю. Фуркалюк</i>	187
--	-----

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу “Термические плазмы. Основы и приложения”. Т. 1 <i>А. В. Немухин</i>	189
Рецензия на сборник обзоров “Катионные поверхностно-активные вещества: аналитическая и биологическая оценка” <i>А. В. Левашов</i>	190
Сообщение о втором издании книги “Величины, единицы, символы в физической химии” <i>Н. А. Голубкова</i>	191

Contents

Vol. 70, No. 1, 1996

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

CHEMICAL THERMODYNAMICS AND THERMOCHEMISTRY

- Thermodynamic Properties of Polychlorinated Dibenzo-*n*-Dioxins and Dibenzofurans in the Gas Phase
O. V. Dorofeeva and L. V. Gurvich[†] 7
- Thermodynamics of Formation of Copper(II) Complexes
with Ethylenediamine in Aqueous-Dimethylsulfoxide Solvents
S. V. Mikheev, V. A. Sharnin, V. A. Shormanov, and G. A. Krestov[†] 13
- The p - V_m - T - x Properties of Water-Acetone Mixtures at 298 - 323 K
and 1 - 1000 bar. Partial and Molar Volumes
G. I. Egorov, E. L. Gruzov, and A. M. Kolker 17
- The Thermodynamic Properties of Alkaline-Earth Metal Antimonates
B. K. Kasenov, M. A. Mukhanova, Sh. B. Kasenova, and E. S. Mustafin 24
- A Thermodynamic Description of Transformations in Amorphous Iron-Boron-Silicon Alloys
S. D. Kaloshkin and I. A. Tomilin 27
- Estimates of Boiling Points of Organic Compounds Based on their Mutual Correlation in Various Taxons
I. G. Zenkevich 33
- Experimental Determination of the Upper Temperature Boundary
of the Metastable State for Condensed Systems
O. F. Shlenskii 39
- Correction of Statistical Weights of Condition Equations
for Determining Consistent Thermodynamic Data on the Ga-Sb System
V. A. Shestakov and V. I. Kosyakov 45
- The Thermodynamic Properties of Europium Oxides
I. S. Sukhushina, I. A. Vasil'eva, and R. F. Balabaeva 49
- Experimental Determination of Interdiffusion Coefficients in Vapor-Gas Binary Systems
V. N. Shekurov, A. V. Semenov, and A. N. Bereznoi 53
- Diagrams of K -Ordering Regions in Four-Component Zeotropic Systems
S. A. Reshetov, I. B. Zhvanetskii, and E. V. Orlova 57

CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

- Application of Asymptotic Methods for Studying the Kinetics of Chemical Reactions
A. P. Kashin, M. Z. Maksimov, and Z. E. Chikovani 61
- Adsorption-Catalytic Extraction of Phosphine and Arsine on Active Carbons from Gas Flows
T. A. Kuznetsova, A. M. Tolmachev, E. N. Egorov, A. M. Voloshchuk, and V. M. Bogdanov 68
- Transition States in Chlorination of Olefins in the Gas and Liquid Phases
V. A. Tikhomirov, A. V. Sudakov, I. V. Rostov, M. V. Bazilevskii, and V. V. Smirnov 72
- On Catalytic Activity of Ferrisilicates
M. V. Vishnetskaya, A. Yu. Loginov, I. I. Ivanov, B. V. Romanovskii, and V. N. Romannikov 78
- Mechanism of Hydrocarboxylation of Alkenes, Catalyzed
by Triphenylphosphine Complexes of Palladium
T. E. Kron, Yu. G. Noskov, M. I. Terekhova, and E. S. Petrov 82

PHYSICAL CHEMISTRY OF SOLUTIONS

The Effect of Propane on an Association of Alkylammonium Chlorides in Aqueous Solutions <i>Yu. A. Mirgorod</i>	87
Saturated Vapor Pressure Over the Azeotropic Mixture of the <i>n</i> -Hexane–Water System <i>G. V. Stepanov, K. A. Shabanov, and I. M. Abdurakhmanov</i>	90
Solubility in Alcohols of Several Macrocyclic Structures with a Symmetric Structure <i>G. R. Berezina, Yu. G. Vorob'ev, and R. P. Smirnov</i>	94

STRUCTURE OF MATTER AND QUANTUM CHEMISTRY

Vibrational and Orientation Relaxation of the Chlorobenzene and Bromobenzene Molecules <i>I. I. Adamenko, N. A. Atamas', L. A. Bulavin, and V. E. Pogorelov</i>	97
The Dynamic Properties of the Medium and Electron Transfer Reactions in the Liquid Phase <i>A. N. Glebov, A. R. Budanov, M. V. Khokhlov, and O. Yu. Tarasov</i>	99
Cluster Simulation of the Ideal and Defect Structures of ZnO by the Self-Consistent Field-Scattered Wave- X_α Method <i>V. I. Polyakov and E. N. Anisochkina</i>	103
Fullerene-Like Structures in Shungite Carbon <i>A. Z. Zaidenberg, V. V. Kovalevskii, N. N. Rozhkova, and A. G. Tupolev</i>	107

PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA

Regimes of Condensation of Volatile Substances in Cylindrical Pores <i>I. N. Sachkov</i>	111
Porous Structure of Plaster Stone from Data on Self-Diffusion of Liquids <i>A. V. Filippov, M. G. Altykis, and M. I. Khalliullin</i>	116
Modification of Polycrystalline Surface of Oxidized Rhodium under the Conditions of Electrosynthesis of Sodium Peroxoborate <i>O. L. Shcheka, O. O. Klimenko, A. V. Shchukarev, T. B. Emelina and N. B. Kondrikov</i>	120
Deposition of Hydrogenated Carbon Films onto Polymeric Substrates <i>D. V. Fedoseev, Yu. N. Tolmachev, I. G. Varshavskaya, and V. L. Bukhovets</i>	125
Output Curves of the Dynamics of Adsorption Depending on the Constants of the Dubinin–Radushkevich Adsorption Isotherm Equation <i>A. V. Larin and N. S. Polyakov</i>	128
The Influence of Oxygen on Sulfur Dioxide Adsorption on Carbon Adsorbents <i>S. A. Anurov</i>	132

PHYSICAL CHEMISTRY OF SEPARATION PROCESSES. CHROMATOGRAPHY

The Peculiarities of Adsorptional Fullerene Chromatography <i>N. G. Podosenova</i>	138
---	-----

OTHER PROBLEMS OF PHYSICAL CHEMISTRY

A Monte-Carlo Study of Two-Phase Equilibria of Polar Compounds in Thin Nonwetable Capillaries <i>E. N. Brodskaya and E. M. Piotrovskaya</i>	142
Effect of Porosity of Boron–Carbon Films on Erosion and Diffusion Processes <i>V. M. Sharapov, A. I. Kanaev, S. Yu. Rybakov, and L. E. Gavrilov</i>	145
Numerical Simulation of the Liquid–Vapor Equilibrium and Calculation of Properties of Coexisting Phases for the Methane–Ethane and Methanol–Ethane Systems <i>I. Yu. Gotlib and E. M. Piotrovskaya</i>	149
Calculation of Potentiometric Titration Curves for Ionites <i>V. S. Soldatov</i>	154

SHORT COMMUNICATIONS

Electroconductivity of Poly(methylmethacrylate) Modified with Metal Ions <i>G. M. Mokrousov and N. A. Gavrilenko</i>	159
Radiation-Induced Decomposition of Solid Solutions Based on Alkali Metal Halide Crystals <i>G. E. Gladyshev and E. S. Shakheta</i>	162
Kinetics of Decay of Singlet Molecular Oxygen in a Solution Containing Dimeric Metalloporphyrins <i>E. A. Venediktov and O. A. Golubchikov</i>	164
Dielectrometry as a Technique for Studying Solubility of Polar Compounds in Supercritical Fluids <i>A. N. Fedotov, A. P. Simonov, V. K. Popov, and V. N. Bagratashvili</i>	166
Low-Density Polyethylene: Melting Curves from Differential Scanning Calorimetry <i>L. N. Mizerovskii and V. V. Afanas'eva</i>	169
Method of Continuous Records of Ozone at Atmospheric Pressure <i>A. N. Romanov and Yu. N. Rufov</i>	171
Approximate Calculations of Some Thermodynamic Characteristics of a Hydrocarbon-X-Zeolite System from Gas Chromatography Data <i>T. G. Andronikashvili, L. G. Eprikashvili, and G. Z. Ioseliani</i>	173
A Change in the Thermodynamic Characteristics of Adsorption of Several Benzene Derivatives Depending on the Molecular-Sieve Action of an Adsorbent <i>N. V. Pirtskhalava, L. G. Eprikashvili, and T. G. Andronikashvili</i>	176
The Effect of the Cationic Form of Clinoptilolite on the Characteristics of Dimethylformamide Dehydration <i>T. N. Kordzakhiya, L. A. Gamkrelidze, L. G. Eprikashvili, and T. G. Andronikashvili</i>	179
Calculations of the Structure of the Hypothetical OPH ₃ Molecule with Various Basis Sets of Atomic Orbitals <i>L. N. Alekseiko and Yu. V. Babin</i>	181
The Mechanism of Catalytic Action of Water in Liquid-Phase Chlorination of Olefins <i>V. A. Tikhomirov, V. V. Smirnov, and I. V. Rostov</i>	183

LETTERS TO EDITOR

On the Enthalpies of Formation of Crystalline Lanthanide Triiodides <i>V. Ya. Leonidov and M. Yu. Furkalyuk</i>	187
--	-----

BOOK REVIEW

"Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications", v. 1 <i>A. V. Nemukhin</i>	189
The Review of the Collected Surveys "Cationic Surfactants: Analytical and Biological Evaluation" <i>A. V. Levashov</i>	190
The Second Edition of the "Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry" Manual <i>N. A. Golubkova</i>	191

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК (536.66+536.75+539.193+539.194):547.841

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ДИБЕНЗО-*n*-ДИОКСИНОВ И ДИБЕНЗОФУРАНОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

© 1996 г. О. В. Дорощева, Л. В. Гурвич

Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 11.10.94 г.

На основе оцененных молекулярных постоянных рассчитаны термодинамические функции ($S^\circ(T)$, $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $-(G^\circ(T)-H^\circ(0))/T$) 75 полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и 135 полихлорированных дибензофуранов в состоянии идеального газа. Особое внимание уделено оценке частот колебаний рассматриваемых соединений. Предложена методика оценки энтальпий образования.

Предварительные результаты термодинамического моделирования образования полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) в процессах горения указали на необходимость надежных оценок их термодинамических свойств, экспериментальные значения которых отсутствуют, а теоретические оценки ненадежны [1].

В данной работе предлагается метод оценки энтальпий образования и приводятся результаты расчета термодинамических функций ($S^\circ(T)$, $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $-(G^\circ(T)-H^\circ(0))/T$) ПХДД и ПХДФ. Для расчета термодинамических функций соединений в состоянии идеального газа статистическим методом необходимы данные о структуре молекулы и ее частотах колебаний. Поскольку для рассматриваемых соединений экспериментальные данные о молекулярных постоянных отсутствуют, то была предложена методика их оценки.

1. ОЦЕНКА СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Из сравнения результатов рентгеноструктурного анализа дибензо-*n*-диоксина, дибензофурана и некоторых их хлорпроизводных [2 - 8] с данными теоретических расчетов для этих молекул [2, 7, 9 - 11], а также с экспериментальными данными для родственных соединений, для всех молекул ПХДД и ПХДФ принята плоская структура со следующими геометрическими параметрами:

$r(C\cdots C) = 1.395 \text{ \AA}$, $r(C-O) = 1.38 \text{ \AA}$, $r(C-H) = 1.08 \text{ \AA}$,
 $r(C-Cl) = 1.73 \text{ \AA}$, $\angle C\cdots C\cdots C = \angle C\cdots C-H =$
 $= \angle C\cdots C-Cl = 120^\circ$, $\angle C-O-C = 116^\circ$, $\angle C=C-O =$
 $= 122^\circ$ (для молекул ПХДД); $r(C\cdots C) = 1.40 \text{ \AA}$,
 $r(C-O) = 1.38 \text{ \AA}$, $r(C-H) = 1.08 \text{ \AA}$, $r(C-Cl) = 1.73 \text{ \AA}$,

$\angle C-O-C = 106^\circ$, $\angle C=C-O = 111.37^\circ$, $\angle C=C-C =$
 $= 105.63^\circ$ (в пятичленном цикле), $\angle C\cdots C\cdots C =$
 $= 117.5^\circ$ и 121.25° (в шестичленных циклах), связи C-N и C-Cl направлены по биссектрисам соответствующих углов C \cdots C \cdots C (для молекул ПХДФ).

По рекомендованным структурным параметрам были вычислены произведения моментов инерции рассматриваемых молекул.

2. РАСЧЕТ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ

Из эксперимента получено почти полное отнесение колебательного спектра кристаллического дибензофурана [12 - 15] и отнесены отдельные частоты ИК-спектров различных газообразных ПХДД [16, 17].

В предыдущих работах нам удалось получить удовлетворительную оценку частот колебаний полициклических ароматических углеводородов, состоящих из бензольных колец [18], а также включающих пятичленные кольца [19], используя достаточно простые силовые поля. Приведенные в табл. 1 силовые постоянные, использованные для расчета частот колебаний ПХДД и ПХДФ, были получены на основе решения обратной колебательной задачи для молекул антрацена, дибензофурана, фурана, 1,4-диоксина и различных хлорпроизводных бензола. Все расчеты проводились по программе, позволяющей решать прямую и обратную колебательные задачи [20]. Рекомендованное простое силовое поле, конечно, приблизительно воспроизводит колебательные спектры ПХДД и ПХДФ, но, как было показано ранее [18, 19], оно дает достаточно надежную оценку колебательного вклада в термодинамические функции.

Вследствие большого объема таблицы рассчитанных частот колебаний всех изомеров ПХДД и

Таблица 1. Силовые постоянные молекул дибензо-*n*-диоксина (ДД), дибензофурана (ДФ) и хлорированных бензолов

Силовые постоянные	ДД	ДФ	Хлорированные бензолы	Силовые постоянные	ДД	ДФ	Хлорированные бензолы
$r_1(\text{C}\cdots\text{C})$	6.42			$\tau_{15}(\text{HC}\cdots\text{CH})$	0.31		
$r_2(=\text{C}-\text{C}=\text{C})$	—	5.00		$\tau_{16}(\text{HC}\cdots\text{CC})$	0.40		
$r_3(\text{C}-\text{O})$	6.00			$\tau_{17}(\text{CC}\cdots\text{CC})$	0.04		
$r_4(\text{C}-\text{H})$	5.06			$\tau_{18}(\text{XC}\cdots\text{CCl})$ [X=H, O]	—		0.61, 0.44, 0.43, 0.51, 0.36, 0.34, 0.56
$r_5(\text{C}-\text{Cl})$	—		3.34, 3.55, 3.61, 3.76, 3.14, 3.22, 3.04	$\tau_{19}(\text{ClC}\cdots\text{CCl})$	—		—, 0.44, —, —, 0.42, 0.61, 0.47
$\alpha_6(\text{C}\cdots\text{C}\cdots\text{C})$	0.90			$\tau_{20}(\text{C}-\text{O})$	1.01		
$\alpha_7(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	—	1.17		$r_1 r_1 = r_1 r_3 = r_3 r_3$	0.33		
$\alpha_8(\text{C}\cdots\text{C}-\text{O})$	1.19			$r_1 r_5$	—		0.74, 1.67, 0.55, 0.12, 0.42, 0.41, 0.73
$\alpha_9(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	1.31			$r_1 \alpha_6 = r_1 \alpha_8 = r_3 \alpha_8 = r_3 \alpha_9$	0.30		
$\alpha_{10}(\text{C}\cdots\text{C}-\text{H})$	0.48			$r_1 \alpha_{10}$	0.34		
$\alpha_{11}(\text{C}\cdots\text{C}-\text{Cl})$	—		0.84, 1.04, 0.84, 0.88, 1.35, 1.23, 1.39	$r_1 \alpha_{11}$	—		0.26, 0.43, 0.77, 0.55, 0.31, 0.29, 0.36
$\omega_{12}(\text{CH})$	0.22			$r_5 \alpha_{11}$	—		0.82, 0.76, 0.64, 0.55, 0.53, 0.56, 0.63
$\omega_{13}(\text{CC})$	0.37						
$\omega_{14}(\text{CCl})$	—		0.59, 0.45, 0.41, 0.34, 0.39, 0.37, 0.32				

Примечание. Приведены значения постоянных для следующих семи молекул хлорбензолов: хлорбензола, 1,2-, 1,3- и 1,4-дихлорбензола, 1,2,3- и 1,2,4-трихлорбензола и 1,2,3,4-тетрахлорбензола; r_i (мдин/Å) – постоянные растяжения валентных связей; α_i , ω_i и τ_i (мдин Å) – постоянные, отвечающие деформационным, неплоскостным (выход одной связи из плоскости двух других) и крутильным колебаниям; $r_i r_j$ (мдин/Å) и $r_i \alpha_j$ (мдин) – постоянные взаимодействия.

ПХДФ не могут быть приведены в данной статье. В табл. 2 дано сравнение вычисленных нами частот колебаний дибензофурана с экспериментальным отнесением. Среднее отклонение вычисленных частот от экспериментальных составляет 24 см^{-1} .

3. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Таблицы термодинамических функций ($S^\circ(T)$, $C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$, $-(G^\circ(T)-H^\circ(0))/T$) дибензо-*n*-диоксина, дибензофурана, 75 ПХДД и 135 ПХДФ в состоянии идеального газа в интервале 100 - 1500 К вычислены с использованием оцененных в настоящей работе молекулярных постоянных этих соединений. Полностью таблицы термодинамических функций вместе с рекомендуемыми энтальпиями образования можно получить из постоянно обновляемой базы данных для персонального компьютера ТЕРМ-ОРГ, созданной Термоцентром РАН совместно с Термодинамическим исследовательским центром Техасского университета (TRC) [21].

В табл. 3 дано сравнение рассчитанных в настоящей работе значений энтропии с экспериментальными данными для молекулы дибензофурана – единственной из рассматриваемых молекул, для которой выполнено калориметрическое исследование [22]. Согласие вычисленных и экспериментальных величин следует считать удовлетворительным, так как заметное расхождение имеет место на концах температурного интервала, где значения $S_{\text{экс}}^\circ(T)$ были получены экстраполяцией.

Расчет термодинамических функций дибензо-*n*-диоксина и трех его хлорпроизводных ранее выполнен в [23] при оценке структурных параметров и частот колебаний сравнением с молекулами антрацена и хлорпроизводных бензола. Результаты этих расчетов, наряду с выполненными в настоящей работе, приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, оба подхода дают практически близкую оценку значений $C_p^\circ(T)$ для всех молекул, а что касается энтропии, то вычисленные в настоящей работе значения $S^\circ(298.15 \text{ К})$ для 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксина и октахлордибензо-*n*-диоксина больше вычисленных в [23] на 17 и 29 Дж/(моль К) соответственно. Эти рас-

Таблица 2. Сравнение экспериментального отнесения частот колебаний молекулы дибензофурана с вычисленными в настоящей работе (см^{-1})

Отнесение	Опыт	Расчет	Отнесение	Опыт	Расчет
Симметрия A_1			Симметрия B_1		
1	3085	3053	30	973	1007
2	3066	3053	31	930	948
3	3048	3051	32	881	832
4	3016	3050	33	783	753
5	1633	1598	34	722	675
6	1599	1581	35	566	518
7	1488	1509	36	446	430
8	1447	1442	37	318	322
9	1346	1389	38	130	138
10	1308	1288	Симметрия B_2		
11	1273	1260	39	3090	3053
12	1242	1207	40	3069	3053
13	1147	1171	41	3058	3051
14	1102	1106	42	3045	3050
15	1008	1011	43	1599	1620
16	850	822	44	1589	1564
17	755	737	45	1471	1499
18	660	623	46	1451	1416
19	420	406	47	1324	1385
20	220	244	48	1282	1305
Симметрия A_2			49	1193	1246
21	(984)	1010	50	1153	1172
22	(947)	970	51	1116	1124
23	(862)	888	52	1022	1048
24	768	796	53	999	986
25	(726)	705	54	840	842
26	(552)	580	55	616	618
27	(405)	458	56	554	596
28	293	289	57	517	499
29	(130)	118			

Примечание. Отнесение колебательного спектра дибензофурана предложено в работах [13 - 15] на основе экспериментального исследования ИК-спектров кристалла и спектров КР растворов и кристалла [12] и проведенного авторами [13 - 15] колебательного анализа. Значения, приведенные в скобках, – частоты колебаний, не наблюдавшиеся экспериментально и взятые из расчета [14].

хождения обусловлены различием в оцененных значениях частот колебаний, особенно в низкочастотной области.

В [24] оценены значения C_p° (298.15 К) всех ПХДД и ПХДФ с использованием метода групповой аддитивности, которые (табл. 4) больше полученных в настоящей работе на 6 - 26 Дж/(моль К). Мы полагаем, что столь большие расхождения обусловлены приближенной оценкой группового вклада $[O-(C_B)_2]$.

4. ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ

Экспериментально значение энтальпии образования определялось только для одной из рассматриваемых молекул – дибензофурана [22, 25]. В настоящей работе принято наиболее надежное значение (55.3 ± 0.3 кДж/моль [22]). Автор [26], сравнивая энтальпии образования 9,10-дигидроантрацена и дибензопирана, оценил энтальпию образования дибензо-*n*-диоксина равной -62.8 кДж/моль. Рассматривая известные значения энтальпий образования также и для других

Таблица 3. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений энтропии для дибензофурана (Дж/(моль К))

T, K	Опыт [22]	Расчет
298.15	374.4 ± 0.6	375.9
300	375.5 ± 0.6	376.9
360	409.7 ± 0.3	410.0
400	432.2 ± 0.3	432.2
460	465.5 ± 0.3	465.1
500	487.4 ± 0.4	486.6
560	519.5 ± 0.7	518.3
600	540.4 ± 0.9	538.9
660	571.3 ± 1.4	568.8
700	591.6 ± 1.7	588.2
720	601.6 ± 1.9	597.7

Примечание. Значения при 298.15, 300, 660, 700 и 720 К вычислены экстраполяцией значений давления пара, при 298.15 и 300 К – графической экстраполяцией значений теплоемкости для жидкой фазы.

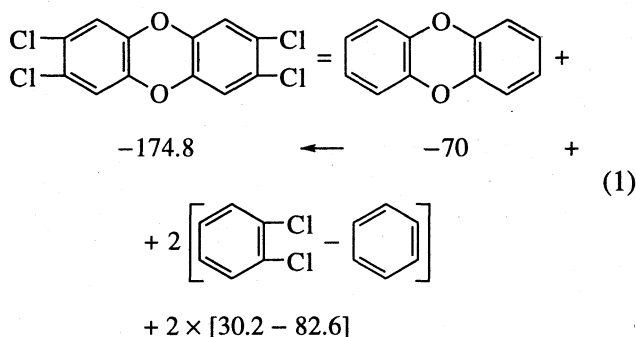
Таблица 4. Сравнение результатов расчета энтропии и теплоемкости газообразных ПХДД (Дж/(моль К))

T, K	S°		C _p °	
	I	II	I	II
Дибензо- <i>n</i> -диоксин				
298.15	387.8	386.6	176.3	176.9 (182.8)
500	506.1	505.5	285.3	285.6
1000	752.3	751.6	416.5	416.7
1500	932.4	931.7	468.1	468.2
1-Хлордибензо- <i>n</i> -диоксин				
298.15	420.9	422.5	191.0	189.8 (200.2)
500	546.4	547.7	297.7	297.0
1000	799.9	800.5	424.3	424.1
1500	981.9	983.0	472.8	472.8
2,3,7,8-Тетрахлордибензо- <i>n</i> -диоксин				
298.15	478.1	495.1	237.6	234.0 (252.4)
500	626.2	642.4	336.6	336.8
1000	901.1	917.9	448.0	448.9
1500	1091.1	1108.5	487.4	487.9
Октахлордибензо- <i>n</i> -диоксин				
298.15	572.1	601.2	296.9	296.1 (322.0)
500	749.5	778.0	388.5	387.5
1000	1054.0	1081.9	480.1	479.7
1500	1254.2	1282.5	506.9	506.7

Примечание. В скобках приведены значения, полученные методом групповых вкладов [24]; I и II – результаты статистических расчетов [23] и настоящей работы.

родственных соединений, в настоящей работе для дибензо-*n*-диоксина мы рекомендуем значение -70 ± 10 кДж/моль.

Для оценки энтальпий образования ПХДД и ПХДФ в [23, 26, 27] предложена аддитивная схема, в которой кроме обычных групповых вкладов введены поправки на взаимодействие групп (-Cl) и (-O), они приняты такими же, как в хлорированных фенолах. Поскольку мы полагаем, что отождествлять взаимодействие групп (-Cl) и (-O) в ПХДД и хлорированных фенолах неправильно, то для оценки энтальпий образования молекул ПХДД и ПХДФ использовали разностный метод, широко применяемый ранее для соединений, для которых отсутствуют как экспериментальные данные, так и значения групповых вкладов [28]. Так, например, оценка энтальпии образования 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксина проводилась по уравнению



Значения энтальпий образования для бензола и хлорбензолов брались из справочника [29]. Оцененные таким образом, значения $\Delta H^\circ(298.15 \text{ K})$ для трех ПХДД приведены в табл. 5. Как видно из табл. 5, наши оценки для 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксина и октахлордибензо-*n*-диоксина значительно отличаются от оценок [23] и неплохо согласуются с результатами полуэмпирических расчетов [9, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые рассчитаны термодинамические функции всех возможных изомеров ПХДД и ПХДФ с использованием метода статистической термодинамики и структурных параметров и частот колебаний, оцененных на основе принципа переносимости молекулярных параметров в рядах родственных органических соединений.

Закономерности в строении органических соединений широко используются для оценки структурных параметров молекул, экспериментальные данные для которых еще не получены. По нашим оценкам неопределенность в принятых значениях структурных параметров ПХДД и ПХДФ приведет к погрешностям в значениях $S^\circ(298.15 \text{ K})$, не превышающим 2 Дж/(моль К).

Таблица 5. Сравнение результатов оценок энтальпий образования газообразных ПХДД ($-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль)

Молекула	I	II	III
1-Хлордibenzo- <i>n</i> -диоксин	100 ± 15	93.1	
2,3,7,8-Тетрахлордibenzo- <i>n</i> -диоксин	175 ± 25	345.2	187.0 [9], 186.8 [30]
Октахлордibenzo- <i>n</i> -диоксин	255 ± 35	411.5	203.5 [30]

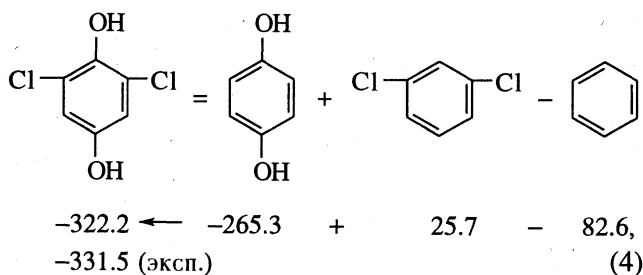
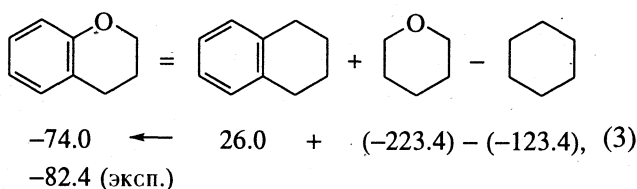
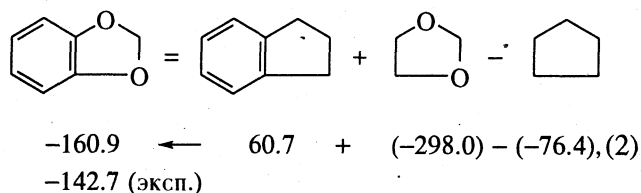
Обозначения: I – оценка по разностному методу, настоящая работа; II – по методу групповой аддитивности [23]; III – полуэмпирический расчет.

Сложнее обстоит дело с переносом силовых постоянных и расчетом по ним частот колебаний. Для больших молекул, какими являются ПХДД и ПХДФ, принцип переносимости силовых полей используется достаточно широко. Так, например, для полициклических ароматических углеводородов предложены переносимые силовые поля, как с довольно большим числом силовых постоянных, учитывающих разного рода взаимодействия, так и простые силовые поля, включающие лишь отдельные постоянные взаимодействия (см. ссылки в [18]). Проведенный нами детальный анализ использования силовых полей для расчета частот колебаний полициклических ароматических углеводородов [18] показал, что применение простых силовых полей не приводит к существенному ухудшению точности вычисляемых термодинамических функций, однако значительно снижает трудоемкость решения прямой колебательной задачи для больших молекул.

При решении обратной колебательной задачи для молекулы дибензофурана – единственной из всех рассматриваемых в настоящей работе, для которой известно экспериментальное отнесение колебательного спектра, – целью ставилось определение достаточно простого (т.е. включающего небольшое количество постоянных взаимодействий) силового поля, которое бы: 1) удовлетворительно (со средним отклонением не более 25 см^{-1}) воспроизводило колебательный спектр молекулы и 2) приводило к удовлетворительному согласию вычисленных значений $S^\circ(T)$ с определенными из калориметрических измерений. Последнее условие связано с тем, что отнесение колебательных спектров таких сложных молекул, как дибензофуран, не всегда однозначно, и, кроме того, частоты колебаний молекулы в кристаллическом состоянии могут заметно отличаться от частот колебаний газовой фазы, особенно в низкочастотной области, что сильно влияет на значения рассчитываемых термодинамических функций. Мы оцениваем, что предложенный нами метод выбора переносимых силовых постоянных для расчета частот колебаний ПХДД и ПХДФ может привести к погрешностям в значениях S° и C_p° при 298.15 K, не превышающим 10 и 7 Дж/(моль K) соответственно. Такая точность достаточна для использования вычисленных в настоящей работе

термодинамических функций в расчетах по термодинамическому моделированию процессов с участием ПХДД и ПХДФ.

Что касается оцененных значений энтальпий образования, то несмотря на простоту используемого метода оценки, есть основания полагать их более надежными, чем оцененные в [23, 26, 27]. На основании рассмотрения энтальпий образования большого числа органических соединений [28], мы пришли к выводу, что разностный метод дает очень неплохие результаты, если рассматриваются пары структурно близких соединений, для которых известны надежные экспериментальные данные. Ниже приводятся несколько сравнений значений $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, оцененных по разностному методу, с экспериментальными величинами:



из которых видно, что принятые в табл. 5 величины погрешностей разумны, а значения, оцененные в [26, 27], по-видимому, ошибочны.

Поддержкой данного исследования послужили грант № 94-02-05208 от Российского фонда фундаментальных исследований и грант Ch3-0955-0925 Международного научного фонда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурвич Л.В., Дорофеева О.В., Иоршиш В.С. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 2030.
2. Tai J.C., Lii J.H., Allinger N.L. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 635.
3. Reppart W.J., Gallucci J.C., Lundstedt A.P., Gerkin R.E. // Acta Crystallogr. Sect. C. 1984. V. 40. P. 1572.
4. Cantrell J.S., Tomlin D.W., Beiter T.A. // Chemosphere. 1989. V. 19. P. 183.
5. Boer F.P., Neuman M.A., Van Remoortere F.P. et al. // Advan. Chem. Ser. 1973. V. 120. P. 14.
6. Rissanen K., Valkonen J., Tarhanen J. // Acta Crystallogr. Sect. C. 1987. V. 43. P. 488.
7. Koester C.J., Huffman J.C., Hites R.A. // Chemosphere. 1988. V. 17. P. 2419.
8. Hileman F., Wehler J., Gibson S. et al. // Ibid. 1989. V. 18. P. 1039.
9. Фокин А.В., Воробьева Н.П., Раевский Н.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 11. С. 2544.
10. Kao J., Leister D., Sito M. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 2403.
11. Reddy V.V., Patterson D.G. (Jr.), Grainger J., Bowen J.P. // Chemosphere. 1989. V. 18. P. 1005.
12. Bree A., Vilkos V.V.B., Zwarich R. // J. Mol. Spectrosc. 1973. V. 48. P. 124.
13. Данчинов К.М., Родионов А.Н., Шигорин Д.Н. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 2554.
14. Гаспилович Е.А., Данчинов К.М., Клименко В.Г. и др. // Там же. 1984. Т. 58. С. 2774.
15. Данчинов К.М., Гаспилович Е.А., Родионов А.Н., Клименко В.Г. // Там же. 1985. Т. 59. С. 377.
16. Grainger J. // Chemosphere. 1989. V. 19. P. 1521.
17. Grainger J., Reddy V.V., Patterson D.G. (Jr.) // Ibid. 1989. V. 18. P. 981.
18. Дорофеева О.В., Гурвич Л.В. Термодинамические свойства полициклических ароматических углеводородов в газовой фазе. Препринт № 1-238. М.: ИВТАН, 1988.
19. Дорофеева О.В., Гурвич Л.В. Термодинамические свойства полициклических ароматических углеводородов, содержащих пятичленные кольца, в газовой фазе. Препринт № 1-263. М.: ИВТАН, 1989.
20. Новиков В.П., Малышев А.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. С. 545.
21. Gurvich L.V., Marsh K.N., Iorish V.S. // 12th IUPAC Conf. Chem. Thermodyn. and Jt. Meet. 47th Calorim. Conf., Snowbird, Utah, USA, 16 - 21 Aug., 1992: Program, Abstr., and Repts. P. 156.
22. Chirico R.D., Gammon B.E., Knipmeyer S.E. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1990. V. 22. P. 1075.
23. Shaub W.M. // Thermochim. Acta. 1982. V. 58. P. 11.
24. Rordorf B.F. // Chemosphere. 1989. V. 18. P. 783.
25. Sabbah R. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1991. V. 128. P. 350.
26. Shaub W.M. // Thermochim. Acta. 1982. V. 55. P. 59.
27. Shaub W.M. // Ibid. 1983. V. 62. P. 315.
28. Dorofeeva O.V., Tolmach P.I. // Ibid. 1993. V. 219. P. 361.
29. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical Data of Organic Compounds. 2nd edn. L.: Chapman & Hall, 1986.
30. Koester C.J., Hites R.A. // Chemosphere. 1988. V. 17. P. 2355.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536:541.49(546.562+547.415)

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ В ВОДНО-ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

© 1996 г. С. В. Михеев, В. А. Шарнин, В. А. Шорманов, Г. А. Крестов

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 29.10.93 г.

Измерены тепловые эффекты реакций комплексообразования меди(II) с этилендиамином в водно-диметилсульфоксидных растворителях при 298.15 К. Проведен анализ вкладов изменений энтальпий сольватации реагентов в изменение тепловых эффектов реакций. На основе ранее полученных данных по константам устойчивости комплексов в указанной системе рассчитано изменение энтропии и энергии Гиббса процесса комплексообразования.

В работе [1] измерены константы устойчивости комплексов меди(II) с этилендиамином (En) в системе вода-диметилсульфоксид (ДМСО). Термохимические данные необходимы для анализа энтальпийного и энтропийного вкладов в изменение устойчивости комплексных ионов с составом растворителя и оценки влияния сольватации реагентов на смещение химического равновесия.

Для термохимических измерений использовали микрокалориметр переменной температуры с изотермической оболочкой, работающий в режиме титрования, конструкция которого описана в [2].

Реакционный стакан калориметра содержал водно-диметилсульфоксидный раствор $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ и NaClO_4 ($\mu = 0.3$). Концентрация $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ составляла 0.04931 - 0.05526 моль/л. Дозирование безводного En осуществляли с помощью шприца, поршень которого приводился в движение мик-

ровинтом. Точность дозирования составляла 0.001 мл.

Использовали ДМСО марки "х. ч.", который подвергали вакуумной перегонке. Хроматографический анализ показал, что содержание воды в перегнанном ДМСО не превышало 0.2 мас. %, а другие примеси отсутствуют. Безводный NaClO_4 марки "ч." дважды перекристаллизовывали из воды. Безводный En готовили по методике Кларка и Блаута [3]; кристаллогидрат $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получали из основного карбоната меди квалификации "ч. д. а." и хлорной кислоты марки "х. ч." с последующей перекристаллизацией из воды. Рабочие растворы готовили из водного раствора перхлората меди с концентрацией 1.9784 моль/л. Концентрацию перхлората меди устанавливали титрованием с этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА).

Таблица 1. Концентрационные условия и тепловые эффекты (кДж/моль) реакций комплексообразования иона меди(II) с En ($x_{\text{ДМСО}} = 0.3$ мол. доли, $\mu = 0.3$, $c_{\text{Cu}^{2+}}^\circ = 0.04958$)

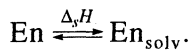
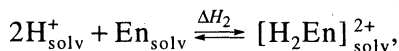
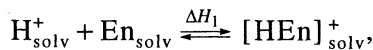
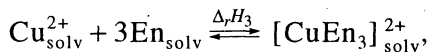
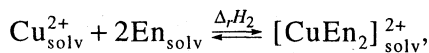
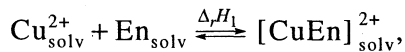
c_{En}°	$[\text{Cu}]^{2+}$	$[\text{CuEn}]^{2+}$	$[\text{CuEn}_2]^{2+}$	$\Delta\alpha_1$	$\Delta\alpha_2$	$-\Delta_{\text{mix}}H$ (± 0.05)	$-\Sigma\Delta_rH$ (± 0.10)	$-\Delta_rH_1$ $-\Delta_rH_2$ (± 2.00)
0.01386	0.03598	0.01329	0.00026	0.2680	0.0052	21.81	16.2	67.5
0.02768	0.02328	0.02481	0.00139	0.2324	0.0228	22.94	17.3	64.7
0.04148	0.01251	0.03248	0.00442	0.1547	0.0612	23.03	17.4	
0.05525	0.00527	0.03315	0.01095	0.0135	0.1317	22.41	16.8	
0.06899	0.00173	0.02643	0.02116	-0.1355	0.2059	22.19	16.6	
0.08270	0.00037	0.01538	0.03351	-0.2229	0.2491	21.43	15.8	

Примечание. Все концентрации даны в молях на литр; погрешности приведены в виде среднеквадратичного отклонения при доверительной вероятности 0.95.

Таблица 2. Тепловые эффекты (кДж/моль) реакций комплексообразования меди(II) с Еп в зависимости от состава растворителя вода-ДМСО ($\mu = 0.3$, x – мол. доли ДМСО)

x	$-\Delta_r H_1$	$-\Delta_r H_2$	x	$-\Delta_r H_1$	$-\Delta_r H_2$
0.00	52.2	51.4	0.40	69.5	66.5
0.05	55.0	53.2	0.50	72.6	69.1
0.10	58.3	55.6	0.70	76.3	72.2
0.20	62.8	59.3	0.90	81.3	75.7
0.30	67.5	64.7			

В общем случае измеренный на опыте тепловой эффект ($\Delta_{\text{mix}}H$) обусловлен вкладами тепловых эффектов следующих равновесий:



Ранее [1] было показано, что в этих экспериментальных условиях *трис*-этилендиаминовый комплекс меди(II) практически не образуется, поэтому тепловым эффектом $\Delta_r H_3$ можно пренебречь. Энтальпии растворения Еп ($\Delta_s H$) определены в работе [4]. Энтальпии протонизации Еп ($\Delta H_{1,2}$) и автопротолиза растворителя S ($\Delta_{\text{ion}}H$)

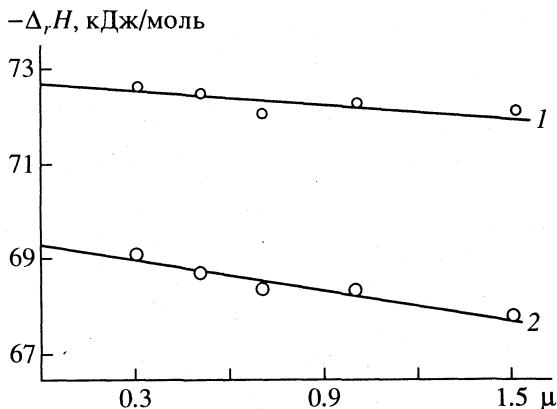


Рис. 1. Тепловые эффекты $\Delta_r H_1$ (1) и $\Delta_r H_2$ (2) реакций комплексообразования меди(II) с Еп в зависимости от ионной силы раствора для $x_{\text{ДМСО}} = 0.5$ мол. доли.

близки по значениям, но противоположны по знаку [5]. Максимальная разница в тепловых эффектах этих процессов составляла 0.5 кДж/моль, а доля протонированных форм Еп не превышала 0.1% от общего количества Еп. Поэтому вклады $\Delta H_{1,2}$ и $\Delta_{\text{ion}}H$ в суммарном тепловом эффекте не учитывались.

Таким образом, уравнение теплового баланса при расчете ступенчатых тепловых эффектов будет иметь следующий вид:

$$\sum \Delta_r H = \Delta_{\text{mix}} H - \Delta_s H \frac{n_{\text{En}}}{n_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2}},$$

где n_{En} и $n_{\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2}$ – числа молей этилендиамина и соли, содержащихся в ячейке.

При порционном дозировании Еп получали систему линейных уравнений вида

$$\sum \Delta_r H = \Delta \alpha_1 \Delta_r H_1 + \Delta \alpha_2 \Delta_r H_2,$$

где $\Delta \alpha_1$ и $\Delta \alpha_2$ – изменения количества молей $[\text{CuEn}]^{2+}$ и $[\text{CuEn}_2]^{2+}$ после добавления каждой порции титранта.

В табл. 1 приведен пример расчета равновесного состава раствора и тепловых эффектов реакций для $x_{\text{ДМСО}} = 0.3$ мол. доли. Аналогичные расчеты были выполнены для других составов смешанного растворителя. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Обычно стандартные значения тепловых эффектов реакций комплексообразования рассчитывают по уравнению, основанному на теории Дебая–Хьюккеля [6]. Графический вариант решения уравнения представлен на рис. 1. Зависимости $\Delta_r H = f(\mu)$ являются прямолинейными с небольшим углом наклона к оси абсцисс. Значения $\Delta_r H(\mu = 0)$ отличаются от значений $\Delta_r H(\mu = 0.3)$ не более чем на 0.3 кДж/моль, что не превышает погрешности определения тепловых эффектов реакций. Подобные результаты были получены и при других составах растворителя. Поэтому величины $\Delta_r H(\mu = 0.3)$ для всех составов растворителя принимали за стандартные.

Используя эти значения, а также ранее полученные данные об энтальпиях переноса иона меди(II) [7] и Еп [4] из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси, можно рассчитать энтальпию переноса комплексных ионов по уравнению

$$\Delta_{\text{trf}} H^\circ [\text{CuEn}_n]^{2+} = \Delta_{\text{trf}} H^\circ [\text{Cu}]^{2+} + n \Delta_{\text{trf}} H^\circ [\text{En}] + \Delta_{\text{trf}} H_r^\circ$$

Значения энтальпий переноса участников реакции образования монокомплекса меди(II) с Еп указывают на одинаковое изменение энтальпий сольватации комплексообразователя и комплексного иона с составом смешанного растворителя.

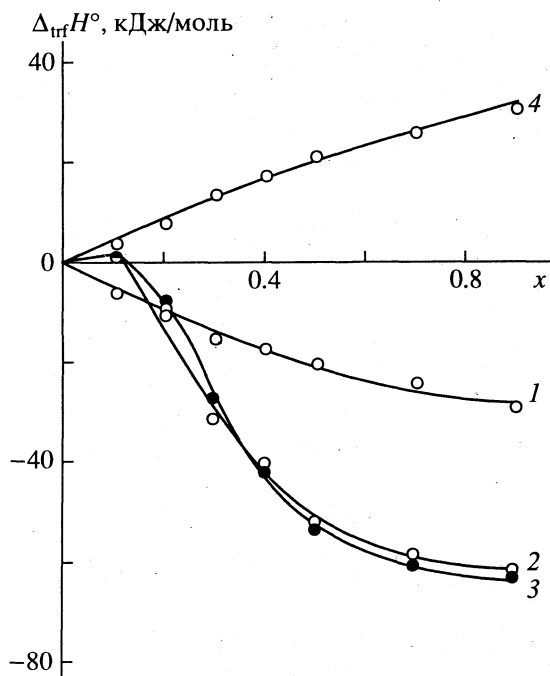


Рис. 2. Зависимости изменения энтальпии реакции образования моноэтилендиаминового комплекса двухвалентной меди (1), энтальпии сольватации [CuEn]²⁺-ионов (2), [Cu]²⁺-ионов (3) и этилендиамина (4) от состава водно-диметилсульфоксидного растворителя (x, мол. доли ДМСО).

комплексообразования с увеличением содержания ДМСО в растворителе определяется увеличением энтальпии сольватации En за счет дестабилизации лиганда в смешанном растворителе.

Изменение энергии Гиббса реакций комплексообразования с составом растворителя определяется изменениями величин ΔG° сольватации реагентов, особенно в таких сильнокоординирующих растворителях, как ДМСО. Ранее [8] при изучении устойчивости этилендиаминовых комплексов никеля(II) в водных растворах ДМСО мы обращали внимание на взаимосвязь в изменении устойчивости комплексного иона и усилении координации молекул растворителя в первой сольватной оболочке (конкурирующее комплексообразование). Зависимости для этилендиаминовых комплексов меди(II) имеют аналогичный характер (рис. 4). Наличие данных о величинах ΔG° переноса иона меди(II) из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси [9] позволяет количественно оценить вклад этого процесса. Участие молекул растворителя в конкурирующем комплексообразовании можно учесть следующим образом:

$$\ln \Delta \beta_{1,2}^{o1} = \ln \Delta \beta_{1,2}^o + \ln \Delta \beta_{\text{solv}}^{o \text{Cu}^{2+}}$$

где Δβ_{1,2}^o – изменение констант устойчивости комплексов, Δβ_{1,2}^{o1} – изменение констант устойчивости комплексов с учетом конкурирующего комплексообразования, Δβ_{solv}^{oCu²⁺} – изменение устойчивости сольватоконплеса меди(II), рассчитанное по уравнению: $\ln \Delta \beta_{\text{solv}}^{o \text{Cu}^{2+}} = -\Delta_{\text{tr}} G_{\text{Cu}^{2+}}^o / RT$.

(рис. 2, кривые 2, 3). Это приводит к взаимной компенсации их вкладов в изменение тепловых эффектов реакций. Подобная картина наблюдается и в случае бис-этилендиаминового комплекса. Поэтому увеличение экзотермичности реакций

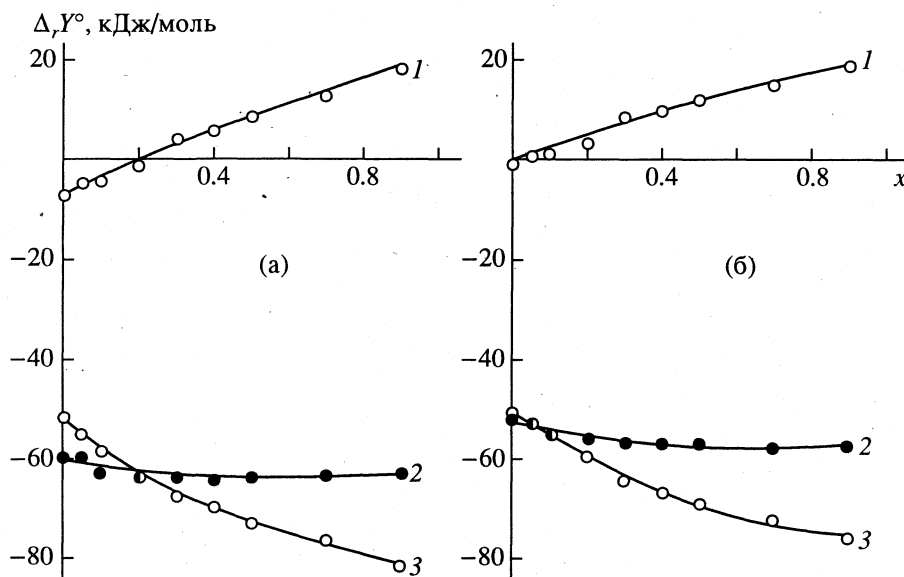


Рис. 3. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя (x – мол. доли ДМСО) на термодинамику образования моно- (а) и би- (б) комплексов меди(II) с En: 1 – (-TΔ_rS°), 2 – Δ_rG°, 3 – Δ_rH°.

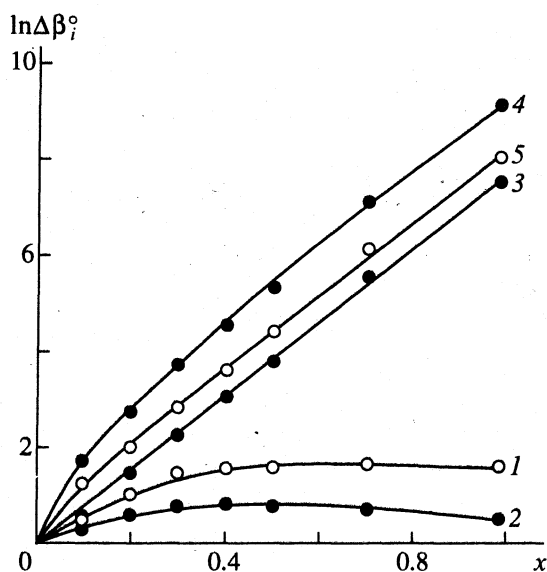


Рис. 4. Изменения констант устойчивости комплексов меди(II) с En от состава смеси вода-ДМСО (x – мол. доля ДМСО): 1 – $\ln \Delta \beta_1^0$, 2 – $\ln \Delta \beta_2^0$, 3 – $\ln \Delta \beta_{\text{solv}}^{\text{Cu}^{2+}}$, 4 – $\ln \Delta \beta_1^{\text{oi}}$, 5 – $\ln \Delta \beta_2^{\text{oi}}$.

Расчеты показывают (рис. 4), что изменение сольватации центрального иона дает существенный вклад в изменение устойчивости комплексов.

В чистом ДМСО различия в константах $\beta_{1,2}^{\text{oi}}$ и $\beta_{1,2}^{\text{oi}}$ превышают семь порядков. При этом необходимо учитывать, что значительный вклад в смещение химического равновесия вносит изменение сольватации лиганда и комплексных ионов.

Таким образом, наблюдаемый характер изменения констант устойчивости этилендиаминовых

комплексов меди(II) в водных растворах ДМСО можно объяснить действием двух противоборствующих факторов: увеличением устойчивости за счет дестабилизации лиганда и ослаблением устойчивости комплексов в результате усиления конкурирующего комплексообразования. Наличие компенсационного эффекта в изменениях энтальпийной и энтропийной составляющих ΔG^0 реакции не позволяет разделить эти вклады по энергетическому и структурному признакам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михеев С.В., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Координац. химия. 1993. Т. 19. № 10. С. 800.
2. Нищенков А.В., Шарнин В.А. // Тез. докл. VI Менделеевской дискуссии. Результаты экспериментов и их обсуждение на молекулярном уровне. Харьков, 1983. Т. 2. С. 91.
3. Вайзбергер А. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. С. 430.
4. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А. и др. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 1. С. 244.
5. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Там же. 1990. Т. 64. № 1. С. 254.
6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк., 1982. С. 165.
7. Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 9. С. 1776.
8. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Координац. химия. 1990. Т. 16. № 9. С. 1264.
9. Lewandowski A. // Electrochimica Acta. 1986. V. 31. № 1. P. 59.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 532.12+536.712

p - V_m - T - x -СВОЙСТВА СМЕСИ ВОДА-АЦЕТОН В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 298 - 323 К И ДАВЛЕНИЙ 1 - 1000 БАР. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ

© 1996 г. Г. И. Егоров, Е. Л. Грузнов, А. М. Колкер

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 16.03.94 г.

С использованием вибрационного плотномера измерены плотности при атмосферном давлении и с помощью пьезометров постоянного объема определены коэффициенты сжимаемости k смеси вода-ацетон двенадцати составов при трех температурах (298.15, 308.15 и 323.15 К) и семи значениях давлений (от 1 до 1000 бар). Полученные результаты сопоставлены с имеющимися в литературе данными. Найдено, что зависимость $k = f(x)$ (x - мольная доля ацетона) проходит через минимум при $x \sim 0.05$ для всех значений давлений. Показано, что парциальные мольные объемы воды в смеси при всех исследуемых параметрах имеют точку инверсии: при $x \sim 0.4$ парциальный мольный объем воды не зависит от давления.

Несмотря на большое количество исследований бинарных жидких растворов лишь немногие, к сожалению, включают давление как переменную величину. Изучение p - V - T - x -свойств растворов дает наиболее полную характеристику состояния вещества и позволяет рассчитывать все термодинамические характеристики.

Наибольший интерес из бинарных смесей представляют водные растворы неэлектролитов, так как вода, как известно, проявляет ряд аномальных термодинамических свойств, является сильно ассоциированной жидкостью, ее термодинамические свойства определяются, в первую очередь, вкладом водородных связей.

В предыдущей статье [1] мы приводили результаты исследований сжимаемости смеси вода-ацетон при температуре 298.15 К и давлениях до 600 бар. В настоящей работе определены коэффициенты сжимаемости k смеси вода-ацетон при температурах 308.15 и 323.15 К и давлениях до 1000 бар, а также при 298.15 К и давлениях до 1000 бар. Измерения проводили для двенадцати составов смеси ($x = 0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.70, 0.90, 1.00$ мол. доли ацетона) и давлениях соответственно $p = 50.0, 100.0, 200.0, 400.0, 600.0, 1000.0$ бар с использованием пьезометров, разгруженных от давления. Для этих же составов и температур при атмосферном давлении ($p = 1.013$ бар) были измерены плотности системы, с использованием которых были рассчитаны коэффициенты сжимаемости k . Ранее свойства водных растворов ацетона при атмосферном давлении исследовались различными методами [2] и лишь в небольшой части работ [3 - 7] измерения проводились при повышенных давлениях. Среди упомянутых работ только авторы [3 - 6] включили давление как переменную величину.

Авторы [3] исследовали скорость ультразвука в интервале температур $T = 283 - 433$ К и давлений до 1500 бар при трех составах $x = 0.1173, x = 0.2367, x = 0.4197$. В работе [4] были измерены температуры плавления системы вода-ацетон во всем интервале составов и давлений до 10000 бар. Авторы [5] определяли избыточные мольные объемы смеси вода-ацетон при одном составе $x = 0.5$ при $T = 298.15$ и 323.15 К и давлениях до 2500 бар. Наиболее интересна работа [6], в которой исследована система вода-ацетон при $T = 298.15$ К и давлениях до 1013 бар и результаты представлены в виде уравнения Тейта.

p - V - T -Свойства воды и ацетона в пределах рассматриваемых в данной статье параметров состояния ($T = 298.15 - 323.15$ К и $p = 1 - 1000$ бар) изучены достаточно хорошо. Влияние давления на свойства воды было изучено в работах [8 - 10], для ацетона в работах [11, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение коэффициентов сжимаемости k проводили на установке [13] с использованием модифицированных пьезометров Гибсона постоянного объема [14], выполненных из оптического кварцевого стекла. Одновременно в камеру высокого давления помещалось четыре пьезометра, каждый объемом 40 см³.

Объемы пьезометров и коэффициенты сжимаемости стекла были определены индивидуально для каждого пьезометра с использованием уравнений состояния для ртути воды [8 - 10]. Давление в системе создавали и измеряли грузопоршневым манометром МП-2500 с точностью 0.05%. Подъем и спуск давления проводился в течение времени, достаточном для соблюдения изотермичности

Таблица 1. Плотности (ρ , г/см³) смеси H₂O-(CH₃)₂CO при атмосферном давлении (x – мол. доли ацетона)

x	T, K	ρ	x	T, K	ρ	x	T, K	ρ
0.000	298.15	0.99704	0.100	298.15	0.95964	0.500	298.15	0.85304
	308.15	0.99404		308.15	0.95320		308.15	0.84245
	323.15	0.98804		323.15	0.94249		323.15	0.82536
0.025	298.15	0.98327	0.200	298.15	0.92816	0.700	298.15	0.82007
	308.15	0.98276		308.15	0.91972		308.15	0.80890
	323.15	0.97535		323.15	0.90495		323.15	0.79107
0.050	298.15	0.97708	0.300	298.15	0.90452	0.900	298.15	0.79503
	308.15	0.97237		308.15	0.88856		308.15	0.78353
	323.15	0.93687		323.15	0.87318		323.15	0.76521
0.075	298.15	0.96752	0.400	298.15	0.87688	1.000	298.15	0.78494
	308.15	0.96305		308.15	0.86391		308.15	0.77359
	323.15	0.95291		323.15	0.84671		323.15	0.75520

процесса. Температуру в водяном термостате объемом 50 л поддерживали с точностью не хуже 0.01 К и контролировали образцовыми термометрами со шкалой деления 0.01 К. Массу ртути, попавшей в пьезометр в ходе эксперимента, определяли взвешиванием с точностью 5×10^{-5} г. Обработка результатов измерения удельного объема воды на этой установке показала, что среднеквадратичное отклонение полученных величин для серии из четырех измерений составляет 3×10^{-5} см³/г.

Плотность смеси вода–ацетон исследуемых составов измерялась при атмосферном давлении плотномером “Anton Paar” ДМА-60/602 с точностью $\pm 8 \times 10^{-6}$ г/см³.

В работе использовали свежеперегнанный бидистиллят, ацетон марки “ос. ч.”, который осушали по методике [15] и хранили над молекулярными ситами (4 Å). Водные растворы ацетона готовили весовым методом с точностью 1×10^{-3} мол. % и обезгаживали перед проведением эксперимента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Коэффициенты сжимаемости k рассчитывались по выражению

$$k = (v_{p_0} - v_p) / v_{p_0}, \quad (1)$$

где v_{p_0} и v_p – удельные объемы растворов соответственно при $p_0 = 1.013$ бар (атмосферное давление) и p . Удельный объем раствора под давлением p рассчитывался по уравнению

$$v_p = [(V_0 - V_{\text{кап}})(1 - K_{\text{ст}}) - V_{\text{рт}}(1 - K_{\text{рт}})] / V_0 \rho_0, \quad (2)$$

где V_0 , $V_{\text{кап}}$ и $V_{\text{рт}}$ – соответственно объемы пьезометра, капилляра и ртути, запираемой внутри пьезометра при температуре опыта и атмосферном давлении; $K_{\text{ст}}$, $K_{\text{рт}}$ – соответственно коэффициенты сжимаемости кварцевого стекла и ртути; ρ_0 – плотность исследуемого раствора при температуре эксперимента и атмосферном давлении.

Несмотря на то, что ранее другими авторами [16 - 18] были исследованы плотности смеси вода–ацетон при атмосферном давлении во всей области составов, указанные величины были измерены нами в связи с разбросом данных, приведенных в этих работах, особенно при малых концентрациях ацетона.

Для каждого состава и температуры экспериментальные значения плотности при атмосферном давлении и значения коэффициентов сжимаемости k представлены в табл. 1 и 2. Для сравнения коэффициентов сжимаемости k смеси вода–ацетон и ацетона, полученных нами (табл. 2), приводим данные других авторов (для смеси только данные [6]): $T = 298.15$ К и $p = 1000$ бар.

x	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.70	0.90
$k \times 10^2$	3.74	3.84	4.30	4.84	5.39	6.06	6.92	7.87

Для состава $x = 1.0$ ($T = 298.15$ К, $p = 1000$ бар) получены следующие значения k : 8.28×10^{-2} [6], 8.30×10^{-2} [11], 7.16×10^{-2} [12]. При $x = 1.0$ и $p = 1013$ бар значение $k = 8.18 \times 10^{-2}$ [7]; для $T = 323.15$ К и $p = 1000$ бар значения $k = 9.59 \times 10^{-2}$ [11] и $k = 8.59 \times 10^{-2}$ [12]. Согласие наших данных с данными авторов [11] удовлетворительное. Приведенные в работе [12] величины k занижены, что связано, по-видимому, с недостаточной точностью эксперимента.

Как видно из табл. 2, величины коэффициентов сжимаемости k при постоянных температуре и давлении и при $x = 0.05$ минимальны, что связано с образованием клатратов типа $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ [19, 20]. Более подробное обсуждение проведено в последующей статье при рассмотрении изменения коэффициентов изотермической сжимаемости.

Парциальные мольные объемы воды и ацетона (табл. 3 и 4) рассчитывались по уравнениям

$$\bar{V}_1 = V_m - x(\partial V_m / \partial x)_{p, T}, \quad (3)$$

$$\bar{V}_2 = V_m - (1 - x)(\partial V_m / \partial x)_{p, T}. \quad (4)$$

Таблица 2. Коэффициенты сжимаемости k смеси H_2O -(CH_3) $_2$ CO

x	T, K	$p, \text{ бар}$					
		50.0	100.0	200.0	400.0	600.0	1000.0
0.000	298.15	0.00220	0.00441	0.00873	0.01702	0.02486	0.03932
	308.15	0.00217	0.00435	0.00862	0.01675	0.02443	0.03865
	323.15	0.00215	0.00431	0.00853	0.01660	0.02423	0.03833
0.025	298.15	0.00206	0.00423	0.00845	0.01648	0.02399	0.03772
	308.15	0.00204	0.00418	0.00834	0.01624	0.02371	0.03796
	323.15	0.00205	0.00410	0.00835	0.01677	0.02444	0.03849
0.050	298.15	0.00195	0.00412	0.00833	0.01629	0.02372	0.03735
	308.15	0.00197	0.00416	0.00827	0.01607	0.02390	0.03773
	323.15	0.00198	0.00423	0.00871	0.01719	0.02471	0.03890
0.075	298.15	0.00208	0.00417	0.00840	0.01661	0.02392	0.03766
	308.15	0.00202	0.00445	0.00873	0.01642	0.02441	0.03830
	323.15	0.00223	0.00451	0.00900	0.01766	0.02578	0.03995
0.100	298.15	0.00209	0.00430	0.00863	0.01691	0.02465	0.03841
	308.15	0.00210	0.00457	0.00906	0.01721	0.02526	0.03933
	323.15	0.00239	0.00474	0.00942	0.01835	0.02651	0.04102
0.200	298.15	0.00241	0.00507	0.01017	0.01953	0.02798	0.04299
	308.15	0.00251	0.00544	0.01086	0.02054	0.02938	0.04492
	323.15	0.00269	0.00585	0.01162	0.02186	0.03147	0.04771
0.300	298.15	0.00278	0.00594	0.01191	0.02264	0.03206	0.04837
	308.15	0.00286	0.00634	0.01275	0.02380	0.03330	0.05358
	323.15	0.00354	0.00716	0.01405	0.02623	0.03647	0.05571
0.400	298.15	0.00351	0.00701	0.01363	0.02560	0.03610	0.05388
	308.15	0.00350	0.00741	0.01463	0.02715	0.03787	0.05780
	323.15	0.00409	0.00840	0.01636	0.03012	0.04177	0.06247
0.500	298.15	0.00377	0.00777	0.01530	0.02871	0.04025	0.06058
	308.15	0.00417	0.00847	0.01646	0.03034	0.04221	0.06353
	323.15	0.00475	0.00959	0.01856	0.03398	0.04680	0.06831
0.700	298.15	0.00462	0.00951	0.01861	0.03441	0.04762	0.06924
	308.15	0.00523	0.01017	0.01956	0.03609	0.04965	0.07358
	323.15	0.00576	0.01154	0.02211	0.04037	0.05604	0.08029
0.900	298.15	0.00525	0.01107	0.02152	0.03920	0.05449	0.07865
	308.15	0.00596	0.01190	0.02261	0.04141	0.05557	0.08271
	323.15	0.00710	0.01394	0.02628	0.04697	0.06350	0.09057
1.000	298.15	0.00560	0.01158	0.02259	0.04139	0.05689	0.08277
	308.15	0.00638	0.01294	0.02474	0.04405	0.05944	0.08716
	323.15	0.00783	0.01515	0.02817	0.04936	0.06649	0.09430

Для получения производных $\partial V_m / \partial x$ молярные объемы были описаны полиномом четвертой степени и затем продифференцированы.

На рис. 1 - 3 приведены изменения парциальных молярных объемов воды \bar{V}_1 и ацетона \bar{V}_2 в смеси только при 308.15 К. Зависимость $\bar{V}_1 = f(p)$ (рис. 1) близка к линейной при $x < 0.7$ (аналогичный ход при всех температурах). В области состава

0 < x < 0.4 величины \bar{V}_1 с ростом давления уменьшаются, а при составах смеси 0.4 < x < 1.0 увеличиваются. Изменения парциальных молярных объемов воды от состава при постоянном давлении (рис. 2) характеризуются некоторыми особенностями. Во-первых, это наличие на зависимости $\bar{V}_1 = f(x)$ максимума при 298.15 К и $x \sim 0.05$, и минимума при всех температурах и давлении

Таблица 3. Парциальные мольные объемы воды (\bar{V}_1 , см³/моль) в смеси H₂O-(CH₃)₂CO

x	T, K	$p, \text{ бар}$						
		1.0	50.0	100.0	200.0	400.0	600.0	1000.0
0.000	298.15	18.07	18.03	17.99	17.91	17.76	17.62	17.36
	308.15	18.12	18.08	18.04	17.97	17.82	17.68	17.42
	323.15	18.23	18.19	18.15	18.08	17.93	17.79	17.53
0.025	298.15	18.16	18.13	18.08	18.01	17.86	17.72	17.47
	308.15	18.13	18.09	18.05	17.98	17.83	17.70	17.44
	323.15	18.23	18.19	18.16	18.08	17.93	17.80	17.54
0.050	298.15	18.09	18.07	18.02	17.94	17.80	17.67	17.42
	308.15	18.10	18.07	18.03	17.96	17.82	17.68	17.44
	323.15	18.20	18.16	18.13	18.05	17.91	17.78	17.53
0.075	298.15	18.07	18.05	18.00	17.93	17.79	17.67	17.42
	308.15	18.05	18.01	17.97	17.91	17.78	17.64	17.40
	323.15	18.15	18.12	18.08	18.01	17.87	17.74	17.50
0.100	298.15	18.00	17.99	17.94	17.87	17.74	17.61	17.38
	308.15	17.99	17.96	17.93	17.86	17.74	17.61	17.38
	323.15	18.09	18.05	18.02	17.96	17.83	17.70	17.48
0.200	298.15	17.63	17.63	17.58	17.53	17.44	17.34	17.15
	308.15	17.60	17.58	17.56	17.52	17.43	17.33	17.16
	323.15	17.73	17.72	17.70	17.66	17.56	17.45	17.30
0.300	298.15	16.93	16.83	16.92	16.90	16.86	16.80	16.68
	308.15	17.17	17.19	17.17	17.16	17.12	17.08	16.95
	323.15	17.27	17.27	17.27	17.27	17.23	17.18	17.07
0.400	298.15	16.41	16.40	16.45	16.47	16.49	16.48	16.41
	308.15	16.62	16.66	16.66	16.67	16.70	16.69	16.64
	323.15	16.75	16.78	16.80	16.83	16.88	16.89	16.84
0.500	298.15	15.91	15.90	16.00	16.06	16.13	16.18	16.17
	308.15	16.10	16.16	16.17	16.20	16.31	16.31	16.34
	323.15	16.19	16.24	16.29	16.36	16.49	16.58	16.52
0.700	298.15	14.85	14.85	15.02	15.17	15.35	15.53	15.67
	308.15	15.15	15.25	15.33	15.44	15.67	15.69	15.87
	323.15	15.22	15.36	15.47	15.65	15.92	16.07	16.11
0.900	298.15	14.52	14.70	14.75	14.97	15.33	15.49	15.69
	308.15	14.42	14.57	14.84	15.24	15.46	15.72	15.99
	323.15	14.42	14.77	14.99	15.31	15.52	15.57	15.86
1.000	298.15	14.74	15.11	15.00	15.23	15.75	15.84	16.84
	308.15	14.02	14.18	14.65	15.36	15.51	15.98	16.37
	323.15	13.94	14.49	14.82	15.26	15.34	15.14	15.86

Таблица 4. Парциальные мольные объемы ацетона (\bar{V}_2 , см³/моль) в смеси H₂O-(CH₃)₂CO

x	T , К	p , бар						
		1.0	50.0	100.0	200.0	400.0	600.0	1000.0
0.000	298.15	64.38	64.02	64.17	63.92	63.57	63.08	62.50
	308.15	66.26	66.22	66.05	65.86	65.33	65.05	64.22
	323.15	68.11	68.01	67.83	67.51	66.85	66.28	65.52
0.025	298.15	65.30	64.94	65.04	64.76	64.30	63.79	63.07
	308.15	67.05	66.98	66.78	66.51	65.92	65.53	64.58
	323.15	68.89	68.75	68.54	68.16	67.44	66.82	65.87
0.050	298.15	66.03	65.67	65.72	65.40	64.86	64.31	63.47
	308.15	67.78	67.67	67.45	67.11	66.46	65.97	64.92
	323.15	69.60	69.42	69.18	68.75	67.97	67.31	66.20
0.075	298.15	66.77	66.42	66.43	66.07	65.44	64.85	63.90
	308.15	68.45	68.30	68.05	67.65	66.94	66.36	65.22
	323.15	70.27	70.04	69.78	69.30	68.47	67.75	66.50
0.100	298.15	67.44	67.09	67.05	66.66	65.95	65.32	64.28
	308.15	69.08	68.90	68.63	68.17	67.40	66.75	65.51
	323.15	70.88	70.62	70.34	69.81	68.92	68.16	66.79
0.200	298.15	69.70	69.37	69.17	68.65	67.71	66.94	65.59
	308.15	71.09	70.81	70.48	69.87	68.89	68.01	66.49
	323.15	72.90	72.56	72.19	71.52	70.41	69.47	67.74
0.300	298.15	71.19	70.77	70.54	69.93	68.83	67.93	66.42
	308.15	72.60	72.25	71.89	71.20	70.04	69.07	67.31
	323.15	74.37	73.95	73.53	72.76	71.45	70.38	68.44
0.400	298.15	72.43	72.11	71.70	71.02	69.83	68.83	67.20
	308.15	73.58	73.17	72.79	72.06	70.78	69.75	67.86
	323.15	75.38	74.92	74.46	73.61	72.17	70.97	68.97
0.500	298.15	73.29	72.97	72.51	71.77	70.51	69.43	67.74
	308.15	74.23	73.79	73.39	72.64	71.28	70.21	68.25
	323.15	76.00	75.51	75.02	74.12	72.58	71.30	69.24
0.700	298.15	73.87	73.50	73.04	72.24	70.90	69.76	67.97
	308.15	74.85	74.38	73.95	73.14	71.69	70.58	68.55
	323.15	76.66	76.12	75.59	74.63	73.00	71.63	69.60
0.900	298.15	73.96	73.54	73.10	72.28	70.90	69.73	67.88
	308.15	75.08	74.60	74.12	73.25	71.79	70.67	68.56
	323.15	76.91	76.32	75.76	74.75	73.10	71.80	69.64
1.000	298.15	73.99	73.58	73.14	72.32	70.93	69.78	67.87
	308.15	75.08	74.60	74.11	73.22	71.77	70.62	68.53
	323.15	76.91	76.30	75.74	74.74	73.11	71.79	69.65

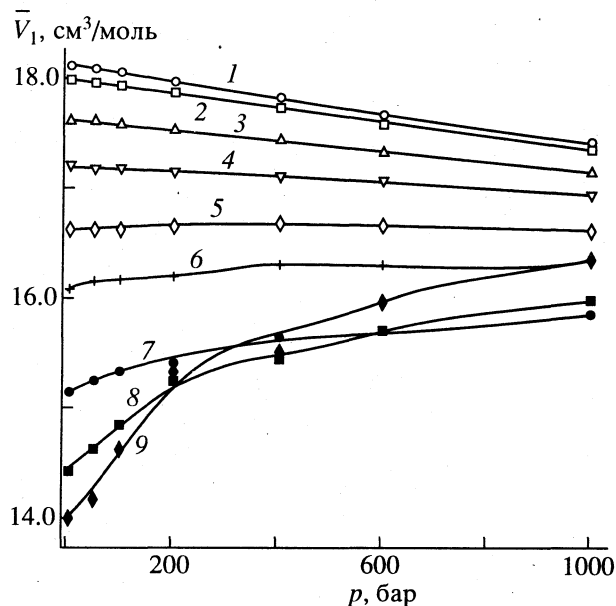


Рис. 1. Зависимости парциальных мольных объемов воды \bar{V}_1 в смеси $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ от давления при постоянной температуре (308.15 К) и различных значениях x : 1 - 0; 2 - 0.1; 3 - 0.2; 4 - 0.3; 5 - 0.4; 6 - 0.5; 7 - 0.7; 8 - 0.9; 9 - 1.0 (x - мол. доли ацетона).

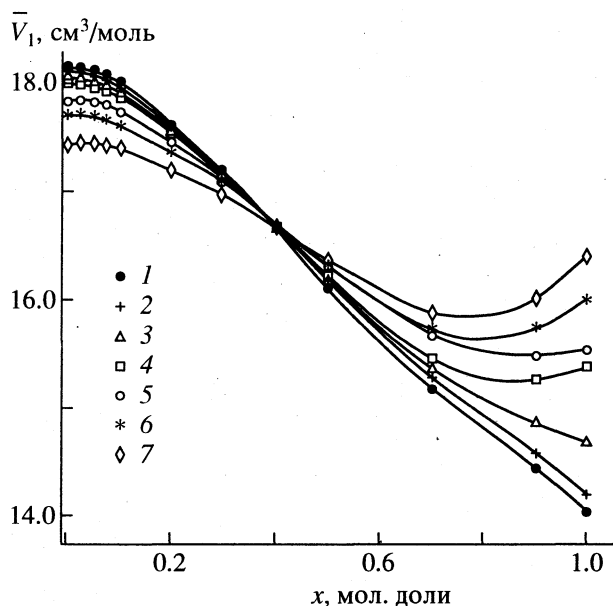


Рис. 2. Зависимости парциальных мольных объемов воды \bar{V}_1 в смеси $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ от состава при постоянной температуре (308.15 К) и различных давлениях: 1 - 1; 2 - 50; 3 - 100; 4 - 200; 5 - 400; 6 - 600; 7 - 1000 бар.

$p > 200$ бар и при $x \sim 0.8$. Экстремумы становятся более выраженными с понижением температуры и ростом давления. Влияние давления на величину экстремума зависимости $\bar{V}_1 = f(x)$ при $x \sim 0.05$, в отличие от влияния давления на экстремум при $x \sim 0.8$, незначительное.

Несомненно, для более детального анализа экстремума на зависимости $\bar{V}_1 = f(x)$ в области $x \sim 0.05$ необходимо гораздо больше точек. Однако, данный результат согласуется с работой [21], где в области состава до $x = 0.1$ было приведено 12 экспериментальных точек. Что касается другой области $x \sim 0.8$, то здесь наблюдается полное согласие со всеми данными по системе вода-ацетон [7, 16 - 18] в том, что при $x \sim 0.8 - 1.0$ величина $\partial^2 V_m / \partial x^2$ меняет знак. Хотя следует оговориться, что ни в одной работе не было тщательной проработки смеси вода-ацетон в области с малыми добавками воды. Наблюдаемый экстремум при $x \sim 0.8$ связан с происходящими в смеси структурными изменениями, результат влияния которых на величину \bar{V}_1 прямо противоположен влиянию процессов, происходящих в смеси состава $x \sim 0.05$.

Во-вторых, это уже упомянутая точка инверсии при $x \sim 0.4$ (парциальный мольный объем воды не зависит от давления). Особенность некоторых водных систем неэлектролитов, в которых парциальный объем воды \bar{V}_1 при бесконечном разведении с повышением давления увеличивается, отмечено рядом авторов [22 - 24]. Причина данного эффекта была объяснена [24] электрострикцией молекул неэлектролита вокруг высокополярных молекул воды. При сжатии смеси электростатический вклад в величину \bar{V}_1 , имеющий отрицательную величину, быстро увеличивается с ростом давления, что и приводит к наблюдаемому эффекту - увеличению объема \bar{V}_1 с ростом давления при составах $x > 0.4$. Увеличение температуры от 298 до 308 К мало сказывается на росте величин \bar{V}_1 до $x = 0.2$, по сравнению со следующим температурным интервалом от 308 до 323 К. Однако при составе смеси $x > 0.2$ зависимости $\bar{V}_1 = f(x)$ при $T = 298$ и 308 К резко отличаются. Также следует отметить, что величины $\partial \bar{V}_1 / \partial T$ при составах близких к $x = 1.0$, меняют знак.

Изменения парциальных мольных объемов ацетона \bar{V}_2 в смеси (табл. 2) являются значительно более простыми по сравнению с аналогичными изменениями парциальных мольных объемов воды. Величины \bar{V}_2 в смеси с ростом приложенного давления монотонно уменьшаются. Малое изменение величин \bar{V}_2 (рис. 3) от состава при $x > 0.5$ при постоянных давлении и температуре (характер зависимости одинаков при всех изученных температурах), является прямым следствием различия в плотности упаковки молекул в смеси. С увели-

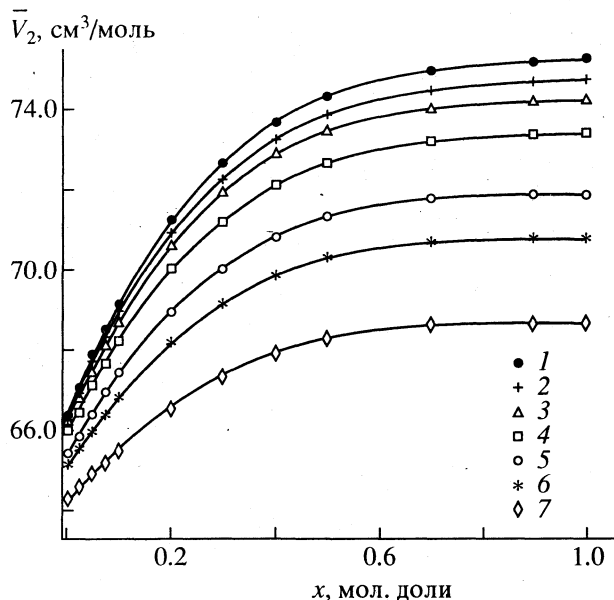


Рис. 3. Зависимости парциальных мольных объемов ацетона \bar{V}_2 в смеси H_2O -(CH_3) $_2$ CO от состава при постоянной температуре (308.15 К) и различных давлениях: 1 - 7 см. рис. 2 (x - мол. доли ацетона).

чением температуры при постоянном давлении значения \bar{V}_2 возрастают практически на одну и ту же величину во всем интервале состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1458.
- Белюсов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. М.: Химия, 1983. 264 с.
- Мамедов И.А., Гусейнова С.И. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1976. № 4. С. 110.
- Дядин Ю.А., Зеленин Ю.М., Безуглов С.Г., Бондарюк С.Г. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 7. Вып. 3. С. 70.
- Götze G., Schneider G. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. P. 661.
- Moriyoshi T., Uosaki Y. // J. Soc. Mater. Sci Japan. 1984. V. 33. P. 127.
- Newitt D.M., Weale K.E. // J. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 3092.
- Kell G.S., Whaley E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 9. P. 3496.
- Grindley T., Lind J.E. // Ibid. 1971. V. 54. P. 3983.
- Chen Ch.-T., Fine R.A., Millero F.J. // Ibid. 1977. V. 66. № 5. P. 2142.
- Malhotra R., Woolf L.A. // J. Chem. Thermodyn. 1991. V. 23. P. 867.
- Ratzsch M., Findeisen R. // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1980. B. 261. S. 935.
- Егоров Г.И., Грузнов Е.Л., Колкер А.М., Крестов Г.А. // Развитие технологии промышленных синтетических сверхтвердых материалов и создание оборудования. Минск, 1990. С. 61 - 66.
- Gibson R.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1935. V. 57. P. 284.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 541 с.
- Хименко М.Т., Литинская В.В. // Вестн. Харьк. гос. ун-та. 1980. № 202. С. 3.
- Ogiwara K., Fuayama H. // Res. Repts. Akita Techn. Coll. 1980. № 15. P. 63.
- Howard K.S., McAllister R.A. // A.I.Ch.E. Journal. 1957. V. 3. № 3. P. 325.
- Clew D.N., Mak H.D., Rath N.S. // Hydrogen-bonded solvent systems / Ed. by A.K. Covington, P. Jones. L., 1968. P. 195 - 210.
- Чекалин Н.В., Шахпаронов М.И. Физика и физико-химия жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1972. Вып. 1. С. 151 - 175.
- Соколова Е.П., Морачевский А.Г. // Вестн. ЛГУ. Физика. Химия. 1967. № 16. Вып. 3. С. 110.
- Adams L.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 3769.
- Yayanos A.A. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 1783.
- Hamman S.D. Organic High Pressure Chemistry / Ed. by W.J. le Noble. Amsterdam: Elsevier, 1988. P. 50 - 99.

**ХИМИЧЕСКИЕ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 66.021.2+536.76+661.886

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИМОНАТОВ
ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 1996 г. Б. К. Касенов, М. А. Муханова, Ш. Б. Касенова, Е. С. Мустафин

Академия наук Республики Казахстан, Химико-металлургический институт, Караганда

Поступила в редакцию 19.07.94 г.

В калориметре ИТ-С-400 в интервале 298.15 - 673 К измерены изобарные теплоемкости $\text{Sr}_3(\text{SbO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{SbO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{SbO}_3)_2$. По полученным данным вычислены их уравнения температурной зависимости теплоемкости. Сравнительными методами рассчитаны стандартные энтальпии образования, стандартные энтропии соединений $\text{M}_3(\text{SbO}_4)_2$, $\text{M}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ и $\text{M}(\text{SbO}_3)_2$, где

$\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr и Ba}$. На основе опытных данных по $C_p^\circ(T)$ и расчетных значений $S^\circ(298.15 \text{ K})$ вычислены температурные зависимости термодинамических функций $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$ и $\Phi^\#(T)$ указанных калориметрических исследований антимоноватов.

В работе [1] вычислены термодинамические характеристики антимоноватов щелочных металлов. В литературе практически отсутствуют сведения по термодинамическим свойствам антимоноватов щелочно-земельных металлов.

Цель данной работы – экспериментальное исследование теплоемкости антимоноватов щелочно-земельных металлов и вычисление их стандартной энтальпии образования, стандартной энтропии.

Подвергаемые термохимическим исследованиям соединения $\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{SbO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3(\text{SbO}_4)_2$ и $\text{Ba}_3(\text{SbO}_4)_2$ синтезировали твердофазным способом из стехиометрических количеств карбонатов Ca, Sr, Ba и Sb(V) квалификации “ч. д. а.”. Синтез проводили в корундовых тиглях в интервале температур 200 - 600°C в течение

200 ч. Перед каждым повышением температуры смеси тщательно перемешивали и перетирали. Образование равновесных составов антимоноватов контролировали методом рентгенофазового анализа.

Изобарную теплоемкость антимоноватов исследовали в интервале 298.15 - 673 К на серийном калориметре ИТ-С-400. Продолжительность измерений во всем температурном интервале составляла не более 2.5 ч. Градуировку прибора проводили путем определения тепловой проводимости тепломера K_T в виде стандартного медного образца. Время запаздывания нагревания образца до необходимой температуры регистрировалось визуально. При каждой температуре проводились три калориметрических опыта, результаты которых

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей антимоноватов щелочно-земельных металлов (C_p° , Дж/(моль К))

T, K	$\text{Sr}_3(\text{SbO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{SbO}_4)_2$	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{SbO}_3)_2$	T, K	$\text{Sr}_3(\text{SbO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{SbO}_4)_2$	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}(\text{SbO}_3)_2$	$\text{Ba}(\text{SbO}_3)_2$
298.15	290	251	231	238	180	192	498	312	336	262	262	214	215
323	292	304	236	239	194	198	523	314	342	264	264	215	216
348	301	305	243	247	196	202	548	316	343	265	265	216	219
373	303	309	249	253	198	207	573	317	344	266	266	216	220
398	304	318	255	255	203	210	598	319	346	266	267	218	222
423	305	321	258	258	205	210	623	320	353	267	268	218	226
448	306	326	261	260	208	211	648	322	362	270	269	219	232
473	310	327	261	260	210	212	673	323	371	270	271	219	238

Таблица 2. Термодинамические свойства антимонатов щелочно-земельных металлов и коэффициенты уравнения (1)

Соединение	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ К}),$ кДж/моль	$S^\circ(298.15 \text{ К}),$ Дж/(моль К)	$C_p^\circ(298.15 \text{ К}),$ Дж/(моль К)		a	$b \times 10^{-3}$	$c \times 10^5$	$\Delta T, \text{ К}$
			расчет по Ландия	опыт				
Mg ₃ (SbO ₄) ₂	3015	259	311	—	309.9	18.6	-3.5	298 - 700**
Ca ₃ (SbO ₄) ₂	3187	309	315	—	312.4	17.9	-2.7	298 - 700**
Sr ₃ (SbO ₄) ₂	3282	342	293	281	294.4	49.9	-18.7	298 - 673*
Ba ₃ (SbO ₄) ₂	3306	374	290	302	196.0	251.4	28.0	298 - 673*
Mg ₂ Sb ₂ O ₇	2291	204	226	—	265.4	11.4	-38.2	298 - 673**
Ca ₂ Sb ₂ O ₇	2446	235	234	231	282.6	3.6	-44.8	298 - 673*
Sr ₂ Sb ₂ O ₇	2474	257	239	238	252.2	35.7	-22.3	298 - 673*
Ba ₂ Sb ₂ O ₇	2468	278	203	—	226.1	16.6	-25.1	298 - 700**
Mg(SbO ₃) ₂	1618	183	170	—	227.6	8.1	-72.2	298 - 700**
Ca(SbO ₃) ₂	1695	198	188	188	209.9	21.8	-24.0	298 - 673*
Sr(SbO ₃) ₂	1708	210	188	—	212.9	20.4	-27.1	298 - 700**
Ba(SbO ₃) ₂	1691	221	193	196	141.4	139.6	11.8	298 - 673*

* Опытные значения теплоемкостей.

** Расчетные значения теплоемкостей.

Таблица 3. Термодинамические функции антимонатов калия ($C_p^\circ, S^\circ(T), \Phi^\#(T),$ Дж/(моль К); $H^\circ(T)-H^\circ(298.15 \text{ К}),$ Дж/моль)

$T, \text{ К}$	C_p°	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(298.15 \text{ К})$	$\Phi^\#(T)$	$T, \text{ К}$	C_p°	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T)-H^\circ(298.15 \text{ К})$	$\Phi^\#(T)$
Sr ₃ (SbO ₄) ₂									
298.15	288	342	0	342	450	259	366	43188	270
300	289	344	619	345	500	263	398	57407	283
350	296	395	16145	349	550	266	427	71634	297
400	302	438	31793	359	600	268	453	85069	310
450	307	477	47563	371	650	270	477	100112	323
500	312	511	63456	384	Sr ₂ Sb ₂ O ₇				
550	315	542	79471	398	298.15	238	257	0	257
600	319	571	95610	411	300	238	259	526	257
650	322	597	111871	425	350	247	303	13721	264
Ba ₃ (SbO ₄) ₂									
298.15	302	374	0	374	400	253	341	27004	273
300	303	376	543	374	450	257	373	40375	284
350	307	423	14437	381	500	261	403	53835	295
400	314	464	28957	392	550	265	429	67383	307
450	323	502	44104	404	600	267	454	81020	319
500	333	536	59877	416	650	270	476	94746	330
Ca(SbO ₃) ₂									
298.15	333	536	59877	416	298.15	189	199	0	199
550	344	568	76279	430	300	190	200	433	199
600	355	599	93309	443	350	198	237	11289	205
650	366	627	110966	457	400	204	269	22196	213
Ca ₂ Sb ₂ O ₇									
298.15	231	235	0	235	450	208	296	33156	223
300	232	237	568	235	500	211	321	44170	232
350	245	288	14770	245	550	214	343	55238	242
400	253	330	28976	257	600	216	362	66360	252
					650	218	381	77536	262

Таблица 3. Окончание

T, K	C_p°	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$	$\Phi^\#(T)$	T, K	C_p°	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$	$\Phi^\#(T)$
Ba(SbO ₃) ₂					450	210	304	29432	238
298.15	196	220	0	220	500	216	326	39817	246
300	196	222	366	221	550	222	347	50551	255
350	200	252	9707	225	600	228	367	61634	264
400	205	279	19395	231	650	235	385	73066	273

усреднялись. Предельная погрешность измерения составляла $\pm 10.0\%$. В табл. 1 приведены результаты калориметрических измерений.

На основании опытных данных определены коэффициенты уравнения температурной зависимости теплоемкости соединений Ca(SbO₃)₂, Ba(SbO₃)₂, Ca₂Sb₂O₇, Sr₂Sb₂O₇, Sr₃(SbO₄)₂ и Ba₃(SbO₄)₂, которые приведены в табл. 2:

$$C_p^\circ, \text{ Дж}/(\text{моль K}) = a + bT + cT^{-2}. \quad (1)$$

В связи с тем, что возможность прибора не позволяет определить величину $S^\circ(298.15 \text{ K})$ антимонов непосредственно из эксперимента, их определили с помощью ионных энтропийных инкрементов Кумока [2], которые проведены в табл. 2.

С использованием опытных значений $C_p^\circ(T)$ и расчетных данных $S^\circ(298.15 \text{ K})$ вычислены температурные зависимости функций $S^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$ и $\Phi^\#(T)$ (табл. 3).

Температурная зависимость теплоемкости остальных антимонов щелочно-земельных металлов рассчитана по методу Ландия на основе вычисленных значений стандартных энтропий по Кумоку (табл. 2). Следует отметить, что нами также рассчитаны по методу Ландия теплоемкости вышеотмеченных антимонов, которые подвергались термохимическим измерениям. Как следует из табл. 2, опытные и расчетные значения $C_p^\circ(298.15 \text{ K})$ антимонов удовлетворительно согласуются между собой.

Стандартные энтальпии образования антимонов щелочно-земельных металлов вычислены

сравнительным методом из следующих соотношений (все значения $\Delta_f H^\circ$ для 298.15 K):

$$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{M}_3^{\text{I}}\text{AsO}_4)}{\Delta_f H^\circ(\text{M}_3^{\text{II}}\text{SbO}_4)} = \frac{\Delta_f H^\circ(\text{M}_3^{\text{II}}(\text{AsO}_4)_2)}{\Delta_f H^\circ(\text{M}_3^{\text{II}}(\text{SbO}_4)_2)}, \quad (2)$$

$$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{M}_4^{\text{I}}\text{As}_2\text{O}_7)}{\Delta_f H^\circ(\text{M}_4^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_7)} = \frac{\Delta_f H^\circ(\text{M}_2^{\text{II}}\text{As}_2\text{O}_7)}{\Delta_f H^\circ(\text{M}_2^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_7)}, \quad (3)$$

$$\frac{\Delta_f H^\circ(\text{M}^{\text{I}}\text{AsO}_3)}{\Delta_f H^\circ(\text{M}^{\text{II}}\text{SbO}_3)} = \frac{\Delta_f H^\circ(\text{M}^{\text{II}}(\text{AsO}_3)_2)}{\Delta_f H^\circ(\text{M}^{\text{II}}(\text{SbO}_3)_2)}, \quad (4)$$

где M^I – щелочной, M^{II} – щелочно-земельный металл. Необходимые данные для расчета значения $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ этих соединений заимствованы из [1, 3 - 5]. Найденные по соотношениям (2) - (4) величины $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ антимонов щелочно-земельных металлов приведены в табл. 2.

Таким образом, впервые опытными и расчетными методами определены основные термодинамические константы антимонов щелочно-земельных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касенов Б.К., Жакибаев Б.К., Касенова Ш.Б. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 12. С. 2475.
2. Кумок В.Н. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108.
3. Касенов Б.К. Синтез и физико-химические свойства арсенатов s- и некоторых p-, d- и f-элементов: Автореф. ... дис. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1991. 44 с.
4. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1979. Вып. 9. 576 с.
5. Кузгибекова Х.М., Исабаев С.М., Касенов Б.К. Химия и технология соединений мышьяка и сурьмы. Алма-Ата: Наука, 1980. С. 115.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК (669.15'781'231.29+539.213):548.5.001

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ АМОРФНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО-КРЕМНИЙ-БОР

© 1996 г. С. Д. Калошкин, И. А. Томилин

Московский институт стали и сплавов

Поступила в редакцию 02.08.94 г.

Разработана термодинамическая модель аморфного твердого раствора применительно к сплавам на основе железа, содержащим два металлоида – бор и кремний. На основании экспериментальных данных о теплотах кристаллизации аморфных сплавов систем Fe–B, Fe–M–B (где M = Ti, V, Cr, Mn, Ni) и Fe–Si–B построены зависимости энтальпии и энергии Гиббса от состава сплавов. Найденные зависимости сопоставлены с параметрами температурной стабильности аморфных сплавов (температура начала кристаллизации и температуры максимальной скорости стадий кристаллизации) и с изменениями фазового состава продуктов кристаллизации. На основании полученных результатов с единой точки зрения объяснены все главные особенности распада аморфного состояния.

Аморфные сплавы на основе систем Fe–B и Fe–Si–B привлекают большой интерес исследователей как обладающие хорошими магнитными и механическими свойствами. В последнее время уделяется большое внимание стабильности и параметрам кристаллизации аморфных сплавов на основе системы Fe–Si–B. Однако практически не предпринималось попыток описать стабильность этих сплавов с помощью количественного термодинамического анализа движущих сил процесса кристаллизации. Это объясняется как сложностью такой задачи, так и существующим мнением о том, что к аморфным сплавам неприменимы законы химической термодинамики, что они слишком далеки от равновесного состояния и что термодинамический стимул к распаду аморфного состояния всегда очень велик. Вследствие этого часто полагают, что основным фактором, влияющим на стабильность аморфных сплавов, является кинетический, зависящий от подвижности атомов [1].

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал, который показывает, что аморфные сплавы, получаемые в разных условиях и различными методами, имеют одни и те же свойства. Это дало основание рассматривать аморфное состояние сплавов не как абсолютно неустойчивое, а как метастабильное, требующее дополнительной энергии активации для перехода в более стабильное состояние. Поэтому термодинамический подход к анализу аморфных металлических систем получил развитие в ряде работ [2, 3].

Кристаллизация аморфных сплавов не является простой структурной перестройкой групп атомов, а представляет собой сложный химический

процесс распада аморфной фазы и образования соединений. Механизм такого процесса характеризуется определенными термодинамическими движущими силами. Хорошо известна гипотетическая диаграмма энергии Гиббса аморфной и соответствующих кристаллических фаз, предложенная У. Герольдом и У. Кестером [4] для описания стабильности и конечного фазового состава при распаде аморфных сплавов Fe–B для различных концентраций бора. Затем и другие авторы использовали подобные диаграммы для объяснения и обобщения результатов исследований (см., например, [5]). Оказывается очень наглядным и удобным объяснить распад аморфных фаз с помощью термодинамических диаграмм энергии Гиббса; так, например, для сплавов Fe–B практически все возможные пути и стадии кристаллизации, определенные при рассмотрении гипотетической диаграммы свободной энергии, наблюдали экспериментально [4].

Кроме того, как известные данные, полученные для аморфных сплавов различных систем (Fe–B, Fe–Cr–B, Fe–M–Si–B, Ni–M–Si–B, Fe–M–B, M – переходный металл) [6 - 10], так и данные настоящей работы указывают на связь такого термодинамического параметра, как изменение энтальпии при кристаллизации с температурой начала кристаллизации аморфных сплавов. Вклад в изменение энергии Гиббса, связанный с изменением энтропии сплава при кристаллизации, по видимому, невелик или во всяком случае мало изменяется в пределах одной системы.

Таким образом, термодинамический подход может оказаться полезным при изучении стабильности и стадий кристаллизации аморфных сплавов и имеется необходимость построения не

гипотетических, а количественных диаграмм энтальпии и энергии Гиббса аморфных фаз. При этом разработка общего подхода к построению термодинамической модели аморфного твердого раствора и определению основных закономерностей кристаллизации аморфных фаз Fe-Si-B может быть использована и для других аморфизирующихся систем, например, Fe-M-Si-B (где M – переходный металл группы железа) или на основе Co-Si-B и других.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы, исследованные в данной работе, а также использованные в других работах, результаты которых привлечены для термодинамических расчетов, были получены закалкой из жидкого состояния на вращающемся барабане в виде ленты толщиной 20 - 30 мкм. Аморфное состояние сплавов контролировали рентгенографически по отсутствию на дифрактограмме линий на фоне широкого гало. Для проведения термодинамических расчетов использовали данные, полученные в настоящей работе, а также ранее опубликованные для систем: Fe-B [2, 3, 6], Fe-Cr-B [6], Fe-M-B (M = Ti, V, Cr, Mn, Ni) [7], Fe-Si-B [11]. Определение тепловых эффектов проводили с помощью сканирующего микрокалориметра ДСМ-2М, а в отдельных случаях – DSC-2. Кон-

троль фазового состояния сплавов после термообработок осуществляли рентгеновским, электронно-микроскопическим и ЯГРС-методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Большинство исследованных сплавов кристаллизуется в две стадии. В отдельных случаях, помимо явно выраженных двух пиков тепловыделения, наблюдали искажения формы второго пика, приводящие к его асимметрии и указывающие на сложность процессов, протекающих на второй стадии. Пример калориметрических кривых приведен на рис. 1. В целом кристаллизация изученных сплавов подчиняется правилу: на первой стадии образуется α -твердый раствор на основе железа, а вторая связана с распадом оставшейся аморфной матрицы на твердый раствор и боридную фазу по типу эвтектического превращения. В случае одностадийной кристаллизации отсутствует первая из указанных стадий. Кремний в процессе кристаллизации переходит преимущественно в α -фазу, плохо растворяясь в бориде, а самостоятельных фаз не образует. При высоких концентрациях кремния наблюдается упорядочение α -твердого раствора с образованием соединения Fe_3Si .

Для определения величины энтальпии кристаллизации аморфных сплавов определяли суммарную площадь кристаллизационных пиков независимо от количества стадий. Найденные значения для сплавов на основе системы Fe-Si-B в целом, подобно тому как это получается для сплавов на основе системы Fe-B [8], подчиняются правилу: кристаллизация аморфных сплавов начинается при тем более высокой температуре, чем меньше теплота кристаллизации, или, иными словами, чем меньше разность энтальпии кристаллического и аморфного состояний, тем более стабильным оказывается последнее. Это указывает на влияние термодинамического фактора на скорость процесса кристаллизации и дает основания для детального анализа термодинамических движущих сил этого процесса.

Для такого анализа необходимо иметь сведения о термодинамических функциях аморфного сплава. Получение подобных данных прямыми экспериментальными методами затруднено вследствие того, что почти все экспериментальные методы определения термодинамических величин основаны на измерениях в условиях равновесия, в то время как аморфные сплавы находятся в неравновесном состоянии. Поэтому имеется необходимость привлечения для термодинамического описания аморфного твердого раствора модельных представлений, которые могли бы опираться на экспериментальные результаты о теп-

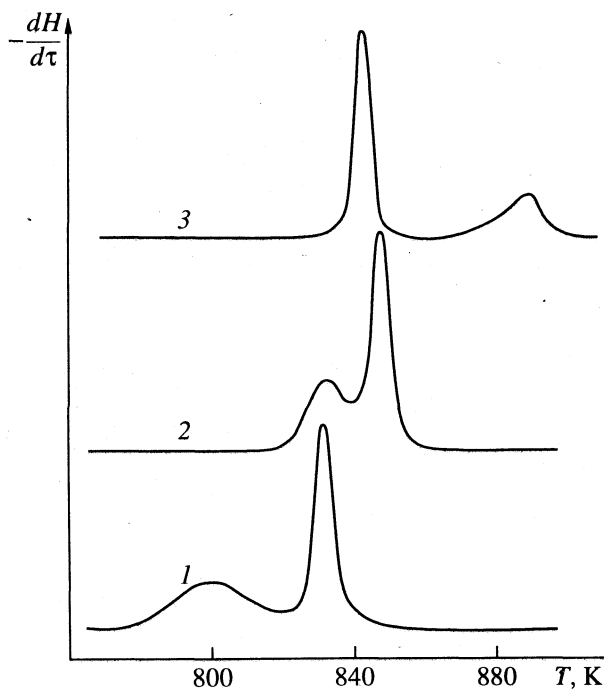


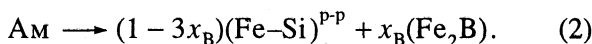
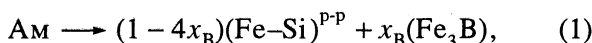
Рис. 1. Зависимости мощности тепловыделения от температуры для аморфных сплавов $Fe_{87-x}Si_xB_{13}$ при скорости нагрева 20 К/мин для следующих значений x : 1 – 6, 2 – 9, 3 – 13.

лоте его кристаллизации. В данной работе излагаются результаты разработки такой термодинамической модели.

МОДЕЛЬ АМОРФНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА И НАХОЖДЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

В настоящей работе на основе приведенных выше экспериментальных данных разработаны модель аморфного твердого раствора и процедура построения диаграмм энтальпии и энергии Гиббса аморфных твердых растворов в системах типа металл-металлоид. В основе модели лежат представления о том, что атомы металлоидов окружены только атомами металла и не соседствуют друг с другом, что соответствует результатам структурных исследований [12]. Принимается, что аморфный раствор состоит из ассоциатов или комплексов из k атомов основного металла (например, железа), в центре которых либо есть, либо отсутствуют атомы металлоида. В случае двух металлоидов (Si и B) учитываются все возможные взаимодействия атомов Si и B, находящихся в центре рассматриваемого комплекса, с атомами кремния и бора, расположенными вокруг данного комплекса во второй координационной сфере.

Для определения зависимости энтальпии кристаллизации аморфного (Ам) сплава Fe-Si-B от состава были использованы уравнения следующих реакций:



Для сплавов Fe-B (<25 ат. % B), Fe-M-B (где M = Ti, V, Cr, Mn, Ni), а также некоторых сплавов Fe-Si-B (<5 ат. % Si) и Fe-M-Si-B (M = Mo, Nb, W, Ti и др.) распад аморфного раствора идет по уравнению (1). Ряд других сплавов этих систем кристаллизуется с образованием фазы Fe₂B по уравнению (2). Возможно также протекание кристаллизации по обоим путям одновременно.

Построение зависимости энтальпии и энергии Гиббса аморфной фазы от состава осуществляли следующим образом. Вначале были экспериментально определены концентрационные зависимости энтальпии кристаллизации аморфных сплавов, $\Delta H_{\text{кр}}(x_1, x_2, x_3, \dots)$, а затем на основании этих результатов и данных о теплотах образования кристаллических соединений $\Delta_f H^\circ$ рассчитаны концентрационные зависимости энтальпии $\Delta H^{\text{ам}}(x_1, x_2, x_3, \dots)$ и, после учета конфигурационного вклада в энтропию образующихся фаз и исходной аморфной фазы, энергии Гиббса аморфного раствора, $\Delta G^{\text{ам}}(x_1, x_2, x_3, \dots)$.

Для одного моля сплава Fe-Si-B (>5 ат. % Si), в соответствии с реакцией (2), можно записать

$$\Delta H_{\text{кр}} = (1 - 3x_B)H_{\text{Fe-Si}} + x_B H_{\text{Fe}_2\text{B}} - H_{\text{Ам}}, \quad (3)$$

$$H_{\text{Ам}} = x_{\text{Fe}}H_{\text{Ам}}^{\text{Fe}} + x_B H_{\text{Ам}}^{\text{B}} + x_{\text{Si}}H_{\text{Ам}}^{\text{Si}} + \Delta H_{\text{см}}, \quad (4)$$

где $\Delta H_{\text{кр}}$ и $\Delta H_{\text{см}}$ – теплоты кристаллизации и смешения при образовании аморфного раствора; $H_{\text{Fe-Si}}, H_{\text{Fe}_2\text{B}}, H_{\text{Ам}}, H_{\text{Ам}}^{\text{Fe}}, H_{\text{Ам}}^{\text{B}}$ и $H_{\text{Ам}}^{\text{Si}}$ – энтальпии соответственно твердых растворов Fe-Si, Fe₂B, аморфного раствора, аморфных железа, бора и кремния.

Примем, что E_0^{B} и E_0^{Si} – изменение энергии раствора при введении 1 моля атомов бора или кремния в места, вокруг которых во второй координационной сфере нет атомов бора и кремния; E_{ij}^{B} и E_{ij}^{Si} – изменение энергии раствора при введении одного моля бора или кремния в позицию, в окружении которой i атомов бора и j атомов кремния; P_{ij} – соответствующая вероятность попадания бора и кремния в данную позицию.

Для определения изменения энергии раствора можно воспользоваться аддитивными соотношениями

$$E_{ij}^{\text{B}} = E_0^{\text{B}} + i\Delta E_{\text{B}}^{\text{B}} + j\Delta E_{\text{Si}}^{\text{B}}, \quad (5)$$

$$E_{ij}^{\text{Si}} = E_0^{\text{Si}} + i\Delta E_{\text{B}}^{\text{Si}} + j\Delta E_{\text{Si}}^{\text{Si}}, \quad (6)$$

где $\Delta E_{\text{B}}^{\text{B}}, \Delta E_{\text{Si}}^{\text{B}}, \Delta E_{\text{B}}^{\text{Si}}$ и $\Delta E_{\text{Si}}^{\text{Si}}$ – изменение энергии раствора от присутствия в координации атомов бора (или кремния) одного атома бора (или кремния). Тогда энтальпию смешения можно записать

$$\Delta H_{\text{см}} = x_B \sum_{i+j=0}^k P_{ij}E_{ij}^{\text{B}} + x_{\text{Si}} \sum_{i+j=0}^k P_{ij}E_{ij}^{\text{Si}}. \quad (7)$$

Примем, что N_0, N_B и N_{Si} – доли свободных, занятых бором и кремнием позиций

$$N_0 = \frac{rx_{\text{Fe}} - x_B - x_{\text{Si}}}{rx_{\text{Fe}}}, \quad (8)$$

$$N_B = \frac{x_B}{rx_{\text{Fe}}}, \quad N_{\text{Si}} = \frac{x_{\text{Si}}}{rx_{\text{Fe}}}.$$

Здесь r – число мест для внедрения атомов металлоида в расчете на 1 атом железа. После

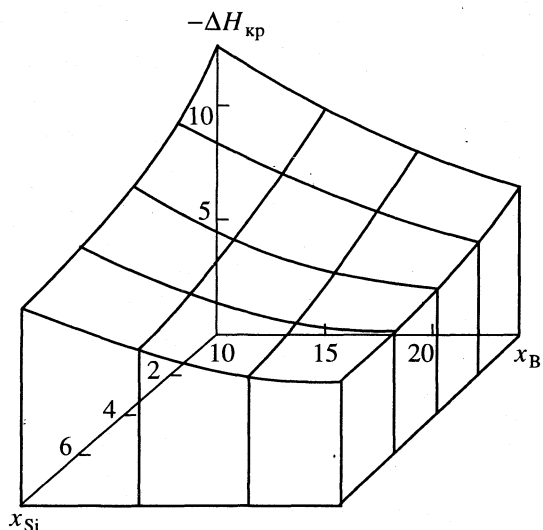


Рис. 2. Энтальпия кристаллизации (кДж/моль) аморфных сплавов Fe-Si-B (x_i , ат. %), рассчитанная по уравнению (10).

подстановки (4) - (8) в (3) выражение для теплоты кристаллизации принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{кр}}^{\text{Fe-Si-B}} = & x_{\text{Fe}} \Delta H_{\text{кр}}^{\text{Fe}} + x_{\text{B}} \Delta H_{\text{кр}}^{\text{B}} + x_{\text{Si}} \Delta H_{\text{кр}}^{\text{Si}} + \\ & + x_{\text{B}} \Delta_f H^{\text{Fe}_2\text{B}} + (1 - 3x_{\text{B}}) \Delta_f H^{\text{Fe-Si}} - \\ & - x_{\text{B}} \sum_{i+j=0}^k \frac{k! N_0^{k-i-j} N_{\text{B}}^i N_{\text{Si}}^j}{i! j! (k-i-j)!} - E_{ij}^{\text{B}} - \\ & - x_{\text{Si}} \sum_{i+j=0}^k \frac{k! N_0^{k-i-j} N_{\text{B}}^i N_{\text{Si}}^j}{i! j! (k-i-j)!} - E_{ij}^{\text{Si}}, \end{aligned} \quad (9)$$

где последние два слагаемых учитывают взаимодействия атомов бора и кремния при образовании аморфного раствора.

Подставив в выражение (9) экспериментальные данные по теплотам кристаллизации и задавая значениями k и r , можно получить численные значения параметров уравнения. Следует отметить, что минимальное число экспериментальных значений, подставляемых в (9), должно превышать число неизвестных в уравнении: 6 – в случае системы Fe-Si-B или 3 – для системы Fe-B. Параметры k и r выбираются на основании известных данных о структуре аморфных металлических фаз. Согласно [12], было принято $r = 0.5$, что соответствует полному заполнению мест внедрения при концентрации металлоидов 33.3 ат. %, а k (среднее координационное число атомов металлоида) приняли равным 9. Анализ показал малую чувствительность модели к задаваемому координационному числу k .

Для сплавов Fe-Si-B, после подстановки в (9) экспериментальных данных для сплавов различных составов и решения полученной системы

уравнений определяли соответствующие коэффициенты уравнения (9). Параметры взаимодействия компонентов в аморфных фазах Fe-B и Fe-Si-B (кДж/моль) следующие: $E_0^{\text{B}} = -89$, $E_0^{\text{Si}} = -160$, $\Delta E_{\text{B}}^{\text{B}} = 4.8$, $\Delta E_{\text{B}}^{\text{Si}} = 5.6$, $\Delta E_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 4.0$, $\Delta H_{\text{кр}}^{\text{Fe}} = -20$.

Выражение (9) приняло вид

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{кр}}^{\text{Fe-Si-B}} = & -20x_{\text{Fe}} - 25x_{\text{B}} - 12x_{\text{Si}} + \\ & + (1 - 3x_{\text{B}}) \Delta_f H^{\text{Fe-Si}} - x_{\text{B}} \sum_{i+j=0}^9 (-89 + 4.8i + 5.6j) \times \\ & \times \frac{9! N_0^{9-i-j} N_{\text{B}}^i N_{\text{Si}}^j}{i! j! (9-i-j)!} - x_{\text{Si}} \sum_{i+j=0}^9 (-160 + 5.6i + 4j) \times \\ & \times \frac{9! N_0^{9-i-j} N_{\text{B}}^i N_{\text{Si}}^j}{i! j! (9-i-j)!}. \end{aligned} \quad (10)$$

Соответствующая процедура для сплавов Fe-B дает

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{кр}} = & -20.5 + 89x_{\text{B}} - \\ & - 4.8x_{\text{B}} \sum_{i=0}^9 \frac{9!}{i!(9-i)!} N_0^{9-i} N_{\text{B}}^i. \end{aligned} \quad (11)$$

Аппроксимация (11) на теплоту кристаллизации чистого аморфного железа дает величину 20.5 кДж/моль, что хорошо согласуется с данными [13], где получено значение 20 кДж/моль. Это же значение 20 кДж/моль получается и из экстраполяции (10) по данным для системы Fe-Si-B. Зависимость (11) практически совпадает в интервале концентраций аморфизирующихся составов сплавов Fe-B с приведенной в [2] и лишь незначительно расходится для чистого железа (19.8 и 20.5 кДж/моль).

По уравнению (10) может быть построена соответствующая поверхность энтальпии кристаллизации аморфных сплавов Fe-Si-B. На рис. 2 представлена часть этой поверхности, построенная для составов сплавов в области аморфизации (0 - 8 ат. % Si и 10 - 30 ат. % B).

Для перехода к энтальпии аморфной фазы сплавов Fe-B и Fe-Si-B необходимо учесть теплоты образования твердых растворов и боридов железа $\Delta_f H^{\text{Fe}}$, $\Delta_f H^{\text{Fe-Si}}$, $\Delta_f H^{\text{Fe}_3\text{B}}$ и $\Delta_f H^{\text{Fe}_2\text{B}}$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Ам}}^{\text{FeB}} = & (1 - 4x_{\text{B}}) \Delta_f H^{\text{Fe}} + \\ & + 4x_{\text{B}} \Delta_f H^{\text{Fe}_3\text{B}} - \Delta H_{\text{кр}}^{\text{Fe-B}}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Ам}}^{\text{FeSiB}} = & (1 - 3x_{\text{B}}) \Delta_f H^{\text{Fe-Si}} + \\ & + 3x_{\text{B}} \Delta_f H^{\text{Fe}_2\text{B}} - \Delta H_{\text{кр}}^{\text{FeSiB}}. \end{aligned} \quad (13)$$

В уравнении (13) предполагается, что кремний не участвует в образовании фазы Fe₂B или входит в это соединение с нулевой энергией смешения.

Для определения энергии Гиббса аморфных фаз Fe–Si–B необходимо рассчитать изменение энтропии при образовании аморфного твердого раствора. В рамках изложенной модели возможен учет конфигурационного вклада в энтропию аморфных и кристаллических фаз, связанного с перестановками атомов Si и B по различным позициям в аморфном растворе

$$\Delta S_{\text{Ам}}^{\text{FeSiB}} = -R \left[(rx_{\text{Fe}} - x_{\text{B}} - x_{\text{Si}}) \ln \frac{rx_{\text{Fe}} - x_{\text{B}} - x_{\text{Si}}}{rx_{\text{Fe}}} + x_{\text{B}} \ln \frac{x_{\text{B}}}{rx_{\text{Fe}}} + x_{\text{Si}} \ln \frac{x_{\text{Si}}}{rx_{\text{Fe}}} \right] \quad (14)$$

Тепловым вкладом в изменение энтропии при образовании аморфного сплава можно пренебречь, принимая во внимание данные о практическом совпадении теплоемкостей аморфных фаз и продуктов кристаллизации в области температур ниже точки стеклования [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 3 представлены кривые энергии Гиббса аморфных и кристаллических фаз сплавов Fe–Si–B. Распад сплавов на α-фазу и аморфную фазу другого состава реализуется при малых суммарных концентрациях Si и B, когда движущие силы распада по этому пути велики и сопоставимы с движущими силами по другим путям, а образование α-(Fe, Si) облегчено из-за малого необходимого перераспределения бора между новыми фазами. При увеличении концентрации металлоидов наблюдается распад аморфной фазы по типу эвтектического превращения, что вызвано значительным уменьшением движущих сил кристаллизации по первому пути. Одновременно возрастает температура кристаллизации сплавов. Из рис. 3 видно, что кремний существенно понижает кривую энергии Гиббса аморфной фазы. Это приводит к тому, что при содержании его в сплаве >3 ат. % кристаллизация проходит с образованием фазы Fe₂B. Хотя для образования фазы Fe₂B требуется большее перераспределение бора между фазами, хорошо видно, что при содержании кремния 13 ат. % термодинамический стимул к распаду на фазы α-(Fe, Si) и Fe₃B уменьшается почти до нуля. На рис. 4 показано, как изменяются термодинамические движущие силы кристаллизации сплавов Fe–Si–B, а также соответствующее изменение путей распада. Обращает на себя внимание тот факт, что энергия Гиббса в области существования аморфной фазы отрицательна, т.е. оказывается термодинамически выгодным образование аморфной фазы из чистых компонентов

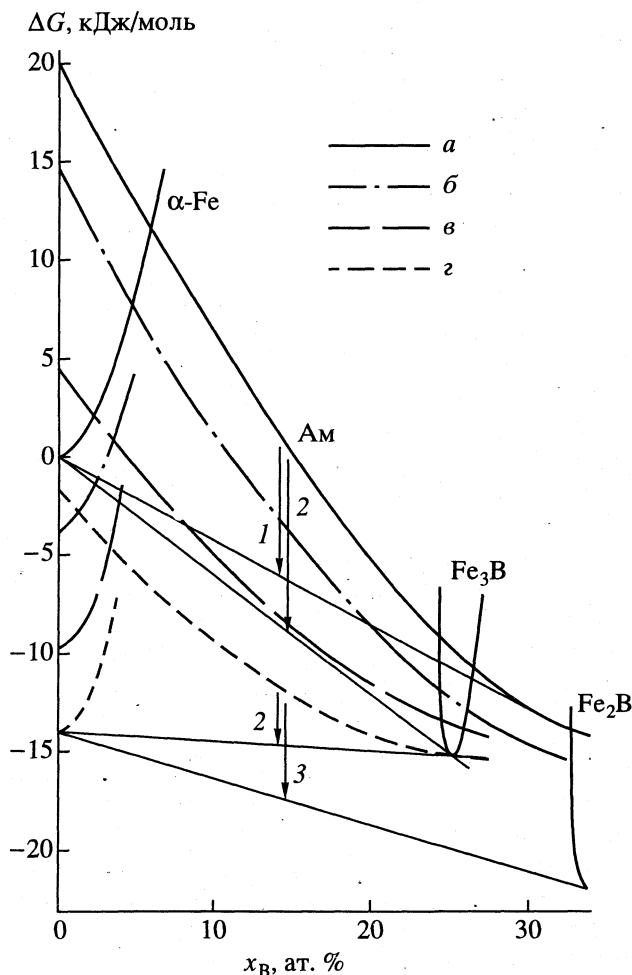


Рис. 3. Энергия Гиббса аморфных и кристаллических фаз сплавов Fe–B–Si; а – Fe_{100-x}B_x, б – Fe_{97-x}B_xSi₃, в – Fe_{92-x}B_xSi₈, з – Fe_{87-x}B_xSi₁₃. Стрелками обозначены возможные пути распада аморфной фазы: Ам → Ам' + Fe₃B (1), Ам → (Fe–Si)^PP + Fe₃B (2), Ам → (Fe–Si)^PP + Fe₂B (3).

сплава. Следовательно, аморфное состояние является одним из закономерных фазовых состояний системы при образовании твердого раствора и стабильность аморфной фазы определяется тем, насколько легко кинетически могут быть образованы боридные фазы.

Таким образом, разработанная термодинамическая модель аморфного твердого раствора позволила объяснить с единой точки зрения все главные особенности распада аморфного состояния в сплавах на основе железа, содержащих два металлоида: а) изменение термической стабильности (смещение температуры начала кристаллизации) и б) изменение фазового состава (смена последовательности стадий кристаллизации) при изменении химического состава сплава. В аморфных сплавах систем Fe–B, Fe–M–B, Fe–Si–B имеется

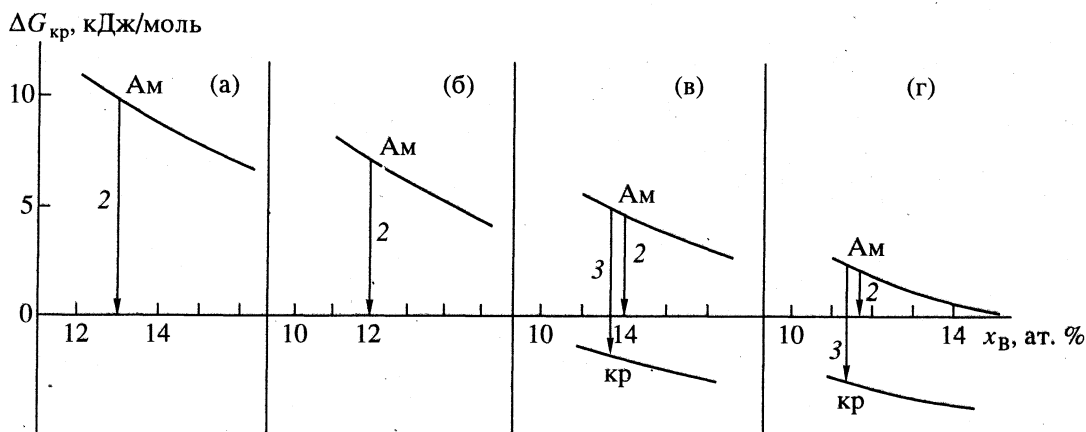


Рис. 4. Изменение энергии Гиббса при кристаллизации аморфных сплавов Fe-Si-B. Обозначения те же, что и на рис. 3.

отчетливо выявляющееся соответствие между наблюдаемыми экспериментально стадиями и температурами стадий распада аморфных сплавов и термодинамическими движущими силами для каждого из возможных путей.

Изложенный подход может быть использован и для аморфных сплавов на основе системы Fe-Si-B, легированных небольшим количеством переходных металлов. Получение термодинамических данных для таких систем осложнено из-за отсутствия экспериментальных данных по теплотам кристаллизации аморфных сплавов с фиксированным количеством легирующего элемента в широком интервале концентраций кремния и бора. Учесть наличие легирующего элемента в термодинамических расчетах можно подобно тому, как это было сделано для сплавов Fe-M-B [8]. Для этого необходимо рассчитать или оценить изменение энтальпии образования кристаллических фаз выделяющихся при кристаллизации аморфных сплавов и, опираясь на эти значения, по теплотам кристаллизации сплавов восстановить энтальпию аморфной фазы в зависимости от концентрации металлоидов.

Соответствующее дополнительное увеличение конфигурационной энтропии аморфной фазы определяется возможными перестановками атомов железа и легирующего элемента. Однако в этом случае становится более сложным учет межатомного взаимодействия в четырехкомпонентной системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант № N7W000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебряков А.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 1982. № 7. С. 103.
2. Antonione C., Battezzati L., Lucci A. et al. // Z. Metallkunde. 1984. В. 75. S. 714.
3. Kemeny T., Vincze I., Fogarassy B. et al. // KFKI (Hungary). 1978. № 56. P. 1.
4. Koster U., Herold U. // Glassy metals 1 / Ed. by Guntherodt, H. Beck. Heidelberg: Springer-Verlag, 1981. P. 225.
5. Massalski T.B. // Proc. 4th Conf. on Rap. Quen. Met. Sendai, 1981. P. 201.
6. Калошкин С.Д., Зайцев А.К., Мочалова Т.Ю. и др. // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 59. С. 165.
7. Калошкин С.Д., Овчаров В.П., Томилин И.А. // Расплавы. 1987. Т. 1. С. 68.
8. Томилин И.А., Калошкин С.Д. // Физика металлов и металловедение. 1989. Т. 68. С. 518.
9. Donald I.W., Davias H.A. // Met. Sci. 1982. V. 16. P. 254.
10. Lovas A., Granasy L., Zambö-Balla K. et al. // KFKI (Hungary). 1980. № 104. P. 1.
11. Калошкин С.Д., Овчаров В.П., Томилин И.А. и др. // Proc. 6th Non-Ferrous Metallurg. Symp. Sec. B Rap. Sol. Mat. Oct. 11 - 13, 1989. Hungary. P. 92.
12. Покатилов В.С. // Аморфные металлические материалы. М.: Наука, 1984. С. 28 - 33.
13. Saunders N. // CALPHAD. 1988. V. 12. P. 41.
14. Zappel B., Sommer F. // Mat. Sci. Eng. 1994. V. A179/A180. P. 283.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547.1:54-12

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР КИПЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ИХ ВЗАИМНОЙ КОРРЕЛЯЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ ТАКСОНОМИЧЕСКИХ ГРУППАХ

© 1996 г. И. Г. Зенкевич

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 18.08.94 г.

Показано, что трехпараметровое уравнение $\lg T_{\text{кип},2} = a \lg T_{\text{кип},1} + bA + c$ обеспечивает точность расчета температур кипения любых органических соединений по значениям $T_{\text{кип}}$ их различных структурных аналогов не хуже 0.5 - 1.5 К, за исключением фторпроизводных веществ (до 3 - 4 К), параметр A - число варьируемых фрагментов состава или структуры молекул соединений сравниваемых таксономических групп, чаще всего гомологических рядов. Показано, что базирующийся на указанной корреляции при оценке температур кипения метод структурной аналогии не имеет никаких принципиальных ограничений, присущих ранее известным способам расчета этих констант, и распространяется на любые соединения с активными атомами водорода и полярные вещества.

Температуры кипения при нормальном давлении ($T_{\text{кип}}$) относятся к числу важнейших физико-химических констант органических соединений. Известные в настоящее время массивы фактических данных по $T_{\text{кип}}$ весьма обширны (см., например, справочник Бейльштейна [1]), однако задача теоретического расчета этих величин для впервые синтезируемых веществ или проверки ранее полученных ненадежных экспериментальных данных, безусловно, сохраняет свою актуальность. Существующие методы расчета $T_{\text{кип}}$ основаны на различных эмпирических уравнениях (шесть из них охарактеризованы в монографии [2]) и предполагают привлечение специально подобранных табулированных коэффициентов. Кроме простейших углеводородов они применимы с практически приемлемой точностью только лишь к их монофункциональным производным. Однако даже и в этих случаях относительные ошибки наиболее точных из известных способов расчета $T_{\text{кип}}$ достигают 2 - 7%, т.е. при $t_{\text{кип}} \approx 150^\circ\text{C}$ соответствуют расхождениям ~5 - 25 К, что непригодно для большинства практических целей.

Объективные сложности вычисления величины $T_{\text{кип}}$ органических соединений в пределах различных таксономических групп веществ обусловлены нелинейным характером ее изменения даже в гомологических рядах, которое не удается описать достаточно простыми функциями. С этим связано частое использование экспоненциальных зависимостей с эмпирическими параметрами, нередко оцениваемыми по аддитивным схемам [2]. Необходимо обратить внимание на трехпараметровое уравнение (1), предложенное и эффективно применяемое для расчета газохроматографи-

ческих индексов удерживания (I_x) по температурам кипения органических соединений:

$$\lg I_x = a \lg T_{\text{кип}} + bA + c. \quad (1)$$

Соотношение (1) может применяться как в пределах гомологических рядов (в этом случае параметр A представляет собой аддитивные характеристики гомологов или изомеров, в том числе молекулярные массы M , суммарное число атомов углерода в молекуле n_C , молекулярные рефракции MR_D и др. [3, 4]), так и обобщается на любые другие таксономические группы органических соединений, представители которых (конгенеры) отличаются на любые фрагменты состава или структуры молекул (формальная неопределенность, число любых гетероатомов или более сложных функциональных групп, например $-\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ и т.д.) [5, 6]. В последнем случае в качестве параметра A наиболее рационально использовать число варьируемых структурных фрагментов молекул в пределах рассматриваемых групп веществ.

Высокая точность взаимного соотношения газохроматографических и физико-химических констант органических соединений с помощью трехпараметрового уравнения (1) (в работе [5] отмечено, что никакие двухпараметровые соотношения $I_x(T_{\text{кип}})$ в общем случае непригодны для этих целей) заставляет более подробно рассмотреть возможности подобных линейно-логарифмических соотношений, не использовавшихся ранее для корреляции физико-химических величин. В настоящей работе проанализированы особенности применения и преимущества корреляции и взаимного пересчета температур кипения органических соединений различных таксономических групп, в

первую очередь гомологических рядов, основывающиеся на сходном с (1) линейно-логарифмическом уравнении

$$\lg T_{\text{кип},2} = a \lg T_{\text{кип},1} + bA + c, \quad (2)$$

где A – варьируемый в пределах группы структурных аналогов параметр, удовлетворяющий условиям $\text{sign}(\partial A/\partial M) = \text{const}$ при $\partial A/\partial M \neq 0$ [5]. Из факта корреляции температур кипения различных соединений логически следует новый метод расчета этих констант, который может быть назван методом структурной аналогии.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В качестве источника данных по $T_{\text{кип}}$ органических соединений использован справочник Бейлштейна [1] и различные сокращенные издания на его основе [7, 8]. При несоответствии значений $T_{\text{кип}}$ одних и тех же веществ в разных источниках информации предпочтение отдавалось величинам с максимальным числом значащих цифр, округленным до десятых долей градуса. Например, из современных данных для этиленгликоля ($t_{\text{кип}}$ 195 - 197, 197, 198, 198 - 200, 197.3, 197.6, 197.8 и 197.85°C) в качестве наиболее точного значения целесообразно принять округленную последнюю величину, т.е. 197.8°C (471.0 К). Если оценки диапазонов температур кипения не превышали 1 - 2 К, то при расчетах использовали целочисленные средние значения (например, диапазон $t_{\text{кип}}$ (137 - 139°C) метилциклобутилкетона, рассматриваемого в примере 2, заменяли средней величиной 138°C). Когда же разброс равноточных данных превышает 2 К, их не рекомендуется использовать при расчетах, так как они нуждаются в уточнении. Например, для тетраэтиленгликоля $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$ (см. пример 3) известны два значения $t_{\text{кип}}$ (327.3 и 307.8°C). Однозначный выбор из них возможен только с привлечением расчетных данных.

Решение системы N уравнений вида (2) (где N – число веществ в каждой из сравниваемых групп структурных аналогов) проводили методом наименьших квадратов. Для обеспечения практически достаточной точности оценок $T_{\text{кип}}$ на уровне ± 0.1 К коэффициенты уравнений должны быть указаны не менее, чем с четырьмя значащими цифрами. В качестве критерия точности расчета $T_{\text{кип}}$ (при числе объектов в группах $N \geq 4$) использовали среднюю ошибку аппроксимации $T_{\text{кип}}$ соединений характеризуемой выборки. Для наглядности представления и сопоставления данных все значения $t_{\text{кип}}$ в таблицах и тексте представлены в °С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проверку точности корреляции температур кипения соединений различных таксономических групп, в том числе гомологических рядов, проше

всего осуществить сравнением данных для любых совокупностей нормальных линейных гомологов, выбираемых из всего многообразия органических соединений. В паре двух сравниваемых совокупностей веществ одну из них целесообразно считать реперной (значения $T_{\text{кип},1}$ в уравнении (2)), тогда как вторая включает характеризующие объекты ($T_{\text{кип},2}$). В число реперных целесообразно включать соединения простейших классов, наиболее подробно охарактеризованные температурами кипения при нормальном давлении: алканы, алкены, арены, алканолы, алкилкарбоксилаты, алкилгалогениды, алифатические амины и др.

В табл. 1 представлены результаты корреляции $T_{\text{кип}}$ n -алканов и монозамещенных n -алкилбензолов с числом атомов углерода от 6 до 15 (6 – минимальное число атомов углерода в аренах). Средняя абсолютная величина отклонения вычисленных $T_{\text{кип},2}$ от экспериментальных (Δ) составляет всего 0.6 К. Ее можно принять в качестве меры точности оценок $T_{\text{кип}}$ конкретных соединений с помощью уравнения (2), причем она существенно меньше, чем погрешности ранее известных методов “расчета” $T_{\text{кип}}$ [2]. Специального обсуждения на примере табл. 1 заслуживают два принципиальных момента.

Во-первых, сравниваемые ряды можно “поменять местами”, т.е. произвести замену $T_{\text{кип},1} \longleftrightarrow T_{\text{кип},2}$. Точность оценок $T_{\text{кип}}$ представителей второго ряда при этом сохраняется. Во-вторых, не существует никаких теоретических ограничений на число атомов углерода в молекулах сравниваемых гомологов двух рядов. Следовательно, использованную в табл. 1 последовательность n -алканов $\text{C}_6\text{--C}_{15}$ можно заменить, например, на $\text{C}_1\text{--C}_{10}$, $\text{C}_{10}\text{--C}_{19}$ или любую другую. Однако при этом следует иметь в виду, что увеличение разностей $T_{\text{кип}}$ сравниваемых веществ или привлечение данных для высококипящих гомологов (значения могут быть ненадежными) несколько увеличивает, как правило, среднюю погрешность аппроксимации. При корреляции значений $T_{\text{кип}}$ соединений любого ряда самих с собой с ростом числа данных (N) величины $a \rightarrow 1$, $b \rightarrow 0$, $c \rightarrow 0$. Этот способ может быть рекомендован в качестве контрольного при проверке правильности решения системы N уравнений вида (2) при нахождении его коэффициентов методом наименьших квадратов.

Однако табл. 1 представляет лишь теоретический интерес, поскольку сопоставляемые в ней гомологические ряды неполярных и слабополярных углеводородов весьма подробно охарактеризованы экспериментальными значениями $T_{\text{кип}}$ гомологов, так что их теоретический расчет, строго говоря, не слишком актуален. Существенно важнее проверка обсуждаемой корреляции $T_{\text{кип}}$ на примере полярных соединений, содержащих так

называемые активные атомы водорода в составе функциональных групп $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CONH}_2$ и др. Данные табл. 2 отражают результаты сравнения $T_{\text{кип}}$ 1- n -алканолов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ и n -алкилкарбоновых кислот с тем же числом атомов углерода $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}\text{CO}_2\text{H}$ в диапазоне C_1-C_9 . Достигаемая с помощью уравнения (2) средняя точность аппроксимации составляет всего 1.4 К, что для столь полярных соединений несравнимо меньше, чем у ранее предлагавшихся методов (по данным [2], от ± 15 К и выше). Еще более интересным оказывается факт прекрасной корреляции температур кипения неполярных алканов и сильно ассоциированных в конденсированных фазах алкилкарбоновых кислот, особенно если при этом исключить из рассмотрения простейшие гомологи обоих рядов, отличающиеся аномалиями физико-химических характеристик. Так, для серий гомологов этих классов веществ C_5-C_{13} средняя ошибка аппроксимации составляет всего 0.9 К.

Проверка других комбинаций полярных веществ, в том числе нитроалканов и нитрилов, показала, что при надлежащем выборе реперных рядов уравнение (2) обеспечивает практически одинаковую точность пересчета $T_{\text{кип}}$ для любых органических соединений независимо от их полярности, наличия активных атомов водорода или каких-либо аномалий структуры молекул. Рассмотрение величин и знаков ошибок расчета Δ в табл. 1 и 2 не позволяет выявить никаких систематических влияний (например, четности или нечетности числа атомов углерода в молекуле) и подтверждает их случайный характер. Более того, установленная точность оценок $T_{\text{кип}}$ с помощью корреляционных уравнений вида (2) от 0.5 до 1.5 К для многих органических веществ сравнима с точностью экспериментальных определений этих величин (1 - 2 К). Следовательно, возможности рассматриваемого подхода близки к предельно достижимым и дальнейшее повышение точности расчета $T_{\text{кип}}$ (например, за счет перехода к более сложным уравнениям) представляется малоперспективным.

На фоне отмеченной высокой точности оценок $T_{\text{кип}}$ легко выявляются немногочисленные группы органических соединений, для которых средние значения $|\Delta|$ существенно выше и достигают 3 - 4 К (что, тем не менее, недостижимо с помощью ранее известных методов). Прежде всего это относится к поли- и перфторсодержащим соединениям. Если средняя точность оценок $T_{\text{кип}}$ монофторалканов C_1-C_8 по данным для алкилхлоридов с тем же числом атомов углерода составляет 1.2 К, то аналогичная корреляция для рядов алканов-перфторалканов C_1-C_9 (при $n_{\text{C}} > 10$ температуры кипения перфторалканов при нормальном давлении неизвестны) характеризуется средней погрешностью 3.1 К (табл. 3) при наиболь-

Таблица 1. Корреляция температур кипения n -алканов (реперный ряд, $t_{\text{кип},1}$) и n -алкиларенов (характеризуемый ряд, $t_{\text{кип},2}$) C_6-C_{15}

n_{C}	$t_{\text{кип},1}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип},2}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип},2}, ^\circ\text{C}$ (2)	Δ, K
6	68.7	80.1	80.6	+0.5
7	98.4	110.6	109.4	-1.2
8	125.7	136.2	136.0	-0.2
9	150.8	159.2	160.6	+1.4
10	174.1	183.3	183.7	+0.4
11	195.9	205.4	205.5	+0.1
12	216.3	227.4	226.1	-1.3
13	235.5	246.0	245.8	-0.2
14	253.6	264.4	264.5	+0.1
15	270.6	282.0	282.4	+0.4

Примечание. Варьируемый параметр A в уравнении (2) - число атомов углерода в молекуле n_{C} ; коэффициенты уравнения (2): $a = 0.8831$, $b = 1.999 \times 10^{-3}$, $c = 0.2990$; значение $|\Delta| = 0.6 \text{ K}$.

Таблица 2. Корреляция температур кипения 1- n -алканолов (реперный ряд, $t_{\text{кип},1}$) и n -алкилкарбоновых кислот (характеризуемый ряд, $t_{\text{кип},2}$) C_1-C_{10}

n_{C}	$t_{\text{кип},1}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип},2}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип},2}, ^\circ\text{C}$ (2)	Δ, K
1	64.6	100.7	104.2	+3.5
2	78.4	117.7	116.7	-1.0
3	97.2	140.8	138.2	-2.6
4	117.7	163.2	162.1	-1.1
5	138.1	186.4	185.1	-1.3
6	157.5	205.4	205.4	0.0
7	176.4	223.5	223.8	+0.3
8	195.3	239.3	241.3	+2.0
9	213.5	255.6	256.6	+1.0
10	230	268.7	268.0	-0.7

Примечание. Коэффициенты уравнения (2): $a = 1.7324$, $b = -15.920 \times 10^{-3}$, $c = -1.7878$; $A = n_{\text{C}}$; $|\Delta| = 1.4 \text{ K}$.

ших отклонениях для перфторэтана и перфторнонана ($> 6 \text{ K}$). Одной из причин этого может быть невысокая точность экспериментального определения констант полифторированных соединений, что уже отмечалось ранее при расчете газохроматографических индексов удерживания данных веществ по температурам кипения [5]. Следует заметить также, что случай, иллюстрируемый табл. 3, представляет особый интерес по сравнению с данными табл. 1 и 2. Если температуры кипения первых трех гомологов перфторалканов выше, чем у соответствующих алканов, то для всех остальных, начиная с C_4 , - ниже. Следовательно, и такие "аномальные" случаи относительного изменения $T_{\text{кип}}$ сравниваемых

Таблица 3. Корреляция температур кипения *n*-алканов ($t_{\text{кип},1}$) и *n*-перфторалканов ($t_{\text{кип},2}$) C_1-C_9

n_C	$t_{\text{кип},1}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип},2}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип},2}, ^\circ\text{C} (2)$	Δ, K
1	-161.6	-128.0	-129.9	-1.9
2	-88.6	-78.2	-72.1	+6.1
3	-42.1	-36.6	-36.0	+0.6
4	-0.5	-1.7	-3.5	-1.8
5	36.1	29.3	26.0	-3.3
6	68.7	57.2	53.3	-3.9
7	98.4	82.4	79.4	-3.0
8	125.7	104	104.7	+0.7
9	150.8	123	129.3	+6.3

Примечание. Коэффициенты уравнения (2): $a = 0.6235$, $b = 10.876 \times 10^{-3}$, $c = 0.8688$; $A = n_C$; $|\Delta| = 3.1 \text{ K}$.

совокупностей веществ могут быть достаточно эффективно описаны уравнениями вида (2).

В табл. 4 содержится сводка данных о параметрах расчетных уравнений и характеристиках точности корреляции температур кипения соединений некоторых гомологических рядов. В большинстве случаев коэффициенты $a > 0$, но известны редко встречающиеся исключения, когда $a < 0$ (см. сравнение оксациклоалканов и *N*-метилазациклоалканов в примере 4).

Поскольку уравнение (2) применимо не только для гомологических рядов, но и для других таксономических групп соединений, в случае фторпроизводных можно, например, сопоставлять $T_{\text{кип}}$ в таких "последовательностях" веществ, как CH_4-CF_4 , $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CF}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{CF}_2\text{Cl}_2$, $\text{CHCl}_3-\text{CFCl}_3$ и $\text{CCl}_4-\text{CCl}_4$ (общий фрагмент двух сформированных групп): $a = 0.1387$, $b = 79.895 \times 10^{-3}$, $c = 1.8767$, $|\Delta| = 2.7 \text{ K}$, или $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}-\text{C}_2\text{F}_5\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CHCl}_2-\text{CF}_3\text{CFCl}_2$, $\text{CH}_3\text{CCl}_3-\text{CF}_3\text{CCl}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CCl}_3-\text{ClCF}_2\text{CCl}_3$, $\text{C}_2\text{HCl}_5-\text{C}_2\text{FCl}_5$ и $\text{C}_2\text{Cl}_6-\text{C}_2\text{Cl}_6$ (общий фрагмент):

$a = 0.2439$, $b = 48.539 \times 10^{-3}$, $c = 1.7276$, $|\Delta| = 4.0 \text{ K}$. Варьируемым параметром A в уравнении (2) при этом было переменное число атомов хлора в молекулах.

С учетом изложенного можно сформулировать сущность предлагаемого метода расчета $T_{\text{кип}}$ любых органических соединений. Характеризуемое вещество должно быть включено в группу структурных аналогов с известными значениями искомой константы и сопоставлено с аналогичными данными для "реперной" группы соединений. При этом, по возможности, необходимо максимально более строго соблюдать принцип структурного подобия соединений сравниваемых групп. Наиболее "естественными" и удобными совокупностями являются гомологические ряды при любом типе гомологии (линейная, многорядная, внедрения, циклическая или их комбинации). Однако при необходимости можно привлекать и иные способы варьирования состава и структуры молекул. Важнейшим преимуществом рассматриваемого подхода оказывается возможность независимой проверки искомых значений по разным наборам реперных соединений, формируемым непосредственно в ходе решения задачи.

Возможности предлагаемого метода структурной аналогии могут быть проиллюстрированы следующими конкретными примерами.

Пример 1. Непосредственное использование данных табл. 4 для проверки $t_{\text{кип}}$ *n*-ундекановой кислоты $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CO}_2\text{H}$ по значениям $t_{\text{кип}}$ *n*-тетрадекана (253.6°C) и *n*-ундецилового спирта (247.8°C). Используя табулированные значения коэффициентов уравнения (2) и соответствующие оценки точности, получаем 284.1 ± 0.9 и $280.8 \pm 1.4^\circ\text{C}$. Предпочтение следует отдать первой величине, поскольку $t_{\text{кип}}$ соответствующего реперного соединения – *n*-тетрадекана – определена с гораздо большей точностью, чем ундецилового спирта (известно еще несколько значений с большим

Таблица 4. Коэффициенты уравнения (2) и средняя точность аппроксимации (Δ) температур кипения соединений различных гомологических рядов ($A = n_C$)


Реперная группа	Характеризуемая группа	a	$b \times 10^3$	c	Δ, K
<i>n</i> -алканы C_6-C_{15}	<i>n</i> -алкиларены C_6-C_{15}	0.8831	1.999	0.2990	0.6
<i>n</i> -алкилхлориды C_1-C_8	<i>n</i> -алкилфториды C_1-C_8	1.4750	-8.595	-1.2354	1.2
<i>n</i> - и изоалкилхлориды C_1-C_6	<i>n</i> - и изоалкилбромиды C_1-C_6	0.9237	-1.469	0.2280	1.2
<i>n</i> -алкилхлориды C_2-C_7	1-нитроалканы C_2-C_7	0.1391	14.643	2.2163	1.0
<i>n</i> -алканы C_5-C_{15}	1- <i>n</i> -алканолы C_5-C_{15}	0.3641	6.013	1.6761	0.7
<i>n</i> -алканы C_5-C_{13}	<i>n</i> -алкилкарбоновые кислоты C_2-C_{10}	0.5724	2.549	1.1602	0.9
1- <i>n</i> -алканолы C_1-C_{10}	<i>n</i> -алкилкарбоновые кислоты C_1-C_{10}	1.7324	-15.920	-1.7878	1.4
Нитрилы <i>n</i> -алкилкарбоновых кислот C_1-C_7	1-нитроалканы C_1-C_7	0.6899	3.834	0.8084	0.9
<i>n</i> -алканы C_1-C_9	<i>n</i> -перфторалканы C_1-C_9	0.6235	10.876	0.8688	3.1

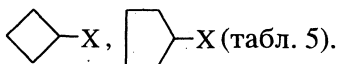
разбросом). Для *n*-ундекановой кислоты $t_{\text{кип}} = 284^\circ\text{C}$ [1].

Пример 2. Сравнение возможностей предлагаемого метода с ранее известными на примере расчета $T_{\text{кип}}$ метилциклогексилкетона [9]. Способ, считавшийся ранее одним из самых точных, основан на применении эмпирического уравнения $T_{\text{кип}}, \text{K} = a(\sum z)^p + B$ (так называемый метод Сомаяюлу и Палита) при $a = 2.76$, $p = 1$; $B = 220.8$, $\sum z = 70$ (сумма порядковых номеров образующих молекулу атомов) [9]:

$$T_{\text{кип}} = 2.76 \times 70 + 220.8 = 414 \text{ K } (141^\circ\text{C}).$$

Это значение отличается от экспериментальной величины (180°C) на -39 K (!), однако относительная ошибка результата (-8.6%), в некоторой степени маскирующая фатальный разброс данных, рассматривается авторами [9] как несущественная. Если бы это было бы не так, то факт получения столь грубого результата должен указывать на ошибку в применении даже метода Сомаяюлу и Палита. Ее причиной является то, что по названию соединения алициклический кетон (ацетилциклогексан) классифицирован как эфир уксусной кислоты, что привело к использованию совершенно недопустимого для кетонов набора коэффициентов расчетного уравнения [9]. Однако даже после исправления этой ошибки (правильный набор коэффициентов для кетонов $a = 44.11$, $p = 0.5$, $B = 67.2$) "улучшенное" значение $T_{\text{кип}}$ метилциклогексилкетона (436 K) занижено по сравнению с экспериментальной величиной "всего" на -17 K . В подобных ситуациях остается неясным, для каких целей необходимо получение столь неточных "оценок".

Предлагаемый метод структурной аналогии требует формирования двух групп соединений минимум из трех представителей в каждой с известными температурами кипения. В рассматриваемом случае наиболее просто и рационально сопоставлять значения $T_{\text{кип}}$ циклоалканов (реперный ряд) и их ацетильных производных (характеризуемая группа циклических гомологов): ,



Тогда параметры уравнения (2) составляют: $a = 0.2866$, $b = 7.554 \times 10^{-3}$, $c = 1.880$, что позволяет по известной температуре кипения циклогексана (80.7°C) вычислить $T_{\text{кип}}$ его ацетильного производного (452.7 K или 179.6°C). Эта величина отличается от экспериментальной на -0.4 K (относительная ошибка -0.1%), что, по-видимому, даже меньше погрешности измерения последней. При необходимости полученное значение $T_{\text{кип}}$ может

Таблица 5. Значения $t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$, для реперной ($X = \text{H}$) и характеризуемой ($X = \text{COCH}_3$) групп соединений I - III

Соединения	X = H	X = COCH ₃
I	-32.8	111.4
II	12.5	138 (137 - 139)
III	49.3	160

быть независимо проверено расчетами на основе данных для других реперных групп веществ.

Пример 3. Тетраэтиленгликоль $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{H}$ охарактеризован двумя значениями $t_{\text{кип}}$ (327.3 и 307.8°C), различающимися на $\sim 20 \text{ K}$ [1]. Какое из них является правильным? Для ответа на этот часто возникающий в практической работе вопрос необходимо сравнить температуры кипения структурных аналогов – тетраэтиленгликоля (характеризуемая группа) и какой-либо иной серии химически и топологически сходных веществ (обязательное требование к реперной группе – наличие активных атомов водорода), охарактеризованных более надежными значениями $T_{\text{кип}}$. Лучшее всего для этих целей подходят олигомеры этилендиамина ($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{H}$), сравниваемые с изоэлектронными моно-, ди- и триэтиленгликолями ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$):

<i>n</i>	1	2	3	4
$t_{\text{кип},1}, ^\circ\text{C}$	117	207.1	277.5	340.3
$t_{\text{кип},2}, ^\circ\text{C}$	198.7	244.3	278.3	?

После вычисления коэффициентов уравнения (2) $a = 0.4300$, $b = 2.093 \times 10^{-3}$, $c = 1.557$ получаем искомую величину 307.3°C . Этим подтверждается экспериментальное значение $t_{\text{кип}} = 307.8^\circ\text{C}$, а величина 327.3°C должна быть исключена из справочников как ошибочная.

Пример 4. Вычислить неизвестную в настоящее время величину $T_{\text{кип}}$ для *N*-метилазетидина (1-метилазациклобутан) с оценкой погрешности результата. Аналогично изложенному выше формируют две группы структурных аналогов, включающих не менее четырех соединений в каждой (минимум, необходимый для требуемой оценки погрешностей). В качестве реперных рядов можно выбрать как соответствующие циклические амины, не содержащие метильных групп при атомах азота (А), так и кислородсодержащие аналоги – оксациклоалканы $\text{C}_2\text{-C}_6$ (Б):

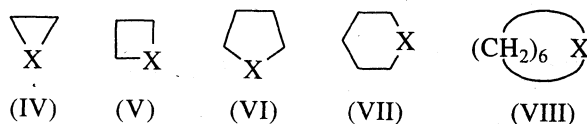


Таблица 6. Значения $t_{\text{кип}}$, °С, для реперных рядов А (X = Н), Б (X = О) и характеризуемого ряда В (X = N-CH₃) соединений III - VIII

Соединения	А	Б	В
IV	54.8	10.7	40
V	61.4	47.8	?
VI	87	65.7	79.6
VII	106.4	88	105.9
VIII	137	121	138.9

Параметры уравнений (2) для рядов А и Б составляют:

Параметр	a	$b \times 10^3$	c	$ \overline{\Delta} $, К
Ряд А	0.8128	10.204	0.4301	0.6
Ряд Б	-0.6768	53.201	4.0480	2.3

Полученные двумя способами оценки температур кипения N-метилазетидина $52.4 \pm 0.6^\circ\text{C}$ (А) и $51.4 \pm 2.3^\circ\text{C}$ (Б) практически совпадают, однако предпочтительнее первая вследствие существенно (в 4 раза) меньшей погрешности. Можно завершить обработку результатов расчетом их взвешенного среднего. Для сравнения оценка для N-метилазетидина по упомянутому выше методу Сомаяюлу и Палита [2, 9] дает значение $t_{\text{кип}} = 25^\circ\text{C}$, которое отличается от полученных данных на -27 К. Рассматриваемый метод по самой сути полностью свободен от подобных грубых ошибок.

Таким образом, несмотря на ограниченное по объективным причинам число примеров, приведенных в настоящей работе, можно утверждать, что метод структурной аналогии для оценки температур кипения применим практически к любым органическим соединениям и не имеет никаких принципиальных ограничений, присущих ранее известным способам. Единственным условием его эффективного применения является наличие достаточно представительных баз данных по физико-химическим константам веществ различной химической природы.

Автор выражает благодарность А.Н. Мариничеву за полезное обсуждение проблемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beilstein Handbuch der Organischen Chemie. В. I - XXXI. 4-te Auflage. В.: Springer-Verlag, 1918.
2. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер с англ. Л.: Химия, 1971. 704 с.
3. Zenkevich I.G., Kuznetsova L.M. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1991. V. 56. № 10. P. 2042.
4. Зенкевич И.Г., Кузнецова Л.М. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 6. С. 982.
5. Зенкевич И.Г., Конюхова С.В., Максимов Б.Н. // Журн. физ. хим. 1993. Т. 67. № 7. С. 1474.
6. Zenkevich I.G. // Abstr. 16th Internat. Symp. on Capillary Chromatogr. Riva del Garda, Italy, 1994. P. 41.
7. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. 3-е изд. Т. 2. Л.: Химия, 1971. 1168 с.
8. Свойства органических соединений. Спр. / Под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. 520 с.
9. Столяров Е.А., Орлова Н.Г. Расчет физико-химических свойств жидкостей. Л.: Химия, 1976. 112 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.7

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕРХНЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ГРАНИЦЫ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

© 1996 г. О. Ф. Шлёнский

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 09.08.94 г.

Предложены новые модификации нагревательных ячеек метода контактного термического анализа (КТА). Сопоставлены возможности КТА и зондовых методов физико-химических исследований вблизи верхней границы метастабильного состояния. Приведены новые экспериментальные данные о кинетике терморазложения конденсированных веществ в окрестности этой границы.

В термодинамике положение верхней температурной границы T_{sp} , до которой данное вещество при заданном давлении полностью или частично может находиться в исходной конденсированной фазе, определяют из условия равенства нулю второй вариации одного из потенциалов [1], например

$$\delta^2 G = 0, \quad (1)$$

где G – потенциал Гиббса.

На основании соотношения (1) из уравнения состояния вещества определяют зависимость температуры T_{sp} от давления – спиноподаль $T_{sp} = f(p)$ – путем вычисления производных $(\partial p / \partial V)_T = 0$ (условие потери механической устойчивости) или $(\partial T / \partial V)_p = 0$ (условие потери термической устойчивости). На линии спиноподали химически стабильные летучие вещества претерпевают фазовое превращение, не сопровождаемое изменением состава (многие низкомолекулярные жидкости, молекулярные кристаллы). Химически нестабильные вещества в окрестности линии спиноподали разлагаются с образованием продуктов термоллиза. Таким образом ведут себя некоторые ионные кристаллы, полимеры, органические и неорганические соединения с большой молекулярной массой.

Ограничение подвижности молекул и их частей в конденсированном состоянии препятствует образованию оптимальной конфигурации активированного комплекса, что сдерживает протекание химических реакций, снижает их скорость. С повышением температуры после изменения фазового состояния такое ограничение перестает действовать, поэтому путем измерения в опытах скоростей реакций терморазложения данного вещества можно судить о приближении к температурной границе T_{sp} [2].

Экспериментальным путем свойства веществ вблизи верхней границы метастабильного состояния изучают методами, в основе которых лежит быстрый нагрев образцов [3, 4]. Если время нагрева образца меньше времени испарения или химического превращения вещества, то путем повышения интенсивности нагрева удастся достичь температуры, при которой состояние вещества становится неустойчивым – лабильным. Теория нуклеации Гиббса–Фольмера позволяет рассчитать температуру T_* резкого увеличения скорости гомогенного зародышеобразования, при которой изменение фазового состояния вещества носит взрывной характер, и скорость превращения определяется временем пребывания в зоне реагирования новой фазы (диффузионная стадия) [3]. Такая температура, получившая для химически стабильных веществ название температуры достижимого перегрева, мало отличается от T_{sp} , причем всегда $T_* < T_{sp}$.

В качестве примера на рис. 1 приведено положение верхней и нижней температурных границ метастабильного состояния (спиноподали и биноподали) толуола и раствора в нем полистирола по данным работы [5]. Результаты экспериментальных определений T_* для этого вещества, как и для многих других низкомолекулярных жидкостей с точностью до 2–3 К совпадают с расчетами T_* по уравнениям нуклеационной теории и мало отличаются от значений T_{sp} , полученных по уравнениям состояния [3, 4]. Поэтому на рис. 1 они показаны одними линиями, сходящимися в критической точке K . Методика определения положения этой точки приведена в работе [5]. Несколько иначе обстоит дело с температурами T_{sp} и T_* многих жидких и твердых веществ сложного химического состава, разлагающихся при нагревании до T_* .

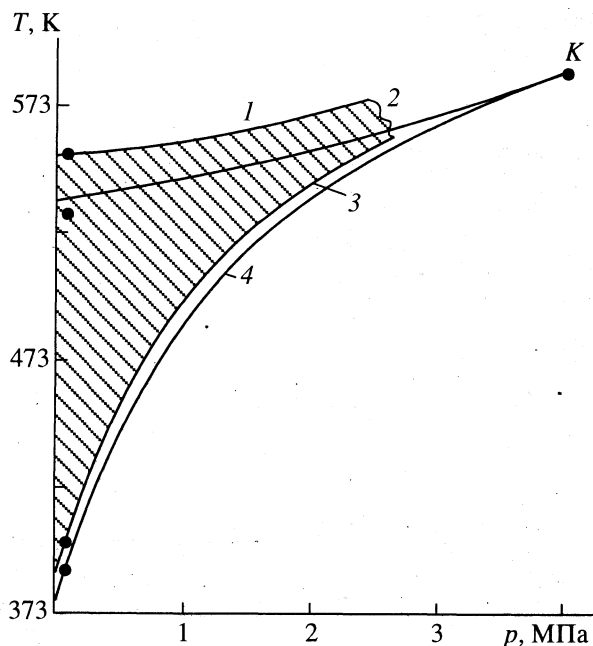


Рис. 1. Фазовая диаграмма толуола и 50%-ного (по массе) раствора полистирола в толуоле; 1 и 2 – зависимости $T_*(p)$ для раствора и чистого растворителя соответственно, 3 и 4 – бинадали, К – критическая точка. Точки – результаты испытаний контактным методом.

Ввиду отсутствия надежных значений постоянных в уравнении состояния этих веществ и других характеристик не представляется возможным в настоящее время рассчитать значения T_{sp} и T_* . Поэтому для таких веществ предельная температура терморазложения T_l (верхняя граница существования разлагающегося исходного вещества) определяется только экспериментально. Исключение, по-видимому, составляют некоторые линейные полимеры, для которых по различным уравнениям состояния были вычислены температуры T_{sp} , качественно соответствующие предельным температурам T_l , определенным по экспериментальным данным [6].

Традиционные стандартные методы и приборы термического анализа (ТА) не рассчитаны на проведение исследований кинетики терморазложения вблизи линии спинодали ввиду малых скоростей нагрева образцов (2 - 50 К/мин). Поэтому исследуемые образцы разлагаются прежде, чем достигается необходимая температура. Исключение составляют, как показано в [7], некоторые стеклообразные и кристаллические вещества, содержащие в структурном каркасе летучие вещества и другие устойчивые фрагменты и группировки: апофиллит, барингтонит, перлит, медмонтит, колеманит и др. В частности, у минерала колеманита значение T_l удалось определить методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) при

скоростях нагрева 3 К/мин [7]. При $T_l = 673$ К наблюдали “обострение” процесса терморазложения и аморфизации, который приобретал лавинообразный, взрывной характер – так называемый предспинодальный взрыв. Методами ЯМР и ИК-спектроскопии показано, что такой процесс не связан с диспергированием или декрепитацией, а происходит в результате разрушения структуры исходного вещества [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований вблизи линии спинодали ранее предложены [6, 8] методы контактного термического анализа (КТА), обеспечивающие достаточно высокие скорости нагрева образцов (более 10^4 К/с). Сущность методов КТА состоит в следующем. Исходный образец в виде стержня касается металлической пластины – подложки, нагретой до постоянной температуры. В результате соприкосновения на ее поверхности возникает тонкая пленка расплава исследуемого вещества, которая прогревается до постоянной температуры подложки, после чего (при достаточно высоких температурах) происходит терморазложение пленки и испарение продуктов разложения в изотермических условиях. Подробное техническое описание методики КТА с расчетами времен прогрева и оценкой погрешностей в зависимости от толщин пленки и ее свойств и схемы ячеек даны в [9, 10].

В другой модификации термоаналитической ячейки изменено взаимное расположение исходного образца относительно подложки: вместо движения образца предусмотрено движение подложки относительно неподвижной оси образца. Конструкции нагревательных ячеек с вращающимся нагревательным элементом аналогичны конструкциям роторных устройств для получения металлических стекол методом “спиннингования” (melt spinning method [11]). Тепловые расчеты методов, в которых расплав металла наносится в виде тонкой пленки на вращающийся диск или барабан, показывают возможность получения скоростей нагрева и охлаждения свыше 10^6 К/с, после чего температура устанавливается на постоянном уровне.

Использование неподвижной системы координат в остановленном следе позволяет избежать трудоемкой операции кино- и видеосъемки и расшифровки изображения и производить измерения длины следа с помощью шкалы с миллиметровыми делениями. Метод остановленного следа позволяет не только регистрировать средние скорости реакций в зависимости от температуры по длине отпечатка, но и исследовать кинетику убыли исходного вещества в зависимости от времени нагрева в изотермических условиях. В основе такой возможности лежит экспериментально уста-

новленный факт: интенсивность собственного ИК-излучения I реагирующего вещества в каждой точке нагретой пленки выше, чем самой подложки и пропорциональна количеству реагирующего вещества (текущему значению толщины пленки). Поэтому регистрируемая в опытах с помощью видеомонитора тепловизионной системы интенсивность I свечения в данной точке пленки с координатой x (т.е. на расстоянии x от начальной точки K следа) позволяет получить путем графического построения полную кинетическую кривую убыли массы реагирующего вещества от времени ($M = f(t)$).

Таким образом, с помощью методов КТА можно регистрировать кинетику превращений, происходящих за малые доли секунды, что превышает разрешающую способность многих существующих традиционных методов ДТА и ТГА [12]. Подробности методики проведения испытаний приведены в [13].

Применение способа нанесения пленок на движущуюся подложку расширило возможности метода КТА, разработанного первоначально для исследования полимеров, и сделало его универсальным по исследуемым веществам. В частности, позволило изучать превращения в жидкостях различной природы и консистенции, включая взрывчатые вещества (ВВ). Жидкими ВВ ввиду их опасности пропитывали тампон из стекловаты в виде небольшого шарика диаметром $d_0 = 2 - 4$ мм, который вводили в контакт с нагретой подложкой. Таким образом, например, проводили испытания тринитротолуола (ТНТ), который сначала переводили в жидкое состояние при температуре плавления (80°C).

Для жидких ВВ и невзрывающихся жидкостей использовали методику порционного напыления мелких капель исследуемого вещества на нагретую подложку, закрепленную неподвижно. Определенные трудности вызывает при таком способе нагрева отскакивание капель от поверхности подложки. Для предотвращения такого ("ляйден-фростовского") эффекта металлическую подложку и капли через распылитель заряжали электрическими зарядами противоположного знака, что вызывало их взаимное притяжение. Опытным путем было установлено также, что ляйден-фростовский эффект снижается или практически отсутствует, если в качестве теплоносителя использовать не металлическую пластину, а специально подобранную термостойкую жидкость, в которой исследуемая жидкость не растворяется: поверхностный слой ее служит своеобразной подложкой. При надлежащем выборе оптимального краевого угла смачивания исследуемой жидкости и теплоносителя благодаря натяжению поверхностной пленки капли исследуемой жидкости не растекаются по ее поверхности, а со-

храняют форму тонких линз. На такой способ испытаний получено авторское свидетельство [14]. Например, для испытаний толуола, хлороформа был использован глицерин [10] (см. ниже).

Способ остановки бегущего следа метода КТА был использован для исследования кинетики превращений твердых веществ. Для этого кристаллические вещества предварительно измельчали до размеров частиц $1 - 10$ мкм, полученный тонкий порошок смешивали с промежуточным теплоносителем – термостойкой жидкостью (кремнийорганические жидкости, расплавы солей, металлы). Образующуюся суспензию подавали через капилляр на поверхность подложки. Термостойкая жидкость обеспечивала надежный тепловой контакт с подложкой, подробности методики даны в [10]. Твердые пленкообразующие вещества (термореактивные полимерные пленки, пленки тефлона и т.п.) помещали между электрическими контактами, одним из которых служила металлическая подложка, нагретая до постоянной температуры. Время завершения процесса превращения регистрировали по изменению электросопротивления [15].

В качестве перспективных способов регистрации наиболее коротких стадий превращений веществ, нанесенных на подложку в виде пластины или проволоки, следует отметить ультразвуковые частотно-фазовые методы, применяемые в термическом анализе [16].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С помощью методов КТА получено большое количество экспериментальных данных о кинетике терморазложения и испарения веществ различного химического состава и строения (многие из них опубликованы [6, 8, 10]). Для контроля точности полученных результатов их сопоставляли с данными испытаний другими методами ТА: ТГА, ДТА, ВЧТА (высокочастотный ТА) в диапазоне температур, доступных для измерения такими методами [6]. Ограничимся здесь приведением только тех результатов, которые свидетельствуют о возможном достижении и регистрации с помощью КТА верхней температурной границы метастабильного состояния индивидуальных веществ и материалов. Для этой цели экспериментальные данные представлены в виде зависимости времени завершения процесса превращения t_p (т.е. достижения $\sim 95\%$ конверсии) от обратной абсолютной температуры в полулогарифмических координатах (рис. 2 и 3).

Общей особенностью приведенных графиков является наличие прямолинейного участка, свидетельствующего о возможности их аппроксимации уравнением Аррениуса с некоторым эффективным значением энергии активации

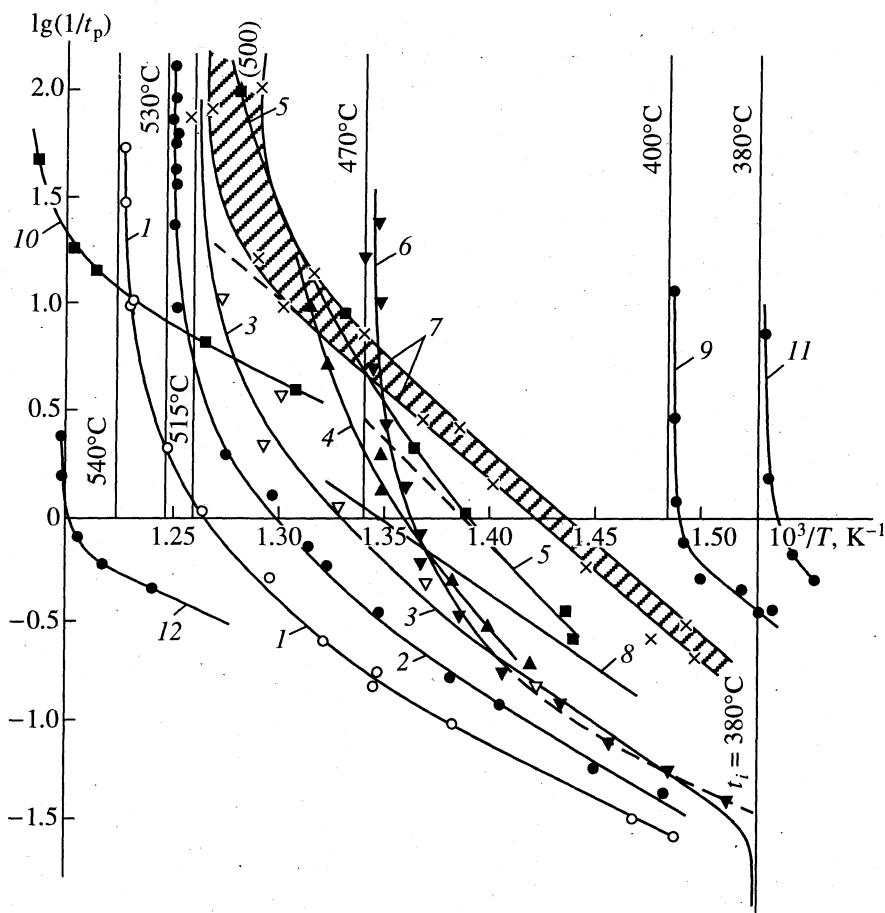


Рис. 2. Результаты испытаний методом КТА; 1 – полистирол блочный УПМ-07037, 2 – полистирол блочный, молекулярная масса 600000, 3 – полиэтилен высокой плотности марки 276-73, $\bar{M}_w = 175109$, 4 – лавсан, 5 – полиэтилен низкой плотности марки 10201-04, 6 – поливинилхлорид ГУМ ХП № 2898-55 (пленка без липкого покрытия), 7 – ПММА технический (наклонной штриховкой показаны поля разброса ПММА разных марок), 8 – поликапролактam, полученный полимеризацией ϵ -капролактама, 9 – минерал колеманит, 10 – полиэтилен низкой плотности, образцы толщиной 20 - 30 мкм, 11 – полиэтиленгликоль, 12 – нефть Аланинского месторождения.

брутто-процесса убыли массы. В области высоких температур графики отклоняются от аррениусовских прямых (левые ветви графиков) и круто поднимаются вверх, приближаясь к асимптотам. На рисунках отмечены температуры, выше которых не удавалось перегреть исследованные вещества методом КТА.

Интерпретация результатов исследований методом КТА, рассмотренная ранее в [6, 10, 12], в полной мере относится к результатам, полученным предложенным способом остановки бегущего следа на модифицированных термоаналитических ячейках, так как принципиальных отличий в режимах испытаний не имеется. Отметим здесь лишь основные выводы. Особое значение при проведении испытаний имеет выбор толщины пленки, наносимой на подложку: толщина пленки не должна превышать допустимого значения, определяемого протеканием тепло- и массообмена, следовательно, теплофизическими свойствами

вещества и подложки. Для каждого вещества, как было установлено в [6, 9], имеется оптимальная толщина пленки, для которой погрешности опыта не превысят заданного значения. Результаты таких расчетов тепло- и массопереноса подтверждены экспериментально [12]. Увеличение или уменьшение толщины пленки в небольших пределах (1 - 7 мкм) однозначно оказывало влияние на время завершения превращения и приводило к одновременному смещению всех точек графика по оси ординат вниз или вверх соответственно. Поэтому кратное изменение толщин пленок в указанных пределах не влияло на измеренные значения эффективных энергий активации, определяемых углом наклона линейных участков.

В то же время изменение толщин пленок в указанных пределах не влияло для исследованных веществ на положение асимптот, и следовательно, на достигнутые перегревы образцов, при которых гетерогенного зародышеобразования в

пленках не наблюдалось [10]. С другой стороны, при толщинах более 10 - 20 мкм (в зависимости от вещества), режим испытания переходил в макрокINETическую область [6, 9] вследствие запаздывания процессов тепло- и массообмена, невыполнения условий изотермичности, образования гетерогенных зародышей. Пример такого влияния показан на рис. 3 (10). Результаты таких испытаний во внимание не принимали, так как они не отражали физико-химических свойств веществ.

Важным подтверждением соответствия полученных значений экстремальных температур верхним температурным границам метастабильного состояния исследованных веществ является сопоставление с экспериментальными данными других авторов. Наибольшее число экспериментальных данных относится к достижимым перегревам химически стабильных жидкостей, испаряющихся без разложения, такие данные имеют наиболее высокую точность [4]. Испытания толуола, бензола, хлороформа, воды и других низкомолекулярных жидкостей, проведенные методом КТА, показали, что наибольшие перегревы могут быть достигнуты на поверхности жидкого теплоносителя, не содержащей каких-либо дефектов. Температура T_* толуола, отмеченная на рис. 1, определена именно таким образом, для других жидкостей совпадение с экспериментальными данными других авторов лежало в пределах 2 - 4 К, что свидетельствует о достаточной точности методов КТА. Графики $\lg(1/t_p) = f(1/T)$ некоторых испаряющихся жидкостей приведены в [17].

Химические превращения ввиду более высокого энергетического барьера протекают с меньшими скоростями, чем физические переходы. Поэтому химически нестабильные вещества, разлагающиеся при нагревании, удавалось перегреть до верхней температурной границы метастабильного состояния на металлических подложках с остановкой бегущего следа методом КТА. Результаты испытаний линейных полимеров (рис. 2), полученные на ячейках типа *a* и *b*, совпадали с точностью ± 6 К.

Особый интерес представляют результаты испытаний тех веществ, у которых температура фазового перехода жидкость-пар приходится на интервал температур химической реакции терморазложения. Такую температуру (кипения) для равновесных условий нагрева можно вычислить по уравнению Клапейрона-Клаузиуса по результатам испытаний при низких давлениях, понижающих $T_{кип}$ ниже температуры начала разложения, либо определить в опытах при кратковременном нагреве, в ходе которых вещество закипит прежде, чем успеет разложиться. Примером служит ТНТ, у которого вычисленное значение $t_{кип} = 300^\circ\text{C}$ [18], а экспериментальное значение $t_{кип} = 335^\circ\text{C}$ [18]. Отсюда следует, что характерная температура ТНТ,

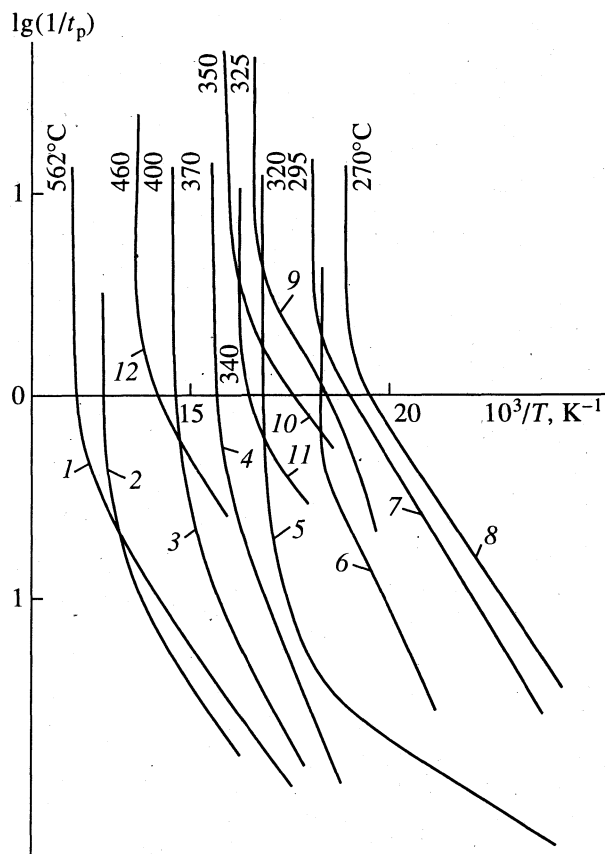


Рис. 3. Результаты испытаний твердых неплавких веществ и некоторых ВВ; 1 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 2 - древесина сосны, 3 - колеманит, 4 - KMnO_4 , 5 - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 6 - $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 7 - KHCO_3 , 8 - NaHCO_3 , 9 - тринитротолуол, 10 - октоген, 11 - NH_4NO_3 , 12 - ТАТБ.

определенная методом КТА на металлической подложке ($335 \pm 6^\circ\text{C}$) есть не что иное, как $t_{кип}$ при атмосферном давлении. Перегреву ТНТ выше $t_{кип}$ препятствовало интенсивное зародышеобразование, вызванное химической реакцией.

Для веществ, не имеющих отмеченной особенности (включая ВВ), имеются все основания считать достигнутые перегревы температурами T_1 . Так, для бихромата аммония значение $t_1 = 295^\circ\text{C}$ соответствует температуре во фронте разложения ($\sim 300^\circ\text{C}$), движущемся со скоростью 1.3 км/с [19]. В таком фронте (низкоскоростная детонация) скорости нагрева значительно выше, чем в проведенных испытаниях [18]. Значения достигнутых перегревов других ВВ соответствуют так называемым температурам вспышки образцов малых размеров при уменьшении времени задержки воспламенения [18]. Максимальные достигнутые температуры колеманита (400°C), буры (380°C), девятиводного нитрата алюминия соответствуют полученным методом ТГА [6, 7]. Несколько большие отличия свойственны температурам t_1 глицерина (460°C), в то время как по

данным [4] $t_1 = 475^\circ\text{C}$. Температуры t_1 полимеров различных классов соответствуют данным работ [20, 21], полученным методом теплового зонда. В отличие от метода теплового зонда методы КТА позволяют проводить испытания неплавких твердых веществ, ВВ, и кроме определения температур t_1 находить кинетические характеристики процесса термоллиза и значения теплофизических параметров. Этим вопросам, а также аналитическому описанию полученных результатов методами кинетики гетерогенных реакций, практическому использованию в интенсивных технологиях уделено внимание в [6, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отсутствие надежных малоинерционных методов термического анализа сдерживало проведение исследований химических превращений вблизи верхней температурной границы метастабильного состояния конденсированных веществ. Метод КТА наряду с методом теплового зонда, разработанным ранее для исследования спонтанного вскипания жидкости, позволяют проводить такие исследования. Предложенные модификации нагревателей метода КТА делают его универсальным, пригодным для веществ различного химического состава и строения, включая кристаллические вещества и ВВ, для которых другие методы неприменимы. С другой стороны, метод теплового зонда позволяет проводить испытания при повышенных давлениях. Таким образом, названные методы дополняют друг друга и дают возможность контролировать результаты испытаний в тех областях параметров, для которых они совместимы.

В отличие от спонтанного вскипания увеличение скорости химических реакций вблизи верхней температурной границы происходит плавно, имеет сложный неаррениусовский характер. В отличие от метода теплового зонда метод КТА представляет возможность изучения кинетики реакций в наиболее благоприятных – изотермических – условиях нагрева. Метод КТА совместим с методами химического анализа благодаря возможности отбора газообразных продуктов термоллиза, например с приборами газовой хроматографии. Результаты комплексного анализа относятся к строго определенной фиксированной температуре.

Предложенные варианты конструкций нагревателей расширяют возможности экспериментального исследования свойств веществ вблизи верхней температурной границы. Их результаты представляют не только научный, но и практический интерес для совершенствования интенсивных химических технологий, основанных на быстром нагреве продуктов: плазмохимии, лазерной

обработки, самораспространяющегося высоко-температурного синтеза и др.

Данная работа поддержана Международным научным фондом (грант № NAB000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мюнстер А. Химическая термодинамика / Пер. с нем. М.: Мир, 1971. 296 с.
2. Серенков И.А., Шляпников Ю.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 4. С. 91.
3. Скрипов В.П., Синицын Е.Н., Павлов П.А. и др. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
4. Павлов П.А. Динамика вскипания сильно перегретых жидкостей. Свердловск: Наука, 1988. 246 с.
5. Skripov P.V., Puchinskis S.E. // J. Appl. Polymer Sci. 1994. V. 51. P. 1607.
6. Shlensky O.F., Shashkov A.G., Aksenov A.N. Thermal Decomposition of Materials. Amsterdam: EISEVIER, 1991. 302 p.
7. Бондарь А.М. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1981. № 5. С. 580.
8. Шлёнский О.Ф., Вайнштейн Э.Ф. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 3. С. 660.
9. Shlensky O.F., Vaynstein E.F. // J. Thermal Analysis. 1988. V. 34. P. 645.
10. Шлёнский О.Ф., Юндев Д.Н. // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32. № 1. С. 139.
11. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / Пер. с нем. М.: Мир, 1986. 320 с.
12. Юндев Д.Н., Лап А.А., Шлёнский О.Ф. и др. // Применение тепловизионной и кино съемочной техники для изучения кинетики термоллиза тонких слоев вещества. Теплофизика высоких температур. 1989. Т. 27. № 2. С. 369.
13. Shlensky O.F. // J. Thermal Anal. 1993. V. 40. P. 941.
14. Шлёнский О.Ф. и др. Способ определения скорости испарения и газификации жидких веществ: А. с. 1827605 СССР // Б. И.
15. Шлёнский О.Ф. и др. Способ определения кинетических параметров терморазложения полимерных материалов и устройство для его осуществления: А. с. 1495699 СССР // Б. И.
16. Крылович В.И. Ультразвуковые частотно-фазовые методы исследования и неразрушающего контроля. Минск: Наука и техника, 1985. 176 с.
17. Шлёнский О.Ф., Зыричев Н.А. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 3. С. 280.
18. Беляев А.Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М.: Наука, 1969. 251 с.
19. Ениколопан Н.С., Александров А.И., Гаспарян Э.Э. и др. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 319. № 6. С. 1384.
20. Никитин Е.Д., Бессонова Н.В. // Инж.-физ. журн. 1992. Т. 62. № 2. С. 271.
21. Скрипов В.П., Бегиев В.П., Пучинкас С.Э., Болгов С.А. // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. (А)34. № 1. С. 140.

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 541.11

**КОРРЕКЦИЯ СТАТИСТИЧЕСКИХ ВЕСОВ УСЛОВНЫХ УРАВНЕНИЙ
ПРИ СОГЛАСОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ
О СИСТЕМЕ Ga-Sb**

© 1996 г. В. А. Шестаков, В. И. Косяков

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии, Новосибирск
Поступила в редакцию 31.08.94 г.

Проведено согласование первичных термодинамических данных по системе Ga-Sb с использованием процедуры коррекции статистических весов условных уравнений. Сделан вывод о точности оценок величин погрешностей первичных данных, полученных при экспертизе литературной информации.

Наиболее распространенный метод построения термодинамических моделей бинарных систем заключается в системной обработке первичной информации о термодинамических свойствах фаз, входящих в систему, и об условиях фазовых равновесий в ней [1]. Для этого проводят сбор литературной информации, ее экспертную оценку, выбор математической формы термодинамической модели и нахождение ее численных коэффициентов. Наиболее деликатным этапом работы является экспертиза литературных источников. В задачи эксперта входят выделение явно ошибочных данных, выявление систематических погрешностей и, если это возможно, введение соответствующих поправок¹, назначение случайных погрешностей измерений свойств и параметров экспериментов. Информация о погрешностях необходима для определения статистических весов измерений, которые используются при приведении физически разнородных данных к безразмерному виду и получении массива равнозначных данных.

Надежная оценка погрешностей возможна лишь на основе обработки достаточно больших массивов экспериментальных данных. Однако многие термодинамические работы этому требованию не удовлетворяют. В них приводятся, как правило, значения погрешностей измерений, типичных для использованной экспериментальной методики. Нередко сведения о погрешностях не приводятся вовсе. Часто отсутствует информация о погрешностях задания условий эксперимента (температура, состав и т.д.). Кроме того, любые измерения включают в себя систематические погрешности, учесть которые обычно невозможно. Вместе с тем, при использовании больших массивов данных можно ожидать, что систематические погрешности разных работ рандомизируются.

¹ Введение подобных поправок возможно, например в том случае, когда удается построить правдоподобную модель систематических ошибок, включающую надежно известные опорные величины [2].

Это способствует получению более адекватной термодинамической модели системы и в то же время приводит к увеличению рассеяния невязок экспериментально измеренных величин относительно модели, т.е. к кажущемуся увеличению случайных погрешностей. Учет всех указанных факторов при экспертизе является весьма сложным. Поэтому в массиве данных, подготовленных для согласования, типичные ошибки в оценках погрешностей первичных данных.

В результате согласования получают оптимальную модель системы и массив невязок, характеризующийся определенными статистическими

Таблица 1. Сведения о данных по термодинамическим свойствам жидкого раствора Ga_{1-x}Sb_x, включенных в совместную обработку

N	M	F	Ссылка	δ _F	δ _x	δ _T	Метод	K _N
1	9	Δμ ^{ex} _{Ga}	[5]	30	0.01	2 ^a	ЭДС	0.050
2	8	Δμ ^{ex} _{Ga}	[6]	30	0.01	1 ^a	ЭДС	0.026
3	11	a _{Ga}	[7]	7%	0.002	2	ЭДС	0.422
4	10	a _{Ga}	[8]	7% ^a	0.005	5	МС	0.486
5	11	ΔH ^{ex}	[9]	2	0.0005	5	КС	0.130
6	26	ΔH ^{ex}	[10]	4% ^a	0.001	5	КС	0.139
7	8	ΔH ^{ex}	[11]	5	0.005	5	КС	0.156
8	24	ΔH ^{ex}	[12]	1	0.005	5	КС	0.213
9	6	ΔH ^{ex}	[12]	20	0.005	5	КС	1.140

Примечание. N – номер группы, M – число точек в данной группе, F – тип измеренной термодинамической величины, δ_F, δ_x и δ_T – соответственно средние экспертные оценки погрешностей измеренной термодинамической величины, состава раствора и его температуры в данной группе, K_N – групповой коэффициент. Величины абсолютных погрешностей приведены в соответствующих единицах, производных от кал, г-ат и К; относительные погрешности даны в процентах. Методы измерения: МС – масс-спектрометрия, КС – калориметрия смешения, КР – калориметрия растворения, ТМ – тензиметрия, АК – адиабатическая калориметрия.

Таблица 2. Сведения о данных по термодинамическим свойствам соединения $Ga_{0.5}Sb_{0.5}$, включенным в совместную обработку

N	M	F	Ссылка	δ_F	δ_T	Метод	K_N
10	2	$\Delta_r G$	[13]	100, 400 ^a	5	ЭДС	0.239
11	10	$\Delta_r H$	[10]	300 ^a	2	КС	0.107
		$\Delta_r H$	[12]	300 ^a	5	КС	
		$\Delta_r H$	[13]	300 ^a	5	ЭДС	
		$\Delta_r H$	[14]	500 ^a	10	ЭДС	
		$\Delta_r H$	[15]	220 ^a	6	КР	
		$\Delta_r H$	[16]	600 ^a	1	КС	
		$\Delta_r H$	[17]	220 ^a	2	КС	
		$\Delta_r H$	[18]	500	10	ЭДС	
		$\Delta_r H$	[19]	500	10	ТМ	
12	5	$\Delta_r S$	[13]	0.3 ^a	5	ЭДС	0.142
		$\Delta_r S$	[14]	0.7 ^a	10	ЭДС	
		$\Delta_r S$	[18]	0.1	10	ЭДС	
		$\Delta_r S$	[20]	0.6 ^a	0.1	КР	
13	6	C_p	[21]	1.5%	1	КС	0.068
		C_p	[20]	1.5%	0.1	АК	
14	5	$H(T)-H(298)$	[10]	4%	2	КС	0.123
15	7	$\Delta_r H^m$	[10]	300 ^a	2	КС	0.096
		$\Delta_r H^m$	[10]	400 ^a	2	КС	
		$\Delta_r H^m$	[15]	360 ^a	6 ^a	ДТА	
		$\Delta_r H^m$	[22]	300 ^a	6	ДТА	
		$\Delta_r H^m$	[23]	300 ^a	6	КС	
		$\Delta_r H^m$	[24]	100 ^a	6	КС	
		$\Delta_r H^m$	[25]	800 ^a	2	КС	

Примечание см. табл. 1.

Таблица 3. Сведения о данных по диаграмме плавкости системы Ga-Sb, использованных для согласования

N	M	Ссылка	δ_x	δ_T	K_N
16	20	[26]	0.005	0.5	0.249
17	11	[27]	0.0005	0.5	1.320
18	2	[28]	0.005	0.5	0.140
19	2	[29]	0.005	0.5	0.081
20	7	[30]	0.005	1.0	0.150
21	4	[31]	0.005	5	0.454
22	4	[32]	0.0005	5	1.322
23	3	[33]	0.0005	5	0.790
		[31]	0.0005	5	
		[35]	0.0005	5	
24	8	[33]	0.005	5	0.698
25	63	[36]	0.0005	0.5	0.218

Примечание. Двум точкам группы с $N = 20$ присвоено $\delta_T = 50$; остальные примечания см. табл. 1.

свойствами. В идеальном случае выборка невязок, относящаяся к одной или нескольким экспериментальным работам, должна иметь дисперсию, незначимо отличающуюся от дисперсии всего массива. Опыт нашей работы показывает, что это, как правило, не соблюдается. В самом деле, ошибки при определении погрешностей входных данных и неучет систематических погрешностей должны приводить к неравноточности обрабатываемого массива. В [3] на примере работы с имитированными данными показано, что завышение или занижение оценок погрешностей в 2 - 3 раза может привести к статистически значимому ухудшению описания этих данных. Таким образом, результаты согласования чувствительны к результатам экспертизы исходных данных. В [3, 4] описана процедура согласования, включающая в себя корректировку статистических весов исходных данных, обеспечивающую выполнение критерия равноточности обрабатываемого массива. В настоящей работе эта процедура использована для получения оптимальной термодинамической модели системы Ga-Sb.

В табл. 1 - 3 приведены сведения об измеренных термодинамических свойствах системы (с использованием традиционных обозначений), числах экспериментальных точек, погрешностях измеряемой величины, составы и температуры, принятых при экспертизе, и о методах измерений. Индексом "а" отмечены величины погрешностей по данным авторов, в остальных случаях величины погрешностей были назначены нами. Значения погрешностей оценивали из разброса экспериментальных точек относительно сглаженных зависимостей, из типичных для данного метода погрешностей измерений или из данных других работ тех же авторов, в которых сведения о погрешностях были приведены. Погрешность измерения состава оценивали с учетом числа приведенных в работе значащих цифр при указании концентрации одного из компонентов. Значения энтальпии и энтропии образования антимонида галлия, полученные по данным ЭДС и тензиметрии, относили к середине исследованного в работе температурного интервала. Ввиду большого расхождения данных работы [37] с результатами других авторов ее результаты не использованы при согласовании. В большинстве работ, посвященных измерению энтальпии плавления GaSb, температура плавления соединения не измерялась. Поэтому величину энтальпии плавления отнесли к усредненной температуре плавления, полученной по фазовым диаграммам.

Согласование разнородной термодинамической информации по системе Ga-Sb проводили по методике [38], модифицированной для обеспечения возможности корректировки статистических

весов исходных данных [3, 4]. Энергии Гиббса (Дж/г-ат) раствора и твердого GaSb описывали выражениями

$$G^L = G_{01}^L(1-x) + G_{01}^L x + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + x(1-x) \sum_i \sum_j a_{ij} P_i(x) F_j(T),$$

$$G^S(\text{GaSb}) = 0.5(G_{01}^S + G_{02}^S) + \sum_k b_k F_k(T),$$

где G_{01}^L , G_{01}^S , G_{02}^L , G_{02}^S – энергии жидких и твердых чистых компонентов при температуре T , x – мольная доля Sb, $P_1 = 1$, $P_2 = 2x - 1$, $P_3 = 1.5(2x - 1)^2 - 0.5$, $F_1 = 1$, $F_2 = T$, $F_3 = T(1 - \ln T)$.

Для описания термодинамических свойств чистых компонентов в температурных интервалах, отвечающих метастабильным состояниям (переохлажденная жидкость или перегретый кристалл), экстраполировали температурную зависимость теплоемкости с использованием выражений из Банка данных ИВТАНТЕРМО. При использовании в качестве стандартного состояния жидкого галлия и твердой сурьмы для описания термодинамических функций соединения на рассчитанной из модели политерме теплоемкости GaSb наблюдается минимум при ~ 400 К [39] вследствие сильной аномалии на политерме теплоемкости жидкого галлия вблизи точки плавления. Этим обусловлен нетрадиционный выбор стандартных состояний в настоящей работе.

Для оптимальной модели, описывающей экспериментальные данные, использован следующий набор отличных от нуля коэффициентов: $a_{11} = -3306.75$, $a_{12} = -3.75201$, $a_{21} = -686.497$, $a_{31} = 1821.07$, $b_1 = -21547.7$, $b_3 = -1.28309$.

Для реализации процедуры корректировки статистических весов массив исходных данных был разбит на 25 групп (см. табл. 1 - 3) в соответствии с рекомендациями [3, 4]. В этих же таблицах приведены значения групповых коэффициентов K_N для описанной выше модели системы ($K_N = W_N / W_N^0$, где W_N^0 – статистический вес, полученный по результатам экспертизы; W_N – статистический вес, скорректированный в процессе согласования). Групповой коэффициент зависит как от используемой модели, так и от назначенных экспертом погрешностей этой группы данных. Однако сравнение групповых коэффициентов для различных моделей, удовлетворительно описывающих массив входной информации, показало, что их значения мало зависят от модели. Поэтому в данном случае величину коэффициен-

та можно рассматривать как характеристику качества экспертизы.

Для примера рассмотрим результаты измерения химического потенциала галлия в расплаве методом ЭДС (группы 1 - 3). Для групп 1 и 2 была назначена погрешность, равная в среднем 30 кал/г-ат, что существенно меньше величины расхождения результатов работ [5 - 7], а для группы 3 – существенно большая погрешность, сопоставимая с величинами этих расхождений. Полученные значения групповых коэффициентов $K_1 - K_3$ показывают, что скорректированные статистические веса отличаются от исходных в 20, 38 и 2 раза. Найденные значения групповых коэффициентов обусловлены, во-первых, менее реалистичными оценками погрешностей для первых двух групп измерений, и, во-вторых (как показал анализ невязок для ряда моделей, удовлетворительно описывающих массив исходных данных), наличием существенных систематических ошибок в этих группах.

Рассмотрим еще один пример. Данные [12] отражены на двух графиках разных масштабов (группы 8, 9), в соответствии с чем при экспертизе были назначены погрешности энтальпии смешения, равные 1 и 20 кал/г-ат. Полученные групповые коэффициенты равны 0.21 и 1.14. Это означает, что точность результатов, снятых с крупномасштабного графика, завышена в ~ 5 раз, в то время как точность данных второй серии опытов оценена правильно, хотя точность серии данных, снятых с мелкомасштабного графика, как и должно быть, оказалась меньшей.

Результаты работы показывают, что подавляющее число групповых коэффициентов меньше единицы, т.е. при экспертизе погрешности первичных данных в основном занижались. По-видимому, такая ситуация при экспертизе типична.

Таким образом, нами получена термодинамическая модель системы галлий-сурьма, удовлетворительно описывающая набор экспериментальных данных и не противоречащая гипотезе об их равноточности. Кроме того, получен набор групповых коэффициентов, позволяющих сделать вывод о качестве экспертизы первичных данных. Во-первых, эти коэффициенты полезны для эксперта в порядке самоконтроля и самообучения. Во-вторых, они могут быть использованы для более объективной оценки точности первичных данных, т.е. качестве той или иной экспериментальной работы. Систематическая работа по согласованию данных для систем, принадлежащих к определенному химическому классу, и накопление данных о качестве экспериментальных работ может оказаться полезным для априорных оценок типичных погрешностей различных методов термодинамических измерений или оценок качества работы различных экспериментальных групп.

Величины групповых коэффициентов свидетельствуют о том, что неточности в оценках погрешностей, допущенные в данной работе, достаточно велики для того, чтобы модели, полученные с корректировкой статистических весов и без нее, могли существенно различаться [3].

Полученные результаты иллюстрируют большую роль субъективного фактора при оценке погрешностей первичных литературных данных. Используемый в работе метод позволяет снизить роль этого субъективного фактора, т.е. получить более объективное описание набора первичной информации о бинарной системе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lukas H.L., Henig E.T., Zimmermann B.* // CALPHAD. 1977. V. 1. № 3. P. 225.
2. *Малахов Д.В., Зыкин С.В., Косяков В.И.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 2. С. 329.
3. *Шестаков В.А.* // Там же. В печати.
4. *Шестаков В.А.* // Там же. В печати.
5. *Данилин В.Н., Яценко С.П.* // Тр. ин-та химии УФ АН СССР. 1970. Вып. 20. С. 142.
6. *Герасименко Л.Н., Кириченко И.В., Ложкин Л.Н., Морачевский А.Г.* // Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М.; Л.: Наука, 1965. С. 236.
7. *Andersen T.J., Asleage T.L., Donaghey L.F.* // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. № 10. P. 927.
8. *Bergman C., Laffitte M., Muggianu Y.* // High Temperatures-High Pressures. 1974. V. 6. № 1. P. 53.
9. *Predel B., Stein D.W.* // J. Less-Common Metals. 1971. V. 24. № 4. P. 391.
10. *Gambino M., Bros J.-P.* // J. Chem. Thermodyn. 1975. V. 7. № 5. P. 443.
11. *Yazawa A., Kawashima T., Itagaki K.* // Jap. J. Inst. Metals. 1968. V. 32. № 12. P. 1288.
12. *Gaune-Escard M., Bros J.P.* // Thermochem. Acta. 1979. V. 31. № 3. P. 323.
13. *Герасименко Л.Н., Зайцев В.А., Ложкин Л.Н., Морачевский А.Г.* // Журн. прикл. химии. 1965. Т. 38. № 2. С. 422.
14. *Аббасов А.С., Никольская А.В., Герасимов Я.И., Васильев В.П.* // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 6. С. 1399.
15. *Schottky W.F., Bever M.B.* // Acta Metallurg. 1958. V. 6. P. 320.
16. *Шарифов К.А., Гаджиев С.Н., Арагунов М.Я.* // Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и матем. наук. 1964. № 2. С. 185.
17. *Schneider A., Klotz H.* // Naturwiss. 1959. V. 46. № 1. S. 141.
18. *Сирота Н.Н., Юшкевич Н.Н.* // Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. Минск: Наука и техника, 1965. С. 122.
19. *Голодушко В.З., Сирота Н.Н.* // Химическая связь в полупроводниках и термодинамика. Минск: Наука и техника, 1966. С. 162.
20. *Piesbergen U.* // Zn Naturforsch. 1963. V. 18a. № 2. S. 141.
21. *Кочеткова Н.М., Резухина Т.Н.* // Вопросы металлургии и физики полупроводников. М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 34.
22. *Мечковский Л.А., Савицкий А.А., Скумс В.Ф., Вечер А.А.* // Журн. физ. химии. 1971. Т. 45. № 8. С. 2016.
23. *Blachnik R., Schneider A.* // Z. anorg. allgem. Chemie. 1970. B. 372. № 3. S. 314.
24. *Lichter B.D., Sommelet P.* // Trans. metallurg. Soc. AIME. 1969. V. 245. P. 99 (цит. по [5]).
25. *Cox R.H., Pool M.J.* // J. Chem. Eng. Data. 1967. V. 12. P. 247.
26. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. С. 362.
27. *De Winter J.C., Pollack M.A.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. № 10. P. 3593.
28. *Greenfield I.G., Smith R.L.* // Trans. AIME. 1955. V. 203. № 2. P. 351.
29. *Koster W., Thoma V.* // Z. Metallkol. 1955. B. 46. S. 291.
30. *Глазов В.М., Петров Д.А.* // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. 1958. № 4. С. 125.
31. *Hall R.N.* // Electrochem. Soc. 1963. V. 110. № 5. P. 385.
32. *Дедекаев Т.Т., Крюков И.И., Лидейкис Т.П. и др.* // Журн. техн. физики. 1978. V. 48. № 3. P. 599.
33. *Глазов В.М., Павлова Л.М.* // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. № 11. С. 2764.
34. *Cheng K.V., Pearson G.L.* // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 125. № 5. P. 753.
35. *Bednar J., Smirous K.* // Czech. J. Physics. 1955. V. 5. № 4. P. 546.
36. *Maglione M.-H., Potier A.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 65. № 9. P. 1595.
37. *Goldfinger P., Jeunehomme M.* // Proc. Joint Conf. "Advances in Mass Spectrometry" / Ed. by J.D. Waldron. L. etc.: Pergamon Press, 1959 (перевод: Успехи масс-спектрометрии. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. С. 522).
38. *Мержанов И.А.* // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 4. С. 870.
39. *Мержанов И.А., Гейдерих В.А., Горячева В.И.* // Там же. 1985. Т. 59. № 4. С. 874.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.11

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ ЕВРОПИЯ

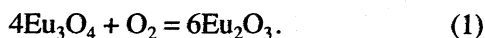
© 1996 г. И. С. Сухушина, И. А. Васильева, Р. Ф. Балабаева

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

Поступила в редакцию 06.09.94 г.

Методом нестационарной ЭДС в интервале 1100 - 1326 К определены парциальные термодинамические свойства кислорода в гетерогенных областях $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{-C-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{-B-Eu}_2\text{O}_3$ (С и В – модификации оксидов) и обсуждены процессы, протекающие в изучаемых электродах во время снятия кулонометрических зависимостей ЭДС от времени, $E(t)$. На основании полученных данных рассчитаны термодинамические функции образования из элементов и энтропия $S^\circ(T)$ оксида Eu_3O_4 при высоких температурах и при 298 К, а также обсуждены возможные величины параметров кристаллографического перехода $\text{C} \rightarrow \text{B}$ оксида Eu_2O_3 , которые могут быть получены в калориметрии растворения при работе с модификацией $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$ различной степени окисления.

Ранее методом НЭДС (нестационарной ЭДС) [1] в интервале 1140 - 1305 К были установлены термодинамические функции реакции



На основании РФА (рентгенофазового анализа) поверхности образцов после опыта мы предположили, что полученные данные относятся к В-модификации оксида Eu_2O_3 , хотя исходный препарат Eu_2O_3 имел С-модификацию. Так как температура фазового перехода $\text{C} \rightarrow \text{B}$ нами не была зафиксирована, было предположено, что либо этот переход возникал в процессе гомогенизирующего отжига, когда температура электрохимических ячеек одновременно поднималась до 1350 - 1400 К, либо многократное электрохимическое восстановление образца в методе НЭДС с последующим его окислением от Eu_3O_4 до Eu_2O_3 приводило к образованию В-модификации, фиксируемой нами методом РФА после опыта.

Последующее изучение термодинамических свойств стехиометрических В- и С-модификаций оксида Eu_2O_3 [2] позволило определить температуру фазового перехода $\text{C}_{\text{стех}} \rightarrow \text{B}_{\text{стех}}$, равную 1350 К. В этой связи мы повторили вновь проведенные нами исследования для реакции (1), так как температура гомогенизирующего отжига в работе [1] была выше 1350 К.

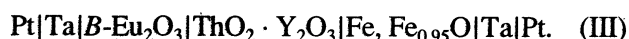
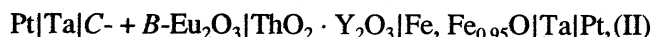
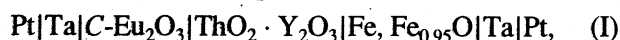
Целью данной работы являлось: 1) определение парциальных термодинамических свойств кислорода в гетерогенных областях $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{-C-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{-B-Eu}_2\text{O}_3$; 2) уточнение термодинамических функций оксида Eu_3O_4 ; 3) определение термодинамических параметров энтропии, энтальпии) и температуры кристаллографического перехода $\text{C} \rightarrow \text{B}$ оксида Eu_2O_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным препаратом служил оксид $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$ (марки "ос. ч."), РФА которого, проведенный в камере Гинье на Cu -аноде с Ni -фильтром, полностью совпадал с данными [3]. Оксид $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$ получали прокаливанием образца $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$ в Pt -тигле на воздухе при температурах $>1300^\circ\text{C}$ в течение 20 ч. Рентгенофазовый анализ показал полное превращение $\text{C} \rightarrow \text{B}$ [3].

Оксиды C- и $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$, как и в [1], восстанавливали в токе осушенного электролитического водорода при 1000 - 1050 $^\circ\text{C}$, затем брикетировали в таблетки ($d = 6$ мм и $h = 1.5 - 2$ мм).

Исследовали электрохимические ячейки



Нагрев электрохимических ячеек до 1326 К проводили так, чтобы вакуум в системе был не хуже 10^{-5} мм рт. ст. (в течение ~48 ч), причем строго следили, чтобы в процессе гомогенизирующего отжига температура в ячейке (I) не превышала 1300 - 1310 К.

Как и в [1], устойчивых значений ЭДС в обычном варианте метода получить не удалось. Использовали метод измерения нестационарной ЭДС [4]. К электрохимическим ячейкам на 30 - 60 мин подключали внешнее напряжение (1.2 - 1.4 В) для восстановления поверхности исследуемого электрода до низшего оксида Eu_3O_4 при различных температурах в интервале 1100 - 1326 К. Затем при постоянной температуре (± 2 К) снимали зависимость ЭДС от времени, $E(t)$. В отличие от работы [1], поляризационные кривые снимали в более широком интервале значений ЭДС.

В электрохимической ячейке (I) с фазой $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$ на зависимостях $E(t)$ была получена одна

Таблица 1. Экспериментальные зависимости (2) в КФПЭД

Серия площадок	T, K	\bar{T}, K	A	B	a	b	n	s_0^2	γ
Первая	1102 - 1304	1222	993.2	-249.1	1.9	1.2	79	36	117651
Вторая	1204 - 1326	1264	467.4	128.9	5.6	3.7	23	29	31257

Обозначения: n – количество точек, s_0^2 – дисперсия отдельного наблюдения, $\gamma = \sum_n (T_n - \bar{T})^2$, \bar{T} – средняя температура изучаемого интервала.

серия площадок при значениях ЭДС в зависимости от температур, колеблющихся от 718 до 664 мВ. Устойчивые значения ЭДС удерживались от 2 до 5 ч, после чего происходило дальнейшее падение ЭДС во времени. Рентгенофазовый анализ, проведенный после опыта, показал, что исследуемый образец представляет собой модификацию $C-Eu_2O_3$.

В электрохимических ячейках (II) и (III) в том же интервале температур было получено по две серии площадок: в интервале значений ЭДС, равных 718 - 664 мВ, и в интервале 646 - 617 мВ. Во второй серии площадок устойчивые значения ЭДС удерживались меньше время и площадки были с большим наклоном. Способ определения равновесных значений ЭДС приведен в работе [1]. Рентгенофазовый анализ, проведенный после опыта, показал, что образцы ячейки (II) представляют собой смесь фаз C - и $B-Eu_2O_3$. В образцах ячейки (III) наряду с $B-Eu_2O_3$ были обнаружены следы $C-Eu_2O_3$.

Во всех трех исследованных электрохимических ячейках для первой серии площадок в интервале значений ЭДС, равных 718 - 664 мВ, было получено 79 пар значений E и T , которые были обработаны совместно. В электрохимических ячейках (II) и (III) для второй серии площадок в интервале значений ЭДС, равных 646 - 617 мВ, было получено 23 пары значений E и T , которые также были обработаны методом наименьших квадратов совместно.

В табл. 1 в КФПЭД (краткой форме представления экспериментальных данных) приведены результаты совместной обработки для исследованных потенциалобразующих процессов, протекающих в ячейках при снятии кулонометрических кривых:

$$E, \text{ мВ} = A + B \times 10^{-3} T \pm \pm [a + b \times 10^{-3} (T - \bar{T})^2]^{1/2} \quad (2)$$

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Из анализа полученных в электрохимической ячейке (I) данных и РФА следует, что если вести эксперимент с модификацией $C-Eu_2O_3$ в области ее

термодинамической устойчивости (~ до 1310 К), то B -фаза не образуется и получается одна серия площадок в области 718 - 664 мВ, соответствующая реакции



В электрохимической ячейке (III) с $B-Eu_2O_3$ было получено две серии площадок, первая из которых соответствует реакции (3). Модификация $B-Eu_2O_3$ является в исследуемом интервале температур метастабильной фазой и электрохимическое восстановление поверхности образца до Eu_3O_4 ведет в последующем процессе ее окисления к образованию термодинамически стабильной в данном интервале температур фазы $C-Eu_2O_3$, о чем свидетельствуют площадки, соответствующие реакции (3).

Вторая серия площадок относится к реакции



и соответствует экспериментальным результатам, полученным в ячейке (II), и данным РФА.

Во время электролитического восстановления на поверхности образца, прилегающей к электролиту, образуется слой Eu_3O_4 . После отключения напряжения оксид Eu_3O_4 начинает окисляться до модификации $C-Eu_2O_3$, и на поверхности электрода образуется пленка $C-Eu_2O_3$. Пока она не покрыла полностью образец, мы измеряем равновесный потенциал, соответствующий реакции (3). Далее начинается окисление $C-Eu_2O_3$ с поверхности в области ее гомогенности. Так как процессы диффузии в образце медленнее процессов окисления, то под пленкой $C-Eu_2O_3$ сохраняется слой Eu_3O_4 , который в соседстве с $B-Eu_2O_3$ является буфером парциального давления O_2 , соответствующего реакции (4). По достижении $C-Eu_2O_3$ состава внутри области гомогенности, давление кислорода над которым соответствует буферному, процесс окисления $C-Eu_2O_3$ замедляется, и мы имеем вторую площадку, соответствующую реакции (4). Так как на этот процесс накладывается процесс окисления $C-Eu_2O_3$, то во второй серии площадки более крутые и удерживаются в течение меньшего времени.

Теперь становится ясным, что в работе [1] нами были исследованы электрохимические ячейки типа (II) и (III), так как в процессе гомогенизирующего отжига электрохимической ячейки с $C-Eu_2O_3$

Таблица 2. Термодинамические функции реакций (3) и (4), $\Delta H_{O_2}^\circ$, $\Delta G_{O_2}^\circ$, кДж/моль; $\Delta S_{O_2}^\circ$, Дж/(моль К)

Реакция	A	B	a	b	\bar{T}	$-\Delta H_{O_2}^\circ$	$-\Delta S_{O_2}^\circ$	$-\Delta G_{O_2}^\circ$	
								1200 К	1300 К
(3)	913.8	227.2	0.86	1.9	1228	914 ± 17	227 ± 13	641.2 ± 1.0	618.4 ± 1.4
[1]	944.4	251.1	0.77	2.4	1235	944 ± 18	251 ± 15	643.1 ± 1.1	618.0 ± 1.3
(4)	710.9	81.3	1.30	5.7	1265	711 ± 30	81 ± 23	613.2 ± 1.9	605.1 ± 1.4

Таблица 3. Термодинамические функции образования из элементов и энтропия $S^\circ(T)$ оксида Eu_3O_4 ($\Delta_f H^\circ(T)$, $\Delta_f G^\circ(T)$, кДж/моль; $\Delta_f S^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, Дж/(моль К))

$-\Delta_f H^\circ(T)$	$-\Delta_f S^\circ(T)$	$-\Delta_f G^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$-\Delta_f H^\circ(T)$	$-\Delta_f S^\circ(T)$	$-\Delta_f G^\circ(T)$	$S^\circ(T)$
1200 К				298 К			
2253.7 ± 8.6	395.8 ± 8.8	1779 ± 13	495 ± 11	2255.6 ± 9.9	412.6 ± 11.4	2132.6 ± 10.6	231 ± 12
(2221 ± 38)	(362 ± 32)	(1786 ± 33)	(528 ± 33)	2269 ± 15 [7]			233.3 ± 1.3 [6]
			492 [6]	2255 ± 25 [6]		2129.7 [6]	

Таблица 4. Термодинамические функции модификации $C-Eu_2O_3$ ($\Delta_f G^\circ(T)$, $\Delta_f H^\circ(T)$, кДж/моль; $H^\circ(T) - H^\circ(298\text{ К})$, Дж/моль; $\Delta_f S^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $S^\circ(T) - S^\circ(298\text{ К})$, Дж/(моль К))

T, К	$-\Delta_f H^\circ(T)$	$-\Delta_f S^\circ(T)$	$-\Delta_f G^\circ(T)$	$S^\circ(T)$	$H^\circ(T) - H^\circ(298\text{ К})$	$S^\circ(T) - S^\circ(298\text{ К})$
298	1661.9 ± 3.8 [8, 9]	325.4 ± 3.2		137.8 ± 2.3 [8]		
1200	1654.8 ± 5.0	301.8 ± 5.4	1292.9 ± 8.8		129.6 ± 1.0 [10]	195.8 ± 1.5 [10]

температура кратковременно достигала 1400 К и мы, по существу, работали со смесью фаз, т.е. с ячейкой типа (II), и данные РФА свидетельствовали о наличии $B-Eu_2O_3$ во всех исследованных образцах.

В табл. 2 приведены термодинамические функции реакций (3) и (4), полученные из данных табл. 1 и термодинамических свойств электрода сравнения Fe, $Fe_{0.95}O$ [5]:

$$\Delta G_{O_2}^\circ, \text{ кДж/моль} = -A + B \times 10^{-3}T \pm [a + b \times 10^{-4}(T - \bar{T})^2]^{1/2}.$$

Там же приведены экспериментальные данные работы [1], которые вполне согласуются с термодинамическими функциями для реакции (3).

В табл. 3 представлены ТФО (термодинамические функции образования) оксида Eu_3O_4 , пересчитанные нами с использованием ТФО фазы $C-Eu_2O_3$ и парциальных термодинамических функций реакции (3). Как видно, они прекрасно согласуются с данными, приведенными в работе [6]. В скобках представлены ТФО оксида Eu_3O_4 из работы [1], рассчитанные нами со стороны EuO .

В табл. 4 представлены термодинамические функции $C-Eu_2O_3$, использованные нами при расчете, ТФО при 1200 К рассчитаны нами. Оценка отсутствующих в литературе погрешностей значений $S^\circ(T) - S^\circ(298\text{ К})$ проводилась по формуле,

представленной в [5]. Величина $S^\circ(T)$ оксида Eu_3O_4 рассчитывалась, исходя из реакции



Теплосодержание Eu_3O_4 оценивалось аддитивно по реакции



Комбинированием термодинамических функций реакций (3) и (4) можно определить параметры перехода $C-Eu_2O_3 \rightarrow B-Eu_2O_3$: $T_{пер} = 1391 \pm 33\text{ К}$; $\Delta H_{пер} = 33.8 \pm 5.7\text{ кДж/моль}$; $\Delta S_{пер} = -24.3 \pm 4.5\text{ Дж/(моль К)}$. Погрешность δ_T определялась по формуле

$$\delta_T = [(\delta \Delta G_{O_2}^{\circ'} / \Delta S_{O_2}^{\circ'})^2 + (\delta \Delta G_{O_2}^{\circ''} / \Delta S_{O_2}^{\circ''})^2]^{1/2}.$$

Такая теплота перехода $C \rightarrow B$ может быть зафиксирована в калориметрии растворения при работе с максимально восстановленными оксидами Eu_2O_3 .

Строго говоря, эти параметры не относятся к кристаллографическому переходу $C \rightarrow B$, так как границы области гомогенности у C - и B -модификаций разные. В работе [11] показано, что $B-Eu_2O_3$ имеет дефицит по кислороду только при $T > 1500^\circ\text{C}$, а в [12], что в токе H_2 ($p = 1\text{ атм}$) при 650°C при восстановлении $C-Eu_2O_3$ получается оксид состава $EuO_{1.4928}$. Можно предположить, что

поправка на существование области гомогенности со стороны, дефицитной по кислороду, невелика. С другой стороны, авторы [13] показали, что истинный состав модификации $C\text{-Eu}_2\text{O}_3$ на воздухе при 1100°C – $\text{EuO}_{1.5927}$, а величина $\Delta_r H^\circ$ оксида $\text{EuO}_{1.5927}$ из стехиометрического $C\text{-EuO}_{1.5000}$ составляет 21.4 кДж/моль. Следовательно, в калориметрии растворения при работе с окисленными препаратами $C\text{-Eu}_2\text{O}_3$, можно получить различные значения энтальпии перехода $C \rightarrow B$, вплоть до 12.4 ± 5.7 кДж/моль, что вполне согласуется с данными [14], где энтальпия перехода $C \rightarrow B$ составляет 11.1 ± 1.2 кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке Государственного комитета Российской Федерации по высшему образованию (грант № П-30) по исследованиям в области фундаментального естествознания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сухушина И.С., Васильева И.А. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3218.
2. Сухушина И.С., Васильева И.А. // Там же. 1993. Т. 67. № 10. С. 1976.
3. Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 134 с.
4. Barbi G.B. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. P. 1589; Z. Naturforsch. 1968. B. 23A. S. 800.
5. Васильева И.А., Сухушина И.С., Грановская Ж.В. и др. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. № 9. С. 2169.
6. Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман Г.Ж. Термодинамика соединений лантанидов. Киев: Наук. думка, 1979.
7. Haschke J.M., Eick H.A. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 374.
8. Rard J.A. // Chem. Rev. 1985. V. 85. № 6. P. 555.
9. Суноницкий Ю.Л. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ-М.: ИВТАН, 1986. 5(61). С. 24.
10. Pankrats L.B. Thermodynamic Properties of Elements and Oxides. 1982. Bull. Bur. of Mines. 1982. № 672.
11. McCarthy G.J., White W.B. // Less-Common Met. 1970. V. 22. P. 409.
12. Barret M.F., Barry T.I. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. V. 27. P. 1483.
13. Yo C.H., Ko S.K., Won H.Y., Choi J.S. // J. Phys. Chem. of Solids. 1984. V. 45. № 8/9. P. 899.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 533.15

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ
БИНАРНЫХ ПАРОГАЗОВЫХ СИСТЕМ

© 1996 г. В. Н. Шекуров*, А. В. Семёнов**, А. Н. Бережной*

* Казанский государственный технологический университет

** Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ, Москва

Поступила в редакцию 27.09.94 г.

Экспериментально определены новые значения коэффициентов взаимной диффузии четырех бинарных парогазовых систем. Показано, что точность экспериментальных результатов не превышает 5%. Проведены обобщения опытных данных по коэффициентам взаимной диффузии модифицированным энтропийным методом.

Коэффициенты взаимной диффузии оценивают интенсивность сложного молекулярного процесса взаимного проникновения компонентов бинарной смеси. Коэффициенты взаимной диффузии используются при оценке параметров межмолекулярных взаимодействий [1], в расчетах процессов массообмена [2] и т.д.

В данной работе хроматографическим методом [3] и методом Стефана [4] определены коэффициенты взаимной диффузии (D) бинарных парогазовых систем при различных температурах (T) и давлениях (p). Результаты экспериментов приведены в табл. 1 - 3.

Ранее авторами [5] было получено уравнение подобия:

$$\frac{D}{D_{\Delta S}} = f\left(\frac{S_1 - S_2}{R}\right), \quad (1)$$

где S_1 – начало отсчета энтропии (за начало отсчета принято значение мольной абсолютной энтропии в слое парогазовой смеси над поверхностью жидкости, испаряющейся в диффузионной ячейке Стефана); S_2 – энтропия газа, в который диффундируют пары жидкости; D – коэффициент взаимной диффузии в интервале изменения

мольных абсолютных энтропий $S_1 - S_2$; $D_{\Delta S}$ – масштабный коэффициент взаимной диффузии, соответствующий масштабному интервалу изменения абсолютных мольных энтропий $\Delta S = S_1 - S_2'$; R – универсальная газовая постоянная. Справедливость этого уравнения подтверждена обобщением экспериментальных значений коэффициентов взаимной диффузии парогазовых систем при постоянном давлении и различных температурах [5].

Для расчета абсолютных значений мольных энтропий газов можно привлечь известное соотношение Максвелла:

$$dS = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp, \quad (2)$$

где v – удельный мольный объем газа, T – абсолютная температура, p – давление газа. Интегрируя (2), находим

$$S_{2r} - S_{1r} = -\int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp, \quad (3)$$

где S_{2r} и S_{1r} – абсолютные значения мольных энтропий газов при давлениях p_2 и p_1 соответственно.

Таблица 1. Коэффициенты взаимной диффузии паров нонана в гелии, измеренные хроматографическим методом

p , МПа	$D \times 10^7$, м ² /с	p , МПа	$D \times 10^7$, м ² /с	p , МПа	$D \times 10^7$, м ² /с
$T = 370.2$ К		$T = 392.2$ К		$T = 423.2$ К	
0.149	190.6 ± 2.6	0.1013	321.1 ± 8.1	0.1013	359.0 ± 4.0
0.266	112.1 ± 2.7	0.201	157.6 ± 4.0	0.286	129.0 ± 3.7
0.570	55.7 ± 1.09	0.457	72.24 ± 2.4	0.575	67.36 ± 2.81
1.018	31.03 ± 1.40	0.921	38.47 ± 1.19	1.05	39.25 ± 1.52

Таблица 2. Коэффициенты взаимной диффузии паров в воздухе при нормальном давлении, измеренные хроматографическим методом

T, K	$D \times 10^7, m^2/c$	T, K	$D \times 10^7, m^2/c$	T, K	$D \times 10^7, m^2/c$
Гептана		Бензола		Ацетона	
305.3	80.1 ± 1.6	312.6	99.0 ± 1.9	314.2	122.0 ± 2.3
316.8	85.0 ± 1.7	314.2	102.3 ± 2.1		
		316.2	102.8 ± 1.9		

Величину $\partial v/\partial T$ можно вычислить, используя уравнение состояния реального газа Редриха-Квонга:

$$pv = RT \left\{ 1 + 0.0867 \frac{pT_c}{p_c T} \left[1 - 4.93 \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \right] \right\}, \quad (4)$$

где p_c – критическое давление, T_c – критическая температура.

Уравнение (4) позволяет проводить вычисления для всех исследованных газов с точностью около 5% в широких интервалах давлений, вплоть до 100 МПа. Из (4) получаем

$$v = \frac{RT}{p} + 0.0867 \frac{RT_c}{p_c} - 0.0867 \times 4.93 \frac{RT_c^{3/2}}{p_c T^{3/2}}. \quad (5)$$

Дифференцируя (5) по T при постоянном p , находим

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} \left[1 + 0.6411 \frac{p}{p_c} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{5/2} \right]. \quad (6)$$

Таким образом,

$$S_{2r} - S_{1r} = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} \left[1 + 0.6411 \frac{p}{p_c} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{5/2} \right] dp. \quad (7)$$

Таблица 3. Коэффициенты взаимной диффузии паров в воздухе, измеренные методом Стефана при $T = 314.2 K$

p, MPa	$D \times 10^7, m^2/c$	p, MPa	$D \times 10^7, m^2/c$
Бензол		Ацетон	
0.104	99.7 ± 2.5	0.1013	122.0 ± 3.0
0.294	32.1 ± 1.6	0.1013	124.0 ± 3.0
0.392	23.9 ± 1.2	0.203	65.4 ± 3.3
0.784	12.3 ± 0.6	0.392	28.0 ± 1.4
0.981	10.1 ± 0.5	0.686	16.0 ± 0.8
1.57	6.09 ± 0.30	1.08	10.4 ± 0.5
1.95	4.58 ± 0.23	2.06	4.74 ± 0.24
4.99	1.49 ± 0.07	3.04	2.62 ± 0.13
		4.02	1.78 ± 0.09

После интегрирования имеем

$$S_{2r} - S_{1r} = R \ln \frac{p_2}{p_1} - 0.6411 \frac{R}{p_c} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{5/2} (p_2 - p_1). \quad (8)$$

В уравнении (8) второй член справа представляет поправку на неидеальность газа.

Если газ расширяется до давления $p \rightarrow 0$, тогда абсолютное значение мольной энтропии $S_{2r} = S_{02}$, S_{02} – абсолютное значение мольной энтропии газа в идеальных условиях.

Теперь, если идеальный газ сжать до давления p_1 , то получим

$$S_{02} - S_{01} = -R \ln(p_2/p_1), \quad (9)$$

где S_{01} – абсолютное мольное значение энтропии газа при давлении p_1 .

Следовательно, в этих условиях

$$\begin{aligned} S_{2r} - S_{1r} - (S_{02} - S_{01}) &= S_{01} - S_{1r} = \\ &= 0.6411 \frac{R}{p_c} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{5/2} p. \end{aligned} \quad (10)$$

Отсюда, абсолютная мольная энтропия газа в условиях сжатия при некотором давлении p и абсолютной температуре T равна

$$S_{cr} = S_r - R \ln p - 0.6411 \frac{R}{p_c} \left(\frac{T_c}{T} \right)^{5/2} p, \quad (11)$$

где S_r – абсолютное значение энтропии газа при нормальном давлении и температуре T .

Рассмотрим значения абсолютных мольных энтропий S_1 и S_2 в уравнении (1). Здесь

$$\begin{aligned} S_1 &= S_n x_s + S_r (1 - x_s) - R [x_s \ln x_s + (1 - x_s) \times \\ &\times \ln(1 - x_s)] - R \ln p - 0.6411 \frac{R}{p_c} \left(\frac{T_c^*}{T} \right)^{5/2} p, \end{aligned} \quad (12)$$

S_n – абсолютная мольная энтропия паров, x_s – мольная доля паров жидкости в парогазовой смеси, p_c^* – псевдокритическое давление двойной смеси, T_c^* – псевдокритическая температура двойной смеси.

Известно, что в равновесной сжатой бинарной парогазовой смеси мольная доля пара незначительна и равняется 0.002 - 0.05. Следовательно, сжатую равновесную парогазовую бинарную смесь можно с достаточной степенью точности считать за чистый газ и принять поэтому $p_c^* = p_c$ и $T_c^* = T_c$.

Абсолютное значение мольной энтропии S_2 в (1) равно S_{cr} . Поэтому, согласно (11) и (12), имеем $S_1 - S_2 = (S_n - S_r)x_s - R[x_s \ln x_s + (1 - x_s) \ln(1 - x_s)]$. (13)

Абсолютные мольные энтропии S_n и S_r при нормальном давлении и при условии постоянства температуры постоянны. Следовательно, критерий $(S_1 - S_2)/R$ в (1) оказывается функцией только мольной доли x_s паров испаряющейся жидкости при условии равновесия бинарной парогазовой системы.

Таким образом, уравнение обобщенной зависимости (1) можно записать в эквивалентной форме

$$D/D^* = f(x_s) \quad (14)$$

или

$$D/D^* = ax_s - b, \quad (15)$$

где D – коэффициент взаимной диффузии при текущем значении мольной доли x_s пара в равновесной бинарной парогазовой системе, D^* – эмпирическая константа, масштабный коэффициент взаимной диффузии при масштабном значении мольной доли пара x'_s .

Уравнение (14) так же, как и уравнение (1), под знаком функции содержит разность потенциалов системы. Действительно, величина равновесной мольной доли пара в бинарной парогазовой смеси может рассматриваться как форма оценки потенциала, приложенного к системе, если система находится в равновесном установившемся состоянии. При изменении хотя бы одного из параметров (давления или температуры) меняются условия равновесия, и равновесная мольная доля пара в парогазовой смеси принимает другие значения. В случае обобщений, привязанных к схеме эксперимента Стефана (физической моделью является диффузионная ячейка Стефана), всегда, согласно граничным условиям метода, у открытого торца диффузионной ячейки мольная доля пара равна нулю, а над поверхностью испаряющейся жидкости мольная доля пара имеет равновесное значение. Таким образом, x_s в (14) может рассматриваться как разность потенциалов системы.

Согласно уравнению (15), были обобщены экспериментальные результаты по коэффициентам диффузии бинарных парогазовых систем в условиях сжатия и прогнозированы коэффициенты взаимной диффузии для области параметров, где

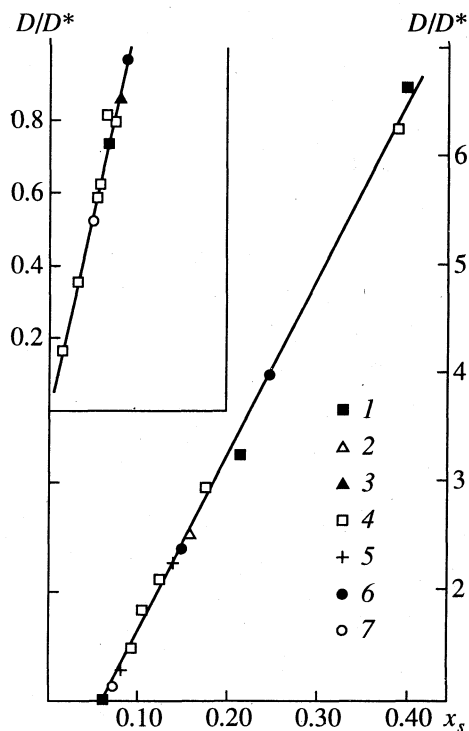


Рис. 1. Обобщенная зависимость коэффициентов взаимной диффузии для систем: 1 – четыреххлористый углерод–азот [4]; 2 – бензол–диоксид углерода [4]; 3 – метанол–диоксид углерода [4]; 4 – пентан–диоксид углерода [4]; 5 – ацетон–воздух; 6 – бензол–воздух; 7 – циклогексан–водород [7].

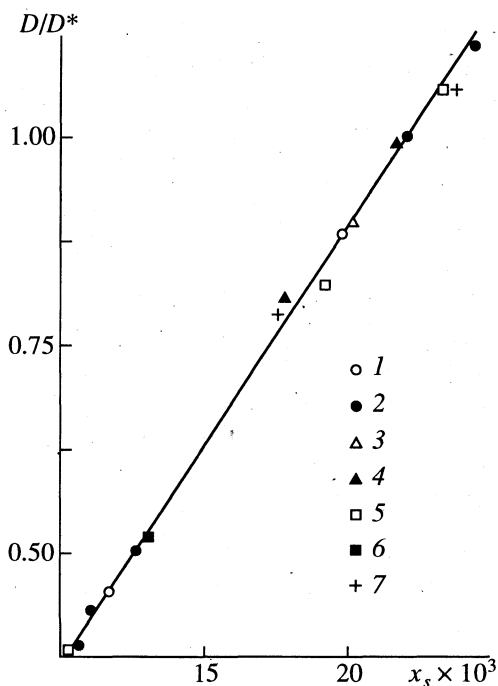


Рис. 2. Обобщенная зависимость коэффициентов взаимной диффузии для систем: 1 – бензол–водород [7]; 2 – циклогексан–водород [7]; 3 – бензол–воздух; 4 – метанол–диоксид углерода [4]; 5 – четыреххлористый углерод–азот [4]; 6 – пропиловый спирт–азот [8]; 7 – пропиловый спирт–гелий [8].

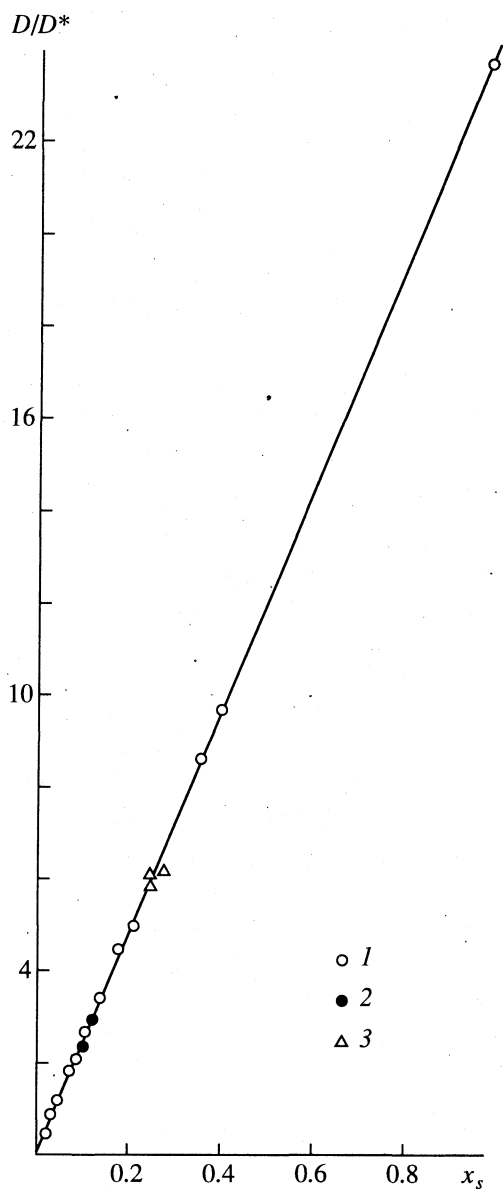


Рис. 3. Обобщенная зависимость коэффициентов взаимной диффузии для систем: 1 – нонан–гелий; 2 – гектан–воздух; 3 – бензол–воздух.

опытные значения отсутствуют [6]. В данной работе задача по вычислению новых значений коэффициентов взаимной диффузии не ставилась.

Начало отсчета (в настоящем обобщении x'_s), согласно требованиям теории [5], должно быть

постоянным. При обобщении начало отсчета неявно включено в величину x_s . Выбрать единое начало отсчета не представляется возможным, так как не существует физических условий, при которых можно было бы реализовать указанное требование теории. Поэтому обобщение было разбито на серии. В каждой серии значение x'_s меняется в небольших пределах, что не вносит в результаты обобщения существенных ошибок. Значения x'_s , x_s , а также коэффициентов a и b уравнения (15) приведены ниже [6]:

x'_s	0.00468	0.00910	0.02210	0.06970
x_s	0.0023...0.005	0.005...0.01	0.01...0.03	0.02...0.55
a	251.580	150.749	53.470	16.517
b	0.1896	0.4020	0.1728	0.1359

На рис. 1 - 3 приведены результаты обобщения. Там, где в подписях к рисункам отсутствуют ссылки на литературные источники, представлены эксперименты настоящего сообщения. Отклонения опытных данных от обобщенной зависимости (1) составляют +5%, что соответствует точности экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бретшнайдер С.Т. Свойства газов и жидкостей. М.; Л.: Химия, 1956. 720 с.
2. Ферцигер Дж., Капер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 556 с.
3. Шекуров В.Н., Бережной А.Н. // Теорет. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 3. С. 354.
4. Семёнов А.В., Бережной А.Н. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 9. С. 2396.
5. Усманов А.Г., Бережной А.Н. // Там же. 1960. Т. 34. № 4. С. 907.
6. Семёнов А.В., Бережной А.Н. // Там же. 1978. Т. 52. № 9. С. 2025.
7. Каландаров Ю.Н., Голубев И.Ф. // Тр. ГИАП. 1974. Вып. 28. С. 14.
8. Степанов Ю.А. Экспериментальное исследование диффузии паров спиртов в сжатые газы: Дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казан. хим.-технолог. ин-т, 1973. 117 с.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 541.123

ДИАГРАММЫ ОБЛАСТЕЙ K -УПОРЯДОЧЕННОСТИ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ЗЕОТРОПНЫХ СИСТЕМ

© 1996 г. С. А. Решетов, И. Б. Жванецкий, Е. В. Орлова

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 11.10.94 г.

Представлены основные закономерности формирования и преобразования диаграмм областей K -упорядоченности четырехкомпонентных зеотропных систем. Выявлен характер поведения коэффициента фазового равновесия на единичных α -поверхностях, установлены формализованные правила преобразования таких поверхностей друг в друга.

В [1 - 10] нами установлены основные закономерности формирования и преобразования структур областей K -упорядоченности для неидеальных зеотропных и азеотропных трехкомпонентных смесей. В настоящей работе представлены результаты аналогичных исследований, развивающие установленные закономерности для систем большей размерности – четырехкомпонентных зеотропных систем.

Диаграммой областей K -упорядоченности будем называть такую, на которой показана структура концентрационного пространства со всеми областями K -упорядоченности и всеми разделяющими эти области единичными α -многообразиями с соответствующими индексами. Индекс области K -упорядоченности составлен из номеров компонентов, расположенных в порядке убывания коэффициентов фазового равновесия K_i , $i = 1, 2, \dots, n$, где n – число компонентов, образующих систему. Нижний индекс единичного α_{ij}^{nmr} -многообразия составлен из номеров компонентов, у которых во всех точках данного многообразия равны коэффициенты фазового равновесия; в верхнем индексе m – число компонентов в подсистеме, r – число ребер концентрационного симплекса, на которых лежат граничные α -точки единичного α -многообразия. Разделяющими многообразиями для симплекса четырехкомпонентной системы будут единичные α -поверхности, в каждой точке которых для произвольной пары компонентов i и j имеет место

$$\alpha_{ij}^{44r} = K_i/K_j = 1 \quad \text{при } i \neq j.$$

Для диаграмм областей K -упорядоченности четырехкомпонентных систем (все компоненты распределены между жидкостью и паром) должны выполняться следующие правила, обобщающие закономерности поведения коэффициентов фазового равновесия внутри и на граничных элементах концентрационного тетраэдра.

1. На диаграмме, образованной компонентами h, i, j, l , величина K_h может быть равна единице в любой точке на грани ijl .

2. В двух смежных областях K -упорядоченности порядки убывания коэффициентов фазового равновесия отличаются только положением коэффициентов соседних по летучести компонентов.

3. Порядок убывания коэффициентов фазового равновесия компонентов на гранях и ребрах концентрационного тетраэдра, ограничивающих область K -упорядоченности, соблюдается и внутри этой области.

В соответствии с приведенными правилами на диаграмме четырехкомпонентной зеотропной системы могут существовать шесть типов разноиндексных α -поверхностей – $\alpha_{12}, \alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{23}, \alpha_{24}, \alpha_{34}$. На диаграмме (рис. 1) может не быть (I), быть одна (II), более одной единичной α -поверхности с одинаковым индексом (III). При этом α -поверхности могут быть четырех видов: 1) граничные α -точки единичной α -поверхности лежат на одном ребре концентрационного тетраэдра – α_{ij}^{441} (IV); 2) на двух ребрах тетраэдра – α_{ij}^{442} (V); 3) на трех – α_{ij}^{443} (II); 4) на четырех – α_{ij}^{444} (VI). В последних двух случаях единичные α -поверхности пересекают концентрационный тетраэдр так, что его вершины лежат не в одной области K -упорядоченности.

Рассмотрим более подробно структурные особенности расположения α -поверхностей как внутри, так и на граничных элементах концентрационного тетраэдра. Единичные α -поверхности могут выходить на грани концентрационного тетраэдра двумя (α_{ij}^{441}), тремя (α_{ij}^{443}) и четырьмя ($\alpha_{ij}^{442}, \alpha_{ij}^{444}$) граничными единичными α -линиями (следами единичной α_{ij}^{44r} -поверхности на гранях

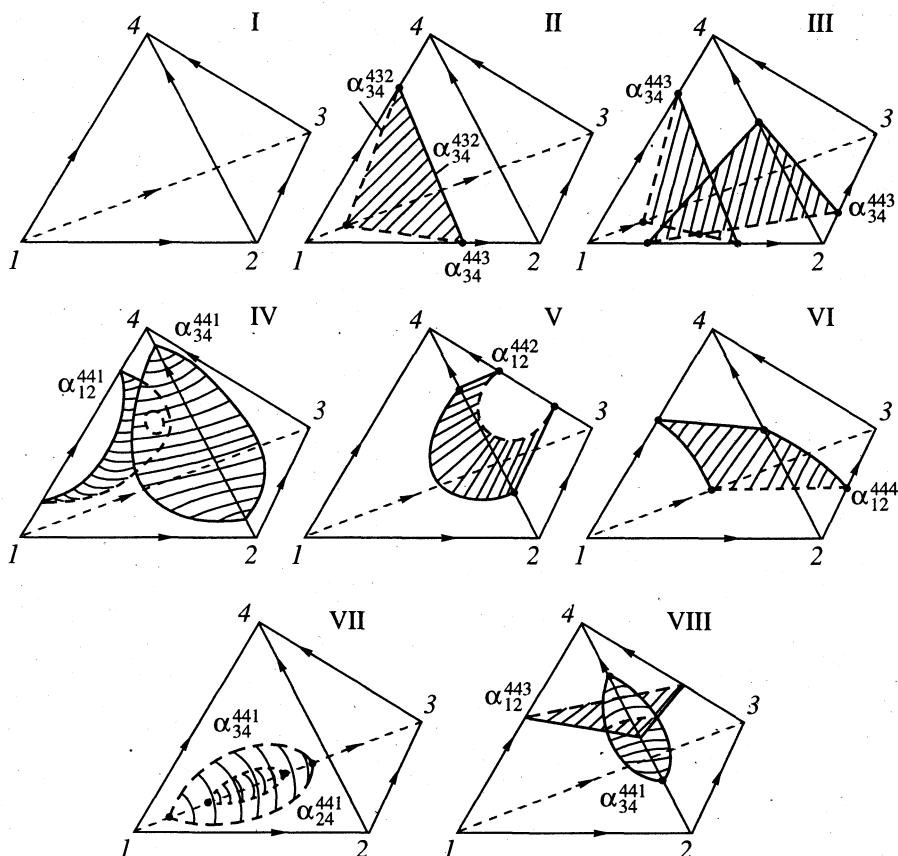


Рис. 1. Примеры диаграмм областей K -упорядоченности четырехкомпонентных зеотропных систем.

концентрационного тетраэдра). Граничные единичные α -линии можно разделить на два вида. Так, линии, аналогичные приведенной на рис. 1, II, единичной α_{34}^{432} -линии (двусторонняя единичная α -линия по [1]) на грани 134 будем называть линиями I рода, линии аналогичные α_{34}^{432} -линии на грани 124 – II рода. Различие между ними в том, что существование α_{34}^{332} на концентрационном треугольнике, аналогичном 134 , возможно, а α_{34}^{332} на концентрационном треугольнике, аналогичном 124 , – нет [1, 10]. Тем не менее, в соответствии с правилом 1, линия α_{34}^{432} на грани 124 существует. Единичные α -линии I и II рода наряду с общими свойствами обладают и рядом особенностей, показанных ниже.

На диаграммах областей K -упорядоченности четырехкомпонентных зеотропных систем, содержащих более одной единичной α -поверхности, последние могут как пересекаться (рис. 1, IV), так и не пересекаться (рис. 1, VII). В первом случае следы пересекающихся α -поверхностей на гранях должны быть единичными α -линиями II рода или некоторые из них должны быть линиями II рода.

Если пересекающимися следами α -поверхностей будут линии I рода, то это будет означать наличие особой точки тройного азеотропа – α_{ijl}^{430} [6, 7, 10]. Отметим, что на ребре концентрационного тетраэдра две единичные α -линии I рода пересекаются в особой точке бинарного азеотропа – α_{ij}^{420} , две α -линии II рода и линии I и II рода пересекаются в единичной α -точке – α_{ij}^{421} . Точки пересечения граничных единичных α -линий без образования азеотропной особой точки можно, по аналогии с единичными α -линиями, назвать точками II рода, а азеотропные особые точки – точками I рода.

На диаграммах четырехкомпонентных зеотропных систем возможно пересечение двух разноиндексных единичных α -поверхностей в любых комбинациях. Два примера таких пересечений приведены на рис. 1, IV и VIII. Особый интерес представляет пересечение двух единичных α^{441} -поверхностей (рис. 1, IV). В этом случае внутри концентрационного симплекса возможно существование замкнутого не выходящего на грани пространства, ограниченного единичными α -поверхностями.

Исследование диаграмм областей K -упорядоченности позволяет выявить некоторые законо-

мерности поведения коэффициентов фазового равновесия на единичных α -поверхностях в четырехкомпонентных зеотропных системах. Учитывая ранжировку температур кипения чистых компонентов ($TK1 > TK2 > TK3 > TK4$), несложно, воспользовавшись приведенными выше правилами 1 - 3, показать, что из шести возможных разноиндексных вариантов единичных α -поверхностей три - $\alpha_{13}, \alpha_{14}, \alpha_{24}$, реализуются только при наличии в симплексе других единичных α -поверхностей. Возможные соотношения величин K_i на единичных α -поверхностях приведены в таблице. Следует отметить, что сформулированное ранее [1, 2] для трехкомпонентных систем правило чередования коэффициентов фазового равновесия на единичных α -линиях для четырехкомпонентных систем не выполняется.

В [3, 5, 8 - 10] изучены взаимные переходы диаграмм областей K -упорядоченности трехкомпонентных систем при изменении внешних условий. В настоящей работе представлены результаты исследования закономерностей подобных переходов для диаграмм четырехкомпонентных зеотропных систем.

При изменении внешних условий структура диаграммы областей K -упорядоченности постоянно деформируется, но переходом одного вида таких диаграмм в другой, сопровождаемым качественным изменением ее структуры, будем называть реализацию одной из следующих ситуаций.

1) Возникла новая или сошла на нет существующая единичная α -поверхность, соответственно появилась или исчезла одна область K -упорядоченности, а граничные α -точки других единичных α -поверхностей (при наличии последних на диаграмме) оставались на тех же ребрах концентрационного тетраэдра.

2) Граничная α -точка перешла через одну из вершин концентрационного тетраэдра, а число и индексы областей K -упорядоченности остались неизменными.

3) В концентрационном тетраэдре слились в одну или, наоборот, разошлись из одной две одноиндексные единичные α -поверхности. При этом в первом случае объединились две области K -упорядоченности с одинаковой ранжировкой K_i или во втором случае одна область K -упорядоченности разделилась на две области с одинаковой ранжировкой K_i .

Рассмотрим основные закономерности поведения единичных α -поверхностей на диаграмме областей K -упорядоченности четырехкомпонентной зеотропной системы. В симплексе четырехкомпонентной системы $hijl$ движение всех трех следов α_{ij}^{432} единичной α -поверхности α_{ij}^{443} в сторону вершины h приводит в итоге к исчезновению α_{ij}^{443} , возможен и обратный процесс появления из одной из вершин h тетраэдра единичной

Соотношение K_i ($TK1 > TK2 > TK3 > TK4$) для единичных поверхностей α_{ij}

ij	K_i
12	$K_1 = K_2 > 1, K_3 \geq 1, K_4 < 1$
13	$K_1 = K_3 > 1, K_2 \geq 1, K_4 < 1$
14	а) $K_1 = K_4 > 1, K_2 \geq 1, K_3 < 1$ б) $K_1 = K_4 < 1, K_2 > 1, K_3 \geq 1$
23	$K_1 > 1, K_2 = K_3 \geq 1, K_4 < 1$
24	$K_1 > 1, K_2 = K_4 < 1, K_3 \geq 1$
34	$K_1 > 1, K_2 \geq 1, K_3 = K_4 < 1$

α -поверхности - α_{ij}^{443} . Аналогичный процесс появления-исчезновения единичной α_{ij}^{441} -поверхности может происходить на ребре hi тетраэдра. Единичные поверхности α_{ij}^{441} и α_{ij}^{443} продвигаясь одной из своих граничных точек α_{ij}^{421} по ребру тетраэдра hl и проходя вершину h переходят в единичные поверхности α_{ij}^{441} и α_{ij}^{444} , соответственно. Осуществимы и обратные переходы $\alpha_{ij}^{443} \rightarrow \alpha_{ij}^{444}$ и $\alpha_{ij}^{443} \rightarrow \alpha_{ij}^{441}$. Эти же α -поверхности (α_{ij}^{441} и α_{ij}^{443}), проходя одной из своих граничных α -точек по ребру hj через вершину тетраэдра j переходят в азеотропные поверхности $^A\alpha_{ij}^{443}$ и $^A\alpha_{ij}^{444}$ соответственно¹. Возможны и обратные переходы.

Наличие в концентрационном тетраэдре двух и более одноиндексных α -поверхностей приводит к нескольким специфическим вариантам переходов диаграмм областей K -упорядоченности четырехкомпонентных зеотропных систем. Единичная поверхность α_{ij}^{443} , соприкоснувшись с гранью hij концентрационного тетраэдра, может перейти либо в две азеотропные поверхности $^A\alpha_{ij}^{443}$ и $^A\alpha_{ij}^{444}$, либо в единичные поверхности α_{ij}^{443} и α_{ij}^{444} . В обоих случаях возможны и обратные переходы. Две единичные α_{ij}^{441} -поверхности, опирающиеся на одно ребро hi , могут путем слияния граничных α_{ij}^{421} -точек обеих линий объединиться в одну α_{ij}^{441} . А две α_{ij}^{441} -поверхности, расположенные на соседних ребрах тетраэдра, переходят в α_{ij}^{442} . Также возможен и обратный переход каждой из поверхностей α_{ij}^{441} и α_{ij}^{442} в две α_{ij}^{441} -поверхности. Возможны некоторые другие варианты переходов для пар одноиндексных α -поверхностей. Они приведены ниже.

¹ Азеотропной названа единичная α -поверхность, содержащая в качестве хотя бы одной из граничных α -точек азеотропную особую точку.

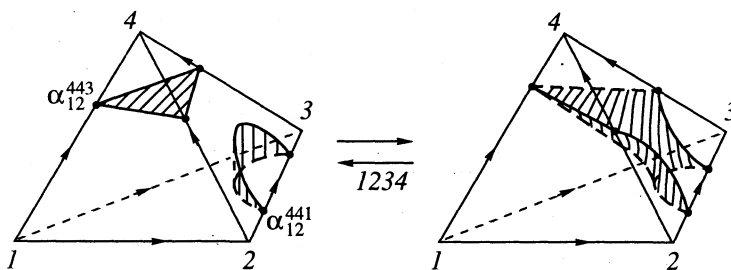


Рис. 2. Преобразование одноиндексных единичных α -поверхностей α_{12}^{443} и α_{12}^{441} .

Выявленные закономерности преобразования единичных α -поверхностей запишем в виде формализованных правил, где “ \rightleftharpoons ” – знак обратимого перехода одного типа единичных α -поверхностей в другой или их исчезновения; 0 – признак отсутствия данной единичной α -поверхности; \wedge – знак объединения двух единичных α -поверхностей; под знаком обратимости указывается элемент концентрационного симплекса, на котором происходит появление, исчезновение, превращение, объединение единичных α -поверхностей.

$$\alpha_{ij}^{441} \xrightleftharpoons{hi} 0, \quad (1)$$

$$\alpha_{ij}^{442} \xrightleftharpoons{hjl} 2\alpha_{ij}^{441}, \quad (2)$$

$$\alpha_{ij}^{443} \xrightleftharpoons{h} 0, \quad (3)$$

$$\alpha_{ij}^{444} \xrightleftharpoons{h(hl)} \alpha_{ij}^{443}, \quad (4)$$

$$\alpha_{ij}^{441} \xrightleftharpoons{h(hl)} \alpha_{ij}^{443}, \quad (5)$$

$$\alpha_{ij}^{441} \xrightleftharpoons{h \vee i} \wedge \alpha_{ij}^{443}, \quad (6)$$

$$\alpha_{ij}^{443} \xrightleftharpoons{i} \wedge \alpha_{ij}^{444}, \quad (7)$$

$$\alpha_{ij}^{443} \xrightleftharpoons{hij} \wedge \alpha_{ij}^{443} \wedge \alpha_{ij}^{444}, \quad (8a)$$

$$\alpha_{ij}^{443} \xrightleftharpoons{hij} \alpha_{ij}^{443} \wedge \alpha_{ij}^{444}, \quad (8b)$$

$$2\alpha_{ij}^{441} \xrightleftharpoons{hi} \alpha_{ij}^{441}, \quad (9)$$

$$\alpha_{ij}^{442} \wedge \alpha_{ij}^{441} \xrightleftharpoons{hijl} 2\alpha_{ij}^{443}, \quad (10)$$

$$2\alpha_{ij}^{441} \xrightleftharpoons{hij} \alpha_{ij}^{442}, \quad (11)$$

$$\alpha_{ij}^{443} \wedge \alpha_{ij}^{441} \xrightleftharpoons{hl} \alpha_{ij}^{443}, \quad (12)$$

$$2\alpha_{ij}^{444} \xrightleftharpoons{hijl} 2\alpha_{ij}^{442}, \quad (13)$$

$$\alpha_{ij}^{444} \wedge \alpha_{ij}^{441} \xrightleftharpoons{hi} \alpha_{ij}^{444}, \quad (14)$$

$$\alpha_{ij}^{444} \wedge \alpha_{ij}^{441} \xrightleftharpoons{hijl} 2\alpha_{ij}^{443}. \quad (15)$$

Отметим один случай объединения двух одноиндексных α -поверхностей, не вошедший в формализованный список. Единичные поверхности α_{ij}^{441} и α_{ij}^{443} внутри концентрационного тетраэдра $hijl$ объединяются в единичную α -поверхность, не вошедшую в список систематизированных ранее. Этот переход приведен на рис. 2.

Изложенные закономерности формирования и переходов структур диаграмм областей K -упорядоченности четырехкомпонентных зеотропных систем являются базой для дальнейшего системного исследования поведения таких диаграмм и единичных α -многообразий в четырехкомпонентных азеотропных системах. Отметим, что основные структурные особенности диаграмм областей K -упорядоченности исследовались моделированием с помощью уравнения Вильсона [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 7. С. 1944.
2. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И.Б. // Там же. 1989. Т. 63. № 1. С. 250.
3. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1563.
4. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И.Б. // Там же. 1989. Т. 63. № 6. С. 1567.
5. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Жванецкий И.Б. // Там же. 1989. Т. 63. № 10. С. 2763.
6. Слученков В.Ю., Решетов С.А., Жванецкий И.Б. // Там же. 1990. Т. 64. № 5. С. 1381.
7. Решетов С.А., Жванецкий И.Б., Слученков В.Ю., Орлова Е.В. // Там же. 1990. Т. 64. № 5. С. 1384.
8. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю., Орлова Е.В. // Там же. 1990. Т. 64. № 8. С. 2186.
9. Решетов С.А., Слученков В.Ю., Рыжова В.С., Жванецкий И.Б. // Там же. 1990. Т. 64. № 9. С. 2498.
10. Жванецкий И.Б., Решетов С.А., Слученков В.Ю. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 1993. Т. 27. № 2. С. 112.
11. Wilson G.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 4. P. 549.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128:533.951

ПРИМЕНЕНИЕ АСИМПТОТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ И РАСЧЕТА КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 1996 г. А. П. Кашин, М. З. Максимов, З. Е. Чиковани

Сухумский физико-технический институт им. академика И.Н. Веква

Поступила в редакцию 14.04.94 г.

Предложены новые асимптотические методы изучения и расчета кинетики химических бимолекулярных реакций: потенциальных поверхностей, сечений, констант скорости с учетом коллективных свойств среды и многостадийности химических превращений. Проведено упрощение теории Райса-Рамспергера-Касселя-Маркуса и получены явные выражения для зависимости эффективной константы схемы Ланденмана от концентрации третьего тела.

Развитие различных областей науки и техники создало необходимые условия для разработки новых и усовершенствования традиционных источников энергии и промышленных производств [1 - 3], в основе которых лежат достаточно общие физико-химические явления, прежде всего ядерные, электронно-атомные, атомно-молекулярные и другие превращения. Само собой разумеется, без глубокого экспериментального и теоретического изучения этих явлений невозможно, например, в химической технологии, решать проблемы управления и оптимизации режимов получения нужных продуктов, повышения скоростей и снижения температуры реакций (понижение энергетических затрат), повышения выхода целевого продукта и понижения побочных веществ.

Экспериментальные данные хотя и более достоверны, но имеют отношение либо к отдельным реакциям, либо к ограниченной области кинематических переменных. Поэтому роль общих теоретических оценок в различных областях и необходимость их последующей систематизации и обобщения в настоящее время существенно возросла [4, 5]. Помимо этого отдельно взятые явления протекают не изолированно, а в присутствии других процессов, т.е. приходится решать достаточно сложные статические, динамические и кинетические задачи, которые базируются на общих законах сохранения и формулируются в виде соответствующих математических моделей.

Если на стадии освоения новых источников энергии и промышленных производств математические модели ограничивались лишь конечной целью производства данного продукта, то в последние десятилетия, наряду с умением управлять экспериментом или производством, уделяется большое внимание охране окружающей среды. Это означает, что оптимизация соответствующих физико-химических процессов невозможна без

учета их экологических возможностей и последствий [2, 3, 6, 7]. Поэтому соответствующие математические модели, с одной стороны, усложняются, с другой – требуют большого числа входных параметров (коэффициентов переноса). Чтобы решать эти задачи с единых позиций, к настоящему времени созданы достаточно обширные базы данных [4, 5, 8 - 10] (ядерные, атомные, физико-химические и другие центры), для отбора же их наиболее достоверных значений организуются экспертные группы типа IUPAC, CODATA и др. [9, 10]. В основе такого отбора лежат не только экспериментальные данные, но многие теоретические оценки в предельных случаях. Для их распространения в промежуточные области параметров весьма полезными оказываются современные методы суммирования расходящихся рядов и сращивания асимптотических решений [11, 12].

Асимптотические оценки и их сращивания оказываются различными для разных процессов и стадий управления. Например, теоретические расчеты кинетики физико-химических реакций состоят из следующих стадий [13 - 15]: определение потенциальных поверхностей энергии для взаимодействующих частиц; определение и вычисление сечений, констант или вероятностей реакций в зависимости от энергии, температуры, конечных и начальных состояний взаимодействующих частиц; определение полной скорости реакций путем интегрирования сечений по функциям распределения начальных состояний; учет коллективных эффектов конденсированных сред (растворов), где взаимодействуют частицы; определение эффективных констант для сложных процессов (цепных реакций) и др. Этим вопросам посвящена обширная литература (см., например, [13 - 15] и библиографии к ним). Однако в литературе присутствуют, наряду со строгими теоретическими оценками, полуэмпирические

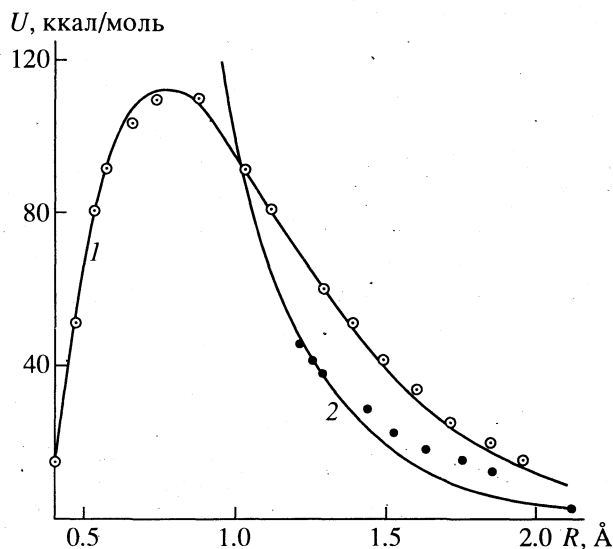


Рис. 1. Потенциальные кривые: 1 – $-U_3$, 2 – $-U_1$, точки – данные [16 - 18].

или недостаточно обоснованные подходы к систематизации известных экспериментальных и теоретических данных.

В настоящей работе предпринята попытка на ряде конкретных примеров из химической кинетики показать возможности современных асимптотических методов [11, 12] для восполнения указанных пробелов. В работе [12] установлена близость или эквивалентность указанных методов, поэтому ниже основные выкладки будут осуществляться с помощью приведенного метода срацивания (ПМС) асимптотических решений, эффективность которого в других областях проиллюстрирована в работах [5, 12].

Начнем с вопроса построения эффективных энергетических потенциальных поверхностей взаимодействующих молекул. При этом, строго говоря, необходимо решать уравнение Шредингера для трех, четырех и т.д. тел [13 - 15]. Эта задача становится трудно разрешимой и приходится ее сводить к совокупности двухчастичных корреляций с эффективными псевдопотенциалами. Например, для реакции $H + H_2$, в соответствии с приближенной схемой Гайтлера–Лондона [13, 16 - 20], решение осуществляется с помощью разложения по базисной ортонормированной системе собственных функций двухцентрового гамильтониана, т.е. классификация проводится по состояниям биводородных комплексов [16 - 18], наиболее существенными из которых являются основное электронное связанное (синглет) ${}^1\Sigma_g^+$ $\equiv U_1(R)$ и первое отталкивательное (триплет) ${}^3\Sigma_u^+$ $\equiv U_3(R)$.

Вычисление потенциальных кривых $U(R)$ занимало внимание многих исследователей еще в

тридцатые годы, однако до настоящего времени они представлены либо в виде таблиц, либо графиков [13, 16 - 18], что, естественно, затрудняет их использование в сложных оптимизационных расчетах. Вместе с тем, в последние десятилетия с аналогичной картиной встречаются при изучении различных мезоатомных процессов катализа реакций синтеза в водородных смесях. В обстоятельных исследованиях [19, 20] разработаны методы вычисления матричных элементов различных термов, алгоритм расчета и получены асимптотические оценки для больших и малых расстояний.

Вычислительная процедура при этом оказывается весьма громоздкой, требует больших затрат машинного времени и не совсем удобна при осуществлении сравнительно быстрых оценок. Для ее облегчения в работе [21] с помощью ПМС удалось срастить соответствующие асимптотики и получить явные и простые выражения для эффективных псевдопотенциалов различных термов, удовлетворительно воспроизводящие результаты точных вычислений [19, 20]. Поэтому представляет интерес использовать эти результаты для аппроксимации потенциальных кривых $U_1(R)$ и $U_3(R)$. Учитывая, что для их разности полуэмпирическим путем получена асимптотика [17] (в атомных единицах)

$$U_3 - U_1 \approx R^2 \exp(-1.974R), \quad (1)$$

то наиболее подходящим приближением из [21] будет (4), и при $k = 4$ и $q = 2$ имеем

$$U_3 = -(A + BR^{9/4}) \exp(-3.78R), \quad (2)$$

$$U_1 = (C - DR^{9/4}) \exp(-3.78R).$$

Подбирая теперь входящие сюда параметры из точных расчетов или экспериментальных данных [16 - 18], будем иметь

$$U_3 = -(3503.7 + 694.1R^{9/4}) \exp(-3.78R), \quad (3)$$

$$U_1 = (546.4 - 4715.4R^{9/4}) \exp(-3.78R). \quad (4)$$

Здесь для удобства сравнения энергия выражена в ккал/моль, а R – в ангстремах. Результаты расчета по этим формулам вместе с точными вычислениями и экспериментальными данными [16 - 18] представлены на рис. 1, откуда видно, что двухпараметрические кривые (2) вполне удовлетворительно описывают известные данные для термов ${}^3\Sigma_u^+$ и ${}^1\Sigma_g^+$ водородных молекул и по терминологии [13, 16 - 18] могут быть названы “наилучшими”. Это означает, что наличие соотношений типа (1) - (4) существенно облегчает построение энергетических поверхностей и определение наиболее вероятных путей протекания многоатомных молекулярных реакций [13 - 15].

Дальнейший этап изучения кинетики химических реакций – расчет соответствующих сечений.

Как правило, эти реакции являются пороговыми, и проведенные ранее расчеты базируются [13 - 15] на аппроксимациях вида

$$\sigma = \pi a_0^2 \Phi_0 (1 - \Delta E/E), \quad (5)$$

где ΔE – порог; $a_0 = \hbar^2/mc^2$ – радиус Бора; $\Phi_0 = (R_A + R_B)^2$, R_i – ван-дер-ваальсовские радиусы взаимодействующих молекул [22] (в атомных единицах). В этом случае константа скорости будет равна

$$k_{AB} = \pi a_0^2 (8\pi k_B T/\mu)^{1/2} \Phi_0 \exp(-\beta), \quad (6)$$

где $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$, M_i – массы взаимодействующих молекул, $\beta = \Delta E/k_B T$, k_B – постоянная Больцмана и T – температура среды.

Из простых выражений (5) и (6) видно, что они справедливы вблизи порога и при низких температурах, когда $\beta \gg 1$. Вопросам же более точной аппроксимации пороговых сечений посвящена обширная литература [4, 5]. В работе [5] проведено обобщение различных их асимптотических поведений при $u = (E - \Delta E)/\Delta E \rightarrow 0$ и $u \rightarrow \infty$:

$$\Phi = \sigma/\pi a_0^2 = \Phi_0 u^v, \quad u \rightarrow 0, \quad (7)$$

$$\Phi = \Phi_\infty u^{-p} \ln u, \quad u \rightarrow \infty \quad (8)$$

и с помощью ПМС получено аппроксимационное соотношение

$$\Phi = \Phi_\infty u^{-p} \ln \left[1 + u \left(\frac{u}{u_0 + u} \right)^{p+v-1} \right], \quad (9)$$

т.е. параметром перехода к асимптотикам (7) и (8) является u_0 . Из формулы (9) с учетом экспериментальных данных нетрудно получить следующее выражение для сечения ионизации водорода с основного состояния электронным ударом:

$$\frac{\sigma}{\pi a_0^2} \approx \frac{2.759}{u} \ln \left[1 + u \left(\frac{u}{1.836 + u} \right)^{3/2} \right]. \quad (10)$$

Результаты расчета по формуле (10) вместе с борновским приближением [4, 14, 23] и экспериментальными данными [24] представлены на рис. 2. Видно, что аппроксимации типа (9) и (10) лучше описывают экспериментальные данные.

На их основе также нетрудно получить константы скорости соответствующих реакций:

$$k_{AB} = \langle v\sigma \rangle = k \left(\frac{\Delta E}{Ry} \right)^{1/2} \beta^{3/2} \exp(-\beta) Q(\beta), \quad (11)$$

$$Q(\beta) = \int_0^\infty (1+u) e^{-\beta u} \Phi(u) du, \quad (12)$$

где $k = 2.18 \times 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$, $Ry = 13.6 \text{ эВ}$ – единица Ридберга.

Здесь по-прежнему зависимость от температуры ($\beta = \Delta E/k_B T$) является сложной. Применение же к формуле (12) процедуры ПМС дает после ряда преобразований

$$Q(\beta) = \Phi_\infty \Gamma(2-p) \beta^{p-2} \ln \left[1 + \frac{1}{\beta} \left(\frac{\beta}{\beta_0 + \beta} \right)^{v+p-1} \right], \quad p < 2, \quad (13)$$

$$\beta_0 = [\Phi_0 \Gamma(1+v)/\Phi_\infty \Gamma(2-p)]^{1/v+p-2}.$$

Как и следовало ожидать, при низких температурах выражения (11) - (13) переходят в соответствующие формулы холодной химии атомов и молекул, ибо в этом случае

$$Q(\beta)_{\beta \rightarrow \infty} \approx \Phi_0 \Gamma(1+v)/\beta^{1+v}, \quad (14)$$

т.е. соответствующая скорость определяется пороговым поведением сечения (7), и при $v = 1$ получаем (6). Последний результат оказывается близким к расчетам другими методами [22, 25]:

$$k_{AB} = (R_A + R_B)^2 \left(\frac{T}{\mu} \right)^{1/2} \times 0.1838 \times 10^{27} \times \left[1 - \frac{B}{T} \left(1 + \frac{T_0}{T} - \frac{T_0^2}{T^2} \right) \right] \exp \left(-\frac{T_0}{T} \right). \quad (15)$$

Более подробное вычисление параметров B и T_0 для различных реакций при $T < 2000 \text{ К}$ изложено в [25].

Однако при исследовании “горячих” химических реакций, например в газовых разрядах и

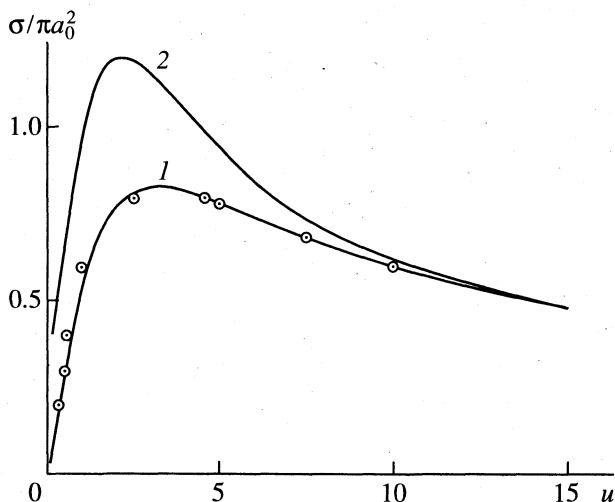


Рис. 2. Зависимость сечения от параметра u ; 1 – формула (10), 2 – борновское приближение, точки – эксперимент [4, 14, 23].

Таблица 1. Некоторые данные для реакций в воде при 298 К (E_d – энергия диссоциации)

Реакции	$k \times 10^{10}, M^{-1} c^{-1}$		$E_d, эВ$
	опыт	расчет	
$H^+ + HO^- = H_2O$	14	11	0.57
$H^+ + HS^- = H_2S$	7.9	9	0.015
$H^+ + SO_4^{2-}$	10	6.5	–
$H^+ + S^- = HS$	–	–	5.27

радиационной химии, необходимо использовать формулы (13), которые уточняют температурную зависимость предэкспоненциального множителя ($k_{AB} \sim T^{\nu-1/2} \Delta E^{3/2-\nu}$).

Все предыдущие оценки относятся в основном к газовой фазе физико-химических превращений. В случае конденсированных сред (растворы) существенно влияние коллективных эффектов, когда, с одной стороны, имеет место экранировка взаимодействий, с другой – возможно диффузионное сближение молекул с коэффициентом диффузии $D = D_A + D_B$. При этом возникает, естественно, вопрос, какие принципиальные отличия в кинетике реакций в растворах от кинетики в газовой фазе? Если реакции протекают по одинаковым механизмам в растворе и газовой фазе, то их кинетики существенно не изменяются, и константы определяются формулами типа (6), (13), (15) с изменением предэкспоненциального множителя и пороговых параметров ΔE или T_0 .

Для заряженных частиц эти параметры могут оказаться ниже, т.е. ионные механизмы в растворах становятся более вероятными. Растворы усиливают взаимодействия молекул (понижают и искажают потенциальный барьер, подобно приповерхностным явлениям), т.е. играют роль естественных катализаторов, когда отдельные молекулы при нормальных температурах разлагаются с заметной вероятностью на ионы: $H_2O \rightarrow H^+ + HO^-$; $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$ и т.д., а электрон в конденсированной среде принимает форму простейшего гидратированного основания $e \rightarrow e(aq)$ (см., например, [26, с. 457]). В этом случае отмеченная выше реакция ионизации $H \rightarrow H^+ + e$ практически с нулевой вероятностью при обычных температурах становится заметной в водных растворах, ибо $l_{эф} = T$ для $H \rightarrow H^+(aq) + e(aq)$.

В случае динамического перемещения молекул определение константы скорости несколько отличается от (6), (13) и (15), она равна [13 - 15]

$$k_{AB} = 4\pi R_c D \eta / (e^\eta - 1), \quad (16)$$

где $\eta = z_A z_B e^2 / \epsilon_0 k_B T R_c$; z_A и z_B – заряды взаимодействующих ионов; R_c – эффективный радиус их взаимодействия (корреляции) и ϵ_0 – диэлектрическая постоянная среды.

Результаты расчета по формуле (16) при $R_c = 5 \times 10^{-8}$ см; $D = 10^{-5}$ см²/с вместе с экспериментальными данными в водном растворе ($\epsilon_0 \approx 80$) представлены в табл. 1 (см. [13]). Видно, что расчетная и наблюдаемая величины согласуются вполне удовлетворительно. Последний же множитель в (16) характеризует ионную силу. При $\epsilon_0 \rightarrow \infty$ он равен единице, т.е. имеем верхний предел диффузионно-контролируемой химической реакции [13]:

$$k_{AB} = k_0 = 4\pi R_c D. \quad (17)$$

Отсюда нетрудно установить связь с формулами типа (6) при $\beta \gg 1$. В самом деле, поскольку $D \approx D_0 \exp(-\Delta E/k_B T)$, $D_0 = \frac{1}{4} l_{эф} \bar{v}$ и $l_{эф}$ – длина свободного пробега молекул в конденсированной среде, которая близка к радиусу корреляций $l_{эф} \approx R_c$, имеем результат (6).

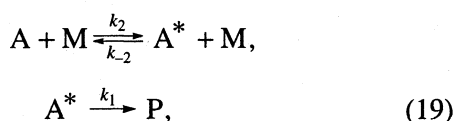
Здесь следует отметить, что формулы (16), (17) удовлетворительно согласуются с экспериментом для разноименных зарядов, однако параметр R_c является произвольным, он подбирается либо из сравнения с экспериментом, либо приравнивается сумме радиусов взаимодействующих молекул $R_c = R_A + R_B = R$. Кроме того, формулы (16), (17) получены из весьма грубой модели динамики молекул в жидких растворах, т.е. без привлечения более строгой современной теории динамических процессов в жидкостях [27], когда вводятся в рассмотрение пространственно-временные корреляционные функции Ван-Хове. Применительно к бимолекулярным химическим реакциям и переносу энергии электронного возбуждения в конденсированных средах этот вопрос впервые последовательно решен в работе [28] с учетом резонансно-диффузионного и диффузионно-столкновительного механизмов протекания реакций. Последний из указанных механизмов близок к диффузионно-контролируемым реакциям, т.е. константа скорости определяется формулой типа (16), но в этом случае радиус эффективной сферы действия R_c связан с корреляционной функцией парных корреляций $G_d(r, t)$ соотношением

$$R_c = \left(R^2 \frac{\partial G_d}{\partial r} \frac{1}{G_d} \right)_{r=R, t \rightarrow 0} > R. \quad (18)$$

Результаты данной работы согласуются с общей теорией взаимодействия излучений с веществом и существенно отличаются от общепринятых феноменологических моделей описания химических реакций в конденсированных средах с учетом динамики молекул.

Все предыдущие оценки относились к простейшим одностадийным бимолекулярным реакциям. В действительности химические превращения являются многостадийными и описываются общей теорией цепных реакций [6, 14, 15, 26], т.е.

химическая кинетика оказывается весьма сложной и труднодоступной для количественных оценок. Данная проблема не является новой, ее решению посвящены многочисленные исследования основоположников цепных химических реакций [6]. При этом главные упрощения сводились к получению лучших аппроксимационных соотношений для потенциальных кривых и замене общей цепи химических превращений упрощенной схемой Линдемана с учетом квазистационарности промежуточных концентраций и введения эффективных констант скорости – теория Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРКМ), см., например, [13 - 15]



где А – молекула-реагент с начальной концентрацией [А]₀; А* – ее возбужденный комплекс; М – партнер по столкновению и Р – молекула-продукт, скорость образования которого равна

$$d[P]/dt = k_1[A^*] = k_{эф}[A]. \quad (20)$$

В ряде случаев схема (19), (20) дополняется соотношением

$$[A^*] + [A] = [A]_0. \quad (21)$$

Таким образом, задача сводится к простейшей схеме А → Р с эффективной константой скорости реакции k_{эф}, вычисление которой осуществляется разными методами. Здесь воспользуемся процедурой ПМС, т.е. найдем сначала асимптотики при больших и малых концентрациях [М]. Прежде всего при малых [М] обратным процессом в (19) можно пренебречь, тогда в квазистационарном приближении будем иметь

$$[A^*] \rightarrow \frac{k_2}{k_1} [M][A], \quad [M] \rightarrow 0. \quad (22)$$

В противоположном случае [М] → ∞ из законов сохранения находим

$$[A^*] \rightarrow \frac{k_2}{k_{-2}} [A], \quad [M] \rightarrow \infty \quad (23)$$

и на основании ПМС получаем

$$[A^*] = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_1 + k_{-2} [M]} [A], \quad (24)$$

т.е. эффективная константа образования продукта Р из реагента А будет равна

$$k_{эф} = k_1 k_2 [M] / (k_1 + k_{-2} [M]), \quad (25)$$

что совпадает с точными вычислениями кинетических кривых по схеме (19), (20) в квазистационарном пределе. Если же дополнительно учесть

условие (21), то получим формулу (25) с заменой в знаменателе k₋₂ → k₋₂ + k₂.

Из этих формул видно, что

$$1/k_{эф} = a + b/[M], \quad (26)$$

т.е. правая часть должна быть линейной функцией от [М]⁻¹. В действительности однако при больших [М] имеет место отклонение экспериментальных данных от линейного закона (см., например, [13 - 15]). Это обусловлено тем, что, согласно общей теории РРКМ, измеряемой величиной является не локальная, а интегральная характеристика

$$\bar{k}_{эф} = k_2 \left[\frac{1}{k_2} \int_0^{k_2} \frac{f(k_2) dk_2}{1 + f(k_2)/[M]} \right], \quad (27)$$

$$f(k_2) = k_1/k_{-2}, \quad (28)$$

откуда при больших и малых [М] имеем

$$\bar{k}_{эф} = k_{\infty} [M] \begin{cases} \frac{1}{f} - \frac{f^{-1}}{f} [M], & [M] \rightarrow 0, \\ \frac{1}{[M]} - \frac{f^2}{f}, & [M] \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (29)$$

где $k_{\infty} = k_2 \bar{f}$, $\bar{f}^n = \frac{1}{k_2} \int_0^{k_2} f^n dk_2$, $n = -1, 0, 1, 2, \dots$

Аналогичные оценки интегралов встречаются в различных областях физики, химии и техники (см., например, [29]). Осуществляя сращивание первых членов асимптотик (29) – нулевое

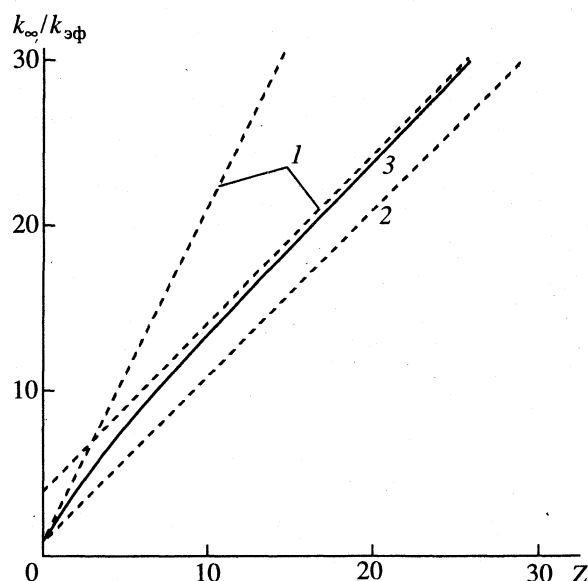


Рис. 3. Зависимость k_∞/k_{эф} от Z; 1 – асимптотики (29), 2 – формула (31), 3 – формула (30).

Таблица 2. Относительная доля состояния сероводорода в воде при различных температурах

Состояние	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
$[H^+] \times 10^7$	0.34	0.43	0.54	0.67	0.83	1.00	1.20
$[HS^-]/[H_2S]_0$	0.77	0.72	0.67	0.62	0.57	0.52	0.48
$[H_2S]/[H_2S]_0$	0.23	0.28	0.33	0.38	0.43	0.48	0.52

приближение ПМС, получим результат (26). В первом же приближении этого метода находим

$$\frac{k_\infty}{k_{эф}} \approx 1 + Z + \frac{BZ}{1 + BZ/A},$$

$$Z = \bar{f}/[M], \quad A = \bar{f}\bar{f}^{-1} - 1, \quad B = \bar{f}^2/\bar{f}^2 - 1. \quad (30)$$

Из этих формул, прежде всего, видно, что при слабой зависимости f от k_2 ($A \rightarrow 0, B \rightarrow 0$) имеем результаты (26), т.е. в новых обозначениях

$$k_\infty/k_{эф} = 1 + Z. \quad (31)$$

На рис. 3 представлена качественная картина изменения $k_\infty/k_{эф}$ в зависимости от Z , где пунктирными линиями отмечены асимптотики (31) и (29).

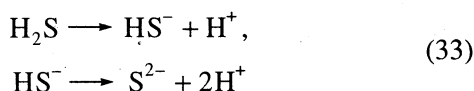
В случае схемы (19) и условия (21) $f(k_2) = k_1/(k_2 + k_{-2})$ при постоянных значениях k_1 и k_{-2} имеем

$$k_{эф} = k_2 \left[\frac{k_1}{k_2} \ln \left(1 + \frac{k_2}{k_{-2} + k_1/[M]} \right) \right]. \quad (32)$$

Отсюда легко получить приведенные выше оценки в общем случае, а также отклонение от упрощенной теории РРKM (25).

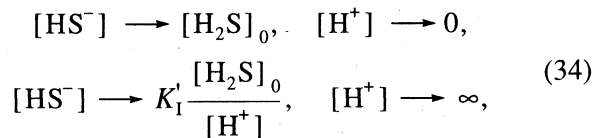
Изложенная выше схема мономолекулярных реакций и асимптотических оценок скоростей образования конечных продуктов лежит в основе всех современных теорий химической кинетики сложных превращений, а также при составлении соответствующих справочных данных [9].

Представляет интерес применить эту процедуру для определения, например, состояний сероводорода в водных растворах. Из табл. 1 видно, что этими состояниями могут быть H_2S , $(HS^- + H^+)$ ($S^{2-} + 2H^+$), т.е. в слабозабавленных водных растворах сероводорода – сероводородная кислота – могут протекать реакции



с константами диссоциации K'_1 и K'_{II} и при дополнительном условии (21) в виде $[H_2S]_0 = [H_2S] + [HS^-]$, причем $K'_1 = 1.1 \times 10^{-7}$; $K'_{II} = 10^{-12} - 10^{-14}$, т.е. $K'_{II} \ll K'_1$ (см., например, [8]), поэтому реакции (33) можно рассматривать отдельно.

Применение к первой из них приближения квазистационарных концентраций позволяет найти асимптотики при малых и больших концентрациях $[H^+]$ в воде:



и на основании ПМС находим

$$[HS^-] = \frac{K'_1}{[H^+] + K'_1} [H_2S]_0. \quad (35)$$

По аналогии с этим для второй реакции следует

$$\begin{aligned} [S^{2-}] &= \frac{K'_{II}}{[H^+] + K'_{II}} [HS^-] = \\ &= \frac{K'_1}{[H^+] + K'_1} \frac{K'_{II}}{[H^+] + K'_{II}} [H_2S]_0. \end{aligned} \quad (36)$$

Причем порог реакций $H_2S \longrightarrow HS^- + H^+$ в воде сравним с нормальной температурой (см. табл. 1),

т.е. величина K'_1 слабо зависит от T , тогда равновесная концентрация $[HS^-]$ в воде зависит только от ее кислотности. В табл. 2 приведены некоторые количественные данные, полученные по формуле (35), из которых следует, что 50 - 30% сероводорода находится в состоянии H_2S , 50 - 70% – в виде

$HS^- + H^+$ и менее 10^{-5} (K'_{II}/K'_1) – в виде $S^{2-} + 2H^+$. В связи с этим интересно отметить, что в нейтронном поле реактора при наличии литиевого конвертора [30, 31] имеем ~60% H_2S , 20% HS^- и 20% S^{2-} .

В работе предложены новые, асимптотические подходы изучения и расчета кинетики химических реакций: псевдопотенциалов молекул и скоростей мономолекулярных реакций с учетом корреляционных свойств конденсированных сред и многостадийности химических превращений. На отдельных примерах показана простота и эффективность полученных аппроксимационных соотношений и удовлетворительное согласие с более точными вычислениями в предельных случаях и с экспериментальными данными. Проведено количественное объяснение отклонения эффективной константы от экспериментальных наблюдений в зависимости от концентрации третьего тела.

Простота предлагаемых аппроксимационных соотношений существенно облегчает обработку экспериментальных данных и может быть полезна при более последовательной их систематизации для построения соответствующих справочных данных. Все это вместе с минимальным

количеством измерений может существенно сократить объемы хранящейся информации при сохранении ее полноты и содержательности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. В 2 частях: Химические и биологические методы. 193 с.; Молекулярные системы для разложения воды. 223 с. Новосибирск: Наука, 1985.
2. *Матрос Ю.Ш., Носков А.С.* // Успехи химии. 1986. Т. 52. № 10. С. 1700.
3. *Кондратьев К.Я.* // Там же. 1990. Т. 52. № 10. С. 1587.
4. *Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юрков Е.А.* // Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. М.: Наука, 1970. 319 с.
5. *Максимов М.З., Чиковани З.Е.* // Препринт № 88-И. ЦНИИАтоминформ, 1988. 9 с.
6. *Эмануэль Н.М., Зайков Г.Е., Крицман В.А.* // Цепные реакции (исторические аспекты). М.: Наука, 1989. 395 с.
7. Химия окружающей среды // Сб. статей под ред. Дж. О.М. Бокриса. М.: Химия, 1982. 671 с.
8. *Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* // Энергия разрыва химических связей, потенциалов ионизации и сродства электронов. М.: Наука, 1974. 351 с.
9. *Керр Дж.А.* // Успехи химии. 1994. Т. 59. № 10. С. 1627; *Atkinson A., Baulch D.L., Cok P.A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data 1989. V. 18. P. 881.
10. *Keller K.A., Zage J., Minzel-Ptenning G.* // Excitation Functions for Nuclear Reactions Induced by Particles, Berlin.
11. *Бейкер Дж., Грейвс-Моррисон П.* // Аппроксимации Паде. М.: Мир, 1986. 502 с.
12. *Кашин А.П., Кварацхелия Т.М., Максимов М.З., Чиковани З.Е.* // ТМФ. 1989. Т. 78. № 3. С. 392.
13. *Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.* // Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
14. *Кондратьев В.Н.* // Кинетика химических газофазных реакций. М.: Мир, 1983. 688 с.
15. *Фрост А.В.* // Труды по кинетике и катализу. М.: Изд-во АН СССР. 1956. С. 537.
16. *Cashion J.K., Hersehbah D.K.* // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. P. 2358.
17. *Dalgarno A., Lynn N.* // Proc. Phys. Soc. (L.). 1956. V. A69. P. 261; Proc. Roy. Soc. 1961. V. A262. P. 132.
18. *Kolos W., Roothan C.C.* // Rev. Mod. Phys. 1960. V. 60. P. 2189.
19. *Виницкий С.И., Пономарев Л.И. и др.* // Элементарные частицы и атомное ядро. 1982. Т. 13. С. 1316; ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 698.
20. *Абрамов Д.И., Гусев В.В.* // Препринт № 84-149. М., ИФВЭ, 1984.
21. *Максимов М.З., Чиковани З.Е.* // Ядерная физика. 1987. Т. 46. № 2(8). С. 687.
22. *Зефиоров Д.В., Зоркий П.М.* // Успехи химии. 1989. Т. 55. С. 713.
23. *Мотт Н., Мессу Г.* // Теория атомных столкновений. М.: Мир, 1969. 756 с.
24. *Fite W.L., Brackmann R.T.* // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 4. P. 1141.
25. *Евдокимов В.Б.* // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. С. 2702.
26. *Семенов Н.Н.* // О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 605 с.
27. *Крокстон К.* // Физика жидкого состояния. Статистическое моделирование. М.: Мир, 1978. 400 с.
28. *Кашин А.П., Максимов М.З., Чиковани З.Е.* // Укр. физ. журн. 1992.
29. *Бойко В.В., Кашин А.П., Максимов М.З., Чиковани З.Е.* // Сверхпроводимость. ФХТ. 1992. Т. 5. № 5. С. 731.
30. *Езерски К., Форысь М., Таубе М.* // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 3. С. 280.
31. *Форысь М., Мигдель Э.* // Там же. 1971. Т. 5. № 3. С. 233, 238.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.183

АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ
ФОСФИНА И АРСИНА ИЗ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ
НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ

© 1996 г. Т. А. Кузнецова, А. М. Толмачев, Е. Н. Егоров, А. М. Волощук, В. М. Богданов

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

Поступила в редакцию 18.03.94 г.

Исследована динамика поглощения фосфина и арсина из газовых потоков активированным углем СКТ и углем СКТ, модифицированным обработкой аммиаком и раствором иодида калия в отсутствие и в присутствии различных количеств кислорода при температурах 293, 323 и 343 К. Показано, что в бескислородных средах и на угле СКТ идут в основном процессы физической адсорбции гидридов, а на модифицированном угле СКТ в присутствии восьми - десятикратного избытка кислорода идут процессы каталитического окисления гидридов. Найдено, что при 343 К одним килограммом модифицированного угля СКТ в присутствии ~1 об. % кислорода можно очистить 150000 л газа от фосфина (содержание гидрида в гелии на уровне ~0.1 об. %) и 71000 л газа от арсина до остаточного содержания гидрида $<1 \times 10^{-4}$ мол. %. Показано, что увеличение температуры от 293 до 343 К приводит к существенному ускорению реакций каталитического окисления, более сильно выраженному в случае арсина. Отмечено, что увеличение влажности потока практически не влияет на динамику поглощения гидридов модифицированным углем СКТ.

Из анализа литературных данных следует, что активные угли обладают слабой адсорбционной способностью по фосфину и арсину и небольшой каталитической активностью в превращениях этих веществ, если только уголь предварительно не обрабатывается веществами, которые сами по себе являются катализаторами этих превращений [1 - 4]. Однако в [5] отмечено, что угли типа СКТ, в отличие от углей других типов, в процессах очистки ацетилена обладают высокой адсорбционно-каталитической активностью по фосфину, превращая его в нелетучую и нетоксичную фосфорную кислоту. Аналогичный результат был получен для арсина и фосфина, адсорбирующихся на углях из кислородсодержащих потоков [6].

В связи с этим в данной работе исследована возможность адсорбционно-каталитического извлечения примесей фосфина и арсина из газовых потоков на угле СКТ, модифицированном обработкой его аммиаком и раствором иодида калия, одним из сильнейших катализаторов окисления [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный уголь СКТ (параметры микропористой структуры по ТОЗМ [8]: $W_0 = 0.55$ л/кг, $E_0 = 21.4$ кДж/моль) обрабатывали газообразным аммиаком при 923 К в течение 6 ч. В ходе обработки угля содержание иодида калия в импрегнирующих растворах изменяли от 0.001 до 8.3%. Зависимость активности угля СКТ от концентрации иода в растворе имела характер бимодельной функ-

ции, максимумы которой находятся в областях 0.3 и 2% раствора иодида калия. Поэтому в дальнейшем работали с углями, импрегнированными 0.3 и 2%-ными растворами иодида калия. После пропитки уголь сушили до постоянного веса, что не сопровождалось выделением иода. В опытах использовали угли зернением $(2.5 - 5.0) \times 10^{-4}$ м. Перед динамическим опытом определенную навеску воздушно-сухого угля (обычно ~0.1 - 0.2 г) помещали в адсорбционную колонку диаметром 3×10^{-3} м и длиной $(5 - 10) \times 10^{-2}$ м и прогревали в токе сухого гелия при температуре 378 К в течение 2 ч. Специальными опытами было установлено, что увеличение времени прогрева (4, 6, 8 ч) и температуры до 573 К не влияло на активность угля по гидриду.

Газохроматографический анализ модельных смесей фосфина или арсина (~0.1 об. %) с кислородом (0.6 - 1.0 об. %) в гелии проводили на хроматографической колонке, заполненной паропакетом R, которая также предварительно прогревалась в токе гелия в течение трех часов при 473 К. В качестве детектора был выбран катарометр, ток нити накала 140 мА, объем вводимой на анализ газовой пробы составлял 4.7 мл. Температура колонки 333 К, скорость газа-носителя (гелия) 50 мл/мин (в опытах с фосфином) и 353 К, 65 мл/мин (в опытах с арсином). Пики кислорода и изучаемых гидридов хорошо разделялись и были достаточно симметричны. В опытах по изучению влияния влажности на активность угля по гидриду дополнительный поток гелия проходил

через парообразователь и примешивался к основному потоку для создания смеси гелий + гидрид + O_2 + пары воды (давление насыщенных паров ~14 мм рт. ст.), которая направлялась затем в адсорбционную колонку. Вода выходила в этих условиях из хроматографической колонки “размазанным” пиком по времени значительно дальше исследуемых гидридов и не мешала анализу. По данным газохроматографического анализа строились выходные кривые адсорбции гидридов из гелия.

Установка и методика эксперимента подробно описаны в [9, 10]. Следует лишь отметить, что принятая методика позволяла фиксировать проскоковую концентрацию фосфина или арсина из гелия на уровне $\sim 0.4 \times 10^{-7}$ моль/л или $\sim 10^{-4}$ мол. %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение динамической активности исходного угля СКТ и модифицированного (обработанного аммиаком и 0.3%-ным раствором иодистого калия) по отношению к фосфину в бескислородных средах проводилось при 293 К. Были сняты выходные кривые адсорбции фосфина (0.1 об. %) из гелия. Расход газа составлял 40 мл/мин. Значения удельно-очищаемого количества M (л/кг), т.е. количество газа (л), которое может быть очищено 1 кг адсорбента до проскока фосфина за слой, составили 1600 л/кг для исходного угля СКТ и 3000 л/кг для модифицированного угля. Нами были сделаны динамические опыты на колонках разной длины (5, 10, 20) $\times 10^{-2}$ м. Активность модифицированного угля не менялась ($M = 3000$ л/кг) и была почти в 2 раза выше, чем на исходном угле СКТ.

Следует отметить, что после окончания опыта фосфин как с угля СКТ, так и с модифицированного угля легко сдувается гелием так, что адсорбционный фронт фосфина и “антифронт” практически совпадают. Это свидетельствует о том, что в указанных условиях идет в основном процесс физической хорошо обратимой адсорбции. Значения M , хотя и несколько различаются за счет модификации структуры и поверхности угля, но значительно ниже соответствующих значений, полученных нами для цеолитов [11]. Поэтому в тех случаях, когда необходимо организовать процесс очистки газовых потоков от фосфина (или арсина) с последующим выделением последних для повторного использования следует использовать цеолиты типа А и X. При этом, однако, остается проблема утилизации концентратов этих гидридов, если их последующее использование не предусматривается.

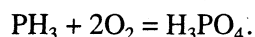
Присутствие кислорода в смеси (до 0.8 об. %) несущественно увеличивает значения M для исходного угля (с 1600 до 2700 л/кг), возможно, за

счет незначительного вклада хемосорбционного процесса окисления фосфина.

Дальнейшие исследования были посвящены изучению процесса поглощения фосфина модифицированными образцами угля СКТ в присутствии кислорода и влаги, т.е. процессов, в которых осуществлялся каталитический перевод фосфина в фосфорную кислоту и поглощение последней углем.

Такой хемосорбционный процесс был практически необратим и позволял переводить фосфин в нелетучее соединение, т.е. одновременно с очисткой газового потока от фосфина осуществлялась и удобная в практическом отношении утилизация извлеченного гидрида.

Динамические характеристики такого процесса, очевидно, являются следствием взаимного влияния скорости подаваемого потока и скорости каталитической реакции окисления фосфина в фосфорную кислоту по суммарной реакции



В этой связи было исследовано влияние на динамические характеристики процесса соотношения кислорода и фосфина в газовом потоке, количества модификатора (KI), скорости потока, температуры и влажности. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Анализ полученных результатов показывает, что несмотря на то, что по стехиометрии реакции соотношение концентраций фосфина и кислорода должно быть 1 : 2, уже при уменьшении этого соотношения от 1 : 8 до 1 : 6 наблюдается заметное снижение скорости реакции окисления. Это приводит к тому, что удельное очищаемое

Таблица 1. Значения M (л/кг) при адсорбции микропримеси фосфина (~0.1 об. %) из гелия в присутствии кислорода на угле СКТ и модифицированных углях СКТ при различных температурах (v – скорость потока, мл/мин)

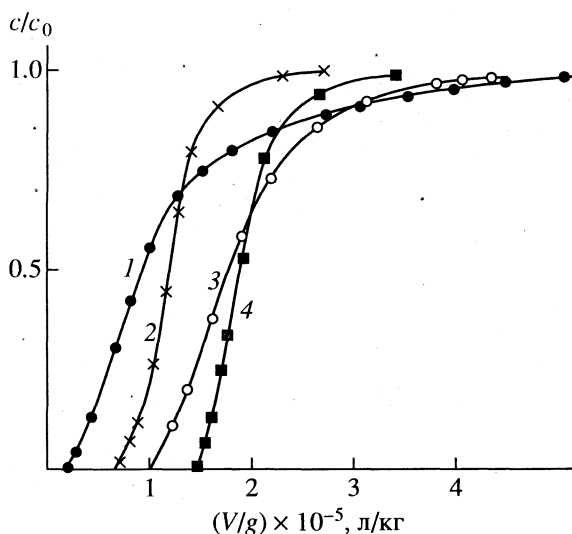
T, K	$PH_3 : O_2$	v	M
СКТ			
293	1 : 8	33.7	2700
СКТ + NH_3 + 0.3% KI			
293	1 : 6	30.8	72000
293	1 : 8.7	30.9	110000
293	1 : 9	31.3	108000
343	1 : 9.6	31.9	150000
СКТ + NH_3 + 0.3% KI + пары воды			
343	1 : 9.6	30.3	144000
СКТ + NH_3 + 2% KI			
293	1 : 9.5	29.4	130000
323	1 : 9.5	23.3	140000
343	1 : 9.5	29.4	150000

количество гелия снижается в $\sim 1.5 - 1.6$ раза. Кроме того, следует отметить, что при температуре 293 К всегда наблюдается в начале опыта проскок фосфина, а затем его отдувка. При этом в случае, когда отношение концентраций $c_{\text{РН}_3}/c_{\text{О}_2} \approx 1 : 8 - 1 : 9$, отдувка осуществляется достаточно быстро, и основной проскок фосфина начинается с "нулевых" концентраций, а при $c_{\text{РН}_3}/c_{\text{О}_2} \approx 1 : 6$ отдувка идет очень медленно и фон РН_3 сохраняется вплоть до начала основного проскока. Следует отметить, что результаты параллельных опытов хорошо согласовывались между собой, в том числе и при изменении навески адсорбента в 1.6 раза.

В дополнение к приведенным данным важно отметить, что увеличение скорости потока до 40 - 60 мл/мин приводит к практически мгновенному проскоку фосфина с концентрацией, близкой к исходной. Все эти факты свидетельствуют о том, что каталитическая реакция идет с относительно небольшой скоростью, зависящей от концентрации кислорода, и характеризуется периодом индукции, который также зависит от концентрации кислорода.

С практической точки зрения процесс следует проводить с относительно малыми линейными скоростями потока (~ 4 м/мин) при значительном избытке кислорода. Изменение количества нанесенного модификатора (КИ) от 0.3 до 2% незначительно влияет на значения M при 293 К и практически не влияет на величину M при 343 К.

Температурная зависимость динамических характеристик процесса показывает, что энергия активации каталитической реакции достаточно



Выходные кривые адсорбции арсина (1, 2) и фосфина (3, 4) на модифицированном угле СКТ + NH_3 + 0.3% КИ при 293 К (1, 3) и 343 К (2, 4).

велика, так что незначительное повышение температуры до 323 и 343 К приводит к существенному увеличению значений M за счет уменьшения размытия выходных кривых и, одновременно, к резкому снижению "периода индукции" так, что уже при 323 К не наблюдается "первичного" проскока фосфина. Это означает, что проведение процесса при повышенных температурах существенно улучшает динамические характеристики процесса и, по-видимому, обеспечивает более глубокое извлечение фосфина из очищаемого потока. На рисунке приведены выходные кривые адсорбции гидридов в координатах приведенная концентрация c/c_0 (c_0 — исходная концентрация вещества) — удельный объем вышедшего газа V/g (л/кг), на модифицированном угле СКТ при 293 и 343 К. Проведение процесса во влажном газовом потоке ($\sim 1.5 - 2\%$ паров воды) не оказывало сколько-нибудь заметного влияния на динамические характеристики процесса (табл. 1).

Особый интерес представляет обсуждение причин, приводящих к достаточно сильно размытым выходным кривым фосфина. Из двух возможных причин: падение активности катализатора во времени и уменьшение количества катализатора, доступного для фосфина, за счет заполнения пор угля фосфорной кислотой нельзя однозначно выделить одну. Так, остановка опыта на 10 ч после начала основного проскока фосфина привела по нашим данным к резкому снижению скорости каталитической реакции. С другой стороны, оценочный расчет количества поглощенного фосфина (\bar{c}_∞) или, что то же самое, количества образовавшейся в порах угля фосфорной кислоты к моменту совпадения концентраций фосфина на входе и выходе из колонок, показывает, что процесс заканчивается тогда, когда вся пористая структура угля ($\sim 0.5 \text{ см}^3/\text{г}$) заполнена фосфорной кислотой. При этом значения \bar{c}_∞ практически одинаковы во всех опытах, в том числе и при соотношении $c_{\text{РН}_3}/c_{\text{О}_2} \sim 1 : 6$. В этой связи основным фактором, определяющим снижение скорости каталитической реакции и соответственно размытие выходной кривой, можно, по-видимому, считать уменьшение количества катализатора, доступного для контакта с фосфином и значительное диффузионное торможение реакции.

Исследование процессов поглощения арсина проводилось по той же схеме, что и в случае фосфина. При 293 К были сняты выходные кривые адсорбции арсина (0.1 об. %) из гелия на угле СКТ и модифицированном угле. Значения M составили соответственно 5600 и 5900 л/кг, т.е., как и следовало ожидать, при физической адсорбции арсин адсорбируется сильнее фосфина.

При добавлении к потоку кислорода ($\sim 1\%$) адсорбция арсина на угле СКТ, так же, как и в

Таблица 2. Значения M (л/кг) при адсорбции микропримеси арсина (~0.1 об. %) из гелия в присутствии кислорода на угле СКТ и модифицированном угле СКТ при различных температурах (v – скорость потока, мл/мин)

T, K	$AsH_3 : O_2$	v	M
СКТ			
293	1 : 9.5	30.3	9900
СКТ + NH_3 + 0.3% KI			
293	1 : 9.5	25.6	15200
293	1 : 9.5	52.2	9300
323	1 : 9.5	24.7	55800
323	1 : 9.5	52.9	23200
343	1 : 9.5	26.3	71300
СКТ + NH_3 + 0.3% KI + пары воды			
323	1 : 9.5	23.0	50400

случае фосфина, возрастает до 9900 л/кг. При переходе к модифицированному углю СКТ наблюдается резкое увеличение поглощения арсина, т.е. и в этом случае идет каталитическая реакция окисления арсина в соответствующую кислоту. В табл. 2 представлены полученные результаты по поглощению арсина при различных условиях опыта. В целом влияние температуры, скорости потока и влажности на динамику поглощения арсина модифицированным углем аналогично описанному выше для фосфина, отметим лишь некоторые отличия.

При всех исследованных температурах и скоростях потоков, “первичного” проскока арсина не наблюдается, т.е. каталитическая реакция окисления не имеет заметного периода индукции. В этой связи удалось снять выходные кривые арсина при 293 и 323 К и при различных скоростях потока (~25 и 50 мл/мин), хотя сама реакция окисления арсина идет медленнее и ее скорость более резко растет с температурой. Так, увеличение скорости в 2 раза приводит к существенному уменьшению значений M , а повышение температуры – к его значительному росту. При этом с ростом температуры отношение M_{PH_3}/M_{AsH_3} падает от ~7 до ~2, т.е. можно предположить, что энергия активации реакции в случае арсина существенно больше.

Проведение процесса во влажном (~1.5 - 2% паров воды) потоке весьма незначительно влияет, как и в случае фосфина, на динамику поглощения арсина (табл. 2).

С практической точки зрения поглощение арсина из газовых потоков лучше проводить также при повышенных температурах. При этом повышение температуры позволяет в существенно большей степени, чем в случае фосфина, увеличивать значения M . Значения \bar{c}_∞ сохраняют во всех случаях (скорость, температура, влажность потока) приблизительно постоянные значения, соответствующие заполнению пор образующейся кислотой.

Таким образом, можно, по-видимому, считать, что реакции окисления арсина и фосфина требуют значительного избытка кислорода и протекают по однотипным кинетическим схемам. При этом за счет более высокой энергии активации в случае арсина скорость реакции меньше, но более заметно изменяется с ростом температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов В.И., Ефремов А.А., Зельвенский Я.Д. // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1974. Вып. 81. С. 52.
2. Андреев Е.А., Кавтарадзе Н.Н. // Докл. АН СССР. Отд. хим. наук. 1948. Т. 60. С. 7.
3. Андреев Е.А., Кавтарадзе Н.Н. // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук 1952. № 6. С. 1121.
4. Коверя В.М., Монин В.Я., Белаков Б.П. Серия: Охрана окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. М., 1986. 40 с.
5. Богданов В.М., Мойсейчук О.В., Шумяцкий Ю.И. // Журн. прикл. химии. 1987. № 5. С. 1119.
6. Colabella J.M. // J. Crystal Growth. 1988. V. 92. P. 189.
7. Богданов В.М., Варпанетян Р.Ш. и др. Патент России № 1655540 А1, 1991 г.
8. Dubinin M.M. // Progress in Surface and Membrane Sci. 1975. V. 9. P. 1 - 70.
9. Кузнецова Т.А., Егоров Е.Н., Толмачев А.М. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 10. С. 2585.
10. Кузнецова Т.А., Егоров Е.Н., Толмачев А.М. Деп. в ВИНТИ, № 3082-82.
11. Толмачев А.М., Кузнецова Т.А., Егоров Е.Н., Орлов В.Ю. // Высокочистые вещества. 1988. № 2. С. 65.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.124

ПЕРЕХОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ РЕАКЦИЙ ХЛОРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ
В ГАЗОВОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ

© 1996 г. В. А. Тихомиров*, А. В. Судаков*,
И. В. Ростов*, М. В. Базилевский*, В. В. Смирнов**

*Государственный научный центр Российской Федерации

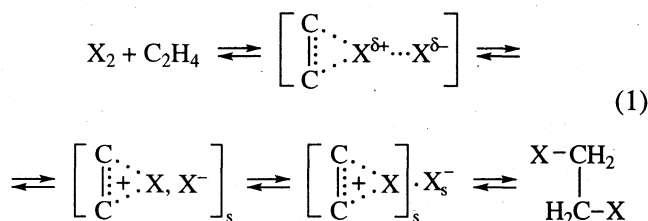
"Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова", Москва

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

Поступила в редакцию 08.08.94 г.

Полуэмпирическими методами AM1, PM3 и MINDO/3 найдены переходные состояния (ПС) реакций хлорирования этилена и *цис*-2-бутена в газовой фазе и с учетом влияния среды. Для хлорирования этилена в газовой фазе обнаружены два типа ПС: одно малополярное, соответствующее молекулярному механизму присоединения, и другое – полярное, отвечающее ионному присоединению. Для хлорирования бутена в газовой фазе также найдены два ПС: одно соответствующее молекулярному присоединению, другое – замещению. Вычислены энергии ПС для реакций в газовой фазе (по методу AM1 56 и 60 ккал/моль для присоединения к этилену и *цис*-2-бутену и 57 ккал/моль для замещения в 2-бутене). Другими использованными методами расчета также получены высокие энергии ПС. При учете влияния полярной среды на потенциальных поверхностях найдено по два ПС присоединения: малополярные с практически той же геометрией, как и в газовой фазе, и полярные, соответствующие ионному механизму реакции. Для полярных ПС характерны большие расстояния Cl–Cl (~2.8 Å), а их энергии в модельном растворителе с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 10$ также высоки (~45 ккал/моль) для обеих реакций.

Наибольшее распространение получили представления о ионном механизме реакции хлорирования олефинов (см., например, обзор [1]). Бимолекулярная ионная реакция может быть представлена цепочкой элементарных превращений:



Представления о ионном механизме удовлетворительно согласуются с результатами по галогенированию в полярных средах, но кинетические и структурные данные о реакциях в газовой фазе, в концентрированных растворах и в неполярных растворителях заставляют предположить существование других механизмов, в частности радикального и молекулярного [2 - 5].

Решение вопроса о механизме галогенирования в различных условиях затрудняется недостатком не только информативных экспериментальных данных, но и модельных квантово-химических расчетов. Имеющиеся расчеты [6 - 8] относятся либо только к газофазным процессам,

либо содержат косвенные данные по ионному механизму хлорирования в растворе. Расчеты реакций галогенирования с явным учетом влияния среды на поверхность потенциальной энергии (ППЭ) нам неизвестны.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В данной работе представлены результаты систематических квантово-химических расчетов геометрического и электронного строения и энергий ПС реакций хлорирования олефинов: этилена и *цис*-2-бутена. В качестве метода расчета с учетом результатов проведенного ранее расчета комплекса хлор-этилен [9] выбран полуэмпирический метод AM1 [10, 11]. Некоторые расчеты были также повторены с использованием методов PM3 [12] и MINDO/3 [13]. При расчете ПС реакций седловые точки на ППЭ идентифицировались по наличию единственного отрицательного собственного значения матрицы вторых производных по геометрическим параметрам. При расчете реакций в растворах влияние среды учитывалось в явном виде. Процедура учета эффектов растворителя детально описана ранее [14 - 16]. Она использует два параметра, определяющих

свойства растворителя: диэлектрическую проницаемость ϵ и константу S , не зависящую от сорта атома.

Переходные состояния реакций хлорирования в газовой фазе

На ППЭ реакции хлорирования этилена



($\text{R}=\text{H}$) обнаружены два ПС, геометрия, энергия и электронное строение которых приведены на схемах I и IV и в табл. 1 и 2 (строки, обозначенные как AM1). Эти ПС отвечают двум разным механизмам реакции присоединения: молекулярному, схема I, и ионному, схема IV. Реакционный центр первого из них представляет собой почти плоский четырехугольник из тяжелых атомов с углом наклона фрагмента Cl_2 к связи $\text{C}-\text{C}$, составляющим $\sim 12^\circ$. Оба фрагмента почти не поляризованы, перенос заряда на фрагмент Cl_2 составляет 0.18 а. е. Вычисленный барьер составляет 56.3 ккал/моль без и 52.6 ккал/моль с конфигурационным взаимодействием (КВ), вычисленным с учетом всех конфигураций, построенных на четырех граничных молекулярных орбиталях (МО) – двух занятых и двух свободных. Сольватация вследствие малой поляризации не должна существенно понизить его энергию (далее это будет показано). ПС ионного механизма отличается существенно большим расстоянием между атомами (2.55 Å) и высокой поляризацией связи $\text{Cl}-\text{Cl}$, перенос заряда на фрагмент $\text{Cl}-\text{Cl}$ составляет 0.515 а. е. Энергия этого ПС составляет 70.2 ккал/моль относительно реагентов. Высокие барьеры противоречат наблюдаемым большим скоростям хлорирования олефинов [5]. Данное противоречие можно связать с особым положением этилена среди олефинов, и высокие скорости хлорирования его гомологов могли бы объясняться индуктивным эффектом заместителей. Для выяснения роли алкильных заместителей был проведен расчет ППЭ реакции (2) хлорирования *цис*-2-бутена ($\text{R}=\text{CH}_3$).

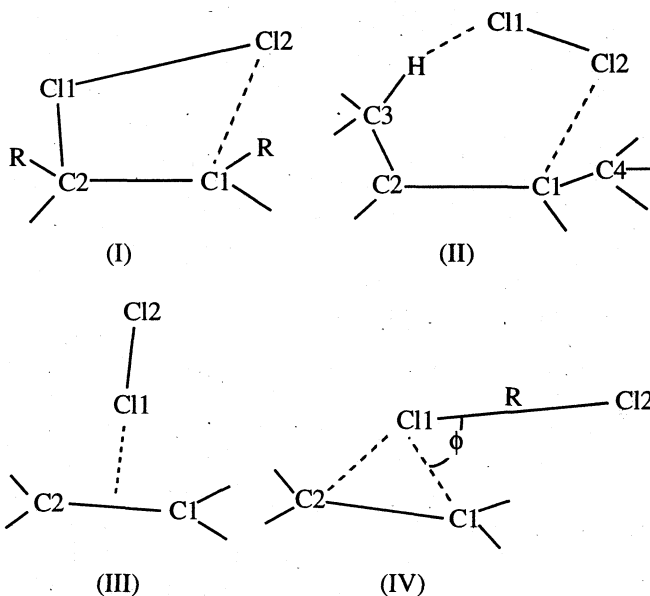
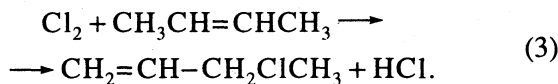


Рис. 1.

ПС реакции (2) с *цис*-2-бутеном по геометрии и зарядовому распределению (схема I и строки AM1 в табл. 1 и 2), близко к ПС молекулярного присоединения к этилену. Реакционный центр представляет собой почти плоский четырехугольник, фрагменты слабо поляризованы, перенос заряда на Cl_2 составляет -0.24 а. е. Вычисленный барьер реакции высок и понижается при учете КВ от 59.7 только до 50.7 ккал/моль.

Кроме ПС реакции (2) на ППЭ реакции хлорирования *цис*-2-бутена было найдено ПС замещения



Реакционный центр этого ПС представляет собой шестичленный цикл из поляризованных связей,

Таблица 1. Геометрия ПС (Å, град) и барьеры (ккал/моль) реакций присоединения хлора к этилену (1) и *цис*-2-бутену (2)

Метод	Субстрат	U^\ddagger	C1C2	C2Cl1	Cl1Cl2	Cl2C1	C1C2Cl1
AM1 (схема I)	1	56.3	1.43	1.89	2.09	2.36	96.1
	2	59.7	1.44	1.89	2.11	2.40	96.4
AM1 (схема IV)	1	70.2	1.46	1.84	2.55	2.74	62.6
AM1 + сольватация (схема IV)	1	45.3	1.45	1.88	2.85	3.28	67.0
	2	44.9	1.45	1.92	2.80	3.68	69.0
PM3 (схема I)	1	41.9	1.39	2.08	2.25	2.30	94.8
	2	44.7	1.41	2.07	2.26	2.35	95.3
MINDO3 (схема IV)	1	1.5	1.42	1.83	2.15	2.33	72.2
	2	7.7	1.45	1.83	2.17	2.34	75.3

Примечание. В методах AM1 и PM3 схема I представляет ПС молекулярного механизма присоединения; схема IV в методе AM1 – ПС ионного механизма присоединения.

изображенный на схеме II; его геометрические параметры и зарядовое распределение представлены в табл. 3 и 4 в строках AM1. ПС реакции замещения было найдено ранее для реакции хлора с хлорпропенами [8]; в этом расчете вычисленные методом MINDO/3 энергии ПС для замещения значительно ниже барьеров присоединения. В нашем расчете вычисленный барьер реакции (3) лишь на 3 ккал/моль ниже энергии ПС реакции присоединения.

Наконец, для системы хлор + *цис*-2-бутен был найден минимум, соответствующий комплексу аксиального строения, подобному молекулярному комплексу хлора с этиленом [9]. В нем молекула хлора расположена над двойной связью перпендикулярно плоскости *цис*-2-бутена (схема III). Расстояние от двойной связи до ближайшего атома хлора составляет 2.75 Å, энергия комплекса относительно изолированных молекул –0.7 ккал/моль.

Таблица 2. Заряды на атомах ПС реакций присоединения хлора к этилену (1) и *цис*-2-бутену (2)

Метод	Субстрат	C1	C2	Cl1	Cl2
AM1 (схема I)	1	-0.144	-0.178	-0.032	-0.155
	2	-0.067	-0.115	-0.032	-0.203
AM1 (схема IV)	1	-0.283	-0.103	0.217	-0.732
AM1 + сольватация (схема IV)	1	0.006	-0.093	0.243	-0.963
	2	0.082	-0.043	0.173	-0.940
PM3 (схема I)	1	-0.197	-0.059	-0.050	-0.041
	2	-0.155	-0.042	-0.040	-0.094
MINDO3 (схема IV)	1	0.324	-0.001	0.021	-0.445
	2	0.335	0.042	-0.040	-0.450

Таблица 3. Геометрия ПС (Å) и барьер реакции (ккал/моль) замещения в *цис*-2-бутене (схема II)

Метод	U^\ddagger	C1C2	C2C3	C3H	HCl	ClCl	ClC1
AM1	55.6	1.44	1.41	1.34	1.73	2.10	1.91
PM3	42.4	1.41	1.42	1.25	1.70	2.29	2.08
MINDO3	-1.7	1.45	1.41	1.29	1.45	2.21	1.85

Таблица 4. Заряды на атомах ПС реакции замещения в *цис*-2-бутене (схема II)

Метод	C1	C2	C3	H	Cl1	Cl2
AM1	-0.261	0.123	-0.378	0.312	-0.393	0.010
PM3	-0.204	0.082	-0.287	0.230	-0.382	0.103
MINDO3	0.137	0.174	-0.108	0.240	-0.421	-0.066

Переходные состояния реакций хлорирования в растворе

С точки зрения сравнения с экспериментальными данными более интересны расчеты хлорирования олефинов в растворителях, где, вероятно, конкурируют два механизма присоединения – молекулярный и ионный. Последний реализуется только в полярной среде и, следовательно, может быть корректно смоделирован только в расчете с учетом ее влияния. Найденное в газовой фазе ПС ионного типа для присоединения хлора к этилену оказалось значительно более высоким по энергии, чем молекулярное. Вопрос состоит в том, насколько значительно в полярном растворителе понижается энергия ионного ПС по сравнению с молекулярным. В данном разделе изложены результаты расчетов влияния среды на ППЭ реакции (2). Для расчетов выбрано $\epsilon = 10$, что соответствует типичным растворителям, используемым при проведении реакций хлорирования. Константа S принята равной 1.2.

Поиск седловых точек на ППЭ реакции (2) в растворе проводился по следующей схеме. Сначала были построены ППЭ от двух независимых координат без учета влияния среды, и затем для каждой точки поверхности при фиксированной геометрии был выполнен расчет энергии сольватации. Такая схема позволяет избежать слишком большого объема вычислений. Проверка показывает, что геометрические параметры не сильно поляризованных фрагментов мало меняются при оптимизации в среде по сравнению с их газофазными значениями. Полярным фрагментом в рассчитываемой системе является связь Cl–Cl, но она при построении ППЭ учитывается явно, являясь одной из координат ППЭ. Более чувствительным к влиянию среды оказывается распределение зарядов на атомах реагентов, изменение которых при переходе из газовой фазы в растворитель также учитывается в используемой схеме расчета. Поэтому описанный способ вычислений дает достаточно достоверные результаты. Существенный недостаток такого подхода заключается в том, что седловая точка, отвечающая ПС, определяется только по рельефу двухмерной ППЭ и не идентифицируется по собственным значениям гессиана. Расчеты проводились без учета КВ, поскольку в минимальном базисе среди возбужденных МО нет орбиталей со сколько-нибудь значительным весом атомной орбитали (АО) хлора. Следовательно, конфигурации с переносом заряда не учитываются, и в результате КВ маскирует гетеролитический разрыв связи Cl–Cl.

В качестве независимых координат реакции выбраны расстояние $R(\text{Cl}-\text{Cl})$ и угол $\phi(\text{C1}-\text{Cl1}-\text{Cl2})$ (схема IV); $\phi = 160^\circ$ соответствует аксиальному комплексу.

Рельеф ППЭ с учетом растворителя оказывается следующим. Седловые точки, соответствующие малополярным ПС, сохраняются. Их геометрия практически не меняется по сравнению с газофазной, энергия понижается для реакции с этиленом до 53.5 ккал/моль, а для реакции с *цис*-2-бутеном – до 56.2 ккал/моль. Далее на обеих ППЭ найдены седловые точки с координатами $R = 2.85 \text{ \AA}$ и $\phi = 85^\circ$ для реакции с этиленом и $R = 2.80 \text{ \AA}$ и $\phi = 100^\circ$ для реакции с *цис*-2-бутеном (схема IV), отвечающие ПС ионного механизма. Они характеризуются значительно большими расстояниями Cl–Cl, чем даже найденное в ПС ионного типа для присоединения к этилену в газовой фазе. Геометрия и зарядовые распределения в них в соответствии со схемой IV представлены в табл. 1 и 2. Реакционный центр в обоих случаях представляет собой плоский четырехугольник, как и ПС молекулярного механизма, но отличается тем, что ближайший атом хлора расположен над связью C–C, а связь Cl–Cl фрагмента Cl₂ сильно растянута и поляризована. В реакции с этиленом длина Cl–Cl составляет 2.85 Å, заряд на уходящем атоме Cl равен –0.963 а. е., а перенос заряда на фрагмент Cl₂ в ПС составляет 0.720 а. е. Без учета среды заряд на уходящем атоме Cl для этой структуры составляет –0.78 а. е. Вычисленная высота барьера ионного присоединения составляет 45.3 ккал/моль. Она складывается из газофазной теплоты образования структуры ПС (77.9 ккал/моль) и энергии сольватации (–31.3 ккал/моль). Энергия изолированных реагентов в том же растворителе 1.3 ккал/моль. Соответствующие значения для реакции с *цис*-2-бутеном: $R(\text{Cl}–\text{Cl}) = 2.80 \text{ \AA}$, заряд на уходящем атоме хлора –0.940 а. е., перенос заряда на Cl₂ –0.767 а. е. Высота барьера 44.9 ккал/моль складывается из газофазной теплоты образования и энергии сольватации (55.8 и –28.5 ккал/моль соответственно), сумма теплот образования изолированных реагентов в растворителе составляет –17.6 ккал/моль.

Поскольку конфигурация седловых точек на ППЭ не должна зависеть от координат, в которых она вычислена, в качестве дополнительной проверки был проведен расчет двухмерных ППЭ с использованием других координат: $R(\text{Cl}–\text{Cl})$ и расстояния R между серединами связей C–C и Cl–Cl. Геометрические параметры полученных в этих расчетах ПС полностью совпали с приведенными выше.

Найденное ПС, естественно, приводит к *транс*-продукту. Действительно, при $R = 2.85 \text{ \AA}$ (в седловой точке) расстояние $(\text{C}1–\text{Cl}1) \approx (\text{C}2–\text{Cl}1) \approx 1.89 \text{ \AA}$, а $\text{C}1–\text{Cl}2$ составляет 3.3 Å и уменьшается до 1.85 Å при $\phi = 40^\circ$, когда атом Cl₂ расположен в плоскости этилена. В ПС первая связь C1–Cl1 уже сформирована. Если учесть, что вторая связь C1–Cl2 образуется при $R > 2.85 \text{ \AA}$ (за точкой ПС), то по-

нятно, что она формируется при конфигурации, когда два атома Cl расположены по разные стороны плоскости этилена. Именно такова геометрия 1,2-дихлорэтана, отвечающая минимуму на ППЭ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учет влияния среды оказывается для исследованных реакций нетривиальным. Оно состоит в существенной трансформации газофазных ППЭ в области стационарных точек, соответствующих ПС ионного механизма.

Вычисленные методом AM1 энергетические барьеры реакций присоединения хлора к этилену и *цис*-2-бутену оказались высокими. Для газовой фазы этот результат не является неожиданным. Четырехцентровое ПС присоединения хлора к олефину, запрещенного по Вудворду–Гоффману, должно характеризоваться высоким потенциальным барьером и несимметричной геометрией. Но в полярном растворителе энергии седловых точек также оказались высокими. Наблюдаемые на практике скорости хлорирования свидетельствуют о существовании механизмов присоединения с намного меньшими энергиями активации [5]. Могут быть два предположения. Первое состоит в том, что используемый метод расчета неадекватен, например вследствие плохих параметров метода для галогенов. Действительно, ошибки в расчете теплоты образования молекулы хлора методами уровня NDDO велики (табл. 5). Надежда на компенсацию ошибок при вычислении разностей энергий далеко не всегда оправдана. Например, из табл. 5 видно, что ошибки рассчитанных теплот образования реагентов и продуктов различаются. Погрешности метода AM1 проявляются уже при расчете энергии молекулярных комплексов хлора с этиленом и *цис*-2-бутеном. Экспериментальные энтальпии образования комплексов замещенных олефинов по абсолютной величине выше энергий комплексов с этиленом [5]. Расчет методом AM1 дает противоположные результаты. Чтобы оценить ошибки, вносимые методом расчета, мы повторили некоторые вычисления полуэмпирическими методами PM3 и MINDO/3.

Метод PM3 для реакций (2) и (3) с этиленом и *цис*-2-бутеном в газовой фазе дает геометрию ПС, близкую к вычисленной методом AM1 (табл. 1 и 3). Высоты барьеров хотя и ниже на 14–16 ккал/моль, чем предсказывает метод AM1, остаются выше 40 ккал/моль. Энергии структур, отвечающих седловым точкам реакций (2) метода AM1, рассчитанные методом PM3 в растворителе с $\epsilon = 10$, оказались равными 26.7 ккал/моль для присоединения к этилену и 27.9 ккал/моль – к *цис*-2-бутену. Барьеры оказываются также высокими, и в целом метод PM3 дает качественно те же результаты, что и метод AM1.

Таблица 5. Теплоты образования реагентов и продуктов реакций (2) и (3), ккал/моль

Реагент	AM1	PM3	MINDO3	Опыт
Хлор	-14.2	-11.6	0.8	0
Этилен	16.4	16.6	19.2	12.5
<i>цис</i> -2-бутен	-2.2	-3.6	-5.5	-1.9
Дихлорэтан	-33.8	-24.7	-35.6	-31
2,3-дихлорбутан	-42.5	-38.2	-46.0	(-46)
3-хлорбутен-1	-6.3	-4.1	-8.1	(-9)
Хлорониевый катион	216.6	218.7	184.9	204
Хлорид-анион	-37.7	-51.2	-32.2	-55.9

Примечание. Приведены экспериментальные данные [12, 17 - 19]; в скобках – оценка по данным [19] с использованием правила аддитивности.

Таблица 6. Энтальпия образования ионной пары хлорониевый катион–хлорид-анион, ккал/моль

Метод	$\Delta H_p(\text{г})$	$-E_{\text{сольв}}(\epsilon = 10)$	$\Delta H_p(\epsilon = 10)$
AM1	177	125	52
PM3	163	125	38
Опыт [17 - 19]	136	125	11

На первый взгляд, результаты расчетов методом MINDO/3, в котором хлор параметризован более удачно (табл. 5), отличаются от приведенных выше. Вычисленные этим методом газофазные ПС реакций (2) и (3) изображаются схемами IV и II, они близки по геометрии ПС методов AM1 и PM3, но значительно ниже по энергии (табл. 1 и 3), для замещения барьер лежит даже ниже реагентов. Причиной кажущегося отличия служит известная ошибка преувеличения методом MINDO/3 стабильности компактных структур, содержащих трехчленные циклы. В результате он ошибочно предсказывает образование комплексов, изображенных на схеме III, с расстояниями C–Cl < 2 Å и с энергиями –36.6 и –32.1 ккал/моль соответственно для этилена и *цис*-2-бутена. По-видимому, минимумы вблизи ПС замещения в хлорпропенах [8] имеют такое же происхождение. Как и для циклических структур метод MINDO/3 переоценивает стабильность структур с фрагментами C–H–Cl, и в то же время недооценивает притяжение на больших расстояниях, поэтому не предсказывает образования молекулярного комплекса хлора с олефинами. Исходя из того, что полученные в расчете минимумы, предсказывающие образование комплексов, являются артефактом метода расчета, а также учитывая, что расстояния C–Cl в комплексе типа III и в ПС присоединения IV различаются на ~0.15 Å, а в таком диапазоне расстояний ошибка расчета не сильно меняется (дви-

жение по углу C–C–Cl не сопровождается большим изменением энергии), разумно предположить, что барьеры реакций (2) и (3) согласно методу MINDO/3 не ниже соответствующих внутренних барьеров при переходе от комплексов III к ПС. Тогда вычисленная относительно реагентов энергия ПС присоединения хлора к этилену и *цис*-2-бутену должна составлять ~40 ккал/моль в газовой фазе и 25 ккал/моль в растворителе, т.е. быть того же порядка, что и полученная методами AM1 и PM3.

Адекватность современных полуэмпирических методов применительно к хлорированию олефинов можно приблизительно оценить, используя литературные данные о теплоте образования хлорониевого катиона [17] (по-видимому, приближенные) и аниона Cl⁻ [18]. Вычислим теплоту образования сольватно-разделенной ионной пары хлорониевый катион – хлорид-анион в цепочке превращений (1) по отношению к реагентам. Она представляет собой верхнюю границу энергии активации ионной реакции присоединения хлора к этилену. Результаты приведены в табл. 6 и свидетельствуют о том, что если оценка теплоты образования хлорониевого катиона в [17] верна, то полуэмпирические методы чрезмерно завышают барьер ионного механизма реакции. А это в свою очередь означает, что дальнейшее их исследование требует привлечения неэмпирических методов. Более того, для количественных расчетов требуется широкий базис. Так, расчет в базисе 3-21G [7] дает энергию хлорониевого катиона относительно этилена и хлор-катиона –144, в базисе 3-21G* –156 ккал/моль, тогда как по данным [12, 17, 18] эта величина составляет –107 ккал/моль.

Другое предположение (не исключающее первое) состоит в том, что наблюдаемые низкие энергии активации реакций хлорирования определяются каталитическим влиянием микропримесей, например ионов или следов воды. Влияние воды нами исследовано, оно оказывается действительно значительным (результаты будут опубликованы).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-4276), а также Международного научного фонда Сороса (проект M2G000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вьюнов К.А., Гинак И. // Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 273.
2. Poutsma H.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 2172.
3. Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Сергучев Ю.А. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1545.
4. Конюшенко В.П., Сергучев Ю.А., Стецюк Г.А. // Теорет. и эксперим. химия. 1973. Т. 9. С. 343.

5. *Сергеев Г.Б., Смирнов В.В.* Молекулярное галогенирование олефинов. М.: Изд-во МГУ, 1985.
6. *Bach R.D., Henneike H.F.* // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 5589.
7. *Yamabe S., Tsuji T.* // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 146. P. 236.
8. *Быков Д.Е., Смирнов В.В., Лованова С.В.* // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. С. 467.
9. *Смирнов В.В., Тихомиров В.А., Чудинов Г.Э.* // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 4. С. 14.
10. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.* // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
11. *Dewar M.J.S., Zoebisch E.G.* // J. Mol. Struct. 1988. V. 180. P. 1.
12. *Stewart J.J.P.* // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.
13. *Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H.* // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 1285, 1307.
14. *Chudinov G.E., Napolov D.V., Basilevsky M.V.* // Chem. Phys. 1992. V. 160. P. 41.
15. *Базилевский М.В., Чудинов Г.Э., Наполов Д.В.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. С. 691.
16. *Basilevsky M.V., Chudinov G.E., Napolov D.V., Timofe-eva L.M.* // Chem. Phys. 1993. V. 173. P. 345.
17. *Lias S.G., Bartness J.E., Liebman J.F., Holmes J.L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. № 1.
18. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Под ред. В.Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974.
19. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

О ПРИРОДЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФЕРРИСИЛИКАТОВ

© 1996 г. М. В. Вишнецкая*, А. Ю. Логинов**, И. И. Иванова**,
Б. В. Романовский**, В. Н. Романников***

* Государственная академия нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

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

*** Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт катализа, Новосибирск

Поступила в редакцию 17.08.94 г.

Сопоставлены ЭПР-спектральные характеристики и каталитические свойства феррисиликатов, подвергнутых окислительно-восстановительному и термопаровому воздействию. Установлено, что окислительные центры, которые участвуют в каталитической реакции, реализуют одноэлектронное окисление бензола с образованием его катион-радикала, это и инициирует его алкилирование пропиленом. Показано, что эти центры представляют собой высокодисперсные ферромагнитные кластеры, удерживающие хемосорбированный молекулярный кислород.

Каталитические свойства цеолитов обычно связывают с их кислотными центрами, которые формируются как следствие изоморфного замещения каркасных атомов кремния на трехвалентные катионы, в частности катионы Fe(III). В то же время роль последних в составе цеолитных катализаторов остается неясной. С этой точки зрения феррисиликаты весьма удобны как модельные системы для решения этой проблемы, поскольку различные валентные и координационные состояния атомов железа достаточно надежно идентифицируются радиоспектральным методом.

Для феррисиликатов известно [1 - 9] три типа сигналов ЭПР железа с g -факторами 4.3 (сигнал I), 2.0 (сигнал II) и 2.3 (сигнал III). Сигнал I обычно приписывают [1 - 5, 7 - 9] каркасным атомам железа; сигнал (II), который относят [1, 7 - 9] к внекаркасным ионам Fe(II), симметричен и имеет величину $\Delta H = 500 - 400$ Гс. При этом интенсивность сигнала II на гидратированных феррисиликатах соответствует примерно половине общей концентрации железа. Широкую интенсивную линию с $g = 2.3$ и $\Delta H = 1500$ Гс (сигнал III) с характерным температурным уширением и изменением g -фактора, а также с аномально высокой эффективной концентрацией центров (более 20^{21} спин/г) относят к ферромагнитным упорядоченным ионам железа, входящим в состав оксидных кластеров [2 - 11]. Кластеры, включающие эти ионы, формируются как в полостях цеолита, так и на внешней поверхности кристаллитов при окислительно-восстановительных обработках в результате агрегации парамагнитных частиц.

Ранее было показано [12], что ферромагнитные кластеры железа в цеолитах могут принимать непосредственное участие в образовании углеводородных катион-радикалов. Это было установлено для цеолита типа ZSM-5, содержащего

до 0.5 мас. % примесного Fe₂O₃. При адсорбции циклопентена как молекулы-зонда на этот катализаторе одновременно с появлением в спектре ЭПР сигнала катион-радикала циклопентена [12] регистрировали уменьшение интенсивности сигнала III ферромагнитного железа, причем с ростом количества адсорбированного углеводорода имело место антибатное изменение интенсивностей сигналов катион-радикала циклопентена и ферромагнитного железа вплоть до полного исчезновения последнего. В то же время сигнал I каркасного железа оставался практически неизменным. Эти результаты позволили предположить, что образование катион-радикалов не может быть непосредственно связано с каркасными атомами железа.

С другой стороны, каркасное железо в феррисиликатных системах может подвергаться гидролитической экстракции с образованием ферромагнитных кластеров, и этот процесс должен сопровождаться исчезновением кислотных центров катализатора. Если принимать ионную модель механизма каталитических реакций, то такие системы должны быть неактивны в реакциях кислотно-основного типа.

В связи с изложенным в данной работе сделана попытка оценить роль различных состояний железа в каталитических процессах на примере типичной ионной реакции – алкилирования бензола пропиленом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катализатора использовали декатионированный феррисиликат (Si/Fe = 70), в котором содержание алюминия не превышало 0.01 мас. %.

Все образцы перед опытами обрабатывали в течение 2 ч при 823 К в токе сухого азота. Реакцию проводили при 523 К, объемной скорости подачи бензола 10 ч^{-1} и мольном соотношении бензол : пропилен = 9 : 1. Термопаровую обработку проводили в токе влажного воздуха в течение 2 ч при 823 К.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре JES-3BS-Q в X-диапазоне ($\lambda = 3.2 \text{ см}$) при 77 и 298 К. Определение параметров спектра проводили путем сопоставления с эталонами дифенилпикрилгидразином (ДФПГ) и Mn/MgO .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты спектральных и каталитических измерений представлены в таблице и на рис. 1, 2. В спектрах ЭПР исходного и вакуумированного при 873 К феррисиликата наблюдали те же два типа сигналов, что и для железосодержащего алюмосиликата.

Контакт катализатора с реакционной средой не влияет на интенсивность сигнала каркасного железа: спектры ЭПР, полученные для образца до и после реакции, обнаруживают лишь незначительное (5%) уменьшение интенсивности сигнала I. В то же время сигналы ионнообменного железа полностью исчезали, и в спектре фиксировался интенсивный сигнал углеродистых отложений с $g = 2.0$. Таким образом, каркасное железо не меняет своей координации и степени окисления в ходе каталитических превращений, а другие формы железа в этих условиях становятся спектрально ненаблюдаемыми.

После регенерации катализатора воздухом при 823 К в течение 5 ч концентрации каркасного и ионнообменного железа уменьшились на 10 и 30% соответственно, и появился сигнал III ферромагнитных кластеров. При этом выход изопробилбензола увеличился на 20%, а побочных продуктов (*n*-пропил-, этил-, бутилбензолов и толуола) на порядок уменьшился.

При повторной обработке регенерированного катализатора водяным паром в течение 2 ч при 773 К появлялся новый симметричный сигнал IV с $g = 2.00$ и $\Delta H = 400 \text{ Гс}$ (рис. 1). Варьирование температуры регистрации спектров (77 и 290 К) выявило следующие особенности этого сигнала. При 77 К наблюдалось некоторое сужение сигнала с 400 Гс для однократно паропрообработанного образца до 200 Гс, а при температуре 290 К – с 200 до 62 Гс. Увеличение времени паропрообработки до 6 ч приводило к такому увеличению интенсивности сигнала, что расчет эффективных концентраций парамагнитных центров приводил к величинам на два порядка большим, чем реальное содержание железа в образце. Эти данные, а также зависимость ширины сигнала от

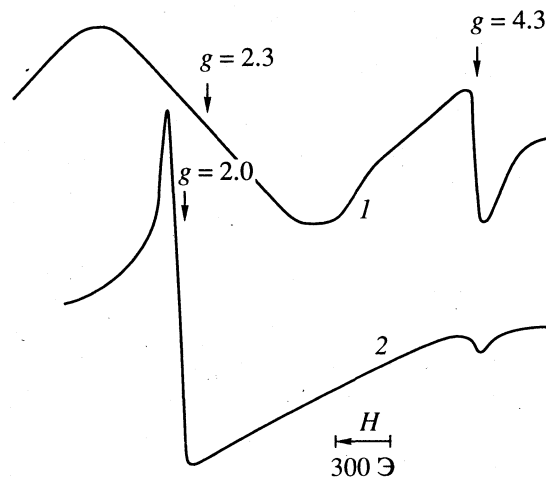


Рис. 1. Спектры ЭПР декатионированного феррисиликата (Si/Fe-70) при 298 К: 1 – свежеприготовленный, 2 – параобработанный образцы.

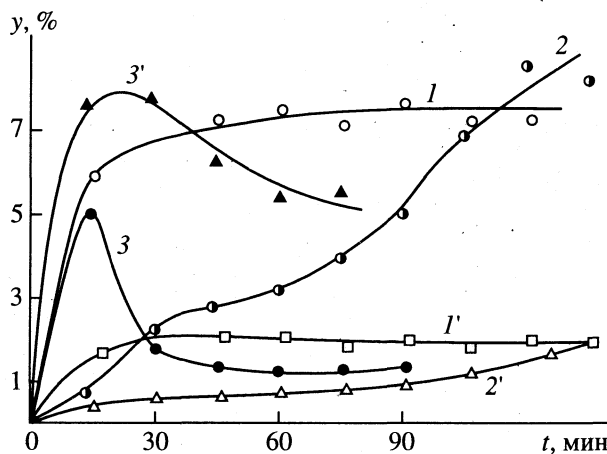


Рис. 2. Выход изопробилбензола (I, 2, 3) и *n*-пропилбензола (I', 2', 3') при алкировании бензола пропиленом на феррисиликате (573 К, 10 ч, $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{C}_3\text{H}_6 = 9 : 1$): 1, 1' – образец после длительной термопаровой обработки; 2, 2' – тот же образец после восстановления в H_2 , 6 ч, 823 К; 3, 3' – свежеприготовленный образец, восстановленный в H_2 , 6 ч, 823 К.

температуры регистрации спектров свидетельствуют о том, что, как и в случае сигнала III, природа сигнала IV связана с ферромагнитными, упорядоченными ионами железа.

После первичной термопаровой обработки концентрация каркасного железа уменьшилась в 2 раза (таблица), и сигнал III достиг своего наибольшего значения, в то время как каталитические данные (таблица) указывают на нестабильность работы такого катализатора: выход изопробилбензола в начале опыта составлял 6%, а через 1.5 ч снизился до 3%; содержание побочных продуктов при этом не изменилось.

Необходимо отметить, что при окислительной обработке феррисиликата падение интенсивности сигналов I и II, появление сигнала III с последующим переходом в сигнал IV протекали до полного перехода всех состояний железа в форму, соответствующую сигналу IV.

В то же время, вакуумирование образца при 820 К в течение 2 ч приводит к уменьшению интенсивности сигнала IV на 30% по сравнению с интенсивностью, полученной при температуре вакуумирования 470 К. Восстановить интенсивность этого сигнала удается только после длительного (4 - 6 ч) прогревания в токе сухого воздуха при 820 К. Возможно, что падение интенсивности сигнала IV при высокотемпературном вакуумировании связано с выделением кислорода из ферромагнитной фазы, так как при этом наблюдается выделение невымораживающегося при 77 К газа. С другой стороны, обработка окисленного образца водородом при 820 К приводит к обратимому исчезновению сигнала IV, и последующее окисление воздухом при этой температуре полностью восстанавливает сигнал IV.

Состояние IV химически более стабильно, чем все остальные формы железа. Действительно, если ферромагнитную форму железа (сигнал III) удастся удалить из катализатора при действии азотной кислоты, то железо, дающее сигнал IV, такой экстракции не поддается.

Таким образом, длительная термопаровая обработка катализатора приводит к полному удалению железа из каркаса, при этом интенсивность сигналом IV достигает предельного значения. Каталитические данные, так же как и данные ЭПР, указывают на достижение катализатором стабильного состояния, поскольку последующие окислительно-восстановительные и термопаровые обработки, а также обработка растворами кислот не влияют ни

Каталитические свойства (ИПБ, НПБ, МАБ – изо-пропилбензол, *n*-пропилбензол, моноалкилбензолы) и ЭПР-спектральные характеристики феррисиликата (*I* – интенсивность сигнала ЭПР)

Условия обработки	Состав катализатора, мас. %			<i>I</i> , отн. ед.			
	ИПБ	НПБ	МАБ	I	II	III	IV
N ₂ , 573 К*	7	0.6	0.6	100	100	0	0
O ₂ , 823 К, 5 ч	9	0.1	0.1	90	0	50	0
H ₂ O, 823 К, 2 ч	6	0.7	0.6	50	0	100	20
H ₂ O, 823 К, 6 ч	7.5	2	0.8	0	0	0	100
H ₂ , 823 К, 6 ч	4	0.8	1	0	0	0	0
H ₂ , 823 К, 6 ч*	5	7.5	3	100	0	0	0

* Свежеприготовленный катализатор.

на спектральные, ни на каталитические характеристики образца (рис. 2, кривые I и I').

Особый интерес представляют данные для образцов, обработанных в токе водорода при 823 К в течение 6 ч. Такая обработка восстанавливает все формы железа, кроме каркасного, до спектрально ненаблюдаемых. После восстановительной обработки каталитическая активность образца, прошедшего длительную термопаровую обработку и имеющего на поверхности только форму железа, дающего сигнал IV, уменьшилась в 2 раза (рис. 2, кривые 2 и 2'). Однако этот уровень активности был получен только через 2.5 ч после начал опыта, т.е. наблюдался длительный период разработки катализатора.

Таким образом, при полном отсутствии кислотных центров после восстановительной обработки, когда железо в ферромагнитных образованиях находится в степени окисления +2, образец не проявляет каталитической активности в реакции алкилирования бензола пропиленом. Можно было предполагать, что кислород, растворенный в сырье, при 573 К частично окисляет железо в ферромагнитных образованиях, однако в этом случае спектры ЭПР зафиксировали бы появление ферромагнитных кластеров, чего мы не наблюдали. Тогда остается полагать, что растворенный кислород образует комплекс с переносом заряда (КПЗ) с ферромагнитными кластерами и, реализуя одноэлектронное окисление бензола с образованием его катион-радикала, инициирует каталитическое алкилирование. Содержание молекулярного кислорода, введенного с сырьем, составляет $\sim 10^{18}$ молекул на 1 г катализатора, что обычно соответствует числу спектрально наблюдаемых катион-радикалов бензола.

Неожиданный результат был получен после обработки водородом свежеприготовленного образца, не имеющего еще ферромагнитных кластеров. Этот катализатор, содержащий в своей структуре каркасное и ионнообменное железо, медленно нагревали в токе водорода до 823 К и выдерживали при этой температуре 6 ч. После такой процедуры содержание изопропилбензола уменьшалось в 5 раз (рис. 2, кривые 3 и 3'), а *n*-пропилбензола на порядок увеличилось по сравнению с образцом, не подвергавшимся предварительной восстановительной обработке, т.е. скорость превращения бензола в начальный период опыта увеличивается в 2 раза и через 0.5 ч достигает обычного уровня.

По данным ЭПР восстановительная обработка не влияет на интенсивность сигнала каркасного железа. Железо в ионнообменном состоянии дает сигнал, который при высокотемпературном контакте с водородом исчезает. Концентрация протонных центров при этом, по данным [11], не меняется, а ионнообменное железо [13], которое

проявляется по спектрам ЭПР после адсорбции полярных молекул, отсутствует, так как адсорбция тщательно дегазированных паров воды при 298 К не приводит к появлению парамагнитного сигнала II.

Единственное объяснение, которое мы смогли дать полученным результатам, заключается в следующем. Высокотемпературная обработка водородом приводит к восстановлению ионнообменного железа(III) до металлического состояния. Атомарное железо, способное выполнять функции гидрирующего компонента [14, 15], реализует радикальные маршруты, которые приводят к предпочтительному образованию *n*-пропилбензола как основного продукта реакции; в рамках же ионного механизма для появления *n*-пропилбензола в реакции алкилирования требуется образование первичного карбениевого иона пропилена, что маловероятно.

Растворенный в сырье кислород окисляет металлическое железо, что снижает его гидрирующую-дегидрирующую функцию катализатора и уменьшает выход всех продуктов радикальных маршрутов. На поверхности восстановленного таким способом образца действительно содержится некоторое количество водорода, которое не удаляется при последующем вакуумировании, поскольку напуск кислорода при 673 К на такой образец привел к появлению воды на стенках ампулы.

Таким образом, полученные данные несомненно указывают на участие окислительных центров в каталитическом алкилировании бензола пропиленом на феррисиликатах, причем активные центры, по-видимому, представляют собой высокодисперсные ферромагнитные кластеры, удерживающие хемосорбированный молекулярный кислород.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Логинов А.Ю., Вишнецкая М.В., Воскобойников Т.В. и др. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 5. С. 1332.
2. Рудык Е.М., Вишнецкая М.В., Логинов А.Ю. // Там же. 1993. Т. 67. № 8. С. 1641.
3. Топчиева К.В., Шахновская О.Л., Росоловская Е.Н., Логинов А.Ю. // Там же. 1988. Т. 62. № 2. С. 319.
4. Топчиева К.В., Шахновская О.Л., Росоловская Е.Н., Логинов А.Ю. // Там же. 1988. Т. 62. № 2. С. 325.
5. Васильев Н.Г., Овчаренко Ф.Д. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 8. С. 1488.
6. Inuit T., Matsuda H., Yamase O. et al. // J. Catal. 1986. V. 98. № 2. P. 491.
7. Харламов Г.В., Романников В.Н., Кузнецов В.И., Ануфриенко В.Ф. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 5. С. 1182.
8. Kumar R., Ratnasamy P. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1990. V. 60. P. 43.
9. Ratnasamy P., Kumar R. // Catal. Today. 1991. V. 9. P. 329.
10. Ионе К.Г., Вострикова Л.А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 8. С. 393.
11. Брагин О.В., Кустов Л.М., Васина Т.В. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. № 6. С. 1393.
12. Вишнецкая М.В., Романовский Б.В. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 107.
13. Вишнецкая М.В., Пономарева О.А., Логинов А.Ю., Романовский Б.В. // Там же. 1993. Т. 67. № 10. С. 1960.
14. Ozin G.A., McCaffrey J.G. // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 9. P. 1397.
15. Крылов О.В. // Катализ неметаллами. Закономерности подбора катализаторов. Л.: Химия, 1967. 240 с.

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ**

УДК (541.124+541.128):(546.98+547.29+547.313)

**МЕХАНИЗМ ГИДРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ
ПРИ КАТАЛИЗЕ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ
С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ**

© 1996 г. Т. Е. Крон, Ю. Г. Носков, М. И. Терехова, Э. С. Петров

Государственный научный центр Российской Федерации

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

Поступила в редакцию 20.09.94 г.

Изучена кинетика гидрокарбоксилирования 1-гептена в диоксане (110°C) при катализе комплексом PdCl₂(Ph₃P)₂, концентрациях воды 1 - 10 моль/л, давлениях СО 0.6 - 3 МПа. Показано, что найденные зависимости начальных скоростей накопления региоизомерных продуктов реакции от давления СО, концентраций воды и трифенилфосфина согласуются с разработанной ранее схемой механизма с тремя типами гидридных комплексов – HPdClL₂-*m*(CO)_{*m*} (*m* = 0 - 2) – при условии необратимости формирования алкильных интермедиатов на маршрутах образования продуктов как линейного, так и разветвленного строения, а также привлечения дополнительного маршрута образования продукта линейного строения с участием комплекса с *m* = 2.

Расшифровка механизмов реакций гомогенно-каталитического карбонилирования олефинов монооксидом углерода занимает центральное место в решении проблемы управления региоселективностью этих практически важных процессов [1, 2]. Применительно к гидрокарбоксилированию стирола, катализируемому комплексом Pd(II) в присутствии трифенилфосфина, ранее была разработана пятимаршрутная схема механизма, позволившая объяснить закономерности влияния концентраций реагентов и компонентов каталитической системы на соотношение региоизомерных продуктов [3, 4]. Однако неясно, приложимы ли эти механические представления к ал-

кенам, которые в отличие от стирола более склонны к преимущественному образованию продукта линейного строения [2]. С целью получить ответ на этот вопрос нами изучена кинетика гидрокарбоксилирования 1-гептена при использовании каталитического предшественника – комплекса PdCl₂L₂ (здесь и далее L = Ph₃P) в условиях, аналогичных применявшимся в работах [3, 4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетические измерения выполняли при 110°C в 1,4-диоксане по методике [3]. Давление СО, концентрации воды, трифенилфосфина и

Начальные скорости накопления (ммоль/(л мин)) каприловой (*r*_I) и α-метилэнантовой (*r*_{II}) кислот и региоселективность (*S*) реакции (1) (R = *n*-C₅H₁₁) в зависимости от давления монооксида углерода (*p*, МПа), концентраций (моль/л) воды ([H₂O]); трифенилфосфина ([L])

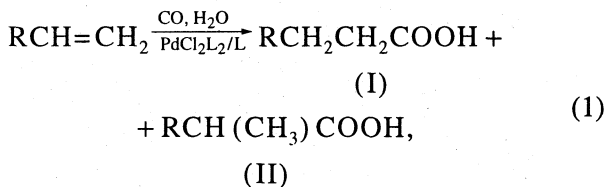
№	<i>p</i>	[H ₂ O]	[L]	<i>r</i> _I	<i>r</i> _{II}	<i>S</i>	№	<i>p</i>	[H ₂ O]	[L]	<i>r</i> _I	<i>r</i> _{II}	<i>S</i>
1	0.6	1.8	0.039	3.5	0.7	83	13	0.97	7.5	0.039	4.8	1.0	83
2	1.1	1.8	0.039	4.1	1.0	80	14	0.82	10.0	0.039	3.7	0.9	80
3	1.6	1.8	0.039	4.3	1.5	74	15	2.1	1.6	0.007	7.1	6.3	53
4	2.1	1.8	0.039	6.0	2.6	70	16	2.1	1.6	0.013	6.0	4.9	55
5	2.6	1.8	0.039	7.2	3.5	67	17	2.1	1.6	0.026	5.5	3.2	63
6	2.8	1.8	0.039	8.0	3.8	68	18	2.1	1.6	0.052	5.2	2.1	71
7	3.1	1.8	0.039	8.0	4.5	64	19	2.1	1.6	0.065	5.0	1.8	74
8	2.1	1.0	0.039	3.5	2.2	61	20	2.1	1.6	0.078	5.3	1.6	77
9	2.1	1.6	0.039	5.6	2.8	67	21	2.1	1.6	0.104	4.6	1.3	78
10	2.1	2.0	0.039	6.1	2.8	69	22	2.1	1.6	0.104	2.7	0.7	79
11	2.0	3.0	0.039	7.1	2.7	72	23	2.1	1.6	0.104	11.2	3.0	79
12	1.4	5.0	0.039	6.5	1.7	79							

Примечание. *S* = 100% × *r*_I / (*r*_I + *r*_{II}). Концентрация PdCl₂L₂ (моль/л) в опыте № 22 – 0.0033, № 23 – 0.013, в остальных – 0.0065. В опытах № 11 - 14 манометрическое давление 2.1 МПа скорректировано с учетом реальной концентрации СО в жидкой фазе при данном содержании воды.

комплекса палладия указаны в таблице; концентрация 1-гептена – 0.65 моль/л. Реакционную смесь анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [5]. Скорости накопления каприловой (r_I) и изомерной ей α -метилэнантовой (r_{II}) кислот определяли по начальному (до 20%-ной конверсии олефина) прямолинейному участку кинетических кривых. Параметры A_i в уравнениях кинетической модели определяли как и в [3, 4]. Снижение растворимости CO по мере увеличения концентрации воды в системе учитывали подстановкой в указанные уравнения “скорректированного” давления монооксида углерода (таблица), пропорционального изменению концентрации CO в жидкой фазе (подробности см. [3]).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для решения поставленной задачи необходима и достаточна информация о кинетических эффектах CO, воды и трифенилфосфина, к которым наиболее чувствительна региоселективность реакции:

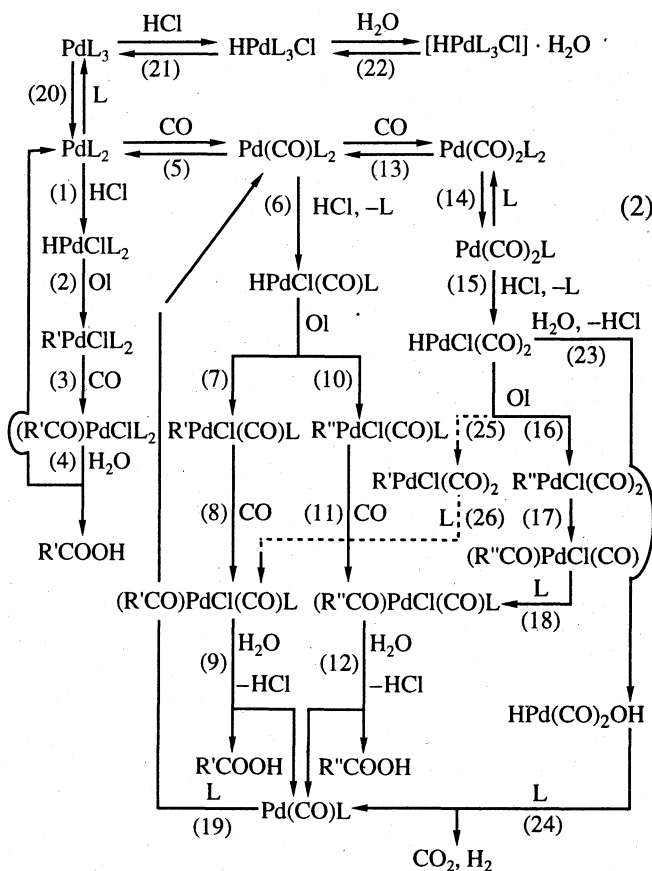


где R – алкил, арил. Данные по влиянию реагентов и компонентов каталитической системы на начальные скорости накопления региоизомерных кислот I, II (R = n -C₅H₁₁) приведены в таблице. Сопоставление их с результатами, полученными для R = C₆H₅ [3, 4], показывает, что конверсия 1-гептена осуществляется в среднем в 1.5 раза быстрее, чем стирола в тех же условиях и с преимущественным образованием продукта I, а не II, но кинетические закономерности обеих реакций во многом сходны.

Отметим прежде всего более низкий порядок r_I по давлению CO (0.55 против 1.1 для r_{II} ; в случае стирола 0.3 и 1.71 соответственно [3]); повышение обеих скоростей с ростом концентрации воды до 2 - 3 моль/л и последующее их понижение; более слабый по отношению к r_I ингибирующий эффект трифенилфосфина; близкий к первому порядок по концентрации катализатора. При этом, как и в реакции карбонилирования стирола, региоселективность по продукту I (S) понижается с ростом p (опыты № 1 - 7), повышается с увеличением [Ph₃P] (№ 15 - 21) и не зависит от концентрации комплекса Pd (№ 21 - 23); в целом значение S растет и с повышением [H₂O] (№ 8 - 14), хотя и в меньшей степени, чем в случае стирола.

Вместе с тем, в кинетике гидрокарбоксилирования обоих олефинов имеются и заметные различия. Так, для 1-гептена наблюдается более резкое понижение r_I с ростом [H₂O] от 3 моль/л, чем в реакции со стиролом, где отчетливо выраженный максимум аналогичной зависимости отмечен только для r_{II} . Ощутимо и уменьшение r_I с увеличением концентрации L, влияние которой на r_I при карбонилировании стирола в тех же условиях крайне незначительно. Отметим, наконец, усиление эффекта CO в образовании продукта I и, напротив, некоторое его ослабление по отношению к разветвленному изомеру II при переходе от стирола к алкену, о чем свидетельствуют противоположные изменения порядков скоростей r_I и r_{II} по давлению CO (см. выше).

По-видимому, механизмы гидрокарбоксилирования стирола и 1-гептена однотипны, но различаются в некоторых деталях, обуславливающих видоизменения кинетических закономерностей реакции (1) при замене R = C₆H₅ на R = C₅H₁₁. В этой связи напомним основные представления о механизме изучаемого процесса, обратившись к схеме (от приводимой в [4] она отличается нумерацией некоторых стадий и дополнительным путем образования продукта I, показанным пунктиром):



где OI – RCH=CH₂; R' – RCH₂CH₂–, R'' – R(CH₃)CH–.

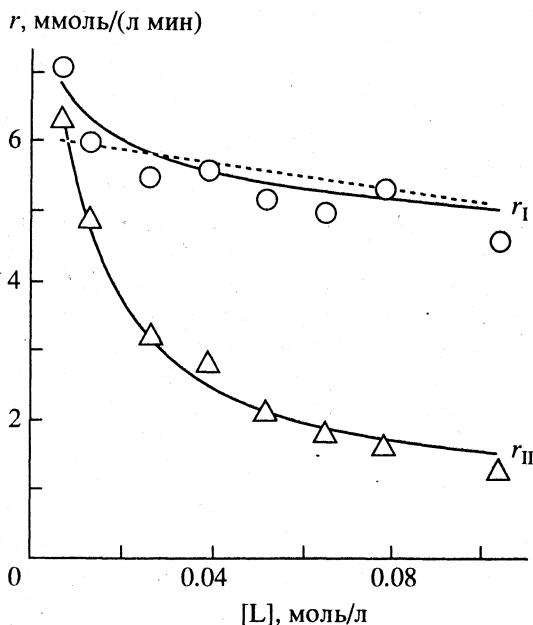


Рис. 1. Зависимости начальных скоростей образования каприловой (r_I) и α -метилэнантовой (r_{II}) кислот от концентрации трифенилфосфина; точки — эксперимент, линии — расчет по уравнениям (3)–(5), пунктир — расчет r_I в соответствии с кинетической моделью [4].

Согласно представлениям [3, 4] о механизме реакции (1), ключевая роль в нем отводится гидридным комплексам $\text{HPdClL}_{2-m}(\text{CO})_m$ ($m = 0 - 2$), генерируемым при действии HCl на комплексы Pd(O) (появляются в реакционной системе вследствие восстановления комплекса PdCl_2L_2 в присутствии CO и воды). Было показано, что внедрение стирола в связь H-Pd бис-фосфинового гидридного комплекса ($m = 0$) приводит исключительно к β -фенилэтильному интермедиату и далее к продукту I (маршрут N^1 , стадии 2.1–2.4), дикарбонильного ($m = 2$) — к α -метилбензильному и соответственно продукту II (маршруту N^4 , последовательность стадий 2.13–2.18, 2.12, 2.19), а при $m = 1$ осуществляются оба типа превращений (маршруты N^2 — стадии 2.6–2.9, 2.19 и N^3 — стадии 2.6, 2.10–2.12, 2.19). Кроме того, дикарбонильный комплекс принимает участие в побочном процессе образования CO_2 и H_2 (маршрут N^5 , последовательность стадий 2.13–2.15, 2.23, 2.24, 2.19).

Подчеркнем, что стадии образования α -метилбензильных интермедиатов (2.10 и 2.16) рассматриваются как квазиравновесные (на схеме это не показано), а β -фенилэтильных (2.2, 2.7) — как необратимые. В материальном балансе по катализатору учитывается ацильный комплекс $(\text{R}'\text{CO})\text{PdClL}_2$, а также комплексы $\text{Pd}(\text{CO})\text{L}_2$ и $[\text{HPdL}_3\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, концентрациями остальных Pd -со-

державших частиц пренебрегается. Согласно кинетической модели реакции (1), построенной на основе схемы (2) для стадий 2.1–2.24 с учетом изложенных выше предпосылок [4], скорости накопления региоизомеров I и II на маршрутах N^1 – N^4 различным образом зависят от давления CO , концентраций воды и трифенилфосфина. Поэтому варьирование указанных факторов отражается на соотношении r_I и r_{II} , вызывая изменение региоселективности процесса.

Математическая обработка всей совокупности значений начальных скоростей, указанных в таблице, в соответствии с моделью [4] дает в целом приемлемое описание кинетики гидрокарбоксилирования 1-гептена (относительная ошибка аппроксимации составляет 7% для r_I и немногим более 14% для r_{II}). Однако ошибки аппроксимации для зависимостей r_{II} от p и $[\text{H}_2\text{O}]$ (18 и 22% соответственно) заметно превышают точность эксперимента (8–10%); не вполне удовлетворительно выглядит и зависимость r_I от $[L]$ (рис. 1, пунктир).

Анализ возможных причин выявленных расхождений расчета с экспериментом ставит под сомнение прежде всего корректность дифференциации характера стадий 2.2, 2.7, с одной стороны, и 2.10, 2.16 — с другой применительно к алкенам. Отмеченное выше кинетическое несходство этих стадий (оно обосновано данными изотопного обмена водорода [6]) тесно связано со структурным различием углеводородных лигандов, формирующихся при внедрении стирола в связь H-Pd : β -фенилэтильного (R'), являющегося по существу лигандом алкильного типа, и бензильного (R''), содержащего у атома углерода, связанного с металлом, Ph -группу. Между тем, в случае алкенов оба лиганда (R' и R'') относятся к алкильному типу, что позволяет предположить необратимость стадий 2.10, 2.16 при карбонилировании 1-гептена.

Что касается расхождения между экспериментальной зависимостью r_I от $[L]$ и ее описанием по кинетической модели [4], то оно может быть следствием неучета в указанной модели третьего маршрута образования продукта I — N^6 (последовательность стадий 2.13–2.15, 2.25, 2.26, 2.9, 2.19), который, по-видимому, реализуется в случае алкенов. Введение маршрута № 6 на схеме (2) обеспечивает дополнительное ингибирующее влияние $[L]$ на r_I . Это предположение находит подтверждение в данных по влиянию концентрации 1-гептена на скорость и региоселективность реакции, которые будут рассмотрены в следующем сообщении.

С учетом указанных двух поправок к предложенной ранее схеме механизма реакции (1) полу-

чаем систему уравнений кинетической модели гидрокарбоксилирования 1-гептена:

$$r_I = \frac{[H_2O][Pd]}{1 + A_1[H_2O]^2 p / [HCl] + A_2[L][H_2O]^2} \times \left[A_3 + \frac{A_4 p}{1 + A_5} + \{A_6 A_9 [H_2O] \times [Hr] p^2\} / \{ ([HCl] + A_7 [L][H_2O]) \times ([Hr] + A_8 [H_2O])(1 + A_9) \} \right], \quad (3)$$

$$r_{II} = \frac{[H_2O][Pd]}{1 + A_1[H_2O]^2 p / [HCl] + A_2[L][H_2O]^2} \times \left[\frac{A_4 A_5 p}{1 + A_5} + \{A_6 [H_2O][Hr] p^2\} / \{ ([HCl] + A_7 [L][H_2O]) ([Hr] + A_8 [H_2O])(1 + A_9) \} \right], \quad (4)$$

$$[HCl] = [Pd] \times \quad (5)$$

$$\times \left[1 + \frac{A_1 [H_2O]^2 p}{[HCl] (1 + A_2 [L][H_2O]^2) + A_1 [H_2O]^2 p} \right],$$

где $[Hr]$ – концентрация 1-гептена, $[Pd]$ – концентрация $PdCl_2L_2$; параметры A_i выражаются через константы скорости (k) и равновесия (K) соответствующих стадий схемы (2): $A_1 = k_4 K_5 / k_1$, $A_2 = k_4 K_{20} K_{21} K_{22} / k_1$, $A_3 = k_4$, $A_4 = k_4 K_5 k_6 / k_1$, $A_5 = k_{10} / k_7$, $A_6 = k_4 K_5 K_{13} k_{14} / k_1$, $A_7 = k_{-14} / k_{15}$, $A_8 = k_{23} / (k_{16} + k_{25})$, $A_9 = k_{25} / k_{16}$; параметры A_1 , A_6 и A_7 содержат в неявном виде константы равновесия гидратации HCl (для простоты рассматривается моногидрат [3]). Отличие данной модели от разработанной для стирола в [3, 4] заключается в том, что в последней отсутствует член с p^2 в выражении для r_I (k_{25} и соответственно A_9 равны нулю), а параметр A_5 ($A_5 = K_{10} k_{11} / k_7$) умножается на p .

Совместной математической обработкой всей совокупности величин r_I и r_{II} по уравнениям (3) - (5) получены значения параметров A_i : $A_1 = 2.6 \times 10^{-4}$ л/(моль МПа), $A_2 = 0.49$ л³ моль³, $A_3 = 0.13$ л/(моль мин), $A_4 = 0.28$ л/(моль МПа мин), $A_5 = 0.24$, $A_6 = 3.5 \times 10^{-3}$ л/(моль МПа² мин), $A_7 = 0.76$ л/моль, $A_8 = 0.38$, $A_9 = 0.27$. Средняя относительная ошибка аппроксимации r_I , r_{II} составляет 6 - 8%, не превышая при этом 10% для любой отдельно взятой зависимости. Наглядное представление об адекватности модели дают рис. 1 - 3, на которых расчет сопоставлен с экспериментальными значениями r_I и r_{II} . Заметим, что внедрение

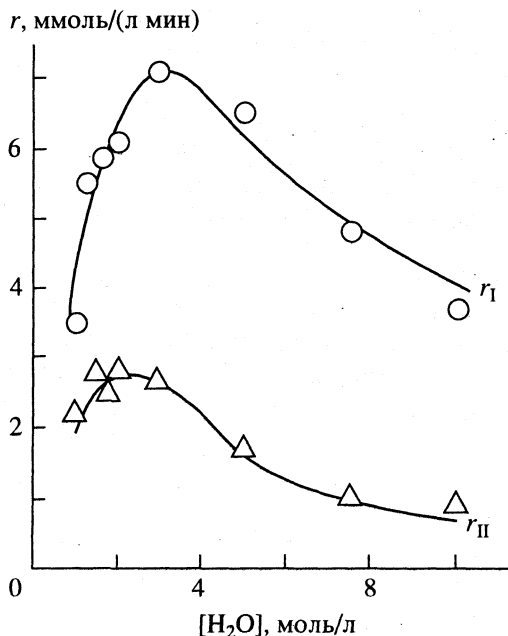


Рис. 2. Зависимости начальных скоростей образования каприловой (r_I) и α -метилэнантовой (r_{II}) кислот от концентрации воды; обозначения см. рис. 1.

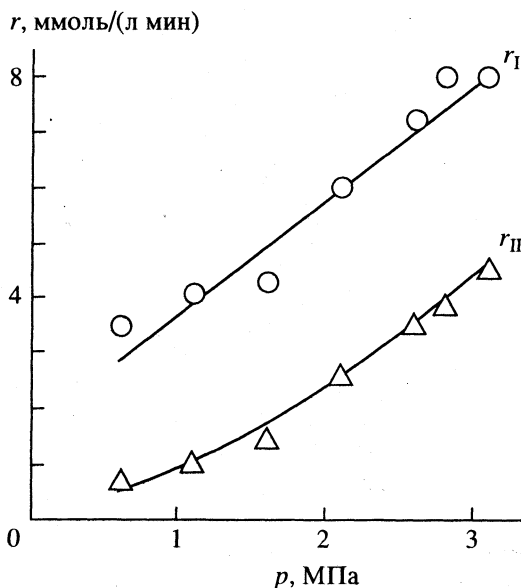


Рис. 3. Зависимости начальных скоростей образования каприловой (r_I) и α -метилэнантовой (r_{II}) кислот от давления CO ; обозначения см. рис. 1.

1-гептена в связь $H-Pd$ карбонилсодержащих гидридных интермедиатов более региоселективно по продукту линейного строения, чем у стирола, но тенденция снижения доли продукта I по мере замещения лигандов L в комплексе $HPdClL_{2-m}(CO)_m$

на СО сохраняется: 100% ($m = 0$), 80% ($m = 1$), 20% ($m = 2$).

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что многомаршрутная схема каталитического гидрокарбоксилирования олефинов, разработанная применительно к стиrolу, приложима к алкенам при допущении необратимости стадий образования изоалкильных интермедиатов и наличии шестого маршрута реакции – образования продукта линейного строения при участии дикарбонильного гидридного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фальбе Ю. // Синтезы на основе окиси углерода. Л.: Химия, 1971. 215 с.
2. Петров Э.С. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 52. № 10. С. 2858.
3. Носков Ю.Г., Петров Э.С. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 6. С. 1005.
4. Носков Ю.Г., Петров Э.С. // Там же. 1994. Т. 35. № 5. С. 728.
5. Протченко А.В., Крон Т.Е., Карюк А.Д. и др. // Журн. общ. хим. 1986. Т. 56. № 1. С. 90.
6. Носков Ю.Г., Новиков Н.А., Терехова М.И., Петров Э.С. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 2. С. 331.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 541.123.22

ВЛИЯНИЕ ПРОПАНА
НА АССОЦИАЦИЮ АЛКИЛАММОНИЙХЛОРИДОВ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1996 г. Ю. А. Миргород

Сумский государственный университет

Поступила в редакцию 06.12.93 г.

Тензиометрически и по растворимости пропана определены концентрация максимальной адсорбции и критическая концентрация мицеллообразования (c_m и ККМ) водных растворов алкиламмонийхлоридов. Построены их диаграммы в координатах логарифм концентрации особых точек—длина углеводородной цепи. В отличие от алкилсульфатов натрия у алкиламмонийхлоридов обнаружен минимум растворимости пропана задолго до достижения ККМ.

Исследование водных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) в присутствии углеводородов важно для понимания механизмов третичной добычи нефти, устойчивости клатратов, гидрофобного взаимодействия в белковых структурах.

Установлено, что углеводороды стабилизируют структуру воды [1] (упрощенно, образуют “айсберги”), уменьшают критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) [2]. Они как бы дотраивают углеводородную цепь ПАВ, способствуя кооперативному эффекту, заключающемуся в том, что энергия Гиббса ассоциации ПАВ и углеводорода прямо пропорциональна общей длине цепи ПАВ и углеводорода [3]. Растворимость метана в растворах октилсульфата натрия вначале уменьшается, а затем, по достижении ККМ, увеличивается [4], хотя такого эффекта нет у додецилсульфата натрия.

Полученное противоречие побудило нас определить растворимость пропана в водных растворах алкиламмонийхлоридов с тем, чтобы исследовать влияние пропана на ККМ и концентрацию максимальной адсорбции (c_m).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Октил-, децил- и додециламмонийхлориды получали из соответствующих аминов пропусканием сухого хлористого водорода через их растворы в диэтиловом эфире. Выпавший осадок отделяли, сушили и перекристаллизовывали из смеси диэтилового эфира с диоксаном.

Растворимость пропана в водных растворах алкиламмонийхлоридов определяли объемным методом [5]. Прибор для определения растворимости состоит из трех основных частей: стеклянной ячейки для раствора и растворения в нем газа,

бюретки для газа и манометра. Ячейка для растворения газа была объемом 0.5 л. Все стеклянные краны заменяли игольчатыми тефлоновыми клапанами для того, чтобы пропан не растворялся в углеводородной смазке. Ячейку помещали в водяную баню для термостатирования, сделанную из плексигласа, размером 70 × 70 см у основания и высотой 90 см. Для перемешивания использовали магнитную мешалку, запечатанную в стеклянную ампулу и опущенную под ячейку в воду. Температуру водяной бани поддерживали с точностью ±0.02 К. Растворы ПАВ готовили на бидистиллированной и деаэрированной воде в аппаратуре под вакуумом. Все эксперименты по определению растворимости пропана проводили при 25°C. Точность метода составляла ±0.2%. Все данные представлены в см³ газа, абсорбированного в 1 л раствора ПАВ при давлении 10⁵ Па.

Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ определяли методом пластинки. На изотермах поверхностного натяжения около ККМ не было минимума, что подтверждало чистоту исследованных веществ. Точность метода ±0.2 мН/м.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Величину ККМ алкиламмонийхлоридов в отсутствие пропана определяли по изгибам прямых на изотермах поверхностного натяжения (рис. 1). Другую особую точку (когда достигается максимальная адсорбция ПАВ) определяли по точке сопряжения кривой с прямой. Нами доказано, что при достижении максимальной адсорбции ПАВ на поверхности раствор–воздух в объеме раствора начинается субмицеллообразование [6]. Ошибка в определении величин ККМ и c_m равна ±2%.

Таким же образом тензиометрически определяли ККМ и алкиламмонийхлоридов в присутствии

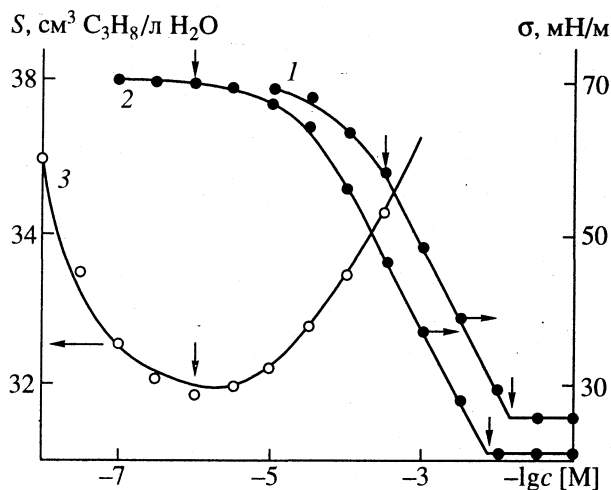


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения (1, 2) и растворимости (3) пропана в водных растворах додециламмонийхлорида в отсутствие (1) и в присутствии пропана (2). Вертикальными стрелками обозначены значения ККМ и c_m .

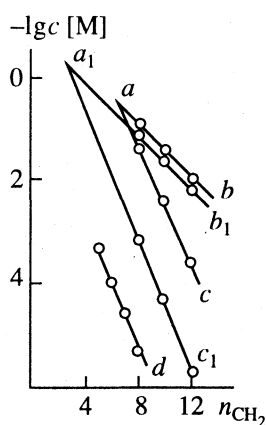


Рис. 2. Диаграммы алкиламмонийхлоридов в координатах логарифм концентрации–длина цепи: ab – ККМ без пропана, a_1b_1 – ККМ с пропаном, ac – c_m без пропана, a_1c_1 – c_m с пропаном, a_1 – концентрация начала мицеллообразования пропиламмонийхлорида при насыщении раствора пропаном, d – растворимость углеводородов.

пропана (рис. 1). Пропан уменьшает поверхностное натяжение водных растворов. Так, поверхностное натяжение 10^{-3} М раствора додециламмонийхлорида равно 48.5 мН/м, а при насыщении пропаном – 37.0 мН/м. В присутствии пропана уменьшается ККМ поверхностно-активных веществ. Для раствора додециламмонийхлорида ККМ равно 1.4×10^{-2} М, а при насыщении пропаном – 7.5×10^{-3} М. Растворимость пропана – 41 см³ в 1 л воды соответствовала литературным данным [5]. Растворимость пропана в разбавленных водных растворах ПАВ вначале уменьшается, а затем увеличивается (рис. 1). Та-

кое поведение пропана отличается от растворов алкилсульфатов натрия. Например, растворимость пропана в водных растворах додециламмонийхлорида уменьшается до концентрации 10^{-6} М, а затем увеличивается. В пределах ошибки опыта она совпадает с концентрацией, когда резко начинает уменьшаться поверхностное натяжение растворов алкиламмонийхлоридов (рис. 1). Эта особая точка принята нами за величину c_m в присутствии пропана.

Уменьшение растворимости пропана можно объяснить тем, что ПАВ при низких концентрациях занимают “свободные” полости в воде, высаливая пропан из раствора, а затем после c_m превалирует образование совместных ассоциатов ПАВ и пропана за счет гидрофобного взаимодействия, и растворимость пропана увеличивается.

Абсорбционный коэффициент Оствальда γ пропана определяется выражением

$$\gamma = \rho^*/\rho^r,$$

где ρ^* , ρ^r – молярная плотность пропана в жидкой и газовой фазах соответственно.

Высаливающий эффект в предельной форме может быть записан в виде

$$\ln(\gamma/\gamma^0) = \alpha c,$$

где γ^0 – величина коэффициента γ пропана в чистой воде, c – общая концентрация ПАВ, α (<0) – коэффициент высаливания Сеченова. Последний может быть установлен из предельного наклона растворимости пропана

$$\partial\gamma/\partial c = \alpha\gamma^0 \exp(\alpha c) \rightarrow \alpha\gamma^0 \quad c \rightarrow 0$$

Мы нашли, что коэффициент α для растворов додециламмонийхлорида – отрицательная величина и, примерно, равна таковой для метана в растворах октилсульфата натрия [4].

На рис. 2 представлены растворимость углеводородов, ККМ и c_m алкиламмонийхлоридов в отсутствие и в присутствии пропана в зависимости от длины цепи. Растворимость углеводородов взята из [7].

Обычно диаграммы двойных систем строят в координатах концентрация–температура. Однако для ПАВ растворимость и другие особые точки на свойствах растворов зависят от концентрации (c) и количества метиленовых групп (n_{CH_2}). Поэтому при заданной температуре возможно построение диаграммы в координатах $\lg c = f(n_{CH_2})$. Из рис. 2 видно, что ККМ поверхностно-активных веществ в присутствии пропана по сравнению с ККМ без пропана меняется на малую величину, а c_m – значительно. Зависимость $\lg c_m = f(n_{CH_2})$ параллельна зависимости $\lg c = f(n_{CH_2})$ углеводородов. Таким

образом, влияние углеводов на водные растворы катионных и анионных ПАВ различается.

Данная работа поддержана Государственным комитетом по науке и технологиям Украины (проект 5.03.01/232-93), за что мы приносим глубокую благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия, 1983.
2. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностноактивных веществ. Санкт-Петербург: Химия, 1992.
3. Сапунов Е.А., Богданов М.И., Миргород Ю.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 24. № 5. С. 648.
4. Ben-Naim A., Wilf J. // J. Solut. Chem. 1983. V. 12. № 12. P. 861.
5. Wen W.Y., Hung J.H. // J. Phys. Chem. 1969. V. 74. № 1. P. 170.
6. Миргород Ю.А. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 54. № 6. С. 1418.
7. Hine J., Mukerjee P.K. // J. Org. Chem. 1975. V. 40. № 3. P. 292.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 536.17

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ АЗЕОТРОПНОЙ СМЕСИ
СИСТЕМЫ *n*-ГЕКСАН-ВОДА

© 1996 г. Г. В. Степанов, К. А. Шахбанов, И. М. Абдурахманов

Российская академия наук, Дагестанский научный центр, Институт физики им. Х.И. Амирханова, Махачкала

Поступила в редакцию 26.05.94 г.

С использованием высокотемпературного адиабатного калориметра исследована зависимость давления пара от температуры азеотропной смеси *n*-гексан-вода по изохорам в интервале плотностей 208.6 - 320.7 кг/м³ и температур 380.2 - 495.8 К. Обнаружено незначительное отклонение (от 0.3 до 1.2%) экспериментальных данных относительно кривой упругости пара смеси для критической изохоры.

Для исследования зависимости давления пара от температуры на линии насыщения в данной работе использован высокотемпературный адиабатный калориметр, разработанный в Институте физики Дагестанского научного центра РАН [1]. В этом случае адиабатный калориметр выполнял функцию пьезометра постоянного объема. Схема установки представлена на рис. 1. Калориметр через вентиль 9 соединен с дифференциальным датчиком давления 13, а затем через вен-

тиль 23 с грузопоршневым манометром МП-600 (или МТ-60).

Схема дифференциального датчика давления приведена на рис. 2. Основным узлом датчика является мембрана 1, которая в зависимости от перепада давления прогибается в пределах упругости на 0.1 мм вправо или влево от положения равновесия. Мембрана диаметром 25 мм и толщиной 0.2 мм изготовлена из пермоллового листа, являющегося хорошим ферромагнетиком. Нейт-

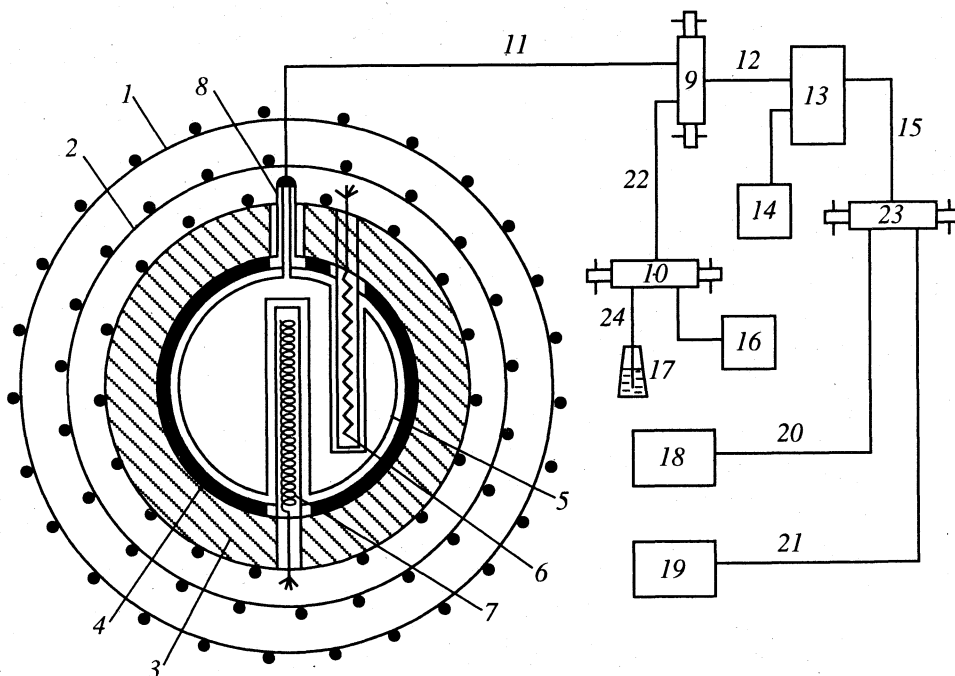


Рис. 1. Схема установки по исследованию изохорной теплоемкости и *p-V-T*-свойств веществ: 1, 2 – термостатирующие экраны; 3 – защитная оболочка; 4 – термоэлемент (адиабатная оболочка); 5 – внутренний сосуд калориметра; 6 – платиновый термометр сопротивления; 7 – внутренний нагреватель; 8 – заливочный штуцер; 9, 10, 23 – вентили; 11, 12, 22, 24 – капилляры из нержавеющей стали; 13 – дифференциальный датчик давления; 14 – частотомер; 15, 20, 21 – маслопроводы; 16 – вакуумный насос; 17 – сосуд с исследуемым веществом; 18 – грузопоршневой манометр МТ-60; 19 – грузопоршневой манометр МП-600.

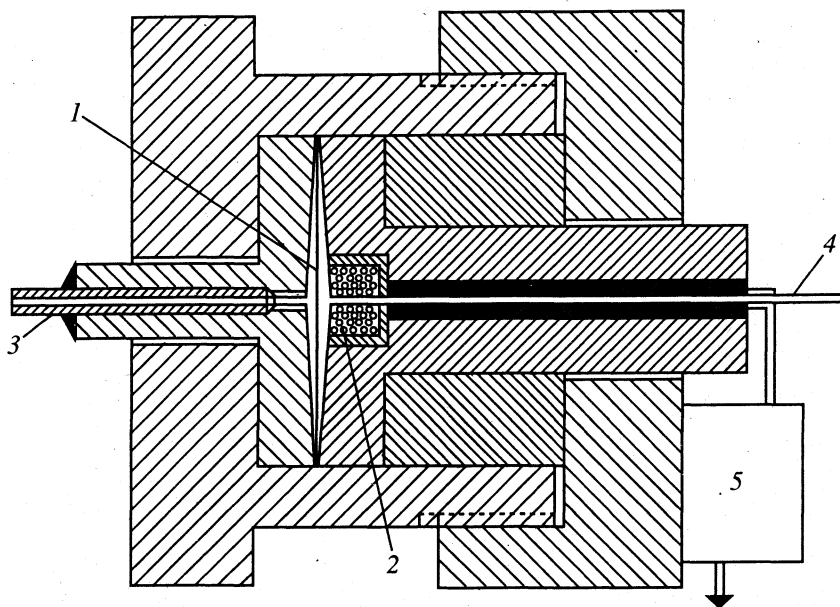


Рис. 2. Дифференциальный датчик давления: 1 – мембрана из пермаллоя; 2 – катушка индуктивности; 3, 4 – капилляры из нержавеющей стали; 5 – высокостабильный генератор.

ральное положение мембраны при равенстве давления со стороны калориметра через капилляры 11, 12 (см. рис. 1) или 3 (рис. 2) и со стороны грузопоршневого манометра через капилляр 15 или 4 (рис. 2) фиксируется с помощью катушки индуктивности 2 (рис. 2). Катушка индуктивности, включенная в контур генератора 5, преобразует перемещение мембраны в изменение частоты, которая регистрируется частотомером 14 (см. рис. 1).

Высокостабильный генератор изготовлен на основе аналога лямбда-диода. Частота генератора при равенстве давлений по обе стороны датчика составляет величину 21300 Гц. Чувствительность датчика 1600 Гц/бар.

Заливочный штуцер калориметра 8 (рис. 1) соединен с датчиком давления и грузопоршневым манометром капилляром из нержавеющей стали (внешним диаметром 1.2 мм, внутренним диаметром 0.5 мм). Длина капилляра 11 составляла 12.8 см, длина капилляра 12 – 21.9 см. “Паразитный” объем датчика давления был равен 0.049 см³. Объем калориметра при 0°C составлял величину 412.906 ± 0.003 см³. Датчик давления находился при комнатной температуре. Для уменьшения “паразитного” объема полость датчика с прилегающим к нему капилляром перед измерением заполнялась *n*-гексаном.

Термические и барические поправки на величину объема калориметра вносились по методике, изложенной в [1]. Взвешивание исследуемого вещества производилось на аналитических весах ВЛТ-1 с точностью 0.005%. Заливка осуществлялась под вакуумом для каждой изохоры с новыми порциями воды и *n*-гексана. Термодинамическое

равновесие достигалось длительным выдерживанием системы при постоянной температуре под контролем адиабатной оболочки.

Погрешность исследования удельного объема составляла 0.1%, давления – 0.09%. Температура измерялась малогабаритным термометром сопротивления ПТС-10, изготовленном во ВНИИФТРИ (г. Москва) и индивидуально проградуированном в печи сличения по образцовому платиновому термометру сопротивления.

Экспериментальные исследования были проведены по семи изохорам: 208.6 кг/м³ (с концентрацией 6.72 мас. % H₂O); 227.5 кг/м³ (6.73 мас. %);

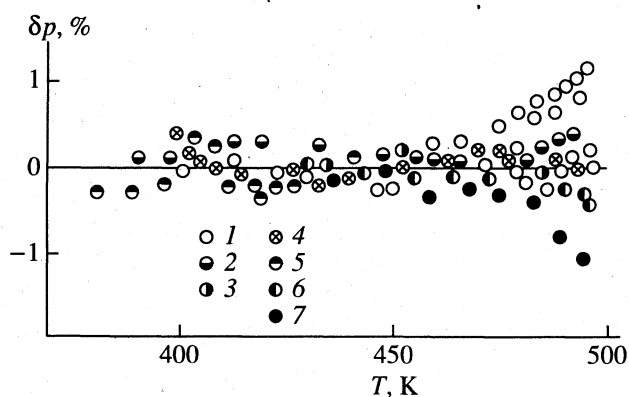


Рис. 3. Отклонение экспериментальных результатов от данных, рассчитанных по уравнению (1), для различных значений *V*: 1 – 3.118 × 10⁻³, 2 – 3.504 × 10⁻³, 3 – 3.726 × 10⁻³, 4 – 3.847 × 10⁻³, 5 – 4.145 × 10⁻³, 6 – 4.395 × 10⁻³, 7 – 4.794 × 10⁻³ м³/кг.

Зависимость давления пара (p , МПа) от температуры (T , К) по семи изоходам (см. рис. 3)

T	p	T	p	T	p	T	p	T	p	T	p
серия 1		серия 2		серия 3		серия 4		серия 5		серия 6	
475.11	3.627	469.29	3.223	476.44	3.722	441.82	1.835	397.20	0.670	455.45	2.426
478.32	3.872	470.47	3.299	477.79	3.823	453.29	2.327	399.93	0.719	465.15	2.955
481.50	4.127	471.25	3.351	479.68	3.970	463.00	2.835	401.79	0.755	472.72	3.441
482.99	4.255	473.07	3.476	482.28	4.167	470.71	3.318	407.81	0.872	480.13	3.990
485.00	4.422	474.85	3.602	483.00	4.225	475.61	3.659	410.00	0.917	486.06	4.466
488.11	4.686	476.39	3.716	484.30	4.333	478.12	3.848	414.32	1.015	490.98	4.877
490.73	4.921	479.19	3.927	485.86	4.466	480.53	4.032	418.46	1.113	491.75	4.953
491.79	5.020	480.64	4.041	487.00	4.565	481.78	4.132	422.35	1.216	493.89	5.132
492.60	5.088	483.54	4.275	488.22	4.671	483.00	4.229	425.91	1.314	494.70	5.201
493.47	5.173	485.88	4.471	489.27	4.755	485.61	4.445	429.22	1.412	серия 7	
495.38	5.353	488.50	4.696	490.41	4.860	487.69	4.618	432.10	1.500	423.41	1.242
серия 2		490.70	4.892	491.33	4.936	489.78	4.794	435.12	1.598	436.12	1.628
390.12	0.573	492.82	5.083	492.60	5.049	490.89	4.892	438.23	1.706	449.00	2.127
398.03	0.687	493.80	5.172	494.29	5.202	492.81	5.059	440.39	1.784	459.69	2.642
411.57	0.956	494.70	5.255	серия 4		494.00	5.167	443.70	1.907	468.81	3.176
420.25	1.165	серия 3		401.72	0.754	495.77	5.323	серия 6		475.10	3.603
437.33	1.679	436.51	1.647	407.03	0.855	серия 5		411.82	0.960	483.65	4.255
448.08	2.093	452.41	2.289	412.90	0.984	380.23	0.432	430.00	1.439	448.73	4.667
452.11	2.273	462.52	2.814	419.25	1.134	387.91	0.526	443.81	1.914	494.60	5.157
459.87	2.657	467.80	3.127	426.83	1.341						
467.90	3.133	475.49	3.652	432.64	1.516						

241.0 кг/м³ (6.72 мас. %); 259.9 кг/м³ (6.73 мас. %); 268.4 кг/м³ (6.71 мас. %); 241.0 кг/м³ (6.73 мас. %) и 320.7 кг/м³ (6.72 мас. %). Для исследования использовались *n*-гексан марки "х. ч." с плотностью образца при 22.4°C, равной 657.1 кг/м³, и деаэрированная вода двойной перегонки. Полученные данные представлены в таблице (номера серий соответствуют номерам кривых на рис. 3). Согласно справочным данным [2], состав азеотропной смеси составляет 94 мас. % *n*-C₆H₁₄ – 6.0 мас. % H₂O. По нашим данным [3] он составил величину 6.73 мас. % H₂O.

Азеотропная смесь должна вести себя аналогично индивидуальному веществу [4] и поэтому зависимости давления пара от температуры по изоходам в гетерогенной области должны совпадать друг с другом. Зависимость $p = f(T)$ по критической изоходе азеотропной смеси ($\rho_k = 259.9$ кг/м³) была описана уравнением, подобным уравнению линии насыщения индивидуального вещества

$$\ln p = \sum_{i=1}^6 A_i (T/100)^{i-2}, \quad (1)$$

где $A_1 = 7286.8606$; $A_2 = -8525.28$; $A_3 = 3967.0749$; $A_4 = -919.5529$; $A_5 = 106.2815$; $A_6 = -4.89936$.

Критическая изохода установлена по данным изохорной теплоемкости. При $\rho = 259.9$ кг/м³ наблюдались максимум и четко выраженная особенность поведения теплоемкости $C_{v,x}$. Критическая температура и давление определены по скачку теплоемкости в точке фазового перехода на критической изоходе: $T_k = 494.69$ К; $p_k = 5.245$ МПа.

В интервале температур 380 - 450 К отклонение экспериментальных данных от данных, рассчитанных по уравнению (1), не выходит за пределы 0.3% и только при приближении к критической температуре наблюдается отклонение тем большее, чем дальше изохода удалена от критической изоходы. Причем, в основном, расхождение для области $\rho < \rho_k$ одного знака, для области $\rho > \rho_k$ – другого. Но максимальное различие не превышает 1.2% (рис. 3). Видимо, азеотропные свойства не сохраняются для изоход, отличных от критической изоходы, но кривые точек кипения и конденсации не будут значительно удалены друг от друга.

Давление насыщенных паров смеси, рассчитанное по уравнению (1) в исследованном диапазоне температур, больше суммы давлений насыщения воды и *n*-гексана. В интервале температур 380 - 450 К расхождение между ними незначительно (0.01 МПа), но при дальнейшем увеличении температуры оно резко возрастает, достигая в критической точке величины 0.4 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 93-02-15162).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амирханов Х.И., Степанов Г.В., Абдулагатов И.М., Буй О.А. Изохорная теплоемкость пропилового и изопропилового спиртов. Махачкала: Изд-во АН СССР, Дагестанский филиал, 1989. 196 с.
2. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
3. Степанов Г.В., Шахбанов К.А., Мальшева Л.В. // Тез. докл. 9-й Теплофизической конференции СНГ. Махачкала, 1992. 99 с.
4. Хазанова Н.Е. Системы с азеотропом при высоких давлениях. М.: Химия, 1978. 216 с.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 688.819:547.7

РАСТВОРИМОСТЬ В СПИРТАХ
НЕКОТОРЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛОВ
СИММЕТРИЧНОГО СТРОЕНИЯ

© 1996 г. Г. Р. Березина, Ю. Г. Воробьев, Р. П. Смирнов

Ивановская государственная химико-технологическая академия

Поступила в редакцию 29.09.94 г.

Методом изотермического насыщения получены новые данные по растворимости макрогетероциклических соединений с фрагментами изоиндола, бензола, пиридина и тиадиазола в спиртах C_1-C_4 в интервале 298 - 318 К. Рассчитаны термодинамические параметры процессов растворения макроциклов.

Сопряженные макрогетероциклы представляют собой обширный класс синтезированных к настоящему времени соединений [1 - 4]. Работы, посвященные исследованию физико-химических свойств макроциклов, содержащих фрагменты изоиндола, к настоящему времени немногочисленны [1, 2, 5, 6]. Растворимость, одна из основных физико-химических характеристик соединения, дает информацию о его сольватации, необходимую для рационального ведения процессов в растворе.

В [5] рассмотрены особенности растворения макрогетероциклических соединений (МГЦС) симметричного и несимметричного строения в органических растворителях различной природы. В продолжение начатых исследований в настоящей работе определена растворимость диизоиндолдобензола (I), диизоиндолдипиридина (II) и диизоиндолди-1,3,4-тиадиазола (III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые МГЦС I - III получали и очищали по методике, изложенной в работах [3, 4]. В качестве растворителей выбрали метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол.

Экспериментальные данные приведены в табл. 1. Определение растворимости проводили методом изотермического насыщения [5] в интервале 298 - 318 К.

Метод изотермического насыщения основан на измерении концентрации исследуемого вещества в насыщенном растворе при заданной температуре. Равновесные концентрации и термодинамические характеристики процесса растворения рассчитывали из известных соотношений химической термодинамики [5]. Для определения концентраций использовали полосы поглощения с максимумами 334, 352 и 422 нм для соединений I, II и III соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость веществ определяется двумя конкурирующими факторами - энергией сольватации и энергией молекулярной кристаллической решетки. Энергии кристаллических решеток для макроциклов в большинстве своем неизвестны, что затрудняет теоретический анализ экспериментальных данных по термодинамике их растворения. Поэтому для качественной оценки прочности кристаллических решеток макроциклических соединений зачастую используют данные по

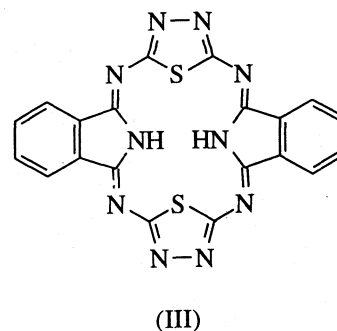
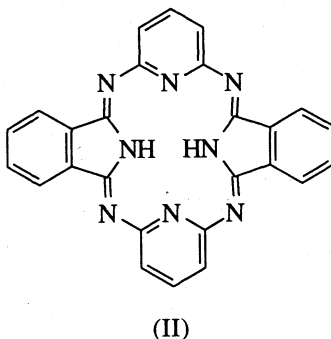
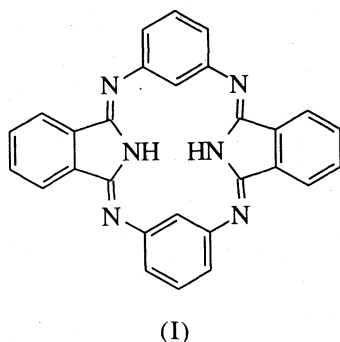


Таблица 1. Растворимость макрогетероциклов в спиртах ($S \times 10^3$, моль/л)

Растворитель	298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K	298 K	308 K	318 K
	I			II			III		
Метанол	1.90	2.20	2.40	6.40	8.34	14.70	1.20	1.45	1.48
Этанол	2.89	2.04	1.62	20.80	11.20	9.70	1.64	1.38	1.17
Пропанол	11.90	11.10	9.80	14.10	9.85	5.77	1.15	1.64	2.65
Изопропанол	3.14	4.83	5.74	7.23	8.26	10.20	0.97	1.59	2.61
Бутанол	2.58	1.95	1.40	25.0	18.20	12.0	1.89	1.19	1.06
Изобутанол	7.81	6.10	4.24	25.80	16.80	6.38	2.24	2.90	3.70

Таблица 2. Термодинамические параметры растворения сопряженных макрогетероциклов в спиртах (ΔH и ΔG – в кДж/моль, ΔS – в Дж/(моль К))

Растворитель	$\Delta H_{\text{раств}}$	$\Delta G_{\text{раств}}$	$\Delta S_{\text{раств}}$	$\Delta H_{\text{раств}}$	$\Delta G_{\text{раств}}$	$\Delta S_{\text{раств}}$	$\Delta H_{\text{раств}}$	$\Delta G_{\text{раств}}$	$\Delta S_{\text{раств}}$
	I			II			III		
Метанол	9.2 ± 2.0	15.5	-21.1	33.0 ± 12.9	12.5	68.8	8.1 ± 2.1	16.7	-28.9
Этанол	-22.7 ± 3.9	14.5	-124.8	-29.7 ± 17.7	9.6	-131.9	-13.3 ± 0.1	15.8	-97.9
Пропанол	-7.7 ± 2.4	10.9	-62.4	-35.4 ± 8.0	10.6	-154.4	37.2 ± 9.2	16.8	68.5
Изопропанол	23.6 ± 9.3	14.3	31.2	13.6 ± 3.5	12.2	4.7	39.0 ± 1.2	17.2	73.1
Бутанол	-24.1 ± 2.8	14.7	-130.5	-29.0 ± 4.8	9.1	-127.9	-22.5 ± 12.9	15.6	-127.5
Изобутанол	-24.2 ± 5.4	12.0	-121.4	-55.5 ± 23.0	9.1	-216.7	19.8 ± 0.1	15.1	15.8

их температурам плавления, растворимости или энтальпиям растворения в каком-либо инертном (слабосольватирующем) растворителе.

Макроциклы I - III не имеют ароматического макроциклического хромофора, подобного порфириновому или порфиразиновому. Поэтому обычно они не имеют и строго плоского строения. Так, в сопряженном макроцикле I имеются четыре слабых хромофора – два бензольных циклических и два линейных ($-N=C=NH=C=N-$). Включение в сопряжение электроноакцепторных пиридиновых фрагментов вместо бензольных оказывает более сильное воздействие на линейный хромофор. В этом случае сопряженная π -электронная система дипиридиндиизоиндольного макроцикла II формально напоминает порфиразиновый хромофор. Однако внутренние атомы азота пиридинового цикла не лежат в одной плоскости изоиндольных ядер [7], поэтому циклы I и II по хромофорным свойствам близки, хотя в II линейный хромофор, по-видимому, более поляризован.

Из сопряженных макроциклов, содержащих серу в сопряженной системе, представляет интерес диизоиндолдигидиадиазол (III). Здесь контур сопряжения проходит по внутреннему $C_8N_6S_2$ -циклу [8, 9] и структура макроцикла III близка к плоской, что должно приводить к усилению межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке.

Температуры плавления макроциклов I, II и III при нормальных условиях равны 360, 380 и $>500^\circ\text{C}$ соответственно. Поэтому есть основания ожидать, что прочность кристаллической решетки этих соединений будет возрастать в ряду $I < II < III$. Экспериментальные данные по растворимости в спиртах (табл. 1) подтверждают это предположение. Растворимость макрогетероциклов во всех изученных спиртах возрастает в ряду $III < I < II$. Наличие замкнутого макроциклического хромофора в соединении III приводит к усилению межмолекулярных π - π -взаимодействий в кристаллической решетке. Кроме того, за счет возникновения макроциклического эффекта [10] значительно затрудняется специфическая сольватация NH-групп изоиндольных фрагментов молекулами спирта. В результате растворимость в изученных спиртах примерно одинакова и не превышает $(1 - 2) \times 10^{-3}$ моль/л.

Искажение плоской конфигурации молекул I и II приводит к значительному росту их растворимости в спиртах по сравнению с III. Благоприятные условия для специфической сольватации NH-групп, а в II еще и N-атомов пиридиновых фрагментов, увеличивают растворимость этих соединений почти на порядок.

Наиболее важным элементом надмолекулярной структуры спиртов является водородная связь, благодаря которой жидкие спирты существуют в виде цепочечных ассоциатов [11, 12].

Установлено [13, 14], что с увеличением размеров углеводородного радикала степень ассоциации уменьшается и, согласно [15], составляет для метанола – 28, этанола – 33, *n*-пропанола – 18, *n*-бутанола и изопропанола – 13, изобутанола – 12. Однако прямой зависимости растворимости макроциклов от структуры спирта не наблюдается. Напротив, анализ экспериментальных данных обнаруживает отрицательную температурную зависимость растворимости I и II в этаноле, пропаноле, бутаноле и изобутаноле, а III – в этаноле и бутаноле. Понижение растворимости с ростом температуры, по-видимому, обусловлено усилением межчастичных взаимодействий макроцикл–макроцикл по сравнению со взаимодействием макроцикл–растворитель.

Рассчитанные из данных по растворимости термодинамические параметры (ΔH , ΔG , ΔS) приведенные в табл. 2. Процесс растворения лигандов I и II экзотермичен во всех изученных спиртах, кроме метанола и изопропанола, что указывает на неблагоприятные условия сольватации макроциклов этими спиртами. Процесс растворения III эндотермичен и сопровождается ростом энтропии реакции. Энергия Гиббса (ΔG) в целом имеет тенденцию к уменьшению с ростом углеродной цепи спирта. Резкие изменения энтальпийной и энтропийной составляющих процесса растворения в ряду спиртов остаются пока неясными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Р.П. Исследование металлосодержащих макрогетероциклических соединений: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Свердловск: Ин-т химии Уральского филиала АН СССР, 1970.
2. Федоров Л.М. Синтез и физико-химические исследования металлосодержащих макрогетероциклических соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1973. 26 с.
3. Бородкин В.Ф. // Журн. общ. химии. 1960. Т. 30. № 5. С. 1547.
4. Бородкин В.Ф., Колесников Н.А. // Химия гетероцикл. соединений. 1971. № 2. С. 194.
5. Березина Г.Р., Воробьев Ю.Г., Смирнов Р.П. // Журн. общ. химии. 1992. Т. 62. № 7. С. 1586.
6. Березина Г.Р. Синтез и сравнительные исследования физикохимических свойств сопряженных макрогетероциклов и их металлокомплексов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1987. 16 с.
7. Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. 250 с.
8. Юшко Э.Г., Попова Н.А., Пивненко Н.С. // Тез. докл. конф. по химии азотсодержащих соединений. Ростов-на-Дону, 1983.
9. Смирнов Р.П., Березина Г.Р. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 7. С. 3.
10. Березин Б.Д., Березин М.Б. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 12. С. 3166.
11. Скрышевский А.Ф. Рентгенография жидкостей. Киев: Изд-во Киевского ун-та, 1966. 126 с.
12. Daunhauser W., Bahe L.W. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 10. P. 3058.
13. Мальшев В.И., Шишкина М.В. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 66. № 5. С. 833.
14. Мальшев В.И. // Успехи физ. наук. 1957. Т. 63. № 2. С. 323.
15. Шахпаронов М.И., Хабибуллаев П.К. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. № 1. С. 3.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 532.536

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ И ОРИЕНТАЦИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ МОЛЕКУЛ ХЛОРБЕНЗОЛА И БРОМБЕНЗОЛА

© 1996 г. И. И. Адаменко, Н. А. Атамась, Л. А. Булавин, В. Е. Погорелов

Киевский государственный университет им. Тараса Шевченко

Поступила в редакцию 13.09.94 г.

Приведены результаты исследования влияния структуры молекул и межмолекулярного взаимодействия на параметры молекулярной релаксации в монозамещенных бензола, молекулы которых относятся к группе симметрии C_{2v} и C_s . Вычислены времена ориентационной и колебательной релаксации симметричных колебаний молекул в жидких бромбензоле, хлорбензоле.

Контуры колебательных полос содержат важную информацию о механизмах релаксации колебательных возбуждений, об ориентационной подвижности молекул.

Цель данной работы – исследование влияния структуры молекул и межмолекулярного взаимодействия на параметры молекулярной релаксации (колебательной и ориентационной) в жидкостях. Изучалось изменение формы и характеристик колебательных полос, относящихся к полносимметричным колебаниям односторонних фрагментов молекул различных замещенных бензола.

Измерения проводили на спектральном вычислительном комплексе, созданном на базе двойного монохроматора ДФС-24 и ПЭВМ ДВК-3. Источником излучения служил аргоновый лазер ЛГН-503. В эксперименте использована линия генерации с длиной волны $\lambda = 488$ нм, мощность излучения выбиралась в интервале 100 - 700 мВт. Спектральная ширина щели варьировалась в интервале 1.0 - 2.4 см^{-1} и не превышала половины ширины наблюдаемого контура исследуемой колебательной полосы. В эксперименте фиксировались контуры параллельной $I_{\parallel}(\omega)$ и перпендикулярной $I_{\perp}(\omega)$ составляющих полосы комбинационного рассеяния (КР) лазерной линии.

Известно, что контур лазерной линии, зарегистрированный при тех же ширинах щелей спектрометра и скорости сканирования спектра, а также при том же усилении, что и контуры полос КР, может служить в качестве аппаратной функции спектрального вычислительного комплекса $A(\omega)$. Такую аппаратную функцию можно использовать для минимизации аппаратных искажений контуров полос в спектрах КР [1, 2]. Сигнал на выходе спектрометра регистрировался ФЭУ-79 по схеме счета фотонов. Результаты измерений подавались на ЭВМ.

Контуры изотропной $I_{is}(\omega)$ и анизотропной $I_{anis}(\omega)$ компонент линий КР вычислялись с использованием соотношений

$$I_{is}(\omega) = I_{\parallel}(\omega) - \frac{4}{3}I_{\perp}(\omega),$$

$$I_{anis}(\omega) = I_{\perp}(\omega).$$

Объектами исследования были жидкие бромбензол, хлорбензол и толуол. Некоторые их молекулярные характеристики [3] представлены в табл. 1, где использованы следующие обозначения: $t_{кр}$ – критическая температура, η – коэффициент сдвиговой вязкости, μ – дипольный момент молекул, A_C – атомная масса по ^{12}C , α – поляризуемость.

В жидких монозамещенных бензола существует ван-дер-ваальсовское взаимодействие, состоящее из ориентационного, дисперсионного и индукционного эффектов. Данные, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что потенциальная энергия взаимодействия двух диполей (ориентационный эффект) увеличивается при переходе от толуола к бромбензолу, а дисперсионный эффект ($\sim \alpha^2$) в этом направлении уменьшается. Полная потенциальная энергия взаимодействия молекул в изученном ряду монозамещенных бензола увеличивается при переходе от толуола к бромбензолу. В этом направлении увеличивается критическая температура и коэффициент сдвиговой вязкости.

Таблица 1. Физические свойства толуола, хлорбензола и бромбензола

Вещество	$t_{кр}$, °C	μ , D	η , мПа с	A_C , а. е. м.	$\alpha \times 10^{30}$, м ³
$C_6H_5CH_3$	320.8	0.37	0.56	92	17.6
C_6H_5Cl	359.2	1.69	0.80	113	13.2
C_6H_5Br	397.0	1.77	1.13	157	12.4

Таблица 2. Времена ориентационной релаксации ($\tau_{ор}$), вычисленные из контуров полос A_1 , в жидких бромбензоле, хлорбензоле (ω , $см^{-1}$; $\tau_{ор}$, пс)

X	ω	$\tau_{ор}$	ω	$\tau_{ор}$	ω	$\tau_{ор}$	ω	$\tau_{ор}$
Br	315	10.6	660	20	1022	20	1071	2
Cl	418	2.7	703	11.8	1024	10.6	1083	1

Таблица 3. Времена колебательной релаксации $\tau_{кол}$, симметричных колебаний в жидких бромбензоле и хлорбензоле (ω , $см^{-1}$; $\tau_{кол}$, пс)

X	ω	$\tau_{кол}$	ω	$\tau_{кол}$	ω	$\tau_{кол}$
Br	315	2.1	660	1.9	1071	2.6
Cl	418	1.8	703	3.0	1083	1.6

Молекулы бром- и хлорбензола относятся к точечной группе симметрии C_{2v} , а толуола – к группе C_1 . Тем не менее, как следует из [3], в их спектрах комбинационного рассеяния можно выделить однотипные характеристические колебания симметрии A_1 . Эти выводы согласуются с результатами ИК-спектральных исследований замещенных бензола, представленными в [4, 5].

В изученном ряду замещенных бензола C_6H_5X , где $X = Br, Cl, CH_3$, заместители X различаются по массе (табл. 1). Поэтому центр тяжести молекулы бензола смещается при замещении H на X тем больше, чем больше масса заместителя. Можно ожидать, что это повлияет на ориентационную подвижность молекул, вызовет увеличение времени ориентационной релаксации. В свою очередь изменение ориентационной подвижности и энергии взаимодействия в ряду толуол, хлорбензол, бромбензол вызовут изменение скорости релаксации колебательных возбуждений.

Для экспериментальной проверки этой гипотезы и были исследованы контуры резко поляризованных полос комбинационного рассеяния. Результаты спектральных исследований представлены в табл. 2, 3. Времена ориентационной релаксации ($\tau_{ор}$), рассчитанные по контурам полос A_1 в жидком хлор- и бромбензоле, представлены в табл. 2, а времена колебательной релаксации ($\tau_{кол}$) симметричных колебаний хлор- и бромбензола представлены в табл. 3.

Из табл. 2 следует, что время ориентационной подвижности молекул замещенных бензола существенно увеличивается при увеличении их молеку-

лярной массы, т.е. при переходе от хлор- к бромбензолу. В этом же направлении увеличивается значение коэффициента сдвиговой вязкости, т.е. и время добаевской релаксации. К такому же выводу приводят результаты изучения анизотропного релеевского рассеяния света в хлористых и бромистых алкилах [6]: для молекул хлоридов меньше время релаксации анизотропии τ_a , высота барьера переориентации и вязкого течения.

Время колебательной релаксации $\tau_{кол}$ симметричных колебаний C–C и C–H рассчитывалось нами по методу, предложенному в работах [7, 8]. Результаты этих расчетов представлены в табл. 3, где также приведены значения частот валентных и деформационных колебаний связей C–C (1 колонка), C–C и C–X (3 колонка), валентных колебаний связей C–X (5 колонка). Как видно, частота валентных колебаний связей C–X уменьшается при переходе от хлор- к бромбензолу [9]. Время колебательной релаксации связи C–X уменьшается в обратном направлении: для бромбензола (колонка б) оно больше, чем для хлорбензола. Этот вывод согласуется с результатами ИК-спектроскопии, согласно которому частоты основных колебаний и константы упругих сил убывают при переходе от хлор- к бромбензолу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдескул А.Е., Есьман С.С., Погорелов В.Е. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. С. 912.
2. Буян Г.П., Кондиленко И.И., Новиченко В.Н., Погорелов В.Е. // Укр. физ. журн. 1974. Т. 19. С. 5584.
3. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1965. 836 с.
4. Кольрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. С. 466.
5. Петраш Г.Г. // Тр. ФИАН. 1964. Т. 27. № 3. С. 3.
6. Адаменко И.И., Чернявская И.А. // Укр. физ. журн. 1966. Т. 11. № 3. С. 336.
7. Kubo R. Fluktuationen, relaxation and resonance in magnetic systems. Ed. by D. Fer Haag. N.Y.: Plenum, 1962. P. 23 - 687.
8. Rotschied W.G. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 2958.
9. Грибов Л.Г., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 365 с.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124:541.49

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СРЕДЫ И РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

© 1996 г. А. Н. Глебов, А. Р. Буданов, М. В. Хохлов, О. Ю. Тарасов

Казанский государственный университет

Поступила в редакцию 13.09.94 г.

Рассмотрена модификация имеющихся в настоящее время подходов к описанию процесса переноса электрона в жидкой фазе, отличающаяся более полным учетом таких структурно-динамических параметров раствора, как времена корреляции всех присутствующих в растворе частиц. Проанализирована связь вероятности переноса электрона W_{if} с эффективным временем корреляции τ_{eff} и энергией реорганизации E_r . Оценена степень влияния различных фоновых электролитов на величину W_{if} для окислительно-восстановительных пар Fe^{2+}/Fe^{3+} , Co^{2+}/Co^{3+} , V^{2+}/V^{3+} в водных растворах. Предложена качественная модель учета волновых свойств электрона при описании реакций переноса электрона.

В теориях переноса электрона в растворе влияние среды на скорость этого процесса учитывается различным образом [1, 2] и более детально рассмотрено и обобщено в [3]. Важнейшей отличительной особенностью процесса переноса электрона в координационных соединениях является то, что взаимодействие комплексного иона со средой (растворителем) весьма значительно и не может рассматриваться как малый поправочный коэффициент. Поэтому при создании модели для расчета кинетических параметров такой реакции существенно, каким образом в ней учитывается влияние среды. Первоначально растворитель был представлен как однородный диэлектрик, характеризующийся диэлектрической проницаемостью ϵ и вектором поляризации P , который был разделен по признаку поведения в элементарном акте реакции на две компоненты: инерционную и безынерционную. Была показана существенная роль первой компоненты в энергетике и геометрии переходного состояния [3].

Дальнейшая детализация поведения среды была проведена путем учета случайных флуктуаций равновесной поляризации среды с характерным временем релаксации τ . При этом оказалось, что для адиабатических реакций вероятность переноса электрона пропорциональна τ^{-1} [4]:

$$W_{if} = \frac{1}{\tau} \frac{(E_r - \Delta G)^2}{4E_r (\pi E_r kT)^{1/2}} \exp \left[-\frac{(\Delta G + E_r)^2}{4E_r kT} \right], \quad (1)$$

где ΔG – свободная энергия реакции; E_r – энергия реорганизации; $\tau = (\epsilon_{op}/\epsilon_{st})\tau_D$; ϵ_{op} и ϵ_{st} – оптическая и статическая диэлектрические постоянные среды соответственно; τ_D – дебаевское время релаксации. Для неадиабатических реакций величина W_{if} вообще не зависит от τ [4].

Если среду (раствор) можно представить как систему, состоящую из нескольких подсистем с различными временами релаксации τ_i , отличающимися на несколько порядков, было предложено учитывать только быструю подсистему, т.е. только подсистему с самым коротким временем τ . Очевидно, что такой подход совершенно неприемлем для нескольких быстрых подсистем, поэтому из модели взаимодействия двух гармонических осцилляторов с близкими частотами было предложено использовать эффективное время релаксации τ_{eff} , получающееся как комбинация времен τ_1 и τ_2 с некоторыми весовыми коэффициентами [4]. Для нескольких колебаний, определяющих изменение поляризации среды, более общей для τ_{eff} является формула [5]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{\sum_i E_{ri}/\tau_i}{\sum_i E_{ri}}. \quad (2)$$

Дальнейшее развитие стохастического подхода возможно путем описания переноса электрона в таких случаях не просто за счет выбора параметров τ_i и E_i , но и их физической интерпретации как реальных величин, соответствующих конкретным видам движения частиц в растворе. При этом в качестве параметров, характеризующих влияние среды на перенос электрона, на наш взгляд, следует использовать структурно-кинетические параметры компонентов раствора [6, 7].

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при

Таблица 1. Времена корреляции и энергии активации движений молекул воды в акваионах [10, 11]

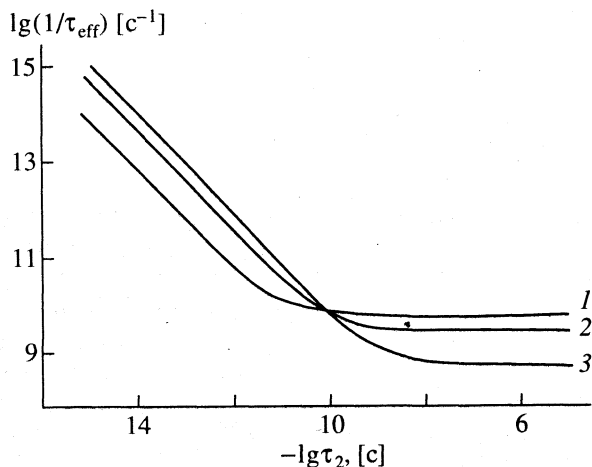
Частица	$\tau_R, \text{с}$	$E_R, \text{см}^{-1}$	$\tau_B, \text{с}$	$E_B, \text{см}^{-1}$
H ₂ O	2.7×10^{-12}	1800	—	—
Li ⁺	1.2×10^{-11}	1600	4.7×10^{-7}	200
Na ⁺	4.5×10^{-12}	2200	2.5×10^{-8}	140
K ⁺	2.3×10^{-12}	1200	2.3×10^{-10}	-30
Rb ⁺	1.5×10^{-12}	1200	4.0×10^{-11}	-60
Cs ⁺	1.8×10^{-12}	1100	3.2×10^{-12}	-100
F ⁻	1.7×10^{-11}	1800	1.0×10^{-9}	100
Cl ⁻	2.3×10^{-12}	1200	4.0×10^{-11}	-80
Br ⁻	1.5×10^{-12}	1200	3.5×10^{-11}	-100
I ⁻	1.0×10^{-12}	1100	1.1×10^{-11}	-180

Таблица 2. Времена корреляции и энергии реорганизации для некоторых 3d-ионов [3, 6]

Ион	$\tau_c, \text{с}$	$\tau_e, \text{с}$	$E_r, \text{см}^{-1}$
Ti ³⁺	1×10^{-11}	5×10^{-10}	15700*
V ²⁺	$\sim 1 \times 10^{-12}$	5×10^{-8}	
V ³⁺	2×10^{-13}	—	
VO ²⁺	1.5×10^{-11}	5×10^{-11}	
Fe ²⁺	1.6×10^{-13}	1×10^{-11}	10500
Fe ³⁺	3.3×10^{-12}	4.7×10^{-11}	
Co ²⁺	$\sim 5 \times 10^{-14}$	1×10^{-11}	9800
Co ³⁺	—	—	

* Верхняя оценка значения E_r .

равных ионных силах скорость переноса электрона заметно зависит от природы фонового электролита [8]. При этом, по нашему мнению, следует искать причину различий именно в структурно-динамическом факторе, т.е. связывать их с

**Рис. 1.** Зависимость $1/\tau_{\text{eff}}$ от времени корреляции τ_2 . $\tau_1 = 10^{-10}$ с: 1 - $E_1 = 100, E_2 = 10$; 2 - $E_1 = E_2 = 55$; 3 - $E_1 = 10, E_2 = 100$ (кДж/моль).

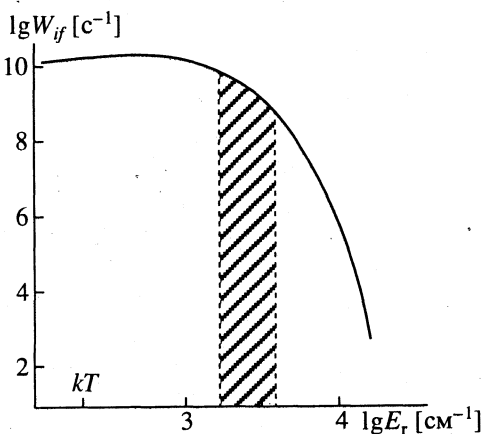
поведением молекул воды в гидратной оболочке фоновых ионов и изменением времен корреляции таких молекул по сравнению с чистым растворителем [9]. Поэтому оценка значения τ_{eff} с использованием уравнения (2) должна основываться на последовательном учете времен корреляции и соответствующих им энергий не только свободных молекул растворителя (τ_L), но и молекул, координированных ионами фоновых электролитов (τ_R) (табл. 1), а также времен корреляции диполь-дипольного взаимодействия окислительно-восстановительных пар (τ_c) (табл. 2), которое в свою очередь определяется как:

$$\tau_c^{-1} = \tau_S^{-1} + \tau_B^{-1} + \tau_R^{-1}, \quad (3)$$

где τ_S - электронное время релаксации; τ_B - время обмена молекул воды в первой координационной сфере иона переходного металла; τ_R - время вращения комплекса.

Согласно уравнениям (1) и (2), оценка влияния вклада времен корреляции различных фоновых электролитов в величину τ_{eff} показывает, что последнее может изменяться на 1-2 порядка от значения τ для чистого растворителя (рис. 1).

Влияние энергии реорганизации E_r на вероятность W_{if} (уравнение (1)) продемонстрировано на рис. 2. Видно, что в области энергий, существенно больших kT , наблюдается практически линейная зависимость уменьшения вероятности переноса электрона с ростом энергии реорганизации. Очевидно, что для типичных значений E_r химических реакций в растворе влияние E_r на W_{if} меньше, чем влияние τ_{eff} . Анализ экспериментальных данных на примере редокс-пар $\text{Co}^{2+/3+}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{V}^{2+/3+}$ в растворах галогенидов щелочных металлов [7, 8] подтверждает сделанное предположение о влиянии динамических свойств фоно-

**Рис. 2.** Влияние E_r на вероятность переноса электрона для симметричного адиабатического процесса. Выделена типичная область значений E_r .

вого электролита на вероятность переноса электрона (рис. 3). Причем, уменьшение времени корреляции движения частиц приводит к увеличению вероятности переноса электрона, что и следует из уравнения (1). Видно, что зависимость W_{if} от τ_{eff} среды для процесса переноса электрона, описываемого динамическими параметрами частиц в растворе, качественно соответствует литературным данным [3].

Дальнейшее развитие подхода возможно с учетом волновой природы электрона. Как известно, волновая функция электрона по выбранной координате (рис. 4) имеет вид затухающей экспоненты, которая, в свою очередь, характеризуется собственным временем корреляции τ_e . Тогда процесс переноса электрона на дальние расстояния можно описать за счет взаимодействия динамических параметров (τ_i) выбранных компонентов раствора. Наиболее эффективными для возникновения резонанса являющиеся такие времена, которые описываются уравнением: $\tau_v^{-1} = |\tau_c^{-1} - \tau_{eff}^{-1}|$. Здесь τ_v можно представить как новое эффективное время корреляции, которое можно представить в соответствии с волновыми свойствами как результат биения (модуляции амплитуд) колебаний соответствующих компонентов раствора. При совпадении частоты биения с собственной частотой электронного переноса τ_e возникает резонанс, позволяющий осуществляться переносу электрона на значительные расстояния. При этом могут существовать несколько максимумов волновой функции электрона при дискретном наборе расстояний r_i (см. рис. 4).

На дальних расстояниях вследствие тепловой диссипации энергии пики вероятности переноса электрона становятся более широкими и низкими. Однако при взаимодействии комплексов с молекулами среды возможно сложение колебаний таким образом, что эффект диссипации уравновешивается эффектом самофокусировки — возникает устойчивый гребень волны (солитон), распространяющийся на значительные расстояния. При этом мы используем понятие солитона в широком смысле [12], как существенно нелинейного автолокализованного образования, время жизни которого много больше характерных времен релаксации среды. Такие объекты математически описываются в результате аналитического или численного решения нелинейных дифференциальных уравнений и не могут быть получены ни в каком конечном порядке теории возмущений.

Солитонная модель была успешно использована [12] для объяснения переноса электрона вдоль полимерных цепей (до $\sim 10^2$ Å), при этом "инертная" часть белка-фермента может быть представлена в качестве среды для самофокуси-

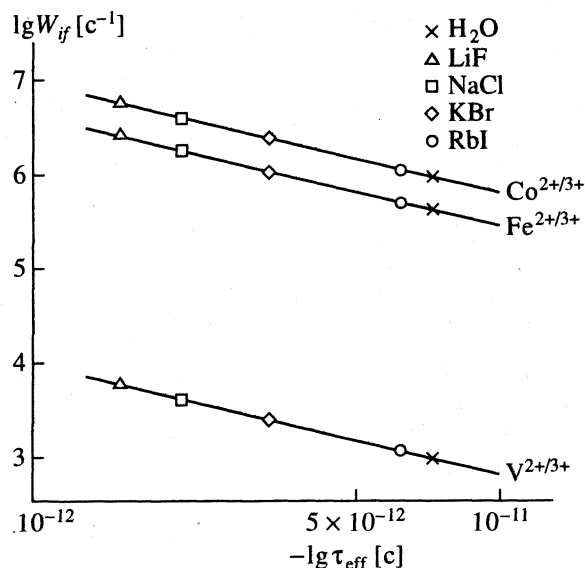


Рис. 3. Влияние динамических свойств фонового электролита (τ_{eff}) на вероятность переноса электрона (W_{if}).

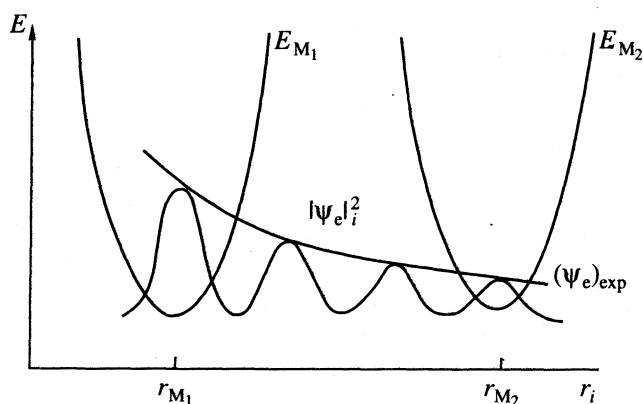


Рис. 4. Схема волнового механизма переноса электрона в координатах энергия–расстояние: E_{M_1} , E_{M_2} — энергетические поверхности ионов восстановителя и окислителя, Ψ_e — волновая функция электрона.

ровки солитона. Соответствующее динамическое структурирование растворителя под действием удачно подобранных фоновых электролитов, возможно, позволит целенаправленно регулировать скорость протекания реакций с переносом заряда в жидкофазных системах.

Предложенный подход позволяет более детально рассмотреть влияние структурно-динамических параметров раствора на скорость переноса электрона в реакциях металлокомплексов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wilkins R.D. The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes. Boston: Allyn & Bacon, 1974.

2. Cannon R.D. Electron Transfer Reactions. L.; Boston: Butterwoths, 1980.
3. Герман Э.Д., Кузнецов А.М. // Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Т. 10. М.: ВИНТИ, 1982. С. 115.
4. Kuznetsov A.M. // Mod. Aspects Electrochem. 1989. V. 20. P. 90.
5. Герман Э.Д., Кузнецов А.М. // Итоги науки и техники. Кинетика. Катализ. Т. 20. М.: ВИНТИ, 1990. С. 3.
6. Глебов А.Н., Хохлов М.В., Журавлева Н.Е., Тарасов О.Ю. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 10. С. 1376.
7. Глебов А.Н., Дьячкова Т.А., Тарасов О.Ю. Химия гетеровалентных комплексов. Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 1994.
8. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1971.
9. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
10. Вацман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986.
11. Ohtaki H., Radnai T. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 1157.
12. Давыдов А.С. Солитоны в молекулярных системах. Киев: Наук. думка, 1988.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.192

КЛАСТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ИДЕАЛЬНОЙ И ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ ZnO
МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ
 X_α -РАССЕЯННЫХ ВОЛН

© 1996 г. В. И. Поляков, Е. Н. Анисочкина

Саратовский государственный университет

Поступила в редакцию 15.09.94 г.

Разработан способ учета граничных условий для кластерных расчетов методом самосогласованного поля X_α -рассеянных волн. Установлено, что взаимодействие кристаллического окружения с атомами, входящими в состав кластера, выражается в сдвиге потенциала на постоянную величину, характерную для каждого типа атомов кластера. Показано, что поиск сдвигов потенциала для атомов кластера существенно упрощается при разбиении "большого" кластера на фрагменты, определении сдвигов потенциалов для атомов фрагментов и перенесении полученных значений сдвигов на потенциалы атомов "большого" кластера. Поиск сдвигов потенциала осуществлен таким образом, чтобы воспроизвести основные черты зонной картины идеального твердого тела. Предложенный способ учета граничных условий использован для кластерного моделирования идеальной и дефектной кристаллической структуры ZnO.

Рассмотрение зонной картины идеальной и включающей вакансии цинка и кислорода дефектной структуры оксида цинка проводилось на основе расчетов методом самосогласованного поля (ССП) X_α рассеянных волн (РВ) в работе [1]. Идеальная структура оксида цинка моделировалась кластером Zn_4O_4 , вакансии цинка и кислорода – кластерами Zn_3O_4 и Zn_4O_3 , включающими локальное атомное окружение соответствующих незаряженных вакансий (рис. 1). Оказалось, что решение не воспроизводит даже главных особенностей зонной структуры ZnO, например ширина запрещенной зоны оказалась близкой к нулю. Удовлетворительное описание зонной картины ZnO получается при расчете энергетических уровней кластеров Zn_4O_4 , Zn_3O_4 и Zn_4O_3 лишь для начальных итераций процесса самосогласования [1].

Цель настоящей работы – анализ возможных причин неудачи самосогласованных расчетов кластеров Zn_4O_4 , Zn_3O_4 и Zn_4O_3 методом X_α -РВ и рассмотрение такой модификации метода СП X_α -РВ, в которой кластерные расчеты идеальной и дефектной структуры оксида цинка проводились бы самосогласованно.

Кластерное моделирование методом СП X_α -РВ проводится обычно с помощью следующей процедуры: для системы $A_x^{a+} B_y^{b-}$, где $ax - by = 0$, выбирается кластер минимального размера, электронная структура которого в силу каких-либо причин адекватно передает строение твердого тела $A_x B_y$, например, кластер $A_k B_p^{ak-bp}$. Граничный потенциал среды, в которой находится кластер,

определяется по условию электронейтральности как потенциал заряда $-(ak - bp)$, равномерно распределенного по внешней сфере кластера (сфера Ватсона) [2].

Следует заметить, что не существует общих приемов по заданию граничных условий, применяемых в различных кластерных расчетах [3].

В случае оксида цинка нейтральный кластер Zn_4O_4 не содержит заряженной внешней сферы и, как упомянуто выше, не передает адекватно электронного строения идеальной структуры ZnO. В подобных случаях выход видят [3] в увеличении размеров кластера, однако учет хотя бы второй координационной сферы атомов цинка Zn2 и кислорода O1 (рис. 1) привел бы к системе, содержащей 26 атомов, и трудоемкость расчетов

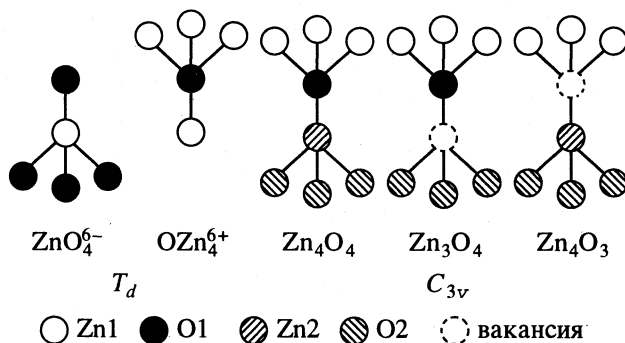


Рис. 1. Кластеры, представляющие идеальную и дефектную кристаллические структуры оксида цинка.

значительно возросла бы. Поэтому в данной работе предлагается иная процедура задания граничных условий, не требующая увеличения размера кластера.

Вклады атомов окружения в маффин-тин (МТ)-потенциал кластера являются константами [4]. Вклад кристаллического окружения для атомов, входящих в кластер, выражается в поправке, сдвиге потенциала на постоянную величину, характерную для каждого типа атомов кластера. Кластер оказывается как бы погруженным в потенциальную яму со ступенчатым рельефом, если все сдвиги потенциалов отрицательны. Если потенциалы сдвигаются в положительную область, то атомы, напротив, "выталкиваются" потенциальными барьерами. В первом случае следует ожидать понижения уровней энергии эффективных атомов, увеличения электронной плотности на них, во втором – уровни энергии повышаются, электронная плотность уменьшается.

Граничные условия этого типа могут быть учтены самосогласованно, но как задать сдвиг потенциала на исходной итерации? Использование выражений для сдвига потенциала, полученных в МТ-приближении, вряд ли можно считать оправданным, и тем менее оправданным, чем больше вклады в электронную плотность отличаются от получаемых в этом приближении [4]. Будем искать сдвиг потенциала таким образом, чтобы воспроизвести основные черты зонной картины электронной структуры ZnO.

Рассмотрим два варианта задания граничных условий с помощью сдвига потенциала: 1) сначала получают самосогласованное решение, пользуясь граничными условиями, найденными как обычно из условия электронейтральности кластера, а затем проводят сдвиг потенциала; 2) с самого начала процесса самосогласования задают и сдвиг потенциала на атомных сферах, и заряды на сфере Ватсона.

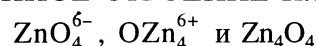
Поиск сдвигов потенциалов для атомов кластера Zn_4O_4 можно значительно облегчить с помощью следующего подхода. Выделяем в "большом" кластере Zn_4O_4 тетраэдрические фрагменты ZnO_4^{6-} и OZn_4^{6+} , для которых находим сдвиги потенциала, затем найденные значения используются в расчете электронного строения "большого" кластера. Подобный подход оказывается, как станет ясно ниже, плодотворным как с точки зрения рационализации расчетной схемы, так и собственно кластерного моделирования структуры ZnO.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Все расчеты проводились в модели касающихся атомных сфер. Радиусы сфер для атомов кислорода и цинка выбирались по методу Нормана [5]. Параметры α обменного потенциала в атом-

ных сферах полагались равными соответствующими атомным значениям [6], во внешней и межсферных областях молекул они находились как средние взвешенные значения атомных параметров α , где весами служили числа валентных электронов каждого из атомов в кластере. В парциально-волновом разложении волновых функций учитывались гармоники с угловыми моментами вплоть до $l = 2, 1$ и 3 в атомных сферах цинка, кислорода и внешней сфере соответственно. Расчет анализа заселенностей одноэлектронных уровней кластеров проводился методом отнесенных зарядов [7].

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КЛАСТЕРОВ



Обозначения энергетических уровней кластеров приводятся в соответствии с неприводимыми представлениями точечных групп T_d для ZnO_4^{6-} и OZn_4^{6+} , а также C_{3v} для Zn_4O_4 .

Кластер ZnO_4^{6-} . Обычная процедура учета граничных условий в самосогласованном решении приводит к заниженному значению ширины запрещенной зоны $E_g = 2.3$ эВ против экспериментального значения $E_g = 3.2$ эВ [8]. Уровень $3a_1$, отвечающий дну зоны проводимости, имеет сильно смешанный характер заселенности атомных орбиталей (АО) типа Zn $4s, 3d/O 2s, 2p$ вместо ожидаемого характера АО типа Zn $4s$. Уровень $4t_2$, отвечающий верху валентной зоны, имеет преимущественно характер АО типа O $2p/Zn 3d$, ниже располагаются уровни $1t_1, 2e$ и $3t_2$, имеющие характер несвязывающей АО типа O $2p$. Уровень $2a_1$ имеет смешанный характер типа O $2p/Zn 4s$. Нижележащие близкорасположенные уровни $1e$ и $2t_2$ имеют природу несвязывающей АО типа Zn $3d$. Уровни $1t_2$ и $1a_1$ имеют характер несвязывающих АО типа O $2s$.

Итак, наблюдается определенное несоответствие зонной структуры оксида цинка, получаемой в расчете электронного кластера ZnO_4^{6-} , с экспериментально изученной. Причины такого несоответствия заключаются в том, что задаваемые обычным способом граничные условия приводят к завышению энергетических уровней, "выталкиванию" их.

Однако даже небольшая коррекция потенциала на атомной сфере кислорода, сдвиг его на 0.1 Ry в отрицательную область по варианту 1 задания граничных условий, приводит к значительному улучшению расчетной зонной структуры ZnO. Ширина запрещенной зоны становится равной 3.1 эВ, характер зоны проводимости становится более реалистичным – уровень $3a_1$ уже наполовину со-

стоит из АО типа Zn 4s. Характер заселенностей уровней валентной зоны меняется слабо. Заметим, что вариант 2 при таком сдвиге потенциала улучшений не дает.

Кластер OZn_4^{6+} . Если для кластера ZnO_4^{6-} задаваемые обычным образом граничные условия приводят к “выталкиванию” системы уровней, к снижению значения E_3 , то для кластера OZn_4^{6+} следует ожидать понижения системы уровней и завышения значения E_3 , что и наблюдается в действительности.

Расчет дает ширину запрещенной зоны $E_3 = 5.8$ эВ. Характер зоны проводимости передается реалистически: уровни $3a_1$ и $5t_2$, соответствующие дну зоны проводимости, отвечают АО типа Zn 4s. Выше расположены уровни, орбитали которых состоят в основном из АО типа Zn 4p. Потолку валентной зоны отвечает уровень $4t_2$ с орбиталями, состоящими из АО типа O 2p с небольшой примесью АО типа Zn 3d. Ниже расположена группа близлежащих уровней $2a_1$, $2t_1$, $2e$, $1t_1$, $3t_2$, $2t_2$ и $1e$, имеющих характер несвязывающей АО типа Zn 3d. Уровню $1t_2$ отвечают орбитали, состоящие главным образом из АО типа Zn 3d с небольшой примесью АО типа O 2p. Орбиталь уровня $1a_1$ – это практически несвязывающая АО типа O 2s.

При задании положительных сдвигов потенциала на атомных сферах кислорода (+0.6 Ry) и цинка (+1.1 Ry) система уровней “поднимается” с сохранением характера заселенностей и уменьшением ширины запрещенной зоны до значения 2.2 эВ. Этот эффект не зависит от того, какой вариант задания граничных условий применялся – энергии соответствующих уровней в разных вариантах различаются не более, чем на 0.01 Ry.

Кластер Zn_4O_4 . Система уровней кластера получена следующим образом: на исходной итерации задавался сдвиг потенциала +0.8 и +0.6 Ry на атомных сферах Zn1 и O1 соответственно и проводилось самосогласование, затем на последней итерации потенциал на атомной сфере O2 сдвигался на –0.25 Ry.

В расчете “большого” кластера проявлялись особенности, присущие расчетным схемам фрагментов. Сдвиги потенциалов составляли 0.8 Ry на Zn1 и 0.6 Ry на O1 в кластере Zn_4O_4 против 1.1 Ry на Zn и 0.6 Ry на O во фрагменте OZn_4^{6+} ; –0.25 Ry на O2 в кластере Zn_4O_4 против –0.1 Ry на O во фрагменте ZnO_4^{6-} . Конечно, полного перенесения сдвигов потенциала, полученных в расчетах фрагментов, на “большой” кластер и невозможно ожидать вследствие перекрытия фрагментов в “большом” кластере. Расчетное значение ширины запрещенной зоны составляет 3.2 эВ в полном соответствии с экспериментом.

Орбитали уровней $10a_1$ и $13e$, отвечающих дну зоны проводимости, имеют в основном характер АО типа Zn 4s, орбитали уровней, лежащих выше, в основном представляют собой комбинацию АО типа Zn 4p и 4s.

Верхняя часть валентной зоны образована главным образом несвязывающими АО типа O 2p с незначительной примесью АО типа Zn 3d. Это уровни $12e$, $9a_1$, $11e$, $3a_2$, $10e$, $8a_1$, $9e$. Орбиталь уровня $7a_1$ имеет сильно смешанный характер – комбинация АО типа O 2p/Zn 3d. Орбитали расположенной ниже группы близлежащих уровней, включающих $2a_2$, $6a_1$, $8e$, $7e$, $1a_2$, $6e$, $5a_1$, $5e$, состоят в основном из АО типа Zn 3d. Вблизи дна валентной зоны расположены две группы близлежащих уровней – $4a_1$, $4e$ и $3e$, $2e$, $3a_1$, орбитали которых состоят из комбинаций АО типа O 1 2p/Zn 3d и из АО типа Zn 2 3d соответственно. И, наконец, группа уровней $1e$, $2a_1$, $1a_1$ представляет орбитали из практически несвязывающих АО типа O 2s.

Таким образом, самосогласованный расчет с модифицированными граничными условиями воспроизводит основные черты зонной картины ZnO: ширину запрещенной зоны, характер орбиталей зоны проводимости, в основном состоящих из АО цинка, преимущественно O2p-характер верхней части валентной зоны, что типично для большинства оксидов металлов.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ КЛАСТЕРОВ Zn_4O_4 , Zn_4O_3 И Zn_3O_4

Энергетические уровни кластеров, обозначенные в соответствии с неприводимыми представлениями точечной группы C_{3v} , показаны на рис. 2. Для сравнения приведены энергетические уровни этих кластеров из работы [1]. Расчет электронного строения кластеров Zn_4O_3 и Zn_3O_4 , передающих дефекты в структуре оксида цинка, проводился с использованием модифицированных граничных условий. Сдвиги потенциалов на атомных сферах, окружающих вакансии, брались теми же, что и для кластера Zn_4O_4 .

Общая структура зон для кластеров Zn_4O_3 и Zn_3O_4 подобна структуре зон кластера Zn_4O_4 . Ширина запрещенной зоны практически не меняется, для кластеров Zn_4O_3 и Zn_3O_4 это расстояние между уровнями $12e$ и $11e$, $9a_1$ и $10e$ соответственно. Донорный уровень кислородной вакансии $8a_1$, кластер Zn_4O_3 , находится на 2 эВ ниже края зоны проводимости, имеет характер главным образом АО типа Zn 1 4s и полностью занят. Акцепторный уровень вакансии цинка $8a_1$, кластер Zn_3O_4 , находится на 0.15 эВ выше края валентной зоны, имеет в основном характер АО типа O 1 2p и полностью свободен. В этом случае имеются различия с результатами работы [1], где акцепторный

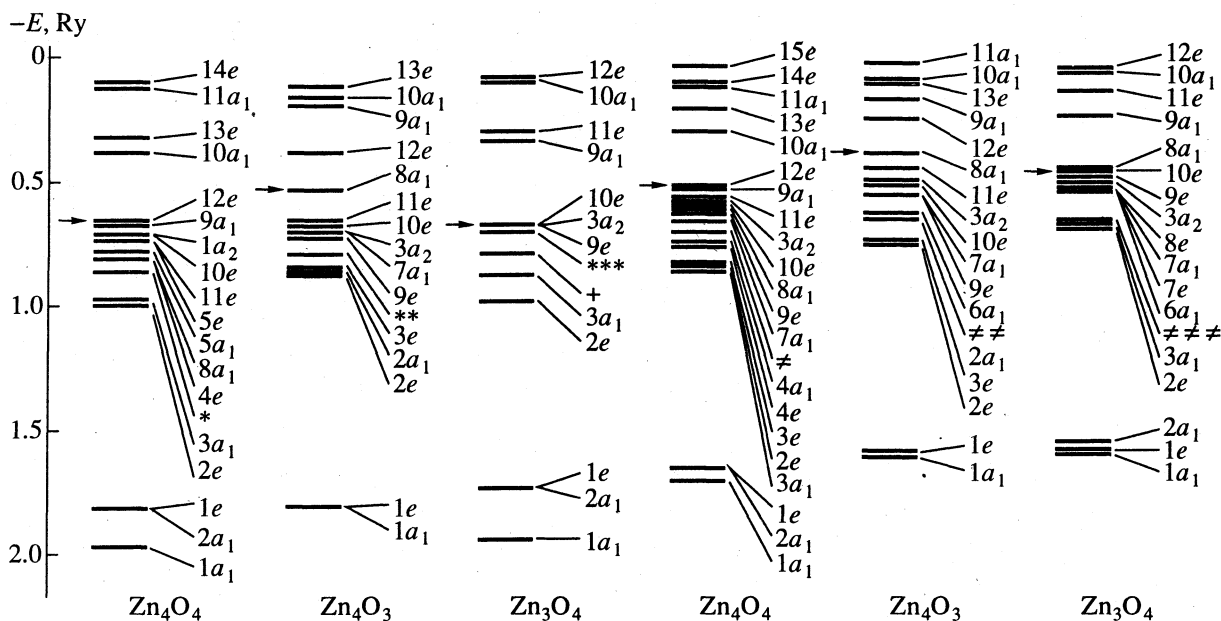


Рис. 2. Энергетические уровни кластеров Zn_4O_4 , Zn_4O_3 и Zn_3O_4 . Стрелками показано положение уровня Ферми при $T = 0$ К. Справа – наши результаты, слева – данные [1]. * – уровни $7a_1$, $9e$, $3a_2$, $4a_1$, $8e$, $2a_2$, $7e$, $6a_1$, $6e$, $3e$; ** – $2a_2$, $8e$, $7e$, $1a_2$, $6e$, $6a_1$, $5e$, $5a_1$, $4e$, $4a_1$, $3a_1$; *** – $8a_1$, $8e$, $7a_1$, $7e$, $6a_1$; + – $5a_1$, $2a_2$, $6e$, $1a_2$, $5e$, $4e$, $4a_1$, $3e$; ≠ – $2a_2$, $6a_1$, $8e$, $7e$, $1a_2$, $6e$, $5a_1$, $5e$; ≠ ≠ – $2a_2$, $8e$, $7e$, $1a_2$, $6e$, $5e$, $5a_1$, $4e$, $4a_1$, $3a_1$; ≠ ≠ ≠ – $5a_1$, $2a_2$, $6e$, $5e$, $1a_2$, $4e$, $4a_1$, $3e$.

уровень $10e$ находится на 0.07 эВ выше края валентной зоны и наполовину заполнен.

Итак, предложенный способ учета граничных условий для кластерного моделирования методом ССП X_α -РВ приводит к адекватному описанию зонной картины идеальной и дефектной кристаллической структуры ZnO .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sukkar M.H., Johnson K.H., Tuller H.L. // Materials Science and Engineering. 1990. V. B6. P. 49.
2. Johnson K.H., Smith F.C. // Phys. Rev. 1972. V. B5. № 3. P. 831.
3. Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. С. 288.
4. Topol I.A., Polyakov V.I. // Abstr. VIIIth Intern. congress on quantum chemistry. Menton (France), 1990. P. 132.
5. Norman J.G. (Jr.) // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 11. P. 4630.
6. Schwarz K. // Phys. Rev. 1972. V. B5. № 7. P. 2466.
7. Case D.A., Karplus M. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 39. № 1. P. 33.
8. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. С. 654.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 548.0:539.27

О ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУРАХ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

© 1996 г. А. З. Зайденберг, В. В. Ковалевский, Н. Н. Рожкова, А. Г. Туполев

Российская академия наук, Карельский научный центр, Институт геологии, Петрозаводск

Поступила в редакцию 07.10.94 г.

На основании данных электронной микроскопии и химического анализа предложена физико-химическая модель структуры шунгитового углерода, в основе которой – представление о полых многослойных глобулах, рассматриваемых как фуллереноподобные образования. Установлено, что экстрагируемые из шунгитового углерода компоненты (вода, микроэлементы, битумоидная органика, фуллерены) находятся как внутри глобул, так и в межглобулярных порах. Предполагается, что между гидрофобной поверхностью углерода и водой расположена дифильная органика, выполняющая роль поверхностно-активного вещества.

Согласно современным представлениям, шунгитовая порода сформировалась около 2 млрд. лет назад и представляет собой микрогетерогенный комплекс, включающий в себя глобулярный некристаллический углерод, микроэлементы, минеральную составляющую, небольшое количество битумоидной органики и воду. Содержание углерода, определяющего основные свойства шунгитовых пород, варьирует от 1 до 70%. В отдельных жилах, вкраплениях и небольших линзовидных образованиях содержание углерода достигает 98% (шунгиты первой разновидности) [1].

Минеральная часть шунгитовых пород представлена главным образом алюмосиликатами, кварцем, хлоритами и образует в малоуглеродистых породах матрицу, содержащую связанные или обособленные углеродные области. В высокоуглеродистых породах кристаллы минералов находятся в матрице шунгитового углерода (ШУ). Между минеральной частью и углеродом наблюдается взаимодействие, выражающееся в каталитическом влиянии кристаллов на молекулярную и надмолекулярную структуру углерода в области контакта [2]. В большинстве случаев минеральную часть и углерод невозможно разделить механическими способами, что является следствием тонкодисперсного состояния компонентов и высокой однородности породы, которую можно рассматривать как природный композиционный материал. Интерес к шунгитовым породам закономерен, так как они обладают комплексом уникальных физико-химических свойств, обусловивших возможности их многоцелевого использования [2].

Высокая электропроводность (10 - 100 См/см) характерна как для шунгитов первой разновидности, так и для некоторых типов пород с низким содержанием углерода, например для лидита – крем-

нистой породы (~2% С), углерод которой образует непрерывные цепочки по граням кристаллов кварца [1 - 3]. Высокая каталитическая активность ШУ обнаружена в реакциях дегидратации вторичных спиртов, разложения пероксида водорода [2]. Введение шунгитового наполнителя в органические и неорганические связующие приводит к получению новых антифрикционных, термостойких, электропроводящих и радиоэкранирующих композиционных материалов [4]. В последнее время шунгитовую породу начинают использовать также в процессах водоочистки и водоподготовки [5].

Необычные свойства шунгитовых пород определяются в первую очередь особенностями структуры ШУ, которые можно понять на примере высокоуглеродистых образцов первой разновидности [1, 2, 6 - 9]. Рентгенограммы ШУ характеризуются наличием размытых пиков, близких по положению к соответствующим максимумам (001) и (*hk*0) графита. Присутствие только межслоевых и двухмерных отражений может быть связано с наличием графитоподобных слоев, разориентированных в азимутальном направлении.

Электронно-микроскопические данные, полученные для высокоуглеродистых шунгитовых пород методом угольно-платиновых реплик со свежих сколов [1], свидетельствуют о многообразии морфологических структур. Вместе с тем, для всех образцов характерен один основной структурный элемент – глобулы, представляющие собой сферические или эллипсоидальные углеродные образования размером ~10 нм [2], внутри которых методами просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) было установлено наличие пустот [9, 10]. При высокотемпературной обработке ШУ в инертной атмосфере или вакууме происходит его структурная перестройка, связанная, в

Параметры шунгитов первой разновидности

Шунгит	ρ [2]	ρ' [2]	Π [2]	$s_{уд}$ [12]	Π' [18]	c [18]	c' [2, 18]	Π'' [10]	Π''' [10]	d [10]
I	1.18	2.01	42	400 - 500	1.4	0.45	0.69	23	1	2 - 4
II	1.60	1.97	24	180 - 240	3.8	2.63	1.95	13		3
III	1.83	1.92	5.5	2 - 5	8.0	0.42	4.15	5	<2.5	4 - 6
IV	1.87	1.90	1.6	5 - 10	3.7	0.75	1.95	3 - 4		6

Обозначения: ρ и ρ' – кажущаяся и пикнометрическая плотность, г/см³; Π – открытая (кажущаяся) пористость, %; $s_{уд}$ – удельная поверхность по БЭТ, м²/г; Π' – закрытая пористость по десорбции воды при 110 - 375°C, %; c и c' – выход воды при термической обработке в интервале 20 - 110°C и 110 - 375°C, мас. %; Π'' (Π''') – пористость по МУРР, % к рассеивающему объему (в том числе открытого типа); d – характерные размеры пор по МУРР, нм.

частности, со слиянием глобул между собой и образованием полых частиц значительно большего размера [8].

Активное изучение фуллеренов (в том числе, гигантских, многослойных и допированных углеродных структур [11]) в последние годы стимулировало ряд новых исследований шунгита [3, 12 - 14]. Было отмечено структурное подобие ШУ и фуллерита. Прежде всего, это схожесть основной надмолекулярной структурной единицы ШУ – сферической полый глобулы с молекулами фуллеренов, в особенности “гигантских” и “многослойных” [12]. Во-вторых, графитоподобные слои ШУ искажены таким образом, что их гексагональная симметрия понижается до тригональной [9], которая также характерна для углеродных слоев фуллеритов.

Таким образом, мы рассматриваем глобулярный ШУ как фуллереноподобный углерод, характеризующийся внутри- и межглобулярной пористостью. В таблице представлены результаты исследования пористости четырех типов шунгитов первой разновидности, отличающихся геологическими условиями образования [12]. Из данных МУРР следует, что мезопоры высоко- (I, II) и низкопористых (III, IV) шунгитов имеют довольно узкий диапазон характерных размеров. Высокопористым шунгитам присущи поры меньшего размера. Отмечено, что мезопоры образца III преимущественно закрытого типа (не доступны для газообразного иода) вполне согласуются с его низкой удельной поверхностью и термической нестойкостью. Объем закрытых мезопор образца I оценен в 95% от общего рассеивающего объема.

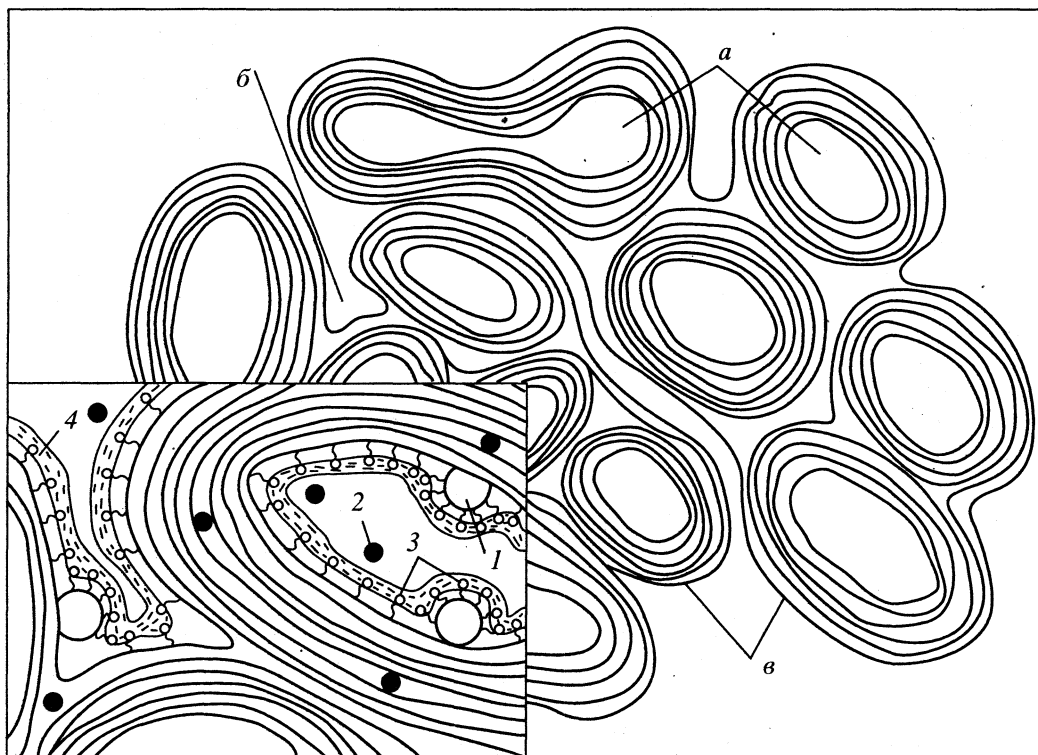
Для оценок закрытой пористости использовали также данные по десорбции воды в интервале 20 - 900°C [2]. В указанном интервале температур наблюдается значительное выделение воды, сопровождаемое в случае образца III частичным разрушением углеродного материала. При этом открываются ранее закрытые поры, что приводит к некоторому развитию удельной поверхности и пористости.

Как видно из таблицы, выход воды наблюдается в двух интервалах температур: 20 - 110, 110 - 375°C; в первом – удаляется, по-видимому, межглобулярная вода, во втором – внутриглобулярная (инкапсулированная). По нашему мнению, связь ШУ с водой осуществляется через поверхностно-активные вещества (дифильную органику), которая обнаружена в составе экстрагируемых битумоидов. Битумоиды А и С выделяли последовательно в аппарате Сокслета из шунгитовой породы, предварительно обработанной хлористоводородной кислотой, первый – экстракцией хлороформом, второй – смесью метанол-бензол (3 : 1). Суммарный выход битумоидов составлял 0.22 - 0.30% на ШУ. В обоих битумоидах преобладают алкановые фракции. Основные компоненты этой фракции для битумоида А – С12 - С24 с максимумом у С15, для битумоида С – С14 - С26, преобладают гомологи С9 - С18. В этих экстрактах идентифицировали жирные кислоты, а также моно- и полициклические углеводороды ($M < 228$). В составе битумоида В и деструктивного гидрогенизата ШУ обнаружены преимущественно дифенил и его производные [15].

Методами количественного спектрального анализа и атомной абсорбции в ШУ определены микропримеси металлов (мас. %): Cu (0.026 - 0.272), Ni (0.01 - 0.089), V (0.019 - 0.092), Cr (0.0004 - 0.0042), Co (0.0006 - 0.0023), Mn (0.0005 - 0.007), Ti (0.0018 - 0.048).

Относительно формы существования металлов в ШУ в настоящее время трудно сделать определенные выводы. Выделяется группа элементов (Cu, Ni, V), по-видимому, прочно связанных с углеродом и улетающих в ходе окислительной деструкции последнего при ~500°C. Необходимо отметить, что в результате обработки ШУ хлористоводородной кислотой связь этих металлов с углеродом ослабляется, и они не удаляются при выжигании углерода. Можно предположить, что Cu, Ni, V присутствуют в виде металлоорганических комплексов.

Для выделения фуллеренов C₆₀ и C₇₀ из ШУ использовали методики экстрагирования битумоидов из углеродсодержащих пород [16] и фуллере-



Физико-химическая модель фуллереноподобного шунгитового углерода; 1 – фуллерены C_{60} - C_{70} , 2 – металлы, 3 – ПАВ, 4 – вода; а – глобулярная пора, б – межглобулярная пора, в – глобула.

нов из фуллеренсодержащих саж [17], а также способы хроматографического разделения получаемых экстрактов.

Экстракцию фуллеренов из ШУ проводили последовательной обработкой этанолом и гексаном. Содержание фракций, растворимых в спирте и гексане 0.02 - 0.50% и $\leq 0.5\%$ соответственно. Анализ экстракта, проведенный с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на колонках Porosil 60 А с гексаном в качестве элюента, показал присутствие фуллеренов C_{60} - C_{70} в количестве 0.0001% [14].

Появление фуллеренов и фуллереноподобных структур в глобулярном ШУ можно объяснить, используя следующие представления. Начальная стадия преобразования исходного вещества – сворачивание молекул в клубки вследствие минимизации внутренней энергии. Далее, по-видимому, на фоне довольно мягких внешних условий шла длительная карбонизация углеводородов в свернутом состоянии. При этом продукты карбонизации диффундировали как наружу, так и во внутреннюю часть клубков, образуя в последнем случае внутреннюю пору. Различные скопления исходного вещества могли иметь свои особенности в строении и находиться под влиянием отличающихся внешних условий, что определяло скорость карбонизации и выделения ее продуктов. При малой скорости этих процессов газообраз-

ные продукты удалялись путем диффузии, что не нарушало целостности клубка и обеспечивало замкнутый характер глобулярной поры. При большей скорости, когда внутреннее давление газов превышало прочность молекулярной связи, происходил разрыв клубка с образованием более или менее открытой пористости, как, например, при пиролизе углерода в виде полых сферических частиц [8].

Исходное шунгитовое вещество не могло представлять собой узкую углеводородную фракцию и, по-видимому, характеризовалось наличием молекул различной длины и состава при преобладании каких-либо одних. Единый механизм сворачивания и карбонизации углеводородных молекул приводил к образованию как элементарных фуллеренов, так и более крупных глобулярных структур. Нельзя исключить, однако, что фуллерены C_{60} - C_{70} уже присутствовали в исходном веществе, сформировавшись под воздействием вулканических процессов.

На основании экспериментальных данных и приведенных выше рассуждений мы считаем возможным предложить модель (рисунок), отражающую особенности структуры и физико-химические свойства шунгита. В основе модели – полые многослойные глобулы, имеющие характерные размеры 6 - 10 нм и состоящие из графитоподобных слоев. Так как шунгитовый углерод содержит

значительное количество воды (2 - 7%), ~2% его массы составляют микроэлементы и немного более 0.2% дифильная битумоидная органика, то необходимо определить их место в предлагаемой модели. Поверхность углерода гидрофобна, поэтому можно предположить, что органика выполняет роль ПАВ и находится между водной средой и стенками глобул. Следует различать составляющие (воду, органику, микроэлементы), заключенные внутри глобул (инкапсулированные) и находящиеся в межглобулярных порах. Первые могут отражать результаты пиролиза исходного углеродного вещества, в то время как вторые, в большей степени – внешние условия формирования пород, под действием которых состав ШУ существенно изменялся.

Работа поддерживается Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 94-03-09975).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования / Под ред. В.А. Соколова и Ю.К. Калинина. Петрозаводск: Карелия, 1975. 240 с.
2. Шунгиты – новое углеродистое сырье / Под ред. В.А. Соколова. Петрозаводск: Карелия, 1984. 184 с.
3. Парфеньева Л.С., Смирнов И.А., Зайденберг А.З. и др. // ФТТ. 1994. Т. 36. № 1. С. 234.
4. Solovov V.K., Tupolev A.G., Zverev A.A. et al. // Moscow Intern. Composites Conf. 1990 / Ed. by I.N. Fridlyander and V.I. Kostikov. L.; N.Y.: Elsevier Appl. Sci. P. 1343.
5. Дюккиев Е.Ф., Калинин Ю.К., Загуральская Л.М., Зайденберг А.З. // Геология и охрана недр Карелии. Петрозаводск: КНЦ РАН, 1992. С. 20 - 42.
6. Касаточкин В.И., Золотаревская Э.Ю., Разумова Л.Л. // Докл. АН СССР. 1951. Т. 79. № 2. С. 315.
7. Усенбаев К., Жумалиева К., Рыскулбекова Р.М. и др. // Там же. 1977. Т. 232. № 5. С. 1189.
8. Ковалевский В.В. Электроннографическое исследование шунгитов: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИК АН СССР, 1986.
9. Ковалевский В.В. // Журн. неорганической химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 31.
10. Петрова В.В., Уланович Г.А. // Структура и типоморфизм нерудных минералов Карелии. Петрозаводск, 1988. С. 73 - 78.
11. Ruoff R.S., Lorents D.C., Chan B. et al. // Sci. 1993. V. 259. P. 346.
12. Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N. // Mol. Mat. 1994. V. 4. P. 77.
13. Леманов В.В., Балашова Е.В., Шерман А.Б. и др. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 11. С. 3082.
14. Masterov V.F., Chudnovski F.A., Kozyrev S.V. et al. // Mol. Mat. 1994. V. 4. P. 213.
15. Бондарь Е.Б., Клесмент И.Р., Куузик М.Г. // Горючие сланцы. 1987. № 4/4. С. 377.
16. Мишунина З.А., Корсакова А.Г. // Сов. геология. 1977. № 3. С. 40.
17. Diederich F., Ettl R., Rubin Y. et al. // Sci. 1991. V. 352. P. 548.
18. Калинин Ю.К., Пунка А.П., Щипцова И.Е., Дюккиев Е.Ф. // Минеральное сырье Карелии. Петрозаводск: КФ АН СССР. 1977. С. 125 - 132.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 536.24:544.77

РЕЖИМЫ КОНДЕНСАЦИИ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПОРАХ

© 1996 г. И. Н. Сачков

Уральский политехнический институт, Екатеринбург

Поступила в редакцию 08.08.94 г.

Установлено существование различных режимов конденсации в неоднородно нагретых пористых пластине, полом цилиндра и полом шаре. Показано, что плотность потока абсорбции в них существенно зависит от формы тела, перепада температур и теплоты конденсации мигрирующего вещества.

В работах [1 - 3] методом конечных элементов исследовалась переко́нденсация летучих веществ в неоднородно нагретых цилиндрических полостях, заполненных фоновым газом. Было установлено, что если испарение происходит с горячего торца цилиндра, возможны три режима процесса – α , β и γ . В случае режима α конденсация осуществляется на холодном торце и боковой стенке цилиндра, в режиме β – на торце и части боковой поверхности, а в режиме γ – лишь на холодном торце. При этом условия реализации различных режимов переко́нденсации определяются величинами максимального перепада температур в полости, температурой испарителя, теплотой испарения мигрирующего вещества, а также характером зависимости температуры от координаты. Покажем, что обсуждаемые закономерности проявляются и в процессах конденсации летучих веществ при их поступлении в диффузионном режиме в неоднородно нагретую пористую среду.

Будем рассматривать пористые тела, имеющие форму либо неограниченного полого цилиндра, либо полой сферы, либо пластины неограниченной длины, в которых температура уменьшается монотонно и одномерно по мере удаления от их поверхности, поглощающей пары мигрирующего вещества (а дальнейшем поверхность раздела пористой среды и газа, содержащего пары, будем называть граничной поверхностью тела). Рассмотрим ситуацию, когда давление пара в окружающем тело фоновом газе больше давления насыщения, соответствующего температуре граничной поверхности. При этом происходит конденсация паров как на самой граничной поверхности тела, так и в порах. Пары мигрирующей примеси, поступающие в них через открытые концы, диффундируют в фоновом газе и конденсируются на их боковых поверхностях и торцах. Полагаем, что поры являются тупиковыми, имеют цилиндрическую форму и их оси ориентированы нормально граничной поверхности (рис. 1). Будем считать, что радиусы каналов R_c – одинаковы,

а значения их длин Y_c распределены случайным образом в интервале от Y_{\max} до Y_{\min} с плотностью вероятности $\phi(Y_c)$, при этом среднее значение длин капилляров равно Y_M . Величины R_c много меньше радиусов сферического или цилиндрического тел. Для описания аксиально-симметричных процессов тепло- и массопереноса в элементарных цилиндрах используем локальную цилиндрическую систему координат (R, Y) , начало которой расположим в центре входного отверстия поры, направив ось Y вдоль оси элементарного цилиндра и ориентируя ее в глубину среды (рис. 1). Рассматриваем начальную стадию поглощения, когда можно пренебречь изменениями профиля сечения канала, обусловленными зарастанием стенок осадком. Процесс считаем стационарным.

В рассматриваемых системах объемная плотность потоков, абсорбируемых капиллярно-пористой средой на глубине Z , складывается из

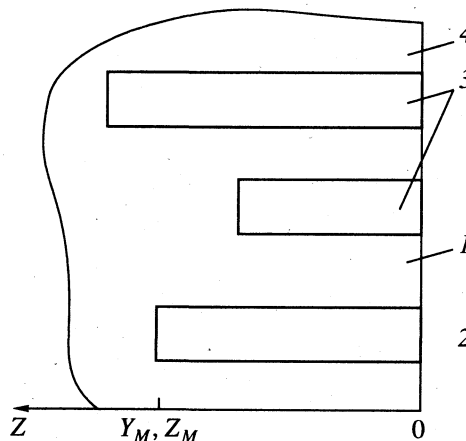


Рис. 1. Схема капиллярно-пористой среды: 1 – твердая фаза, 2 – фоновый газ, содержащий пары летучего вещества, 3 – элементарные цилиндрические каналы, 4 – граничная поверхность.

плотностей конденсации на торцах Q_T и на боковых поверхностях Q_L элементарных каналов:

$$Q_V(Z) = Q_T + Q_L, \quad (1)$$

$$Q_L = 2\pi R_0 n_0 \int_Z^{Y_{\max}} j_L(Z, Y_c) \varphi(Y_c) dY_c, \quad (2)$$

$$Q_T = \pi n_0 \varphi(Z) \int_0^{R_0} j_T(R, Z) R dR. \quad (3)$$

Здесь n_0 – поверхностная плотность выходов каналов на граничной поверхности среды. В выражении (2) осуществляется усреднение плотности потока осаждения в каналах с длиной, превышающей Z , при этом $j_L(Z, Y_c)$ – поверхностная плотность потока конденсации на боковой поверхности канала длиной Y_c на расстоянии Z от его входа:

$$j_L = -D(\partial c / \partial R) |_{R=R_0}, \quad (4)$$

$c(R, Y)$ – поле концентраций мигрирующего компонента в объеме канала, D – его коэффициент диффузии в фоновом газе.

В равенстве (3) производится интегрирование поверхностной плотности потока конденсации $j_T(R, Z)$ по торцевой поверхности элементарного цилиндра, имеющего длину Z , при этом

$$j_T = -D(\partial c / \partial Y) |_{Y=Y_c}. \quad (5)$$

Таким образом, для установления особенностей зависимостей $Q_V(Z)$ при различных обсуждавшихся выше режимах необходимо рассчитать аксиально-симметричные распределения концентраций $c(R, Y)$ для каналов различных длин, а также функции $j_L(Y)$ и $j_T(R)$. Проанализируем сначала особенности процессов абсорбции в пористом полем цилиндра.

АБСОРБЦИЯ В ПОРИСТОМ ПОЛОМ ЦИЛИНДРЕ

Установим поле температур в пористом теле. Будем считать, что граничной поверхностью может служить как внешняя, так и внутренняя поверхность полого цилиндра. Пусть Z_M – некоторый характерный геометрический размер, позволяющий установить масштаб изменений температуры. Примем его равным средней длине пор Y_M . Положим, что температура при $Z = 0$ равна T_0 и $T(Z_M) = T_M$, $T_0 > T_M$. В случае цилиндра, в котором отсутствуют источники и стоки тепла и коэффициент теплопроводности остается по-

стоянным вдоль координаты Z , поле температур определяется выражениями [4]:

$$\begin{aligned} T &= H \ln(\rho_0 \pm Z) + F, \\ H &= \Delta T_M / \ln(\rho_0 / \rho_M), \\ F &= T_1 - H \ln(\rho_M), \end{aligned} \quad (6)$$

где ρ_0 – радиус кривизны границы газ-пористое тело, $\rho_M = \rho_0 \pm Z_M$, знак “-” соответствует распространению потока тепла с внешней, а “+” – с внутренней поверхности полого цилиндра, $\Delta T_M = T_0 - T_M$.

Установим граничные условия процесса диффузии следующим образом. Рассмотрим ситуацию, при которых вблизи границы пористой среды и газа происходит выравнивание концентраций примеси, например, за счет конвективного перемешивания фонового газа и его взаимодействия с внешней поверхностью пористого тела. При этом сечение входного отверстия при $Y = 0$ считаем изоконцентрационной поверхностью, а капилляр – квазизамкнутой цилиндрической полостью, в которой источником паров служит более горячий торец.

Поле концентраций примеси $c(R, Y)$ в объеме элементарного канала рассчитаем методом конечных элементов [1 - 3]. Так же как и в [1 - 3], политермы коэффициента диффузии и давления насыщенных паров опишем соответственно выражениями:

$$\begin{aligned} D &= D_0 T^{3/2}, \\ c_s &= B \exp(-Q_c / R^* T), \end{aligned}$$

где D и B – слабо зависящие от температуры константы, R^* – газовая постоянная, Q_c – теплота испарения. С помощью компьютерной программы, подобной использовавшимся ранее [1 - 3], в настоящей работе рассчитываем профили конденсации на боковых стенках и торцах элементарных каналов при варьируемых температурных и геометрических параметрах: T_0 , ΔT_M , Q_c , R_c , Y_c и ρ_0 . Систематизацию результатов расчетов оказалось возможным провести при использовании безразмерных параметров:

$$x = \Delta T_c Q_c / (R^* T_0^2), \quad (7)$$

$$\mu = Y_c / \rho_0, \quad (8)$$

$$r_c = R_c / Y_c. \quad (9)$$

где μ – отношение длины цилиндра к радиусу кривизны граничной поверхности, $\Delta T_c = T_0 - T(Y_c)$.

Анализ результатов проведенных расчетов позволяет установить, что если потоки тепла и массы распространяются с внешней поверхности полого цилиндрического тела ($\rho_M < \rho_0$), то могут формироваться режимы переноса паров α , β и γ , обсуждавшиеся выше. Если же граничная поверхность вогнутая ($\rho_M > \rho_0$), то имеет место лишь режим α .

Рассмотрим более подробно ситуацию $\rho_M < \rho_0$. Условия реализации различных режимов конденсации представлены в виде диаграммы на рис. 2а. При расчете изображенной диаграммы значения параметров $T_c R^*/Q_c$ и r_c составляли 0.05 и 0.1 соответственно, при этом изменения первого в 10 раз меняло положение границ областей относительно координаты x не более чем на 10%. Влияние вариаций r_c на форму диаграммы режимов оказалось подобным обсуждавшимся ранее [3] для случая полости с квадратичной зависимостью $T(Y)$.

Диаграмма режимов конденсации в частности показывает, что если значение относительной длины канала μ фиксировано, а параметр x меняется, происходит смена режимов осаждения. При этом в случае малых x конденсация имеет место лишь на холодном торце капилляра (режим γ). При росте x , обусловленном, например, увеличением перепада температуры между внутренней и внешней поверхностями пористого тела, появляется конденсационная зона, примыкающая к холодному торцу поры (режим β), которая обусловлена осаждением на части боковой поверхности пор. Дальнейшее же увеличение перепада вызывает формирование режима α , и осаждение осуществляется по всей длине канала.

Представляет интерес выяснить, одинаковы ли режим конденсации в порах различной длины Y_c , расположенных в одном и том же теле. Из равенств (7) и (8) следует, что увеличение Y_c , вызывая рост ΔT_c , соответственно поднимает значение x . Расчеты также показывают, что величина μ при этом также возрастает, и вариациям длин капилляров в пористом цилиндре на диаграмме режимов конденсации соответствуют линии, ориентированные вдоль границ раздела областей α , β и γ . Одна из них представлена на рис. 2а штрихами, точки 1 и 2 на которой соответствуют значениям параметров x и μ для каналов, имеющих длину в 2 раза больше или меньше средней длины, соответствующей точке M . Нетрудно видеть, что в порах различающейся длины реализуется одинаковый режим осаждения. Исключение составляют лишь некоторые специфические ситуации, когда длина пор соизмерима с радиусом кривизны граничной поверхности и $\mu \geq 0.5$.

Представляет интерес ситуация поглощения двухкомпонентной смеси паров. В принципе можно так подобрать температурный режим осаждения, чтобы компонент с меньшей теплотой испарения конденсировался в режиме γ , т.е. лишь на холодных концах капилляров, а с большей — в режимах β или α , при которых он должен частично оседать и на боковой поверхности пор. При этом конденсат, адсорбируемый слоями пористого тела с большими значениями Z , обогащен компонентом, характеризуемым меньшей величиной Q_c . Подобный эффект разделения компонентов будет еще более заметен в случае сквозных пор.

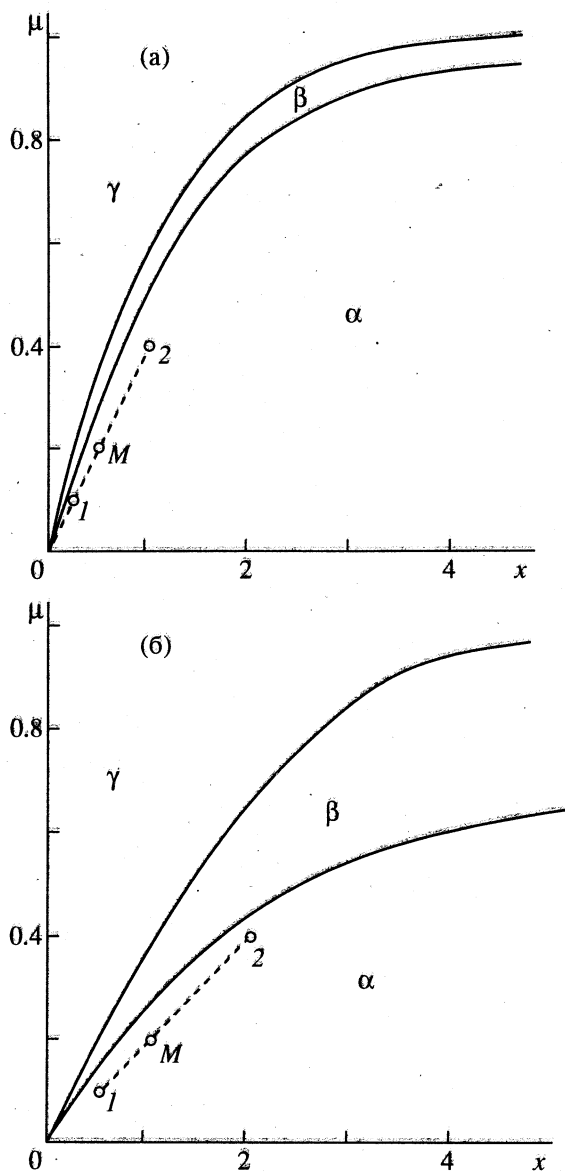


Рис. 2. Диаграммы режимов конденсации: а – пористый цилиндр, б – пористый шар.

Профили $Q_v(Z)$ в капиллярно-пористом теле рассчитывались в настоящей работе на ЭВМ с помощью компьютерной программы, подобной обсуждавшимся выше. На рис. 3а изображены рассчитанные зависимости относительных плотностей потоков конденсации

$$Q_v^* = Q_v / (n_0 Y_M^2 j_{0M}),$$

где j_{0M} — величина плотности потока в центре входного отверстия поры, имеющей длину Y_M , от относительной величины $Z^* = Z/Y_M$ в полном пористом цилиндре с выпуклой граничной поверхностью. Параметры x_M и μ_M соответствуют величинам x и μ для пор длиной Y_M . Принято, что $T_0 = 0.05 Q_c / R^*$, $R_c / Y_M = 0.1$. В интервале значений

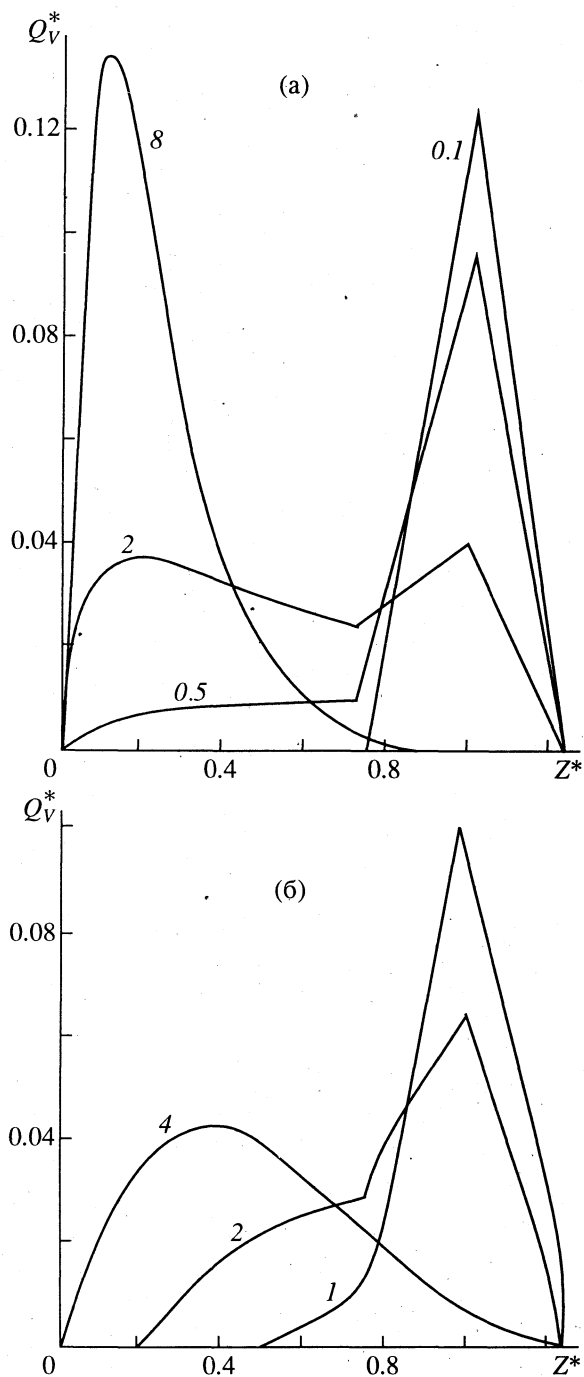


Рис. 3. Зависимости относительных плотностей потоков конденсации в пористых телах от относительной глубины слоя; а – цилиндр, б – пластина; цифры у кривых – значения x_M .

длин каналов от $Y_{\min} = Y_M - \delta$ до $Y_{\max} = Y_M + \delta$ задаем треугольное распределение плотности вероятности:

$$\varphi(Y_c) = (\delta - Y_c - Y_M) / \delta^2. \quad (10)$$

В качестве примера рассмотрим случай $\delta = 0.25Y_M$.

Кривая на рис. 3, соответствующая значению параметра $x_M = 0.1$, рассчитана для условий, когда

в порах реализуется режим γ . При этом график $Q_v^*(Z^*)$ имеет треугольную форму, отражающую характер функции распределения $\varphi(Y_c)$. Из рис. 3 видно, что зона конденсации обособлена от граничной поверхности. При $x_M = 0.5$ в порах устойчив уже режим α , зона конденсации примыкает к внешней поверхности пористого тела и в интервале значений Z^* от 0.2 до 0.7 профиль плотности потока конденсации имеет уплотненную форму (величина Q_v^* меняется не более чем на 8%). По мере роста x_M , осуществляемого, например, за счет увеличения перепада температур в пористом теле, в области, примыкающей ко входному отверстию поры, постепенно формируется максимум плотности потока осадения, а доля паров, оседающих на торцах элементарного цилиндра, уменьшается. Следует отметить, что режим β , промежуточный между α и γ , в рассматриваемых условиях цилиндрического пористого тела формально реализуется, однако формирующийся при этом профиль осадения оказывается мало отличимым от присущего режиму γ . Величина плотности потоков осадения на боковых поверхностях Q_L элементарных цилиндров оказывается во много меньше плотности потоков на торцах каналов Q_T .

АБСОРБЦИЯ В ПОРИСТЫХ ПОЛОМ ШАРЕ И ПЛАСТИНЕ

Закономерности, подобные обсуждавшимся выше для пористого цилиндра, имеют место и для абсорбции в пористом полем шаре и пластине. Рассмотрим их кратко. Для шара, используя обозначения, аналогичные (6), также несложно определить поле температур [4]:

$$T = N - L / (\rho_0 \pm Z),$$

$$L = \Delta T_M / (1/\rho_M - 1/\rho_0), \quad (11)$$

$$N = T_0 + L/\rho_0.$$

С помощью рассматривавшихся выше компьютерных программ можно установить, что, подобно пористому цилиндру, в капиллярах шара могут формироваться режимы осадения α , β и γ , если $\rho_M < \rho_0$, и режим α , если $\rho_M > \rho_0$. На рис. 2б изображена рассчитанная диаграмма режимов конденсации в элементарной цилиндрической поре, расположенной в пористой полый сфере с выпуклой граничной поверхностью. Условия осадения – те же, что и при расчете диаграммы, представленной на рис. 2а.

Обращает на себя внимание, что область γ у шара имеет большую протяженность в направлении оси x диаграммы, чем у цилиндра. Можно сделать вывод, что обсуждавшаяся выше возможность формирования обособленной зоны конденсации для компонента смеси паров, обладающего

наименьшей теплотой испарения, для шара более благоприятна, чем для цилиндра. Далее, удается заключить, что в порах, расположенных в шаре, так же как и в цилиндрическом теле, формируется одинаковый режим осаждения независимо от их длины. Наконец, проведенный анализ результатов расчетов позволил сделать вывод, что профили

относительной плотности поглощения $Q_v^*(Z^*)$ для шара и цилиндра имеют подобную форму.

Переходя к пористой пластине, отметим, что если коэффициент эффективной теплопроводности пористой среды не зависит от координаты Z , в ней устанавливается линейное распределение температуры $T(Z)$ и, как показано в [2, 3], при подобных тепловых условиях в элементарных цилиндрах реализуется лишь режим конденсации α .

Нелинейность функции $T(Z)$ и разнообразие режимов осаждения в пористой пластине могут быть обусловлены непостоянством коэффициента эффективной теплопроводности дисперсной среды вдоль координаты Z . В работах [2, 3] подобное распределение температуры было представлено полиномиальным рядом и для случая квадратичной его аппроксимации построена диаграмма режимов переcondенсации. Из нее следует, что если параметр квадратичности $A_2 > 0$, в пластине могут формироваться режимы α , β и γ , если же $A_2 \leq 0$, то — лишь α . Следует отметить, что в пластине, в отличие от цилиндра и шара, профили конденсации для режима β существенно отличаются от таковых при γ и α . На рис. 3б представлены в качестве примера профили относительных плотностей потоков конденсации в пластине, рассчитанные в настоящей работе для случая $A_2 = 0.5$ (значения остальных параметров — такие же, как и для рис. 3а). Граница зоны конденсации в режиме β в рассматриваемом случае четко выражена и по мере роста x_M смещается от глубинных слоев к граничной поверхности тела. В случае значительной нелинейности $T(Z)$, когда $A_2 > 0.8$, режим α не формирует-

ся. Отметим также, что вариации размеров пор в случае пластины приводят к таким изменениям параметров χ и μ , при которых оказывается возможной смена режимов конденсации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренная модель конденсации паров в неоднородно нагретых пористых телах позволила выявить некоторые общие закономерности абсорбции, обусловленные сменой режимов конденсации в элементарных цилиндрических порах. В зависимости от температуры, перепада температур и теплоты конденсации в пористом теле возможны значительные трансформации профиля плотности поглощения мигрирующих веществ. При этом оказывается возможным формирование выделенных зон конденсации, расположенных как вблизи граничной поверхности тела, так и в глубине. Представляет интерес для дальнейшего рассмотреть влияние на обсуждаемые процессы выделяемой теплоты фазового превращения, термодиффузии, отклонения формы пор от цилиндрической и ряд других эффектов, которым будет посвящена дальнейшая работа.

Автор выражает признательность Международному научному фонду за моральную и материальную поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельд П.В., Сачков И.Н. // Докл. РАН. 1993. Т. 331. № 26. С. 170.
2. Сачков И.Н., Гельд П.В. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. № 20. С. 16.
3. Гельд П.В., Сачков И.Н. // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 306.
4. Лыков А.В. Теплообмен (Спр.). М.: Энергия, 1971. С. 127.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

УДК 533.66.063

**СТРУКТУРА ПОР ГИПСОВОГО КАМНЯ
ПО ДАННЫМ САМОДИФФУЗИИ ЖИДКОСТИ**

© 1996 г. А. В. Филиппов, М. Г. Алтыкис, М. И. Халиуллин

Казанский инженерно-строительный институт

Поступила в редакцию 09.08.94 г.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля исследована самодиффузия воды и полипропиленоксида с $M = 1025$ в порах гипсового камня, полученного гидратацией гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) и ангидритового цемента (CaSO_4). Установлено, что диапазон размеров пор гипсового камня, полученного при гидратации гипса, составляет от ≤ 0.4 до ≥ 25 мкм, в то время как для камня, полученного при гидратации ангидритового цемента, – до ~ 0.5 мкм. Обнаружено, что отношение объема жидкости к поверхности пор, оцененное из наклона начального участка зависимости коэффициента самодиффузии от времени диффузии, в ~ 4 раза больше для гипса. Предположено, что причиной обнаруженных различий являются различные условия процесса кристаллизации.

Отвержденные гипсовые вяжущие относятся к веществам, свойства которых во многом определяются структурой пор. В последние годы для изучения пористых веществ наряду с традиционными методами стали более широко использовать спектроскопические, основное преимущество которых – минимум воздействия на исследуемую систему. Один из них – метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) [1], с помощью которого исследуется самодиффузия жидкости, введенной в поры [2 - 5]. При этом измерения не сопровождаются разрушением образца и не предполагают введения химических или изотопных меток. Более того, время наблюдения может меняться на порядок и более простым изменением параметров импульсной последовательности и, таким образом, появляется возможность исследования пористой структуры в различных пространственных масштабах.

В данной работе методом ИГМП исследуется самодиффузия в порах отвержденных гипсовых вяжущих воды и олигомера, что позволяет существенно увеличить пространственный диапазон исследования по сравнению с использованием одной жидкости. Выявлены различия в дисперсности пористой структуры, зависящие от способа получения отвержденного вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили четыре образца гипсового камня [6], матрица которых образована $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Образец 1 – гипс, полученный гидратацией $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; остальные – ангидритовые цементы (АЦ) с добавками-активизаторами гидратации – получены гидратацией CaSO_4 . Состав каждого образца представлен в табл. 1. Отверждение образцов происходило в те-

чение 1 сут (1) и 28 сут (2 - 4), что достаточно для завершения процесса гидратации [6]. Для исследования самодиффузии образцы высушивались под вакуумом при 50°C в течение 4 ч, после чего насыщались дистиллированной водой или олигомером. Олигомер – полипропиленоксид (ППО) с $M = 1025$ и $M_w/M_n \approx 1.1$.

Применение метода Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) для определения удельной поверхности пор ($s_{уд}$) показало, что во всех образцах $s_{уд} \approx 1 \text{ м}^2/\text{г}$. Каких-либо различий между образцами этим методом установить не удалось.

Самодиффузию исследовали на ЯМР-спектрометре с ИГМП производства МП “Магнитный резонанс” [7]. Резонансная частота ЯМР для протонов 60 МГц, максимальная амплитуда импульсов градиента магнитного поля 40 Т/м. Использовали последовательность “стимулированное эхо”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости отношения среднего измеренного коэффициента самодиффузии (D) воды при 30°C к коэффициенту самодиффузии объемной

Таблица 1. Состав образцов (мас. %)

Компоненты	1	2	3	4
$\text{CaSO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	100	–	–	–
CaSO_4	–	95	87	78.75
Вода/вяжущее	51	34.5	23.5	24.5
Кварцевый песок	–	–	15	15
Известь	–	5	5	5
Гипсовая мука ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	–	–	2	–
Суперпластификатор С-3	–	–	1	1
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	–	–	–	0.25

воды ($D_0 = 2.7 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$) от времени диффузии (t_d) для исследованных образцов представлены на рис. 1. Для всех образцов отношение $\langle D \rangle / D_0$ значительно меньше единицы и слабо зависит от t_d , причем, если для гипса такая зависимость наблюдается (кривая 1), то для АЦ она практически отсутствует (кривые 2 - 4). Слабая зависимость $\langle D \rangle$ от t_d для всех образцов свидетельствует о том, что поры, содержащие свободную воду, образуют односвязную систему и являются открытыми. Вместе с тем, значения $\langle D \rangle / D_0$ для различных образцов не совпадают между собой. Среднеквадратичные перемещения молекул воды за $t_d = 4 \text{ мс}$ и за $t_d = 100 \text{ мс}$, оцененные из соотношения

$$\langle r^2 \rangle = 6 \langle D \rangle t_d, \quad (1)$$

составляют ≈ 5 и $\approx 25 \text{ мкм}$ соответственно, что сравнимо с размером пор гипсового камня [6]. Величина $\langle D \rangle$ при этом является эффективным коэффициентом самодиффузии в данных веществах (D_{ef}) за исключением гипса, для которого наблюдается зависимость $\langle D \rangle$ от t_d и это понятие может быть использовано только условно. Значения D_{ef} / D_0 (табл. 2) могут быть использованы, чтобы охарактеризовать проницаемость каждого образца в пространственном масштабе перемещений молекул воды.

Высокая трансляционная подвижность молекул воды не позволяет нам провести измерения при меньших смещениях молекул, так как существует аппаратное ограничение $t_d \leq 1 \text{ мс}$. Один из путей решения этой проблемы предполагает использование для насыщения пор другой жидкости, подвижность молекул которой значительно меньше, чем молекул воды. Для уменьшения диапазона наблюдаемых смещений, например на один порядок, она, как следует из (1), должна иметь значение D_0 , в ~ 100 меньшее, чем у воды. Для того чтобы в данном случае результаты были сопоставимы с полученными при использовании воды, необходимо, чтобы жидкость, вводимая в поры, имела достаточно малые по размеру молекулы, чтобы проникнуть даже в самые мелкие поры. При этом она не должна растворять вещество, образующее стенки поры. В качестве такой жидкости был использован ППО. Размер молекул олигомера,

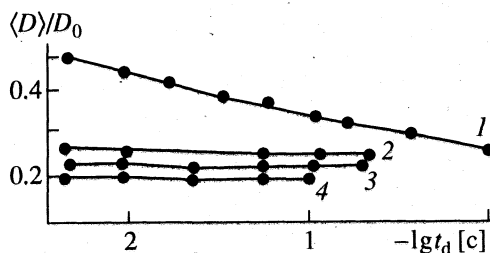


Рис. 1. Зависимости отношения коэффициента самодиффузии воды в порах гипсового камня к коэффициенту самодиффузии объемной воды от времени диффузии для образцов 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4); 30°C.

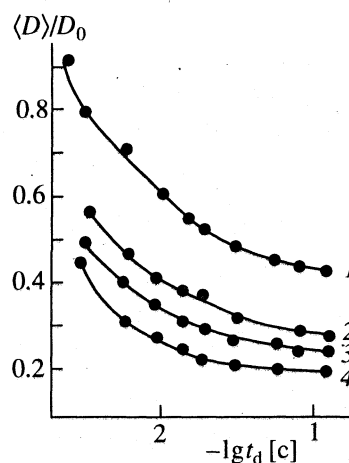


Рис. 2. Зависимости отношения коэффициента самодиффузии ППО в порах гипсового камня к коэффициенту самодиффузии объемного ППО от времени диффузии для образцов 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4); 10°C.

оцененный как среднеквадратичное расстояние между концами молекулы [8] через молекулярную массу и размер кинетического сегмента [9], составляет 11 \AA , что значительно меньше размеров пор гипсовых вяжущих. Насыщение производили после тщательного высушивания образцов под вакуумом. Для дополнительного уменьшения подвижности молекул измерения производили при более низкой температуре (10°C). При этом коэффициент самодиффузии объемного ППО составлял $D_0 = 7.2 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

На рис. 2 представлены зависимости $\langle D \rangle / D_0$ ППО от t_d ППО в образцах 1 - 4. Отметим, что

Таблица 2. Характеристики образцов, полученные из зависимостей $\langle D \rangle$ от t_d

№	D_{ef} / D_0		$V/s, \text{ мкм}$	№	D_{ef} / D_0		$V/s, \text{ мкм}$
	H_2O	ППО			H_2O	ППО	
1	0.46 - 0.28	0.46	4.00	3	0.22	0.24	0.72
2	0.24	0.29	0.74	4	0.20	0.20	0.57

среднеквадратичные смещения молекул ППО, оцененные из (1), при $t_d = 4$ и 100 мс составляют ≈ 0.4 и ≈ 1.5 мкм соответственно. Приведенные на рис. 2 зависимости существенно сильнее в области малых смещений молекул, чем зависимости, полученные для воды (рис. 1). Для всех кривых значения $\langle D \rangle / D_0$ при уменьшении t_d возрастают, но нигде не достигают D_0 . Начальный наклон зависимостей для разных образцов несколько различается. В области больших t_d наклон зависимостей уменьшается. Предельные значения D_{ef} различаются между собой для разных образцов. Рассчитанные значения D_{ef}/D_0 , характеризующие проницаемость в пространственном масштабе смещений молекул ППО, также представлены в табл. 2.

Дополнительная информация о пористой системе может быть получена при анализе наклона начального участка зависимости $\langle D \rangle$ от t_d с помощью теории [4], согласно которой начальный участок может быть описан выражением, зависящим только от соотношения поверхности пор (s) и объема жидкости в порах (V):

$$\frac{\langle D \rangle}{D_0} = 1 - \frac{4(D_0 t_d)^{0.5} s}{9\pi^{0.5} V} + O(D_0 t_d).$$

Значения V/s , полученные аппроксимацией начального участка кривых 1 - 4 (рис. 2), приведены в табл. 2.

Зависимости, представленные на рис. 2, можно рассматривать как продолжение зависимостей рис. 1 в область меньших смещений. Вместе они дают представление об особенностях подвижности молекул в масштабе от ≈ 0.4 до ≈ 25 мкм, а также косвенным образом об особенностях поровой структуры образцов. При этом между гипсом, с одной стороны, и АЦ, с другой, наблюдаются существенные различия. Пространственный масштаб, в котором наблюдается зависимость значения $\langle D \rangle$ от t_d , для гипса занимает всю область наблюдения (0.4 - 25 мкм) при исследовании самодиффузии воды (рис. 1, кривая 1) и ППО (рис. 2, кривая 1). Аналогичные результаты были получены для гипса и при других отношениях вода/вяжущее [10]. В отличие от гипса, для АЦ уменьшение $\langle D \rangle / D_0$ до установившегося значения D_{ef}/D_0 , близкого в случае воды и ППО (табл. 2), завершается уже при смещениях ≤ 0.5 мкм, соответствующих $t_d \approx 20$ мс при исследовании самодиффузии ППО (рис. 2).

Пространственный масштаб смещений молекул, в котором наблюдается зависимость $\langle D \rangle$ от t_d , определяется распределением размеров пор [11]. Для модельных систем, матрица которых образована однородными по размеру компактно упакованными шариками и характеризуется узким

распределением пор, переход от D_0 к D_{ef} происходит во временном масштабе менее десятичного порядка [5] при значениях $\langle r^2 \rangle^{0.5}$, равном диаметру пор. Подобное наблюдали и в частичнокристаллическом полимере [12]. По аналогии можно предположить, что наличие широкого диапазона пространственных смещений для гипса, в котором проявляется зависимость $\langle D \rangle$ от t_d , обусловлено широким распределением размеров пор, типичным для пористых неорганических веществ [11, 13, 14]. Для АЦ это распределение, как следует из рис. 2 и табл. 2, либо более узкое, либо центр распределения пор по размерам смещен в область малых значений $\langle r^2 \rangle$, и исследуемый участок поровой структуры имеет более узкое распределение пор по размерам, чем гипс. Последнее подтверждается численными значениями V/s , меньшими в ~ 4 раза для АЦ, чем для гипса (табл. 2).

Причина наблюдаемого отчетливо выраженного различия эффектов пористой структуры гипса и АЦ заключается, вероятно, в различии условий, при которых происходит гидратация вяжущего. Кристаллизация во всех образцах происходит одновременно с гидратацией из пересыщенного раствора $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при наличии множества центров кристаллизации в объеме и избытке воды по сравнению с необходимым для гидратации. Для гипса процесс происходит наиболее интенсивно в течение нескольких минут, после чего начинается более длительный этап перекристаллизации более мелких частиц в крупные. Кристаллизация АЦ протекает интенсивно в течение нескольких суток, вторичный ее этап происходит в межкристаллитном пространстве из пересыщенного раствора с постепенным заполнением пор мелкодисперсными новообразованиями.

Таким образом, проведенное методом ИГМП исследование самодиффузии воды и олигомера полипропиленоксида в порах гипсовых вяжущих показывает, что пористые структуры гипса и АЦ различаются размером пор и отношением объема пор к из поверхности. Вероятной причиной образования структуры с большим размером пор в случае гипса является различие в условиях кристаллизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stejskal E.O., Tanner J.P. // J. Chem Phys. 1965. V. 36. P. 288.
2. Karger J., Pfeifer H., Heink W. // Adv. Magn. Reson. 1988. V. 12. P. 1.
3. Callaghan P.T. Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy. Oxford: Clarendon Press, 1991.
4. Mitra P.P., Sen P.N., Schwartz L.M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 8565.

5. *Latour L.L., Mitra P.P., Kleinberg R.L., Sotak C.H.* // *J. Magnetic Resonance A.* 1993. V. 101. P. 342.
6. Гипс. Изготовление и применение гипсовых строительных материалов / Под ред. Х. Брюкнера. Пер. с нем. М.: Стройиздат, 1981. 223 с.
7. *Скирда В.Д., Севрюгин В.А., Сундуков В.И.* // *Приборы и техника эксперимента.* 1984. № 6. С. 122.
8. *Flory P.J.* *Statistical Mechanics of Chain Molecules.* N.Y.: Intersci. Publ, 1969.
9. *Привалко В.П.* Свойства полимеров в блочном состоянии. Спр. Киев: Наукова думка, 1984. 330 с.
10. *Филиппов А.В., Хозина Е.В., Хозин В.Г.* // *Хим. физика.* 1993. Т. 12. № 11. С. 1519.
11. *Волков В.Я.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1976. 191 с.
12. *Филиппов А.В., Смирнов В.С., Дорогиницкий М.М., Гиматдинов Р.С.* // *Высокомолекуляр. соединения.* Сер. Б. 1989. Т. 31. № 1. С. 72.
13. *Katz A.J., Thompson A.H.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54. P. 1325.
14. *Avnir D., Farin D., Pfeifer P.* // *Nature.* 1984. V. 308. P. 261.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.138.2+239.19

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ОКИСЛЕННОГО РОДИЯ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА
ПЕРОКСОБОРАТА НАТРИЯ

© 1996 г. О. Л. Щека*, О. О. Клименко*, А. В. Шукарев**, Т. Б. Емелина*, Н. Б. Кондриков*

* Научно-исследовательский физико-технический институт
при Дальневосточном государственном университете, Владивосток

** АО "Механобр-Аналит", Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 09.08.94 г.

Проведено изучение модификации поликристаллической поверхности окисленного родия азот- и серосодержащими соединениями в условиях электросинтеза пероксобората натрия. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован химический состав поверхностных слоев электрода и адсорбированных веществ. По величине химического сдвига установлены зарядовые состояния атомов в соединениях. С привлечением квантово-химических X_{α} -ДВ-расчетов построена модель пространственного и электронного строения поверхностных и адсорбционных слоев, выявлены параметры, влияющие на электрокаталитическую активность электродов, и прослежено их изменение при модификации поверхности. Показано, что азот может внедряться в первую координационную сферу металла, образуя прочную ковалентную связь с родием, а сера взаимодействует с ним через "мостиковый" атом кислорода и находится в одной из высших степеней окисления.

Анодные процессы на металлах платиновой группы при потенциалах выше 1 В протекают на окисленной поверхности. Установлено, что интенсификация процессов электросинтеза пероксосоединений достигается при введении в электролит азот- и серосодержащих добавок [1 - 4]. Нами исследовано влияние таких добавок на электрокаталитические свойства платинового анода в электросинтезе пероксобората натрия (ПБН): определен химический состав поверхностных слоев модифицированных электродов, построена модель их пространственного и электронного строения, установлены детали структуры, непосредственно влияющие на электрокаталитическую активность поверхности анода [5, 6]. Это позволило нам провести теоретическое исследование возможности и характера влияния такой модификации на электрокаталитическую активность поверхностных слоев других окисленных металлов платиновой группы (иридия, палладия, родия) [7]. Было сделано предположение о повышении электрокаталитических характеристик окисленной поверхности родия при ее модификации азотсодержащими соединениями в реакциях электросинтеза пероксосоединений.

Цель настоящей работы – проверить это предположение, а также установить химический состав, пространственное и электронное строение поверхностных и адсорбционных слоев родиевых электродов, модифицированных в карбонатно-боратном электролите (КБЭ) в присутствии различных азот- и серосодержащих добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Родиевые электроды очищались химическим и электрохимическим методами, затем поляризовались в КБЭ (1.0 М Na_2SO_3 , 0.15 М Na_2BO_4) без присутствия и в присутствии модифицирующих добавок анодными токами ($i = 200 \text{ mA/cm}^2$) в течение 2000 с. По окончании поляризации аноды вынимались из ячейки, промывались бидистиллированной водой и просушивались на воздухе, после чего помещались в ампулы, которые продувались аргоном и запаивались. В табл. 1 указано, какие соединения были использованы в качестве модифицирующих добавок. Электролит после электролиза подвергался качественному анализу с целью определения присутствия предполагаемых неорганических продуктов, а также анализу методом ИК-спектроскопии (в экстракте CCl_4).

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры всех пяти образцов были получены с по-

Таблица 1. Модифицирующие добавки, вводимые в КБЭ в условиях электросинтеза ПБН (c – количество модификатора)

Образец	Модификатор	c , М
1	–	–
2	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}$	0.030
3	NaSCN	0.025
4	KCN	0.025
5	NaHS	0.020

мощью электронного спектрометра РН1 5400 фирмы "Perkin-Elmer" (США). Возбуждение спектров осуществлялось $MgK_{\alpha 1,2}$ -линией ($h\nu = 1253.6$ эВ). Рабочий вакуум в спектрометре 5×10^{-9} Торр при охлаждении образцов жидким азотом. Были определены энергии связи электронов $Rh3d_{5/2}$, $O1s$, $N1s$, $C1s$, $S2p$, $Cl2p$ и процентный состав поверхностных слоев образцов по отношению интегральных интенсивностей отдельных полос. Точность определения энергии связи $0.2 - 0.3$ эВ. Точность количественного анализа составляет 10% от найденных значений.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для интерпретации экспериментальных данных были проведены расчеты электронной структуры заряженных кластеров, моделирующих твердотельные соединения родия(III) и адсорбцию на поликристаллической поверхности электрода, методом X_{α} -дискретного варьирования (ДВ). Для расчетов использовалась программа DVMKLS [8], реализующая различные варианты приближения функционала локальной плотности. Все расчеты проводились в базисе численных волновых функций нейтральных атомов, расширенном поляризационными слэтеровскими $5p$ -функциями родия с показателем экспоненты $\xi = 1.5$. Для ряда расчетов, моделирующих адсорбцию серосодержащих частиц с высоким координационным числом серы, в базис также включались поляризационные $S3d$ -функции слэтеровского типа. Другие детали расчета подробно изложены в работах [9, 10].

Для большей наглядности и удобства интерпретации расчет электронного строения кластера $(RhO_6)^{9-}$, моделирующего твердотельный оксид родия(III), проводился в усредненной геометрии (точечная группа симметрии O_h) с расстояниями Rh-O, взятыми из [11]. При замещении кислорода в первой координационной сфере металла ионы X^{n-} помещались в позицию удаляемого иона кислорода, а расстояние Rh-X варьировалось в поисках минимума полной энергии. Способ моделирования второй координационной сферы будет описан ниже.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 2 приведены результаты РФЭ-исследования для всех пяти образцов. Получены значения энергии связи (E_c) электронов $Rh3d_{5/2}$, $O1s$, $N1s$, $C1s$, $S2p$ и $Cl2p$ и процентный атомный состав, определенный из разложения спектров на отдельные компоненты, соответствующие элементам в различных степенях окисления. Хлор появляется в атмосфере и вступает во взаимодействие с металлом при запаивании ампул, образуя хлориды родия. Поскольку в собственно электро-

химическом процессе хлор не участвует, его влияние на электрокаталитические свойства электрода в данном случае не рассматривается.

Одинаковые по энергии связи (с точностью до ошибки эксперимента) три линии углерода присутствуют в спектрах всех пяти образцов. Все они интерпретируются как загрязнения поверхности электродов в результате запаивания ампул с помощью газовой горелки, а также осаждения продуктов разложения КБЭ. Непосредственно на электрохимические свойства образцов эти соединения не влияют, а потому подробно здесь не анализируются.

Первая полоса кислорода ($E_c = 529 \pm 0.1$ эВ) относится к оксиду родия(III). Ей соответствуют две полосы в области $Rh3d_{5/2}$ -уровня $E_c = 308.7 \pm 0.1$ эВ (данная полоса соответствует незамещенному оксиду родия) и $E_c = 307.9 \pm 0.1$ эВ (вклад в эту полосу дают соединения, в которых атомы кислорода частично замещаются менее электроотрицательными атомами, прежде всего углеродом и азотом).

Вторая полоса ($E_c = 530.8 \pm 0.1$ эВ) может быть отнесена к карбонат- и пероксикарбонат-ионам, присутствие которых на поверхности электрода и в растворе вполне закономерно. Вклад в нее также может давать гидроксид родия, если он образуется на поверхности.

Третья полоса кислорода указывает на присутствие на поверхности групп типа $\geq C-N=O$ и $\geq C-NO_2$. Их сигналы обнаружены в ИК-спектре электролита после электролиза.

Последняя, наиболее слабая, полоса кислорода ($E_c = 532.9 \pm 0.2$ эВ) может относиться к нитрат-ионам, которые действительно генерируются в электролите при разложении добавок и могут адсорбироваться на электроде. Аналогичная полоса отсутствует в спектре азота, вероятно, вследствие малого количества этих соединений.

Из трех полос родия происхождение двух последних уже объяснено выше, а первая — соответствует неокисленному металлу.

Линии серы обнаружены, как и ожидалось, только для тех двух образцов, которые модифицировались в присутствии серосодержащих добавок (табл. 2). Найденная энергия E_c $S2p$ -уровня (167.9 эВ) позволяет идентифицировать серу в одной из высших степеней окисления.

Наиболее сложны для отнесения линии азота. Так как первые три полосы наблюдаются для всех пяти образцов, включая образцы 1 и 5, при получении которых не использовались азотсодержащие модификаторы, происхождение этих полос, вероятно, не связано с введением в КБЭ азотсодержащих добавок. Первая линия ($E_c = 398.0 \pm 0.3$ эВ) свидетельствует о присутствии на поверхности CN^- -ионов. Для образцов 3 и 4

Таблица 2. Результаты РФЭ-исследования поверхности электродов (E_c , эВ; c , ат. %)

Уровень	E_c	c	E_c	c	E_c	c	E_c	c	E_c	c
	образец 1		образец 2		образец 3		образец 4		образец 5	
Cl1s	284.4	32.19	284.3	41.4	284.4	32.6	284.4	32.3	284.5	48.8
	286.0	5.0	285.7	4.8	285.9	6.5	285.8	4.9	285.7	8.0
	288.0	3.44	287.4	2.3	287.6	3.7	287.5	2.7	287.6	2.2
O1s	529.5	10.2	529.5	9.4	529.6	7.8	529.5	11.0	529.7	4.7
	530.7	10.96	530.9	7.7	530.9	9.5	530.8	6.5	530.9	7.15
	531.7	5.6	531.9	6.0	531.8	7.5	531.7	7.0	531.9	5.25
	532.7	5.9	533.0	3.3	533.0	4.6	533.0	4.15	532.9	2.9
Rh 3d _{5/2}	307.0	11.84	307.0	10.4	307.0	12.7	306.9	12.4	307.0	9.6
	307.9	10.26	307.8	9.1	307.8	8.2	307.9	10.9	307.9	6.3
	308.6	2.9	308.6	2.8	308.6	2.05	308.6	2.8	308.7	1.9
N1s	397.7	0.15	398.3	0.1	398.2	0.32	398.1	0.46	397.8	0.31
	398.9	0.49	399.4	0.4	399.4	0.72	399.2	0.7	399.0	0.3
	399.9	0.35	400.3	0.24	400.1	0.35	400.1	0.45	399.9	0.43
			402.9	0.5	401.1	0.36	400.9	0.24		
							402.8	0.49		
Cl2p	197.7	0.73	197.8	1.57	197.8	1.3	197.6	1.11	197.9	1.21
S2p					167.9	1.75			167.9	0.92

Таблица 3. Результаты X_{α} -ДВ-расчетов заселенностей перекрытия связей (Q) и энергетических расстояний между ВЗМО и НВМО (Δ_1) в кластерах (RhO_5X)⁺

X	Q_{Rh-O}	Q_{Rh-O^*}	Q_{Rh-X}	Δ_1 , эВ	X	Q_{Rh-O}	Q_{Rh-O^*}	Q_{Rh-X}	Δ_1 , эВ
O	0.104	—	—	4.87	NC	0.130	0.128	-0.080	4.70
S	0.152	0.134	-0.596	4.13	C	0.120	0.096	0.170	5.40
SCN	0.080	0.130	-0.410	2.60	CO	0.130	0.069	0.008	3.67
N	0.045	0.022	0.382	3.31	CN	0.111	0.095	-0.158	2.18
NO	0.110	0.093	0.009	3.64					

Примечание. Звездочкой обозначен атом кислорода, находящийся в пара-положении к заместителю.

вклад в нее могут давать ионы модификаторов. Вторая полоса ($E_c = 399.1 \pm 0.3$ эВ) относится к низшим алкиламинам, которые в заметных количествах фиксировались и в электролите. Третья полоса ($E_c = 400.1 \pm 0.2$ эВ) указывает на присутствие на поверхности азоксисоединений, также обнаруженных в электролите для всех пяти образцов по завершении электросинтеза ПНБ.

Наконец, четвертая ($E_c = 401.0 \pm 0.1$ эВ) и пятая ($E_c = 402.8 \pm 0.1$ эВ) полосы обнаружены только для образцов, подвергнутых обработке в электролите в присутствии азотсодержащих модификаторов. Именно они позволяют идентифицировать способ модификации твердотельных оксидов родия(III) и определить степень такой модификации. Обе линии могут быть отнесены к соедине-

ниям с ковалентной Rh-N-связью. А различие в их энергиях свидетельствует о разных по электроотрицательности атомах, находящихся во второй координационной сфере металла. Для четвертой линии это, вероятнее всего, углерод, а для пятой – кислород.

Как уже отмечалось выше, для построения модели пространственного и электронного строения поверхностных и адсорбционных слоев электрода мы использовали X_{α} -ДВ-метод. Решая аналогичную задачу для платины [5, 6], мы установили способ модификации поверхности электрода азотом и серой и связали отдельные детали структуры кластеров с электрокаталитическими характеристиками. Расчеты твердотельных оксидных соединений родия более сложны,

так как требуют очень аккуратного выбора геометрий соединений, что связано с меньшим ионным радиусом родия по сравнению с платиной. Прежде всего, мы рассчитали электронное строение незамещенного кластера $(\text{RhO}_6)^{9-}$, моделирующего твердотельный оксид родия(III), и оценили возможность внедрения атомов заместителя в первую координационную сферу металла. Подробно электронное строение всех рассчитанных объектов мы планируем проанализировать в наших следующих работах, а здесь обратим внимание лишь на те характеристики, которые, с нашей точки зрения, определяют возможность существования выбранного соединения и оценивают его электрокаталитическую активность. В табл. 3 приведены данные по заселенностям перекрывающих связей металла с атомами окружения (Q), энергетические расстояния (Δ_1) между верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбиталью (НВМО). Расстояние $\text{Rh}-\text{X}$ выбрано по минимуму полной энергии. Отметим, что для N-замещенных кластеров оно почти не отличается от $\text{Rh}-\text{O}$, а для S- и C-замещенных соединений отличия существенны (особенно для серы).

Из табл. 3 видно, что при введении серы в первую координационную сферу металла заселенность перекрывания связи $\text{Rh}-\text{S}$ имеет большое отрицательное значение. Это указывает на малую вероятность образования такого кластера. Помещение всего роданид-иона несколько уменьшает абсолютное значение данной величины, но она по-прежнему отрицательна.

Замещение кислорода азотом, как и для платины [6, 7], ведет к увеличению подвижности оставшихся атомов кислорода (величины $Q_{\text{Rh}-\text{O}}$, $Q_{\text{Rh}-\text{O}^*}$ уменьшаются, но остаются положительными), а сама связь $\text{Rh}-\text{N}$ носит ярко выраженный ковалентный характер. Происходит также уменьшение величины Δ_1 , что должно приводить к снижению энергии активации при образовании переходного состояния в гетерогенной каталитической реакции.

Если для комплексов платины мы ограничивались констатацией факта внедрения азота в первую координационную сферу металла [5, 6], то здесь в связи со сделанными выше заключениями о природе четвертой и пятой линий в спектре азота, мы промоделировали появление во второй координационной сфере атомов кислорода и углерода. Кислород не приводит к качественным изменениям в электронном строении кластера, хотя и сильно ослабляет $\text{Rh}-\text{N}$ -связь. Величина Δ_1 вновь увеличивается при полном моделировании второй координационной сферы родия. К сожалению, вследствие громоздкости расчетов, а также недостаточной мощности имеющихся в нашем

распоряжении ЭВМ мы не в состоянии в полном объеме провести такое исследование.

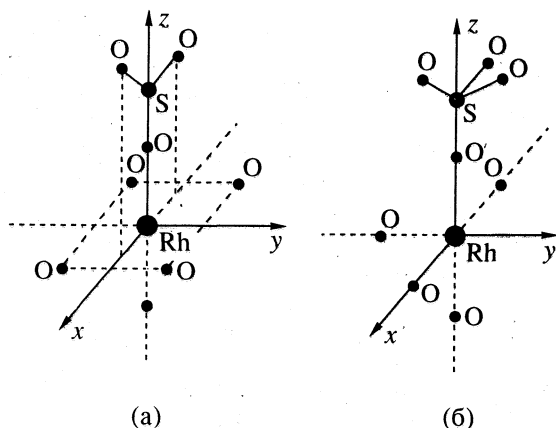
Углерод во второй координационной сфере образует прочную ковалентную связь с азотом ($Q_{\text{N}-\text{C}} = 0.3$), одновременно пытаюсь оторвать его от родиевого кластера. Учитывая неполное моделирование второй координационной сферы, мы не можем исключить возможность образования NC-замещенного соединения, хотя из анализа приведенных в табл. 3 величин следует, что вероятность такого образования ниже, а повышение электрокаталитической активности именно за счет внедрения азота незначительно. Данные РФЭ-эксперимента подтверждают сделанное заключение (табл. 2).

Появление углерода в первой координационной сфере возможно (табл. 3), но оно ведет не к улучшению, а скорее к ухудшению электрокаталитических характеристик электрода. Учет влияния кислорода во второй координационной сфере несколько смягчает это утверждение, не изменяя его принципиального характера.

Учитывая сделанное в [1] предположение об образовании $\text{Pt}-\text{C}-\text{N}$ -связи в условиях, близких к нашим, мы решили исследовать возможность построения таких связей и в комплексах родия. Однако приведенные в табл. 3 данные расчета кластера $(\text{RhO}_5\text{CN})^{8-}$ не дают утвердительного ответа на вопрос о возможности образования такого соединения.

Заканчивая обсуждение вопроса о возможности модификации окисленной поверхности родия за счет внедрения заместителей в первую координационную сферу металла, мы хотим отметить, что, согласно табл. 2, наибольшее количество внедренного азота наблюдается для образца 4, для которого обнаружены и NO-, и NC-модифицированные оксиды (причем доля последних значительно ниже). Для образца 2 наблюдается только NO-модификация, вероятно, за счет предварительного окисления катионов аммония, а для образца 3 обнаружены только NC-замещенные соединения, причем в отличие от платины [6], степень модификации окисленной поверхности родия ионами аммония выше, чем роданид-ионами. Последнее подтверждается электрохимическими данными.

Учитывая то, что мы имеем дело с поликристаллической поверхностью, для моделирования адсорбции серы следует рассматривать возможность ее появления в любой точке второй координационной сферы металла. Из большого количества расчетов (менялись положение атомов серы, их окружение, длины и углы связей) нам удалось выделить два, наиболее вероятно описывающих такую модификацию. На рисунке приведены эти две модели. Симметрия первого комплекса C_{2v} , а второго – C_1 (близка к C_s). Только



Адсорбция серы во второй координационной сфере родия в окружении трех (а) и четырех (б) атомов кислорода.

для этих двух моделей удалось получить приемлемые значения заселенностей перекрытия связей, допускающих возможность существования выбранных кластеров. Причем следует отметить, что для модели (б) только включение в базис поляризованных $S3d$ -функций слэтеровского типа позволяет удовлетворительно описать распределение электронной плотности вблизи атома серы. Для обоих комплексов связь родия с "мостиковым" кислородом слабая и может легко рваться. Это объясняет присутствие большого количества сульфат-ионов в электролите после завершения электросинтеза ПБН в присутствии серосодержащих модификаторов. Двукратное превышение содержания серы на

поверхности для образца 3 по сравнению с образцом 5 (табл. 2), объясняется, по-видимому, тем, что для последнего велика вероятность предварительного окисления модификатора до его взаимодействия с поверхностью. А в этом случае адсорбция образовавшихся соединений серы на окисленной поверхности родия становится энергетически невыгодной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaderavek M., Paseka I. // *Electrochim. Acta*. 1989. V. 34. № 2. P. 121.
2. Кондриков Н.Б., Киселев Е.Ю., Кучма И.В. и др. // *Электрохимия*. 1990. Т. 26. № 5. С. 580.
3. Потапова Г.Ф., Касаткин Э.В., Лубнин Е.Н. // Там же. 1987. Т. 23. № 5. С. 679.
4. Колотыркин Я.М., Яковлева А.А., Клещевников И.А. и др. // *Докл. АН СССР*. 1984. Т. 275. № 4. С. 920.
5. Кондриков Н.Б., Щека О.Л., Клименко О.О. // *Электрохимия*. 1993. Т. 29. № 10. С. 1292.
6. Щека О.Л., Кондриков Н.Б., Добродей Н.В. и др. // *Журн. физ. химии*. 1994. Т. 68. № 2. С. 296.
7. Shcheka O.L., Dobrodey N.V., Emelina T.B. // *Int. J. Quantum Chem*. V. 50. P. 181.
8. Gutsev G.L., Levin A.A. // *Chem. Phys*. 1980. V. 51. P. 459.
9. Добродей Н.В., Кондратенко А.В., Гуцев Г.Л. // *Журн. физ. химии*. 1989. Т. 63. № 1. С. 128.
10. Dobrodey N.V., Kondratenko A.V., Gutsev A.A. et al. // *Physica Scripta*. 1993. V. 47. P. 289.
11. Уэлс А. Структурная химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 251.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.26:532.2

ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО УГЛЕРОДА НА ПОЛИМЕРНЫХ ПОДЛОЖКАХ

© 1996 г. Д. В. Федосеев, Ю. Н. Толмачев, И. Г. Варшавская, В. Л. Буховец

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 01.09.94 г.

Рассмотрено осаждение пленок гидрогенизированного углерода из метана при активации газовой среды тлеющим разрядом на поверхности полимеров. Показано влияние условий осаждения на свойства покрытий: микротвердость и пропускание в видимой области спектра.

В настоящее время существует много методов осаждения углеродосодержащих покрытий на различных подложках из газовой фазы. В области относительно высоких температур (800 - 1100°C) из смесей углеводородов (обычно метана) и водорода синтезируют поликристаллические алмазные пленки [1]. При низких температурах, когда подвижность адсорбированных радикалов и атомов ограничена, образуются алмазоподобные пленки, в которых характер химической связи между атомами углерода соответствует алмазу, но отсутствует дальний порядок расположения атомов, характерный для кристаллической решетки. Алмазоподобные пленки осаждаются обычно с помощью атомных и ионных пучков углерода, а также при использовании лазерного испарения углеродной мишени [2]. Кроме того, существует целый ряд методов получения углеродных пленок, содержащих значительное количество водорода. По классификации Дж. Ангуса они относятся к α -C : H-пленкам [3].

Нет принципиального запрета на образование алмазных покрытий при низких температурах. Но для этого необходимо сочетать как образование "алмазной связи", так и достаточную подвижность атомов. Несомненно это будет когда-то достигнуто. Вместе с тем, пленки гидрогенизированного углерода могут обладать рядом интересных свойств, в том числе в качестве защитных покрытий для таких мягких, эластичных и легкоплавких материалов, как полимеры.

Осаждение алмазоподобных пленок проводят из углеродсодержащей газовой среды, активируемой электрическим разрядом. Обычно используются ВЧ- и СВЧ-разряды. К подложке прикладывается постоянное смещение. Разряды СВЧ достаточно эффективны для активации газовой среды, но приводят к ее сильному разогреву, что для осаждения на легкоплавких подложках нежелательно. Поэтому в данной работе мы использовали комбинацию двух электрических разрядов: тлеющего разряда для активации газовой среды и

разряда более высокой частоты для управления потоком ионов на поверхность. Этот метод был применен нами ранее для осаждения нанокристаллических пленок алмаза на металлах [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение производили в цилиндрическом кварцевом реакторе диаметром 80 мм с тремя электродами, один из которых был внешним. Между внутренними электродами зажигался тлеющий разряд промышленной частоты (50 Гц) для активации газовой среды. Электрическое поле частотой 20 - 200 кГц прикладывалось к внешнему электроду и служило для управления потоком ионов на образец. Внешнее поле через стенку реактора передавалось на размещенный внутри металлический объектодержатель, на котором располагались образцы: лавсан толщиной 0.1 мм или поликарбонат толщиной 2 мм. Площадь осаждения составляла 40 см². Ток активации не превышал 200 мА, плотность тока осаждения была не выше 0.2 мА/см². Поскольку трудно рассчитать истинную плотность тока осаждения при использованной схеме, ниже значения для тока осаждения приводятся в относительных единицах. В качестве рабочего газа использовался метан при давлении от 0.1 до нескольких Торр.

Таким образом, экспериментальная установка позволяла получать высокую степень неравновесности газовой фазы, т.е. высокие пересыщения, способствующие образованию алмазных связей, а также управлять потоком ионов на поверхность образца. Известно, что ионная бомбардировка поверхности увеличивает подвижность адсорбированных атомов и радикалов и может способствовать переходу от sp^2 -связей в sp^3 -связи непосредственно в твердой фазе [5].

Указанная выше частота тока осаждения была выбрана по следующим причинам. Во-первых, она слабо влияла на разогрев газовой среды, что позволило избежать принудительного охлаждения

подложки. Во-вторых, при таких частотах электрические потери в диэлектрических материалах относительно незначительны. В-третьих, применение более высоких частот заставляет ионы осциллировать около некоторого среднего положе-

ния и энергия ионов, попадающих на поверхность подложки, определяется некоторым усредненным постоянным полем, тогда как при более низких частотах ионы совершают дрейфовое движение в осциллирующем электрическом поле.

Отметим также, что в использованной экспериментальной установке невозможно произвольно изменять параметры: ток активации, ток осаждения, давление и расход газов, поскольку основным условием является устойчивость электрического разряда.

Полимерные подложки взвешивались до и после осаждения. Толщина пленок определялась по результатам взвешивания. При этом использовалось значение плотности пленки 1.2 г/см^3 , определенная оптическим методом на пленках, осажденных на полированном кремнии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты показали, что наиболее важным параметром, влияющим на свойства пленок — скорость роста, микротвердость и оптические свойства, является ток осаждения. На рис. 1 приведена зависимость скорости роста пленок от плотности тока осаждения (в условных единицах). Максимум скорости осаждения может быть объяснен существованием, наряду с процессом осаждения, процесса распыления уже имеющейся пленки ионами, образующимися при конверсии метана в электрическом разряде. При этом может изменяться и энергия ионов. Изменение тока активации газовой среды слабо влияет на скорость роста пленок гидрогенизированного углерода и на величину максимума скорости роста. Однако положение максимума смещается в область меньших значений плотности тока осаждения при увеличении тока активации.

Измерение микротвердости твердых пленок на мягких подложках имеет ряд особенностей. Во-первых, измеряется микротвердость системы пленка–полимер, поэтому имеется существенная зависимость от нагрузки. Во-вторых, результаты измерения зависят от толщины алмазоподобной пленки и сравнивать результаты возможно лишь при одинаковых толщинах покрытия. В-третьих, в силу упругих деформаций величина отпечатка после снятия нагрузки уменьшается и измерения по восстановленному отпечатку дают завышенное значение. Поэтому предпочтительно использование индентора Кнупа, глубина проникновения которого много меньше, чем у других инденторов, и большая диагональ отпечатка менее подвержена упругому восстановлению.

Микротвердость системы алмазоподобная пленка–полимерная подложка может достигать значений до 5–7 ГПа и зависит от прилагаемой нагрузки (как показано на рис. 2) исходного,

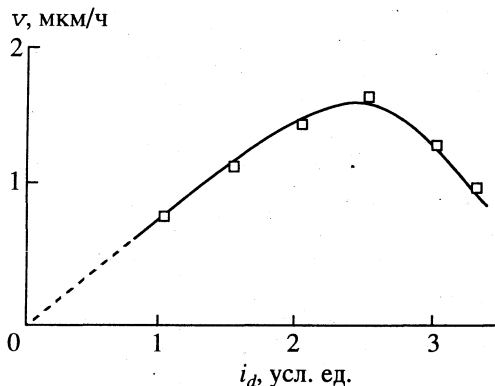


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения пленок от плотности тока осаждения.

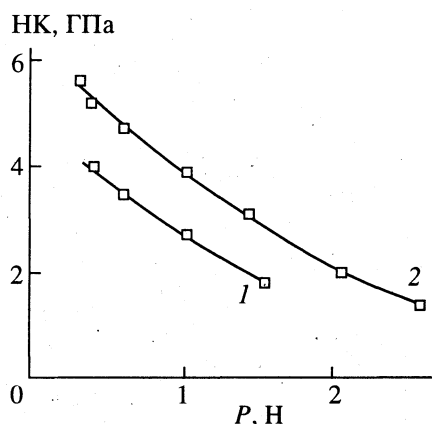


Рис. 2. Зависимость микротвердости системы алмазоподобная пленка–лавсан от нагрузки. Толщина пленок 1 – 2 мкм, 2 – 3 мкм.

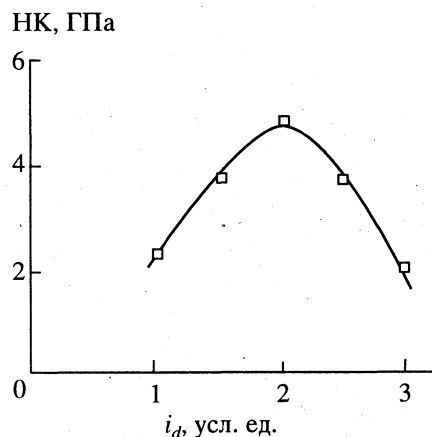


Рис. 3. Зависимость микротвердости от плотности тока осаждения.

тогда как микротвердость лавсана равна 0.19 ГПа и не зависит от нагрузки.

На рис. 3 приведена зависимость микротвердости по Кнупу НК при усилии 0.25 Н от плотности тока осаждения. Измерения проводились с покрытием толщиной 2 ± 0.2 мкм. Эта зависимость также имеет максимум, несколько смещенный по сравнению с рис. 2. Вероятно, наличие максимума связано с изменением структуры пленок, с изменением преимущественного характера связи между атомами углерода, наличием химически связанного водорода и оборванных связей.

Оптические свойства пленок в видимой части длин волн зависят как от условий осаждения, так и от их толщины. Цвет пленок изменяется от слегка желтого до коричневого. Желтый индекс пленок зависит от поглощения при различных длинах волн и толщины пленок, но для простоты пленки характеризовались разностью коэффициентов поглощения для голубого k_b и красного k_r света Δk (длины волн 470 и 700 нм соответственно). Отметим, что величина k_r изменяется значительно меньше, чем величина k_b , поэтому их разность характеризует в основном поглощение синего света. Как следует из рис. 4, разность $\Delta k = k_b - k_r$ увеличивается при увеличении плотности тока осаждения, т.е. пленки становятся более желтыми.

Макроскопические свойства пленок, несомненно, являются "отражением" их свойств на микроуровне. Исследование свойств пленок с помощью электронной оже-спектроскопии показало, что в пленках содержание sp^2 -связей может достигать 40% и более. Это неудивительно, так как в приповерхностном слое природного алмаза вследствие реконструкции его поверхности содержание sp^2 -связей составляет 20 - 25% [6]. В пленках содержится также до 10 ат. % химически связанного водорода в виде групп CH_3 , CH_2 и CH . Установить корреляцию между свойствами на микроуровне и на макроуровне еще предстоит. Алмазоподобные пленки являются метастабильными структурами. Поэтому вполне возможно изменение их свойств

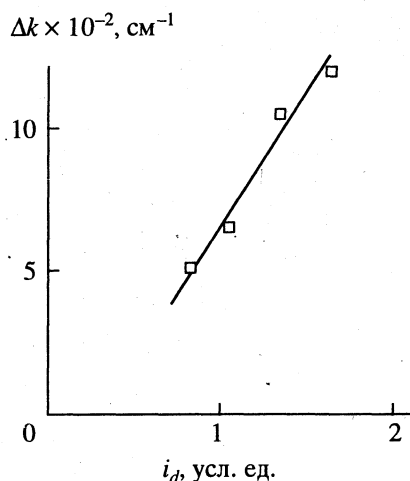


Рис. 4. Зависимость разности коэффициентов поглощения синего и красного света от плотности тока осаждения.

со временем. Такая стабилизация их свойств вызывается стремлением системы к переходу в более стабильное состояние.

Авторы благодарят В.В. Хвостова (Московский государственный университет) за исследование электронных свойств пленок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bachman P.K., Leers D., Lydtin H.* // *Diamond and Related Materials*. 1991. V. 1. P. 1.
2. *Федосеев Д.В.* // *Алмаз в электронной технике*. М.: Энергоиздат, 1990. С. 171.
3. *Angus J.C.* *Diamond and Related Materials*. 1991. V. 1. P. 61.
4. *Федосеев Д.В., Толмачев Ю.Н., Буховец В.Л., Гулюк С.Н.* // *Докл. АН СССР*. 1989. Т. 308. С. 417.
5. *Гусева М.Б.* // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1986. Т. 50. С. 459.
6. *Гусева М.Б., Бабаев В.Б., Хвостов В.В.* // *Поверхность*. 1987. № 11. С. 101.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

ВЫХОДНЫЕ КРИВЫЕ ДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНСТАНТ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ДУБИНИНА-РАДУШКЕВИЧА

© 1996 г. А. В. Ларин, Н. С. Поляков

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 11.10.94 г.

На основе модели слоя равновесной адсорбции численным методом получены выходные кривые динамики адсорбции применительно к уравнению изотермы адсорбции Дубинина-Радускевича. Проанализированы зависимости коэффициентов уравнения времени появления малых концентраций от констант уравнения изотермы адсорбции. Показано, что предельная величина адсорбции не влияет на степень размытия выходной кривой. Установлено, что экспоненциальный множитель уравнения изотермы адсорбции существенно, а концентрация насыщенного пара адсорбируемого вещества умеренно влияют на интенсивные характеристики размытия выходной кривой.

В динамике адсорбции наиболее полно изучено поглощение паров веществ микропористыми адсорбентами [1, 2]. Равновесная адсорбция в этом случае описывается уравнением теории объемного заполнения микропор Дубинина-Радускевича [3]

$$a = a_0 \exp \left[- (A/E_0 \beta_n)^2 \right], \quad (1)$$

где a – величина адсорбции, $a_0 = W_0/v^*$ – предельная величина адсорбции, W_0 – предельный объем микропор, v^* – мольный объем вещества в адсорбированном состоянии, $A = RT \ln(c_s/c)$ – дифференциальная мольная работа адсорбции, R – газовая постоянная, T – температура, c_s – концентрация насыщенного пара адсорбируемого вещества, c – равновесная концентрация, E_0 – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара-бензола, β_n – коэффициент подобия. Изотерма адсорбции в зависимости от составляющих констант может характеризоваться разной степенью выпуклости.

Принимая изотерму адсорбции (1) предельно выпуклой, в [4] получено выражение для описания выходных кривых на стадии параллельного переноса, использующее функциональную зависимость анализируемой концентрации от степени заполнения. Констатируется, что выходные кривые количественно могут быть описаны на основе кинетических коэффициентов внешнего и внутреннего массопереноса и одного значения адсорбции a , равновесного начальной концентрации c_0 динамического опыта. Ранее [5] было показано, что положение выходной кривой в области малых концентраций определяется только кинетическими факторами.

В [6] установлено, что профиль или степень размытия выходных кривых зависит как от кинетических факторов, так и от степени выпуклости изотермы адсорбции во всем интервале измерения концентраций. Цель данной работы – феноменологический анализ влияния констант уравнения изотермы адсорбции Дубинина-Радускевича на положение и форму выходных кривых, включая их количественные характеристики в области малых концентраций.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Численные расчеты проведены на основе модели слоя равновесной адсорбции [7], использующей эффективную кинетическую константу, выраженную в масштабе длины L_e или массы m_e . Вычислительный алгоритм модели описан в [8]. Уравнение (1) использовали в виде

$$a = a_0 \exp \left[-k \lg^2 (c_s/c) \right], \quad (2)$$

где $k = BT^2/\beta_n^2$, B – структурная константа, характеризующая размеры микропор. Наборы констант уравнения (2) для численного моделирования выходных кривых динамики адсорбции приведены в табл. 1.

Для всех наборов констант уравнения изотермы адсорбции (табл. 1) при постоянных значениях кинетической константы $L_e = 0.5$ см ($m_e = 0.706$ г), линейной скорости $v = 500$ см/мин и начальной концентрации $c_0 = 5$ мг/л рассчитывались выходные кривые для 15 - 20 последовательно расположенных слоев равновесной адсорбции и на печать выводились текущие и относительные значения концентраций. Постоянные численного интегрирования $\Delta t \leq 1$ с. Контрольные расчеты показали,

что при использовании $\Delta t' = 0.1\Delta t$ вместо Δt изменение текущих значений концентраций не превосходит 0.01%, что свидетельствует об устойчивости численного решения.

Интервалы изменения констант a_0 , k и c_s соответствуют возможным сочетаниям адсорбент-адсорбируемое вещество-температура опыта. Например, изменение параметра k от 0.100 до 0.260 при адсорбции хлористого этила при 293 К может характеризовать набор микропористых адсорбентов с константами B , изменяющимися от 0.6×10^{-6} до 1.6×10^{-6} . Отметим также, что использование разных констант изотермы адсорбции для реальных процессов означает переход к новым адсорбенту или адсорбируемому веществу. В действительности это может приводить к изменению значения эффективной кинетической константы для анализируемой адсорбционной системы. По аналогии с [6] здесь предполагается равенство L_e для разных изотерм адсорбции, что в целом не сказывается на общности формулируемых выводов. Возможное влияние молекулярно-ситового эффекта на величину a_0 не рассматривалось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе закономерностей динамики адсорбции обычно задаются какой-либо характеристикой выходной кривой. Чаще всего рассматривают время появления какой-либо концентрации или степень использования статической активности в динамических условиях [9]. Более обобщенные результаты могут быть получены из количественных характеристик отдельных участков выходных кривых. В этой связи анализ результатов проведен в отношении эмпирических коэффициентов β и ξ уравнения времени появления малых концентраций, предложенного в [6]

$$t = (a'/c_0 v) \{ L - (v/\beta) [\ln(c_0/c) + \xi] \}, \quad (3)$$

где t – время появления за слоем адсорбента длиной L концентрации адсорбируемого вещества c ; a' – величина адсорбции, равновесная начальной концентрации c_0 ; v – линейная скорость подвижной фазы без учета порозности слоя адсорбента.

Рассчитанные выходные кривые во всех случаях соответствовали закономерностям, обнаруженным экспериментально. Проявление устойчивой линейности в зависимости $\ln c-t$ и наступление параллельного переноса малых концентраций определяется степенью выпуклости изотермы адсорбции и относительной длиной слоя адсорбента $n = L/L_e$. Для всех вариантов констант изотермы адсорбции (2), представленных в табл. 1, параллельный перенос фронта адсорбции наблюдался, начиная с n , не больших 8. Расчеты согласно (3) проведены для выходных кривых, рассчитанных при $n = 8$ и $n = 4$. В табл. 2 - 4 приведены

Таблица 1. Варианты констант уравнения изотермы адсорбции Дубинина-Радушкевича (2) для численного моделирования выходных кривых

Вариант	a_0 , мг/г	k	c_s , мг/л	Анализируемая константа
1	285	0.159	3529	a_0
2	142.5	»	»	
3	95	»	»	
4	285	0.100	3529	k
5	»	0.120	»	
6	»	0.140	»	
7	»	0.180	»	
8	»	0.200	»	
9	»	0.240	»	
10	»	0.260	»	c_s
11	285	0.159	2529	
12	»	»	1529	
13	»	»	529	
14	»	»	129	

Таблица 2. Влияние величины a_0 на характеристики выходных кривых (варианты см. табл. 1)

Вариант	a_0 , мг/г	t_e , мин	$\beta \times 10^{-3}$, мин ⁻¹	ξ
1	285	7.0	4.6	2.0
2	142.5	3.5	4.6	2.0
3	95	2.3	4.6	2.0

Таблица 3. Влияние константы $k = BT^2/\beta_n^2$ на характеристики выходных кривых

Вариант	k	t_e , мин	$\beta \times 10^{-3}$, мин ⁻¹	ξ
1	0.159	7.0	4.6	2.0
4	0.100	11.3	9.6	4.7
5	0.120	9.6	7.4	3.6
6	0.140	8.2	5.8	2.7
7	0.180	5.9	3.6	1.4
8	0.200	5.0	2.8	0.8
9	0.240	3.6	1.8	0.3
10	0.260	3.1	1.4	0.2

Таблица 4. Влияние концентрации c_s на характеристики выходных кривых

Вариант	c_s , мг/л	t_e , мин	$\beta \times 10^{-3}$, мин ⁻¹	ξ
1	3529	7.0	4.6	2.0
11	2529	8.0	4.8	2.0
12	1529	9.5	5.2	2.1
13	529	13.3	6.1	2.1
14	129	18.7	7.5	2.1

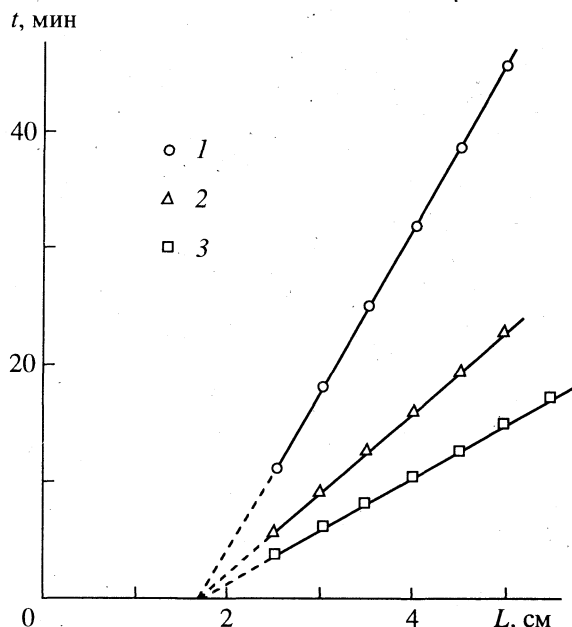


Рис. 1. Изопикны динамики адсорбции при относительной концентрации $c/c_0 = 10^{-6}$, рассчитанные для изотерм адсорбции с постоянными значениями констант $k = 0.159$ и $c_s = 3529$ мг/л и переменной константой a_0 : 1 – 285, 2 – 142.5 и 3 – 95 мг/г.

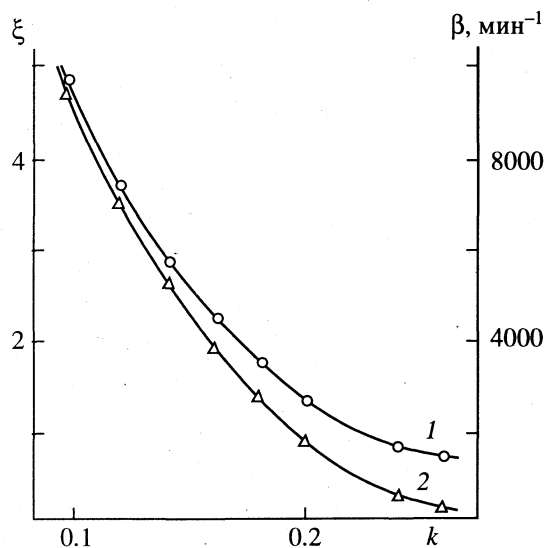


Рис. 2. Зависимости эмпирических коэффициентов β (1) и ξ (2) от константы k при $c_s = 3529$ мг/л и $a_0 = 285$ мг/г.

также значения времени $t_e = aL_e/c_0v$ прохождения фронта адсорбции через слой адсорбента длиной L_e в идеальной динамике адсорбции.

Влияние a_0 на положение выходных кривых изучено на основе вариантов 1 - 3 (табл. 1) констант уравнения изотермы адсорбции (2). Для указанных вариантов изопикны адсорбции (рис. 1),

построенные по расчетным выходным кривым, начиная с $n = 5$, изменяют угол наклона пропорционально a_0 и пересекают ось длины слоя адсорбента при одном значении длины неиспользованного слоя h , равного

$$h = (v/\beta) [\ln(c_0/c) + \xi]. \quad (4)$$

Расчет согласно (3) или (4) показывает (см. табл. 2), что эмпирические коэффициенты β и ξ не зависят от a_0 . Иными словами, экстенсивная константа a_0 уравнения (2) определяет время выхода анализируемой концентрации, но не влияет на форму выходной кривой и присущие ей соотношения.

Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными [9], где была изучена динамика адсорбции паров бензола на активных углях КУГ-14, КУГ-20 и СКТ, характеризующихся приблизительно равными значениями константы B и разными величинами константы W_0 и соответственно a_0 . В [9] обнаружено, что для указанных активных углей изопикны адсорбции при $c/c_0 = 10^{-3}$ пересекают абсциссу в узком интервале длины неиспользованного слоя h (1.5 - 1.6 см). Согласно (4) это свидетельствует о равенстве эмпирических коэффициентов β и ξ , что согласуется с данными численного моделирования, представленными в табл. 2.

Влияние константы $k = BT^2/\beta_n^2$ на положение выходных кривых изучено на основе вариантов 1 и 4 - 10 (табл. 1) констант уравнения изотермы адсорбции (2). Полученные результаты представлены в табл. 3 и на рис. 2.

Обнаружено существенное влияние константы k , изменение которой может быть вызвано структурной константой E_0 или B микропористого адсорбента, коэффициентом подобия адсорбируемого вещества β_n или температурой T , на положение и степень размытия выходных кривых. Для заданного постоянного значения c_s наблюдается (рис. 2) корреляционная зависимость между константой k и эмпирическими коэффициентами β и ξ . При увеличении k коэффициент ξ приближается к нулю, значительно уменьшается коэффициент β . При моделировании выходных кривых для k , больших 0.3, линейность выходных кривых в полулогарифмических координатах и соблюдение уравнения (3) не наблюдается даже при $n > 10$, что может быть связано с вырождением изотермы адсорбции.

Уменьшение коэффициента k приводит к значительному увеличению обоих коэффициентов β и ξ . Сравнивая полученные результаты с данными [6], где $\beta = 14400$ мин $^{-1}$ и $\xi = 10.9$ при $k = 0.043$ и $c_s = 1822$ мг/л, можно предположить, что тенденция возрастания β и ξ при уменьшении k имеет общий характер.

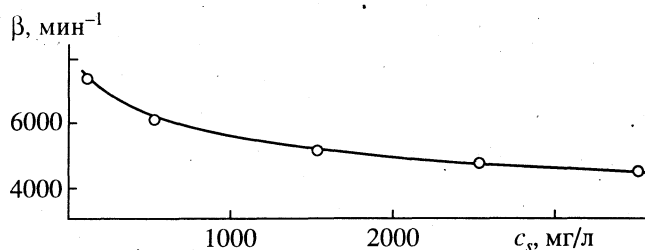


Рис. 3. Зависимость эмпирического коэффициента β от концентрации насыщенного пара c_s , как константы уравнения изотермы адсорбции Дубинина–Радушкевича, при $k = 0.159$ и $a_0 = 285$ мг/г.

Влияние концентрации насыщенного пара c_s – константы уравнения (2) на положение выходных кривых изучено на основе вариантов 1 и 11 – 14 (табл. 1). Полученные результаты представлены в табл. 4 и на рис. 3. Анализ данных показывает, что константа уравнения (1) – концентрация насыщенного пара c_s практически не влияет на величину коэффициента ξ . Его значение незначительно изменяется в интервале 2.0 – 2.1.

Константа c_s в большей мере оказывает влияние на коэффициент β , особенно в области малых значений c_s . При возрастании c_s , например, от 1529 до 3529 мг/л, коэффициент β изменяется незначительно: от 5200 до 4600 мин⁻¹.

Таким образом, проведенный анализ показывает существенное влияние на интенсивные

характеристики выходных кривых, выраженные эмпирическими коэффициентами β и ξ , константы k (или E_0, B, T, β_n) и умеренное влияние концентрации насыщенного пара c_s . Корреляционные зависимости (см. рис. 2 и 3) можно использовать для прогнозирования динамики адсорбции на микропористых адсорбентах при различных сочетаниях констант уравнения изотермы адсорбции Дубинина–Радушкевича.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С. // Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. Пермь, 1969. Ч. 1. С. 97.
2. Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С. // Кинетика и динамика физической адсорбции. М.: Наука, 1973. С. 117.
3. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. // Докл. АН СССР. 1947. Т. 55. С. 331.
4. Устинов Е.А., Поляков Н.С., Николаев К.М., Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. № 1. С. 56.
5. Золотарев П.П., Дубинин М.М., Николаев К.М. и др. // Там же. 1972. № 7. С. 1484.
6. Ларин А.В. // Там же. 1987. № 10. С. 2333.
7. Ларин А.В. // Там же. 1983. № 1. С. 236.
8. Ларин А.В. // М., 1988. – Деп. в ВИНТИ 09.06.88, № 4581-В88.
9. Семенов В.П., Плаченов Т.Г. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. № 2. С. 437.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 66.074.7

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА АДсорбЦИЮ ДИОКСИДА СЕРЫ УГЛЕРОДНЫМИ АДсорбЕНТАМИ

© 1996 г. С. А. Ануров

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Поступила в редакцию 11.10.94 г.

Изучено влияние химически связанного с поверхностью углеродных адсорбентов кислорода на процесс адсорбции диоксида серы. Показано, что адсорбционная емкость активных углей по SO_2 уменьшается с увеличением содержания O_2 на углеродной поверхности (причем, если предположить, что существует два вида связи диоксида серы с углеродными адсорбентами, различающиеся теплотой адсорбции, то кислотнo-основные характеристики последних оказывают большее влияние на величину сильносвязанной формы SO_2 (теплота адсорбции >80 кДж/моль)). Показано, что количество слабосвязанного диоксида серы (теплота адсорбции <50 кДж/моль) определяется, в основном, структурными характеристиками адсорбентов. Установлено, что повышение концентрации кислорода в газовой смеси от 0 до 10 об. % приводит к увеличению адсорбционной емкости углеродных адсорбентов по SO_2 в среднем на 30% по сравнению с сорбцией диоксида серы из бескислородной среды за счет увеличения количества сильносвязанного SO_2 ; доля слабосвязанного SO_2 имеет тенденцию к уменьшению.

В работах [1 - 7] показано, что при поглощении диоксида серы активными углями и полукоксами определенная часть его связывается с адсорбентами за счет сил Ван-дер-Ваальса и представляет собой молекулярно-сорбированный диоксид серы, который может быть отнесен к слабосвязанной форме с теплотой адсорбции до 50 кДж/моль. Другая часть SO_2 вступает в химическое взаимодействие с углеродной поверхностью с образованием сернистых соединений различной степени окисленности – сульфитов, сульфатов, бисульфитов и бисульфатов. Этот диоксид серы характеризуется теплотой адсорбции свыше 80 кДж/моль и представляет собой сильносвязанную форму SO_2 с адсорбентами. Большое влияние на соотношение этих частей может оказывать кислород, как химически связанный в виде поверхностных функциональных групп углеродных адсорбентов, так и кислород, входящий в состав газового потока, из которого протекает поглощение диоксида серы.

Предполагается, что при взаимодействии кислорода с углеродной поверхностью в диапазоне температур 0 - 150°C происходит так называемая химическая адсорбция O_2 , приводящая к образованию непрочных поверхностных соединений основного характера типа C_xO_y [8 - 10]. При более высоких температурах ($>200^\circ\text{C}$) кислород связывается адсорбентами в виде поверхностных оксидов преимущественно в виде поверхностных оксидов преимущественно в виде поверхностных оксидов переводя их в анонообменную форму [11, 12]. С другой стороны, учитывая, что при адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами происходит его окисление до SO_3 , естественно было предположить, что наличие кислорода в газовой

смеси будет способствовать этому процессу и, по всей видимости, степень превращения SO_2 должна повышаться симбатно с повышением концентрации кислорода в газовой фазе.

Учитывая вышеизложенное, нами было проведено комплексное исследование влияния как химически связанного с углеродной поверхностью кислорода, так и свободного кислорода на адсорбцию диоксида серы активными углями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на промышленных активных углях марок СКТ и АР-3, основные физико-химические характеристики которых приведены в работе [13]. Перед началом опытов образцы адсорбентов подвергали обеззоливанию. Для этого навеску активных углей (~5 г) измельчали в агатовой ступке до тонины 100 мкм и кипятили в 1 М растворе HCl в течение 10 ч. После отделения твердой фазы от раствора кислоты образцы промывали дистиллированной водой на фильтре Шотта до отрицательной реакции на ион хлора и сушили в вакуум-сушильном шкафу при температуре 200°C в токе азота.

После обеззоливания образцы активных углей были разделены на две части и подвергнуты различной обработке. Первую партию образцов тренировали в токе водорода в кварцевом реакторе при температуре 1200°C в течение 1 ч. Затем подачу H_2 отключали и продували через адсорбент при тех же условиях азот, после чего образцы охлаждали до 20°C в токе N_2 . Вторую партию обеззоленных образцов адсорбентов для модифика-

Таблица 1. Характеристика исходных и модифицированных адсорбентов

Образец	Условия обработки			Состав, мас. %			рН	Зола, мас. %	$s_{уд}$, м ² /г	[ОПГ], мг-экв/г
	среда	t , °С	τ , ч	С	Н	О				
АР-3, серия А										
Исходный				93.3	1.0	5.7	9.1	11.50	731	0.744
1	H ₂ + N ₂	1200	1	99.9	—	0.1	7.1	0.15	720	0.750
2	HNO ₃	120	1	96.1	—	3.9	6.9	0.15	735	0.151
3	HNO ₃	120	2	94.2	—	5.8	6.9	0.15	735	0.123
4	HNO ₃	120	3	89.3	—	10.7	7.0	0.15	705	0.090
5	воздух	100	1	97.5	—	2.5	7.1	0.15	710	0.422
6	воздух	200	1	98.1	—	1.9	7.1	0.15	720	0.499
7	воздух	300	1	98.0	—	2.0	7.2	0.15	715	0.628
АР-3, серия Б										
1'	CO ₂ + H ₂ O + + H ₂ + N ₂	900	1							
		1200	1	99.9	—	0.1	7.2	0.15	1050	0.825
2'	HNO ₃	120	1	95.0	—	5.0	7.0	0.15	1045	0.185
3'	HNO ₃	120	2	93.9	—	6.9	6.9	0.20	1070	0.134
4'	HNO ₃	120	3	87.9	—	12.1	6.8	0.15	1055	0.127
5'	воздух	100	1	97.1	—	2.9	7.2	0.15	1045	0.476
6'	воздух	200	1	97.6	—	2.4	7.2	0.15	1040	0.591
7'	воздух	300	1	97.3	—	2.3	7.2	0.15	1050	0.663
СКТ, серия А										
Исходный				88.5	1.3	10.2	8.5	13.90	970	0.650
1	H ₂ + N ₂	1200	1	99.8	—	0.2	7.2	0.20	910	0.645
2	HNO ₃	120	1	95.2	—	4.8	7.0	0.15	900	0.143
3	HNO ₃	120	2	93.1	—	6.9	6.9	0.15	885	0.120
4	HNO ₃	120	3	89.5	—	10.5	6.8	0.20	905	0.098
5	воздух	100	1	96.3	—	3.7	7.1	0.20	905	0.385
6	воздух	200	1	96.6	—	3.4	7.1	0.20	910	0.429
7	воздух	300	1	96.9	—	3.1	7.2	0.20	915	0.551
СКТ, серия Б										
1'	CO ₂ + H ₂ O + + H ₂ + N ₂	900	1							
		1200	1	99.8	—	0.2	7.3	0.20	1120	0.630
2'	HNO ₃	120	1	93.5	—	6.5	7.1	0.20	1115	0.172
3'	HNO ₃	120	2	90.9	—	9.1	7.0	0.20	1100	0.150
4'	HNO ₃	120	3	87.7	—	12.3	6.9	0.15	1130	0.125
5'	воздух	100	1	95.8	—	4.2	7.2	0.15	1100	0.495
6'	воздух	200	1	96.1	—	3.9	7.2	0.20	1120	0.583
7'	воздух	300	1	96.5	—	3.5	7.3	0.20	1115	0.677

ции их поверхности выдерживали в токе CO₂ и паров воды при температуре 900°C [14]. Затем температуру поднимали до 1200°C и проводили их обработку водородом и азотом как и в первом случае.

По окончании предварительной обработки образцы адсорбентов подвергали элементному анализу и определяли их суммарную зольность в со-

ответствии с методикой, описанной в работе [15], содержание основных функциональных групп [16] и удельную поверхность по БЭТ [17]. Характеристика исходных и модифицированных адсорбентов приведена в табл. 1.

Таким образом, в результате обработки активных углей получены две серии (А и Б) обеззоленных и восстановленных образцов каждого вида

адсорбента, которые практически различались только величиной удельной поверхности $s_{уд}$. В дальнейшем каждую партию образцов окисляли азотной кислотой или воздухом. Окисление азотной кислотой проводили в результате кипячения навески адсорбентов в 60%-ном растворе HNO_3 в течение 1, 2 и 3 ч. После чего образцы активных углей промывали водой и сушили при температуре $105^\circ C$ до постоянного веса. Другую часть адсорбентов окисляли в токе воздуха при температурах 100, 200 и $300^\circ C$. После обработки у каждого образца определяли удельную поверхность, а также содержание кислорода и количество основных поверхностных групп (ОПГ) (табл. 1). При этом оказалось, что окисление активных углей практически не приводит к изменению их удельной поверхности, а изменяет только содержание в них кислорода и основных функциональных групп.

Причем образцы с более высокой удельной поверхностью содержат и большее количество кислорода.

Методика проведения эксперимента по определению влияния химически связанного с углеродной поверхностью кислорода на адсорбцию SO_2 заключалась в следующем. Навеску адсорбента (2 - 4 г) насыщали диоксидом серы до состояния равновесия на проточной динамической установке при температуре $20^\circ C$ из газовой смеси, содержащей 0.3 об. % SO_2 и 99.7 об. % N_2 . Скорость газового потока составляла $1.5 \text{ л}/(\text{мин см}^2)$. По привесу определяли общую величину адсорбционной емкости образцов активных углей (a). Сразу же после стадии адсорбции проводили десорбцию диоксида серы. При этом, в соответствии с разработанной нами методикой [1, 2], исходили из того, что, проводя процесс десорбции при $150^\circ C$, можно определить количество слабосвязанного с углеродной поверхностью диоксида серы (a_1). При повышении температуры до $350^\circ C$ выделяется хемосорбированный SO_2 (a_2).

При изучении влияния концентрации кислорода, входящего в состав газовой смеси, на процесс адсорбции SO_2 были использованы обеззоленные образцы углей СКТ и АР-3, не подвергнутые модификации. Перед началом опытов навеску адсорбентов ($\sim 200 \text{ мг}$) выдерживали при $350^\circ C$ в течение 2 ч в токе азота. Затем адсорбент охлаждали до температуры опыта при одновременной продувке осушенного N_2 . Расход азота в обоих случаях был одинаков и составлял $50 \text{ мл}/\text{мин}$. После достижения необходимой температуры адсорбент насыщали SO_2 из газовой смеси, содержащей 1.0 об. % SO_2 . Концентрацию кислорода в потоке газа изменяли от 0 до 15 об. %. Температуру стадии адсорбции варьировали в диапазоне $20 - 150^\circ C$. Насыщение адсорбатом, как и в первом случае, осуществляли до состояния равновесия, после чего проводили двухступенчатую термическую десорбцию SO_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние химически связанного кислорода на адсорбцию SO_2 . Полученные экспериментальные результаты по влиянию кислорода, химически связанного с углеродной поверхностью в виде функциональных групп, на адсорбцию диоксида серы активными углями приведены в табл. 1 и на рис. 1. Как видно из представленных данных, наличие O_2 на поверхности углеродных адсорбентов существенно сказывается на общей емкости по SO_2 - количеству адсорбированного SO_2 снижается с увеличением содержания кислорода. Так, например, образцы активного угля АР-3, имеющие низкую емкость ($\sim 40 \text{ мг}/\text{г}$), содержат большое количество поверхностного кислорода (10 - 12%) и незначительное количество основных

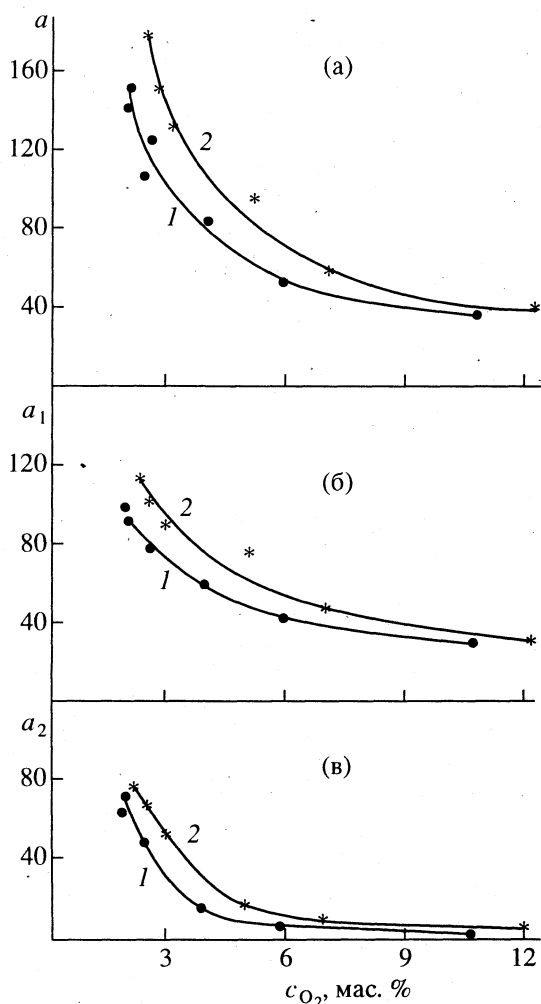


Рис. 1. Влияние концентрации связанного кислорода в виде поверхностных функциональных групп на адсорбционную емкость (a_i , мг/г) по диоксиду серы (а) и количества слабо- (б) и сильносвязанного (в) диоксида серы активным углем АР-3: 1 - образцы серии А ($s_{уд} = 720 \text{ м}^2/\text{г}$), 2 - образцы серии Б ($s_{уд} = 1050 \text{ м}^2/\text{г}$).

кислородных групп (0.090 - 0.127 мг-экв/г). С другой стороны, угли с высокой адсорбционной емкостью (~140 - 160 мг/г) характеризуются низкой концентрацией кислорода (2.0 - 2.3%) и высоким содержанием основных поверхностных групп (0.500 - 0.660 мг-экв/г).

Рисунки 1б и 1в характеризуют влияние содержания кислорода в образцах адсорбентов на величины слабо- (a_1) и сильносвязанного (a_2) диоксида серы. Во всех случаях с увеличением содержания химически связанного кислорода наблюдается уменьшение обеих форм адсорбированного SO_2 . Однако из графических зависимостей можно сделать заключение о том, что сильносвязанный SO_2 более чувствителен к наличию кислорода в углеродных адсорбентах, а следовательно, и к их кислотно-основным характеристикам, чем слабосвязанный.

Необходимо отметить небольшое различие в величинах общей адсорбционной емкости и ее составляющих a_1 и a_2 для образцов обеих серий активных углей. По всей видимости, это различие связано с их удельной поверхностью. В рамках одного исходного материала, используемого для приготовления образцов адсорбентов, адсорбционная емкость увеличивается с увеличением их удельной поверхности.

Рисунок 2 иллюстрирует влияние количества химически связанного с углеродной поверхностью кислорода на скорость поглощения диоксида серы. Из данных рисунка видно, что адсорбционная емкость образцов адсорбентов бедных по основному поверхностным группам (образцы 2, 3, 1 и 2', 3', 1') невелика, причем обеспечивается в основном за счет физической адсорбции – равновесие наступает быстро за 20 - 30 мин. При поглощении SO_2 адсорбентами, содержащими незначительные количества поверхностного кислорода, т.е. с высокой концентрацией основных функциональных групп, процесс протекает медленно и равновесие достигается только через 60 - 90 мин. Это является лишним доказательством того, что в данном случае адсорбция осложнена хемосорбцией – общая величина емкости адсорбентов практически на половину состоит из сильносвязанного SO_2 .

Более того, из рис. 2 следует, что поведение образцов серий А и Б аналогично и не зависит от их удельной поверхности. Этот факт может быть объяснен тем, что при адсорбции диоксида серы процесс вначале протекает только за счет физических сил, и только затем физически связанный SO_2 медленно переходит в хемосорбированную форму той или иной природы. Этот процесс лимитируется химическим составом поверхности адсорбентов и определяет общее количество адсорбированного SO_2 .

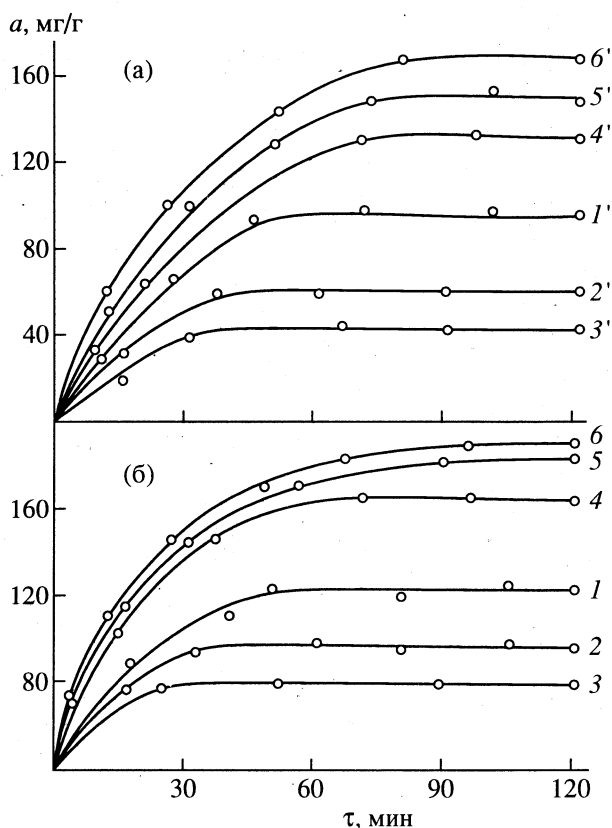


Рис. 2. Кинетика адсорбции SO_2 активным углем AP-3 при 20°C: а – образцы серии Б, б – образцы серии А. Номер у кривой соответствует номеру образца согласно табл. 1.

Таким образом, резюмируя вышеизложенное, можно утверждать, что концентрация химически связанного с углеродной поверхностью кислорода определяет величину адсорбционной емкости активных углей по SO_2 . Причем, если предположить, что существует два вида связи диоксида серы с углеродными адсорбентами, различающиеся теплотой адсорбции, то концентрация поверхностного кислорода оказывает большее влияние на сильносвязанную форму SO_2 (теплота адсорбции >80 кДж/моль). Количество слабосвязанного диоксида серы (теплота адсорбции <50 кДж/моль) определяется, в основном, структурными характеристиками адсорбентов и, в частности, их удельной поверхностью.

Влияние свободного кислорода на адсорбцию SO_2 . Графическая иллюстрация влияния концентрации кислорода, входящего в состав газового потока, на адсорбцию диоксида серы активными углями приведена на рис. 3. Очевидно, что, как и в предыдущем случае, SO_2 сорбируется в виде слабо- (физически) и сильно- (химически) связанных форм диоксида серы. Причем доля хемосорбированного SO_2 в значительной мере зависит как от концентрации O_2 в газе, так и от температуры опыта.

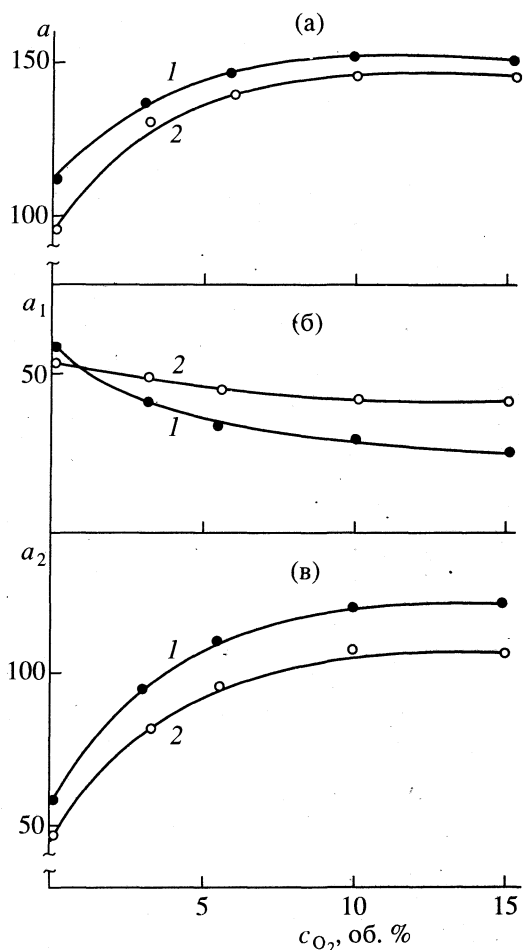


Рис. 3. Влияние концентрации кислорода в газовой смеси на адсорбционную емкость (a_i , мг/г) по диоксиду серы (а) и количества слабо- (б) и сильносвязанного (в) диоксида серы активными углями АР-3 (1) и СКТ (2) при 20°C.

Адсорбционная емкость сорбентов с повышением содержания O_2 в газовой смеси возрастает. Общее количество адсорбированного SO_2 из газа, содержащего 10 об. % O_2 , при 20°C увеличивается примерно на 30% по сравнению с величиной адсорбции из бескислородной газовой смеси. Дальнейшее повышение содержания O_2 в газовом потоке свыше (8 - 10%) не приводит к увеличению равновесной емкости – практически все кривые выходят на плато. Во всех случаях рост адсорбционной емкости углей обусловлен исключительно протеканием хемсорбционных процессов. Как видно из рис. 3б, на котором представлено влияние содержания O_2 на количество физически сорбированного диоксида серы, зависимости $a_1 = f(c_{O_2})$ имеет тенденцию к снижению. Причем необходимо отметить, что с повышением температуры адсорбции эта тенденция уменьшается и при 100 - 150°C величина a_1 практически не зависит от концентрации O_2 .

В то же время количество хемсорбированного диоксида серы (a_2) увеличивается с повышением концентрации кислорода в газовой смеси (рис. 3в). Причем характер увеличения a_2 в значительной мере определяется температурой. При высоких температурах зависимость $a_2 = f(c_{O_2})$ носит линейный характер. В области низких температур повышение содержания кислорода в очищаемом газе свыше 10 об. % практически не оказывает влияния на величину сильносвязанного SO_2 .

По нашему мнению, подобное влияние кислорода на активность углеродных адсорбентов по диоксиду серы может быть объяснено следующим образом. Как было показано выше, в работах [8 - 10] предполагается, что активные угли в диапазоне температур 0 - 150°C поглощают кислород. Причем вначале происходит физическая адсорбция кислорода, который впоследствии связывается химическими силами с наиболее активными участками поверхности угля, т.е. переходит в химически адсорбированное состояние. В результате химической адсорбции O_2 на поверхности активных углей образуются поверхностные окислы основного характера [18 - 21], которые, как свидетельствуют вышеполученные результаты, являются активными центрами для адсорбирующихся молекул диоксида серы. Таким образом, наличие кислорода в газовой смеси способствует увеличению общего количества активных центров адсорбции SO_2 на углеродных адсорбентах, что естественно приводит к возрастанию величины их активности по диоксиду серы.

Для подтверждения данного предположения было проведено исследование влияния обработки углеродных адсорбентов кислородом на химическое состояние их поверхности. С этой целью исходные адсорбенты, со свойствами, указанными в табл. 1, выдерживали в течение 2 ч в токе азота при 350°C. Затем активные угли охлаждали до необходимой температуры при одновременной продувке осушенного азота. После этого в газовый поток дозировали определенное количество кислорода с тем, чтобы его содержание составляло 3 или 5 об. %, и последующая обработка образцов адсорбентов кислородсодержащей смесью проводилась в течение 2 ч при температурах 20 и 100°C. Таким образом, практически моделировались условия предыдущих опытов при отсутствии диоксида серы в газе.

После адсорбции кислорода проводилось изучение химического состояния поверхности адсорбентов методом нейтрализации [16]. Результаты приведены в табл. 2, из которой следует, что исходный уголь марки АР-3 обладает преимущественно основными группами. Активный уголь СКТ наряду с основными группами содержит значительное количество кислых группировок – в основном лактоновых и карбоксильных.

Таблица 2. Характеристика окисленных адсорбентов

Условия окисления		Содержание кислородных групп, мг-экв/г				
<i>t</i> , °C	[O ₂], об. %	I	II	III	IV	V
AP-3						
Исходный		—	—	0.125	0.100	0.744
20	3.0	—	—	0.104	—	0.986
	5.0	—	—	0.080	0.020	1.334
100	3.0	—	—	0.100	0.025	0.951
	5.0	—	—	0.075	0.030	1.395
СКТ						
Исходный		0.558	0.594	0.095	0.161	0.653
20	3.0	0.551	0.564	—	0.050	0.927
	5.0	0.525	0.541	—	0.045	1.253
100	3.0	0.531	0.572	—	0.100	0.896
	5.0	0.513	0.501	—	0.090	1.269

Примечание. Кислородные группы: I – карбоксильные (NaHCO₃), II – лактоновые (Na₂CO₃), III – фенольные (NaOH), IV – карбонильные (NaOEt), V – основные (HCl).

Таким образом, резюмируя результаты данного эксперимента, можно утверждать, что обработка углеродных адсорбентов током азота при 350°C и последующая адсорбция кислорода во всех случаях приводит к изменению химической природы углеродной поверхности. При этом наблюдается заметное исчезновение поверхностных кислотных групп практически всех типов и возрастание количества групп основного характера, являющихся одним из видов активных центров адсорбции диоксида серы. Увеличение концентрации основных групп, естественно, вызывает повышение активности адсорбентов по диоксиду серы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ануров С.А., Кельцев Н.В., Смола В.И., Торочешников Н.С. // Промышленная и санитарная очистка газов. М.: Изд. ЦИНТИхимнефтемаш, 1974. № 4. С. 11.
2. Смола В.И., Ануров С.А., Кельцев Н.В. // Там же. 1975. № 1. С. 15.
3. Ануров С.А., Кельцев Н.В., Смола В.И., Торочешников Н.С. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 1. С. 32.
4. Davini P., Morelli F., Tartarelli R. // *Chimica e Industria*. 1977. V. 59. № 1. P. 11.
5. Davini P., Morelli F., Tartarelli R. // *Ibid.* 1977. V. 59. № 4. P. 235.
6. Corsi P., Davini P., Morelli F., Tartarelli R. // *Ibid.* 1977. V. 59. № 11. P. 768.
7. Davini P. // *Carbon*. 1990. V. 28. № 4. P. 565.
8. Фрумкин А.Н. // Успехи химии. 1949. Т. 18. № 1. С. 9.
9. Дубинин М.М. // Там же. 1955. Т. 24. № 5. С. 513.
10. Дубинин М.М. // Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., 1957. С. 9.
11. Hoffmann U., Ohlerich G. // *Angew. Chem.* 1950. B. 62. № 1. S. 16.
12. Garten V.A., Weiss D.E. // *Revue Pure and Appl. Chem.* 1957. V. 7. P. 69.
13. Активные угли (каталог). Черкассы: НИИТЭХИМ, 1983. С. 17.
14. Frumkin A. // *Koll. Z.* 1930. B. 51. № 1/2. S. 123.
15. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984. С. 215.
16. Boehm H.P., Heck W., Sappok R. // *Angew. Chem.* 1964. B. 76. S. 742.
17. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 781 с.
18. Boehm H.P., Diehl E., Heck W., Sappok R. // *Angew. Chem.* 1964. B. 76. № 17. S. 742.
19. Boehm H.P., Voll M. // *Carbon*. 1970. V. 8. № 2. S. 227.
20. Voll M., Boehm H.P. // *Ibid.* 1970. V. 8. № 6. P. 741.
21. Puri B.R., Kaistha B.C., Mahajan O.P. // *J. Indian Chem. Soc.* 1973. V. 50. № 7. P. 743.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ.
ХРОМАТОГРАФИЯ**

УДК 541.183:541.64

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ФУЛЛЕРЕНА

© 1996 г. Н. Г. Подосенова

НПО "ИРЕА", Москва

Поступила в редакцию 03.08.94 г.

Предложена модель адсорбции молекул фуллера, основанная на том, что факторами, определяющими разделение трехмерных полых полициклических структур гомологов фуллера в хроматографической системе силикагель-фуллерен-алкан, являются структуры сегментов, участвующих в акте адсорбции. Ее адекватность подтверждена совокупностью экспериментальных закономерностей элюирования фуллеренов.

Явление адсорбции молекул фуллера имеет ряд особенностей, определяемых их структурой. Как показали спектроскопические исследования (см. обзор [1]) молекула фуллера имеет форму полой усеченной многогранной клетки, в которой все атомы углерода связаны sp^2 -связями, а оставшиеся n π -электронов распределены таким образом, что система имеет ароматический характер. С точки зрения теории адсорбции [2], основные особенности такой ароматической молекулы будут обусловлены трехмерностью и полостностью клетки, которые определяют энергетические характеристики взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Анализ литературных данных позволил установить, что такой вопрос в хроматографии остался без внимания исследователей. В то же время, как показали экспериментальные исследования энергетических закономерностей адсорбции молекул гомологов фуллера [3], адсорбция на силикагеле трехмерной полой ароматической молекулы фуллера может быть заменена адсорбцией гранями усеченной многогранной молекулы адсорбата, ориентированными к поверхности адсорбента. Кроме того, такое положение также согласуется с результатами исследования адсорбции плоских полиароматических молекул. Согласно данным [2], энергия их адсорбции мала, и поэтому адсорбция возможна только при тесном сближении взаимодействующих групп адсорбата и адсорбента. Так как молекулы фуллера представляют собой полые частицы, то при их адсорбции отсутствуют объемные эффекты интегрирования межмолекулярных сил, увеличивающие энергию адсорбции.

В данной работе доказательство такого положения основано на анализе структурных формул полициклических молекул фуллера и их проекций на плоскость, приведенных на рис. 1, 2. Видно, что могут быть выделены секторы, различающиеся структурой, которые будут определять адсорбцию. Так, структуры таких секторов молекул

C_{60} могут иметь строение нафталина ($C_{10}H_8$), флуорена ($C_{13}H_{10}$) или аценафтена ($C_{12}H_{10}$). Кроме указанных в C_{70} секторы также могут иметь структуру фенантрена ($C_{14}H_{10}$) и перилена ($C_{22}H_{16}$). Структурные и энергетические характеристики этих соединений значительно различаются. Названия структур даны в соответствии с номенклатурой Клара [4, 5].

Так, наименьшие значения энергии адсорбции (X^0) имеют молекулы нафталина, а наиболь-

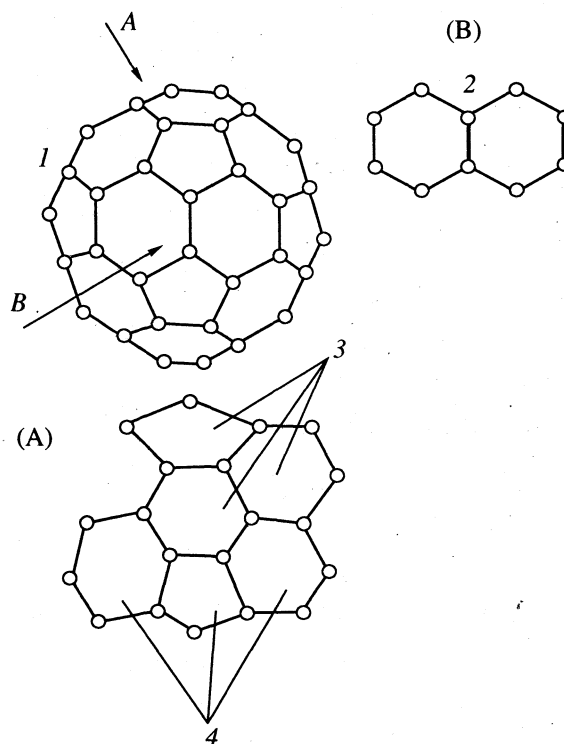


Рис. 1. Структура молекул C_{60} (1) и проекции ее сверху (А) и сбоку (В). Цифры 2 - 4 соответствуют структурам нафталина ($C_{10}H_8$, $X^0 = 2.07$), аценафтена ($C_{12}H_{10}$, $X^0 = 2.35$), флуорена ($C_{13}H_{10}$, $X^0 = 2.5$); X^0 в единицах $2.3RT$.

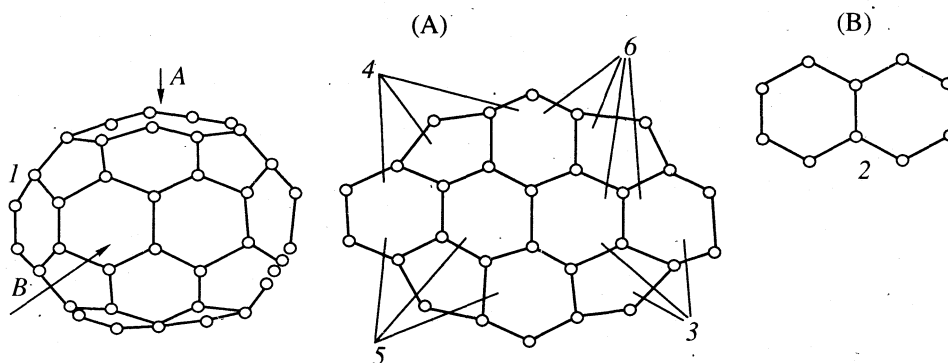


Рис. 2. Структура молекул C_{70} (1) и проекции ее сверху (А) и сбоку (В); 2 - 4 - см. рис. 1, 5 - антрацен ($C_{14}H_{10}$, $X^0 = 2.64$), 6 - фенантрен ($C_{14}H_{10}$, $X^0 = 2.64$).

шие - фенантрена. Так как величина X^0 зависит от структуры молекулы, то можно предположить, что энергии адсорбции C_{60} и C_{70} будут определяться ориентацией молекул адсорбата к поверхности адсорбента. Поэтому развиваемый подход предлагает интерпретировать хроматографические закономерности молекул фуллерена в терминах структуры поверхности секторов молекулы, а не их гомологического состава. Исследования справедливости такого подхода имеют большое научное значение для развития молекулярно-статистической теории адсорбции молекул трехмерных полых ароматических структур. Одновременно знание параметра, определяющего разделение подобных молекул, позволит обоснованно предсказывать характеристики хроматографической системы, обеспечивающей высокую селективность разделения молекул фуллеренов по адсорбционному механизму.

Исследования выполнены с использованием фуллерена, полученного методом экстракции продукта испарения графита в аргоне в соответствии с режимом, предложенным в [6]. Типичная хроматограмма фуллерена приведена на рис. 3. Она носит полимодальный характер. Идентификация состава выделенных на хроматограмме пиков осуществлена по методике [7] по калибровочной зависимости, полученной в [8, 9] методом масс-спектропии. Таким образом, было установлено, что пики, выделенные на рис. 3, соответствуют молекулам гомологов фуллерена C_{60} , C_{70} , C_{84} и C_{94} . Однако развитое представление об адсорбции молекул фуллерена на поверхности адсорбента с помощью усеченных ее граней не согласуется с подобной интерпретацией экспериментальных хроматограмм в терминах состава молекул адсорбата. Учитывая, что основным параметром, определяющим разделение молекул методом адсорбционной хроматографии в системе силикагель-пентан, является энергия адсорбции, было проведено сопоставление значений X^0 для выделенных структур на гранях молекулы с рассчитанными по экспериментальным законо-

мерностям элюирования молекул фуллерена [3] в координатах K_d-X^0 (рис. 4). Из рис. 4 видно, что наблюдается совпадение (в пределах ошибки эксперимента и расчета) зависимости K_d-X^0 исследуемых структур (рис. 1, 2) и пиков, выделенных на хроматограмме (рис. 3). При этом, если в актах адсорбции одни и те же молекулы C_{60} и C_{70} будут участвовать одним типом структур, то равенство величин X^0 доказывает развиваемое здесь предположение о связи пиков на рис. 3 и структурами, приведенными на рис. 1 и 2.

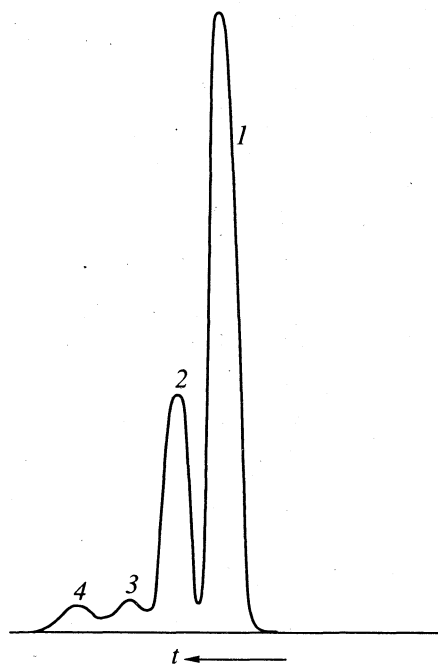


Рис. 3. Хроматограмма образца фуллерена, полученная на системе пентан-rogasil 60 Å; колонка фирмы "Water's" длиной 250 мм, диаметром 7 мм; скорость элюирования 1 мл/мин, детектор - УФ-спектрометр, длина волны 313 нм, объем и масса фуллерена, дозируемые в колонку, не превышали 0.01 мл и 0.01 мг соответственно; энергии адсорбции: 1 - 2.3, 2 - 2.65, 3 - 2.9, 4 - 3.2 (в единицах $2.3RT$).

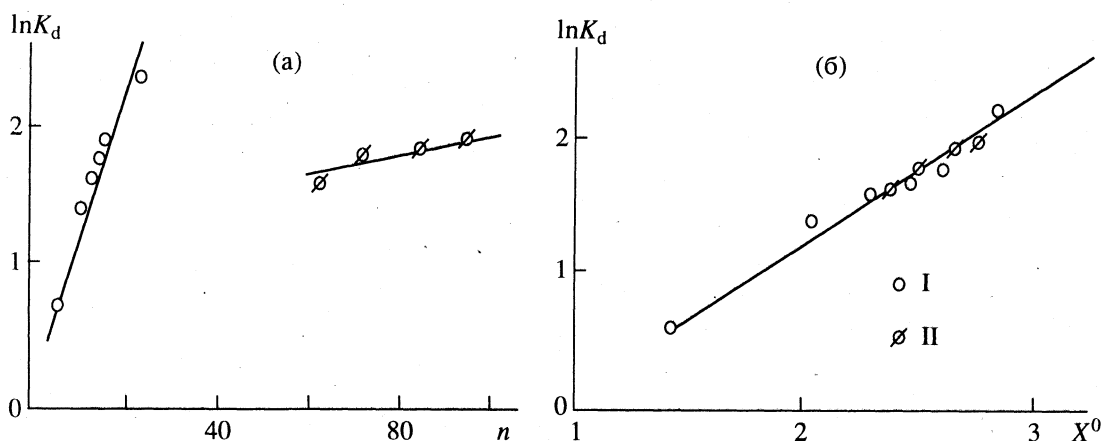


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения от числа атомов углерода (а) и энергии их адсорбции (б) в молекулах ароматических углеводородов (I – экспериментальные данные [2]) и фуллера (II – данные [3]).

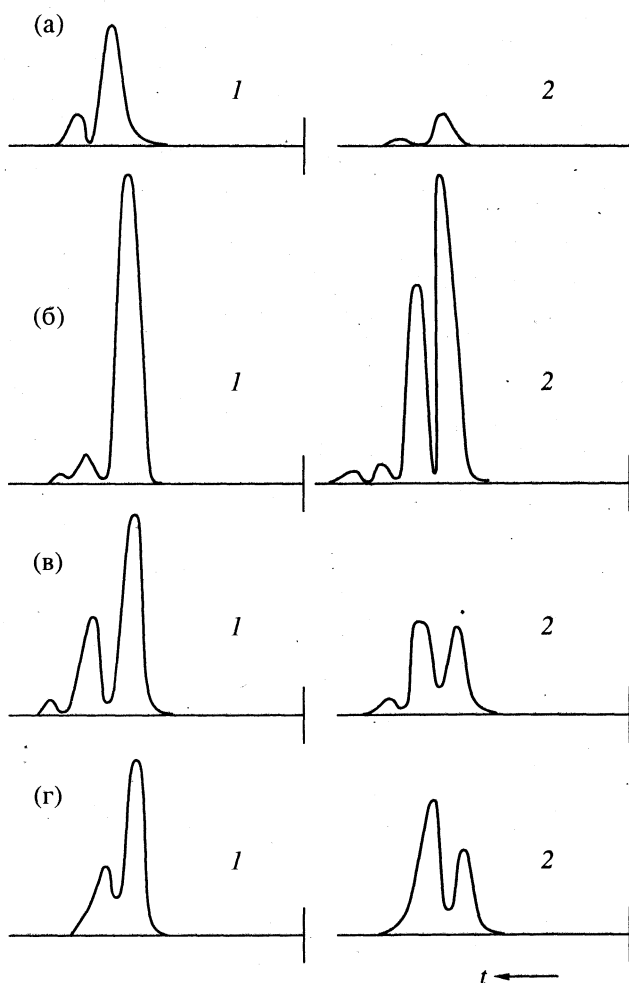


Рис. 5. Хроматограммы фракций фуллера, полученные с использованием различных хроматографических систем и адсорбентов: а – porasil 60 Å (диаметр 7 мм, длина 230 мм), б – styrogel 100 Å (диаметр 150 мм, длина 3000 мм), в – нейтральный оксид алюминия, г – сепарон SIX (диаметром 3 мм, длиной 150 мм), фирма Laboratorni Pstroje Praha. Цифры соответствуют порядковому номеру пика на рис. 3.

Таким образом, разделение происходит не по числу атомов углерода в молекуле гомолога фуллера, а по ориентации их той или иной структурой к поверхности адсорбента. Проведенный анализ выявляет неоднозначность хроматографического разделения молекул фуллера по гомологическому составу, селективность которого снижается, если имеет место интегрирование индивидуальных актов адсорбции по энергиям взаимодействия адсорбата и адсорбента.

Прямая проверка сделанного заключения проведена путем исследования состава фракций, элюируемых разными объемами элюента. В данной работе состав таких фракций был изучен методом повторного хроматографирования на аналитической системе porasil (60 Å). Препаративное фракционирование проведено с использованием образца фуллера, имеющего состав 80% C_{60} , 13% C_{70} , 3% C_{84} и 3% C_{94} (по данным масс-спектрологии) и различных хроматографических систем и детекторов.

Образец фуллера был препаративно разделен на две фракции: первая – элюируется объемом элюента, соответствующим пику 1; вторая – пику 2 (рис. 3). Результаты повторного хроматографирования двух выделенных фракций приведены на рис. 5а. Видно, что хроматограммы всех фракций бимодальны. Все фракции содержат молекулы первого и второго пиков исходного фуллера, но в различном их соотношении: 0.95 : 0.05 (фракция 1) и 1 : 1 (фракция 2). Аналогичный результат получен при фракционировании и на препаративных колоннах (рис. 5б). Увеличение объема колонны позволило увеличить объем дозирования, но на результаты повторного хроматографирования выделенных фракций это не влияет. Фракционирование на хроматографических системах (в) и (г) отличалось от (а) и (б) способом детектирования выделяемых фракций. Разделение детек-

тировали по цвету их растворов в гептане. Таким образом было выделено две фракции: сиреневый и темно-оранжевый растворы. Результаты повторного хроматографирования, приведенные на рис. 5в, выявили полимодальность полученных фракций. Состав фракций совпадал с указанным выше. Аналогичные результаты получены на "фракциях" фуллерена, выделенных с использованием различных хроматографических систем.

Таким образом, выделяемые фракции, растворы которых имеют разный цвет и элюируются разными объемами элюента, не являются однородными по составу. Они содержат молекулы, которые при повторном хроматографировании также элюируют в виде двух пиков, т.е. образцы не являются индивидуальными фракциями; соотношение площадей пиков выделенных образцов: 0.95 : 0.05 (фракция сиреневого цвета), 1 : 1 (темно-оранжевого). Основная причина этого, согласно разрабатываемой модели, в том, что разделение осуществляется не по числу атомов углерода в молекулах гомологов фуллерена, а по числу таковых в секторах, участвующих в адсорбции. В то же время, как видно из рис. 1 и 2, фуллерены C_{60} и C_{70} содержат секторы одинаковой структуры.

Приведенные экспериментальные данные можно рассматривать как подтверждение того, что разделение трехмерной полой молекулы по адсорбционному механизму определяется не гомологическим составом, а типом структуры, являющейся центром адсорбции адсорбата в каждом акте адсорбции. Она определяется ориентацией молекул в колонне.

Полученные закономерности имеют большое научное и практическое значение. Они позволя-

ют уточнить калибровочную зависимость путем установления связи между хроматографической характеристикой разделения (время удерживания, объем элюирования, коэффициент распределения) и энергией адсорбции структур активных центров адсорбата (вместо числа атомов углерода). Совокупность всех результатов и выводов позволила заключить, что адсорбционная хроматография не является методом препаративного разделения фуллеренов по гомологическому составу (препаративный масштаб) и методом анализа состава молекул (аналитический масштаб).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kroto H.W., Allaf A.W., Balm S.P.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. № 6. P. 1213.
2. *Shyder L.R.* // Principles of Adsorption Chromatography. N.Y.: Marcel Denker, 1968. P. 403.
3. *Подосенова Н.Г.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 7. С. 1298.
4. *Clar E.* // Polycyclic Hydrocarbons. N.Y.: Acad. Press, 1964. P. 451.
5. *Роговинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А.* Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 298 с.
6. *Kratshmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.* // Nature. 1990. V. 347. P. 357.
7. *Беленький Б.Г., Виленчик Л.З.* // Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. 344 с.
8. *Diederich F., Ettl R., Rubin J.* // Sci. 1991. V. 252. P. 546.
9. *Ajie H., Alvares M.M.* // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 94. P. 8630.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.183.1

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО
УСЛОВИЙ ДВУХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ ПОЛЯРНОГО ВЕЩЕСТВА
В УЗКОМ НЕСМАЧИВАЕМОМ ЦИЛИНДРЕ**

© 1996 г. Е. Н. Бродская, Е. М. Пиотровская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 01.08.94 г.

Методом Монте-Карло изучено двухфазное равновесие штокмайеровского флюида в цилиндрических несмачиваемых капиллярах. Для двух капилляров, радиусы которых составляли 3 и 6 молекулярных диаметров, рассчитаны значения химических потенциалов в точке сосуществования жидкость-пар. Для выпуклого сферического мениска оценены значения радиуса кривизны разделяющей поверхности.

Ранее нами проводилось исследование условий двухфазного равновесия простых флюидов в смачиваемых и несмачиваемых узких капиллярах [1 - 3] методом Монте-Карло (МК) в рамках большого канонического ансамбля. Взаимодействия молекул флюида описывалось потенциалом Леннард-Джонса. Изучалась зависимость условий сосуществования жидкость-пар в порах разной формы (плоские и цилиндрические капилляры) и размера, как при условии полного несмачивания, когда формируется выпуклый мениск, так и в системах со смачиванием, в которых мениск вогнутый. Для простой жидкости в несмачиваемом капилляре было получено, что на зависимость поверхностного натяжения простой жидкости от кривизны разделяющей поверхности не влияет форма этой поверхности [1, 2]. Очевидно, что свойства полярного флюида в малых объемах должны отличаться от свойств простого, поэтому в настоящей работе мы ставим задачу исследования условий двухфазного сосуществования полярного флюида в узких несмачиваемых капиллярах.

Имеется несколько работ по численному моделированию условий двухфазного равновесия жидкость-пар полярного вещества [4 - 8]. Во всех этих работах бралась простейшая модель сферической молекулы с точечным диполем, так называемая модель Штокмайера. В работе [7] методом МК рассчитывалось значение химического потенциала штокмайеровской жидкости. В [4, 5] методом молекулярной динамики (МД) изучены условия сосуществования жидкость-пар штокмайеровского вещества с плоской границей раздела. Получено значение химического потенциала, отвечающее условию сосуществования жидкость-пар при различных параметрах модели (дипольный момент) и температуре. Изучению методом МД малых капель штокмайеровского

флюида посвящена работа [6]. Получена зависимость поверхностного натяжения флюида от радиуса капли и показано, что поверхностное натяжение капли уменьшается с уменьшением ее радиуса. Структура адсорбированного в плоской поре штокмайеровского флюида изучалась в [8] методом МК в рамках большого канонического ансамбля. Для нескольких значений химических потенциалов рассматривалось изменение структуры адсорбционной системы в зависимости от ширины щели в интервале от 2.5 до 4.5 молекулярных диаметров.

Настоящая работа также посвящена изучению простейшей модели полярного вещества, взаимодействия молекул которого описываются потенциалом Штокмайера с конечным радиусом обреза r_c ($\Phi_{st}(r) = 0$ при $r > r_c$)

$$\Phi_{st}(r_{ij}) = \Phi_{LJ}(r_{ij}) + (\mu_i \mu_j) / r_{ij}^3 - 3(\mu_i r_{ij})(\mu_j r_{ij}) / r_{ij}^5, \quad (1)$$

где Φ_{LJ} – потенциал Леннард-Джонса

$$\Phi_{LJ}(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6], \quad (2)$$

μ_i – вектор дипольного момента молекулы i ; r_{ij} – вектор расстояния между молекулами i и j . Все расчеты выполнялись в приведенной системе единиц, в которой параметры ϵ , σ и m полагаются равными единице. При этом все линейные размеры приведены в единицах σ , химический потенциал – в единицах ϵ , температура – ϵ/k (k – постоянная Больцмана), давление – ϵ/σ^3 , поверхностное натяжение – ϵ/σ^2 , дипольный момент – $(\epsilon/\sigma^3)^{1/2}$, плотность – σ^{-3} . Значение дипольного момента $|\mu_i| = 2.0$.

В данной работе рассматривались узкие цилиндрические поры радиуса $R = 3.0$ и 6.0 с абсолютно жесткими несмачиваемыми стенками. При

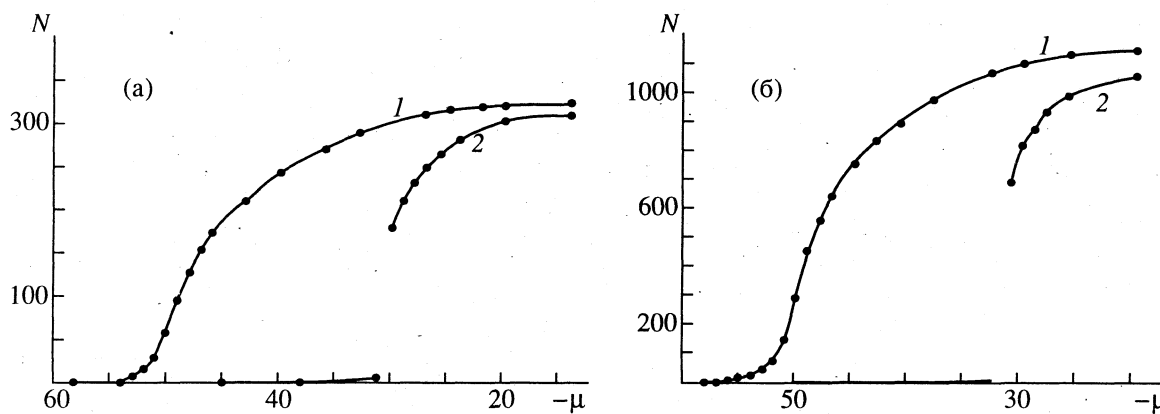


Рис. 1. Изотермы адсорбции штокмайеровского флюида в цилиндрических несмачиваемых порах радиуса $R = 3.0$ (а) и 6.0 (б) при температуре $T = 2.5$ (1) и 1.5 (2).

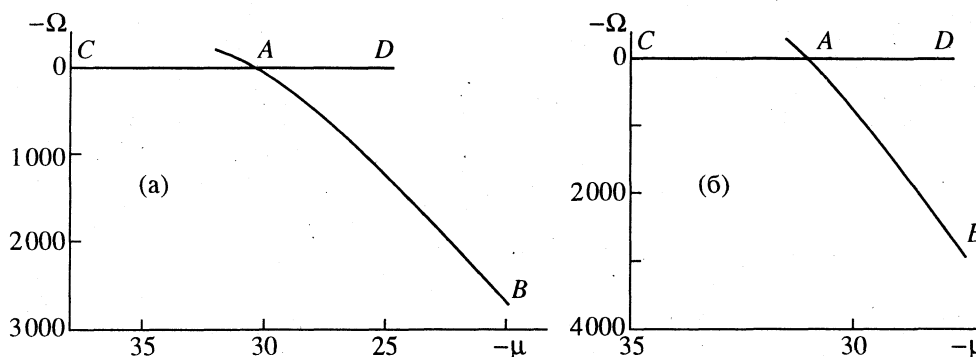


Рис. 2. Зависимости большого термодинамического потенциала Ω от химического потенциала μ для штокмайеровского флюида в цилиндрических несмачиваемых порах радиуса $R = 3.0$ (а) и 6.0 (б) (AB – жидкость, CD – пар).

этом ось цилиндра совпадала с осью x , и вдоль нее на систему накладывались периодические граничные условия. Размер ячейки (вдоль оси x) $l_x = 8.8$, радиус обрезания потенциалов (1) и (2) $r_c = 4.4$. В принципе потенциал Штокмайера (1) является дальнедействующим, как и другие потенциалы, используемые при описании взаимодействий полярных молекул. Однако в работах по численному моделированию полярных жидкостей (метанол, вода) [9, 10] было показано, что учет дальнего действия, например, с помощью метода сумм Эвольда практически не приводит к уточнению термодинамических свойств, но при этом очень замедляет работу компьютерной программы. Поэтому в настоящей работе мы пользовались простым сферическим обрезанием потенциала, увеличив по сравнению с простой жидкостью радиус обрезания в 2 раза [1 - 3]. Моделирование проводилось методом МК в рамках большого канонического μVT -ансамбля, где μ – химический потенциал, V – объем, T – температура системы. Длина цепей конфигураций, используемая для усреднения, составляла не менее 3×10^6 конфигураций.

Основная цель настоящей работы – изучение условий сосуществования жидкость–пар для штокмайеровского вещества в узкой несмачиваемой

поре. Для этого использовалась процедура, предложенная в работе [11] и примененная нами в [1 - 3] для расчета методами численного эксперимента химического потенциала $\mu_{\text{соex}}$, отвечающего равновесию жидкость–пар в поре. Подробно данный метод описан в [1 - 3, 11]. Суть его заключается в определении зависимости большого термодинамического потенциала Ω от химического потенциала для газовой и жидкой ветвей изотермы адсорбции. Точка пересечения этих ветвей отвечает точке фазового равновесия и дает значение $\mu_{\text{соex}}$. Для расчета зависимости $\Omega(\mu)$ необходимо для каждой поры провести расчет двух изотерм адсорбции – для критической температуры (в данном случае $T = 2.5$) и для температуры исследования (мы выбрали $T = 1.5$, как и в [5, 6]).

На рис. 1 представлены изотермы адсорбции штокмайеровского флюида в несмачиваемых цилиндрических капиллярах с $R = 3.0$ и 6.0 при $T = 1.5$ и 2.5 . Так же как и для простых жидкостей в порах с несмачиваемыми стенками [1, 2], в данном случае закритическая изотерма при $T = 2.5$ расположена выше, чем при $T = 1.5$ в отличие от результатов работ [3, 11], где изучались системы в адсорбционных капиллярах. Для адсорбционных систем

закритические изотермы лежат ниже докритических. Если сравнить изотермы адсорбции простого флюида и полярного вещества, то можно отметить, что изотермы адсорбции для полярного вещества имеют значительно более крутой наклон. Следовательно, штокмайеровский флюид обладает большей сжимаемостью, чем простая жидкость. Аналогичных данных для объемного штокмайеровского флюида нами в литературе не обнаружено.

Согласно процедуре, описанной в [1 - 3, 11] для исследованной системы рассчитывали $\Omega(\mu)$ для жидкой (рис. 2, отрезок AB) и газовой (отрезок CD) областей изотерм адсорбции при $T = 1.5$. Пересечение этих кривых дает значение химического потенциала $\mu_{\text{соех}}$, при котором происходит переход жидкость-пар. В случае штокмайеровского флюида в цилиндрическом несмазываемом капилляре радиуса $R = 3.0$ при $T = 1.5$ получили $\mu_{\text{соех}} = -30.5$, следовательно, конфигурационная часть химического потенциала в точке сосуществования была $\mu_{\text{соех}}^c = -5.74$ ($\mu = \mu_0 + \mu^c$). Для капилляра радиуса $R = 6.0$ при $T = 1.5$ получили $\mu_{\text{соех}} = -31.0$, т.е. $\mu_{\text{соех}}^c = -6.24$. Значения стандартной части химического потенциала μ_0 при $T = 1.5$ и 2.5 равны -24.864 и -45.266 соответственно. В работе [5] были проведены расчеты условий сосуществования жидкость-пар штокмайеровского вещества для плоской границы раздела, получены значения плотностей жидкости ρ^α и пара ρ^β , соответственно равные 0.77 и 0.013 . Предполагая пар идеальным, можно найти значение $\mu_{\text{соех}}^c = -6.60$ для плоской границы. Проведя обратные рассуждения, можно оценить значения плотности и давления пара p^β над мениском в капилляре, которые составляют для случая $R = 3.0$ соответственно $\rho^\beta = 0.0218$ и $p^\beta = 0.033$, а для случая $R = 6.0$ имеем $\rho^\beta = 0.0156$ и $p^\beta = 0.023$.

В аналогичном эксперименте с леннард-джонсовским флюидом [1 - 3] мы оценивали поверхностное натяжение мениска γ на основе уравнения Лапласа

$$p^\alpha - p^\beta = 2\gamma/R_s, \quad (3)$$

где p^α и p^β – давления в однородных жидкой и паровой фазах, сосуществующих при наличии мениска. Эти фазы можно представлять как находящиеся в двух сосудах, соединенных исследуемым капилляром; R_s – радиус поверхности натяжения для мениска.

В данном случае попытаемся на основе формулы (3) оценить значение радиуса R_s разделяющей поверхности для мениска, используя значение поверхностного натяжения плоской поверхности $\gamma = 0.686$ [5]. При этом в первом приближении мы пренебрегаем зависимостью поверхностного натяжения от радиуса разделяющей поверхности. Дав-

ление p^α в жидкой фазе можно получить с помощью следующего уравнения

$$p^\alpha = p_1 + \rho^\alpha(\mu^\alpha - \mu_1), \quad (4)$$

где ρ^α и μ^α – плотность и химический потенциал в фазе α при давлении p^α ; p_1 и μ_1 – давление и химический потенциал для той же фазы в некоем известном исходном состоянии. В качестве такого состояния можно взять, например, состояние двухфазного равновесия с плоской границей раздела, изученное в [5]. Тогда p^α оказывается равным 0.695 при $R = 3.0$ и 0.301 при $R = 6.0$, если принять, что плотность жидкой фазы ρ^α равна 0.77 [5]. Согласно уравнению (3) в капилляре радиуса 3.0 радиус поверхности натяжения R_s для мениска составляет 2.1 , а в капилляре радиуса 6.0 значение $R_s = 4.9$. Следует отметить, что этот результат почти совпадает с предполагаемым значением радиуса поверхности натяжения в таких же капиллярах для леннард-джонсовского флюида [1, 2]. Учет зависимости поверхностного натяжения от радиуса разделяющей поверхности приведет к меньшим значениям R_s , чем полученные выше, которые поэтому следует рассматривать как верхние оценки исследуемых величин в заданных капиллярах для штокмайеровского вещества. Близость значений радиусов кривизны разделяющей поверхности для менисков в случае леннард-джонсовского и штокмайеровского веществ свидетельствует о сходной структуре поверхностного слоя на границе этих жидкостей с их паром.

Выполнение настоящего исследования оказалось возможным благодаря поддержке Международного научного фонда (грант № R22000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродская Е.Н., Пиотровская Е.М. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 2275.
2. Brodskaya E.N., Piotrovskaya E.M. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 1837.
3. Пиотровская Е.М., Бродская Е.Н. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7.
4. Van Leeuwen M.E., Smit B., Hendriks E.M. // Mol. Phys. 1993. V. 78. P. 271.
5. Eggebrecht J., Gubbins K.E., Thompson S.M. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 2299.
6. Shreve A.P., Walton J.P.R.B., Gubbins K.E. // Ibid. 1986. V. 85. P. 2178.
7. Han K.-K., Cushman J.H., Diestler D.J. // Ibid. 1993. V. 96. P. 7867.
8. Han K.-K., Cushman J.H., Diestler D.J. // Mol. Phys. 1993. V. 79. P. 537.
9. Mezei M. // Mol. Simulations. 1992. V. 9. P. 257.
10. Готлиб И.Ю., Пиотровская Е.М. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 11. С. 1936.
11. Peterson D.K., Gubbins K.E. // Mol. Phys. 1987. V. 62. P. 215.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 539.219.3

**ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ БОРОУГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК
НА ЭРОЗИОННЫЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ**

© 1996 г. В. М. Шарапов, А. И. Канаев, С. Ю. Рыбаков, Л. Е. Гаврилов

Российская академия наук, Институт физической химии, Москва

Поступила в редакцию 03.08.94 г.

Влияние бороуглеродных пленок, получаемых плазмохимическим осаждением из паров карборана, на проникновение дейтерия сквозь никель и эрозия этих пленок исследованы при взаимодействии с дейтериевой плазмой. Показано, что пористость пленок определяет нестандартную (по форме и времени) диффузионную кинетику выхода на стационарный уровень; эрозия при взаимодействии с плазмой имеет химическую природу и происходит путем развития пористости.

Аморфные гидрогенизированные бороуглеродные пленки а-В/С : Н нашли в последние годы широкое применение в качестве защитных покрытий внутренних поверхностей разрядных камер термоядерных установок, значительно уменьшая примесное загрязнение плазмы. Основным методом их получения является плазмохимическое осаждение с использованием различных исходных веществ. Пленки а-В/С : Н, как и все углеродные материалы, обладают развитой пористостью, которая определяет некоторые их свойства, а также обуславливает особенности взаимодействия с водородной плазмой. В данной работе рассматривается влияние пористости бороуглеродных пленок на процессы эрозии и проникновения дейтерия сквозь никель с осажденной на его поверхность пленкой при облучении дейтериевой плазмой.

Пленки осаждались из плазмы тлеющего разряда с использованием паров карборана $C_2B_{10}H_{12}$ [1], работа с которым, в отличие от обычно применяющихся диборана [2] и триэтилбора [3], не требует специальных мер предосторожности. По этой методике выполняется боронизация российских токамаков [4]. Эксперименты по эрозии и дейтеропроницаемости проводились в идентичных установках, основным элементом которых является плазменный источник на основе тлеющего разряда постоянного тока с накаливаемым катодом [5]. Исследуемые образцы помещались рядом с плазменным столбом. На них формировался ионный поток при подаче потенциала смещения, который определял также энергию ионов. Наряду с ионами из плазмы поступал поток тепловых атомов дейтерия. Параметры плазмы были следующие: энергия ионов в экспериментах по проницаемости 20 эВ (мембрана под плавающим потенциалом), в экспериментах по распылению 50 эВ (образец заземлен);

ионный поток $3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, поток тепловых атомов $10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

В экспериментах по проницаемости использовалась никелевая мембрана толщиной 0.15 мм [6]. Эти эксперименты выполнялись в той же установке, в которой проводилось осаждение пленок. В результате длительных экспериментов по осаждению стенки плазменной камеры покрывались толстым слоем пленки. Поэтому когда включали разряд в дейтерий и начинали эксперименты по проникновению, то в результате ионного распыления со стенок камеры бороуглеродная пленка начинала переосаждаться на мембрану. Таким образом, практически одновременно начинались и проникновение, и рост пленки. Исследования бороуглеродных пленок, полученных таким переосаждением, показали, что они не отличаются от пленок, получаемых прямым осаждением. Такая методика позволила не только исследовать проникновение дейтерия сквозь никелевую мембрану, покрытую пленкой, но и получить данные о механизме роста пленки.

Кинетическая кривая выхода проникающего потока I на стационарный уровень при 330°C показана на рис. 1. Она отличается от обычных кривых проникновения, определяемых диффузионными процессами, как формой, так и временем достижения стационарного уровня. На этой кривой можно выделить две области. В первой области проникающий поток сначала быстро (за 3 - 4 с) увеличивается до уровня $0.6I_{\text{max}}$, а затем уменьшается и через 9 - 10 с стабилизируется на минимальном уровне $0.2I_{\text{max}}$ (I_{max} - максимальное значение стационарного проникающего потока), который сохраняется долгое время (~15 мин), а затем скорость проникновения вновь начинает увеличиваться (вторая область). Но данная стадия не такая быстрая, как первая, и уровень стационарной

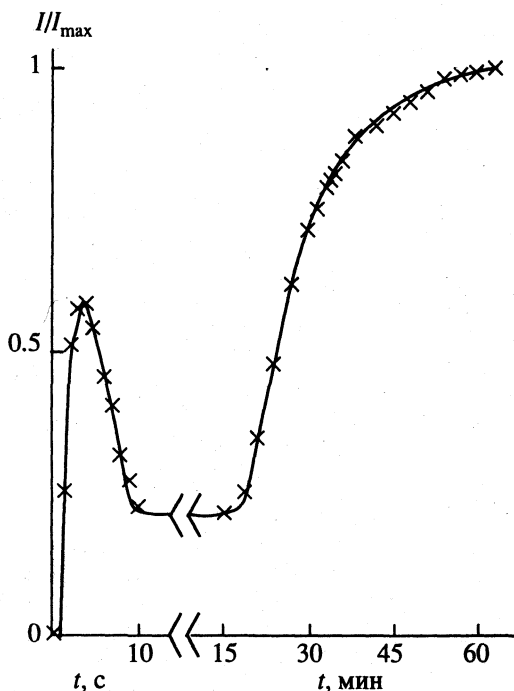


Рис. 1. Кинетическая кривая нестационарной стадии проникновения дейтерия сквозь систему Ni + a-B/C : N при 330°C.

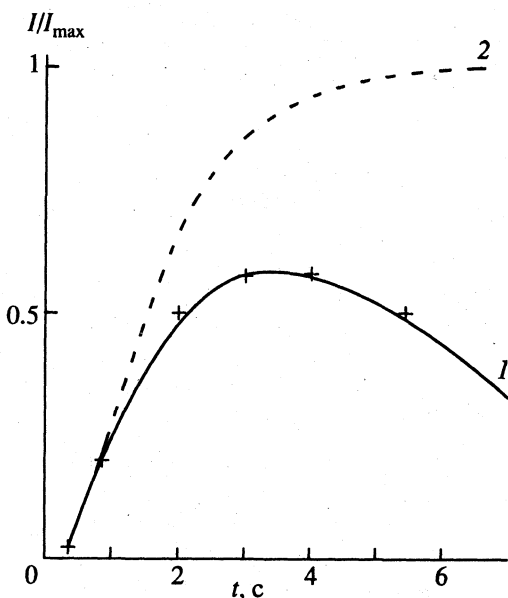


Рис. 2. Начальная часть кинетической кривой проникновения дейтерия сквозь систему Ni + a-B/C : N (1) и сквозь чистый никель (2).

проницаемости I_{\max} устанавливается только через 1 ч после включения разряда.

Начальная часть этой кинетической кривой показана на рис. 2 в крупном масштабе (кривая 1). Здесь же показана кинетическая кривая (2) проникновения дейтерия сквозь чистый никель, рас-

считанная с использованием выражения для скорости диффузионно-лимитированного проникновения:

$$I/I_{\max} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{d^2}\right),$$

которое является решением диффузионного уравнения Фика с граничными условиями I рода [7]. Здесь D – коэффициент диффузии дейтерия, d – толщина мембраны. Коэффициент диффузии дейтерия в никеле $D = 2.1 \times 10^{-2} \exp(-33\text{кДж}/RT)$ был взят из [7].

В первые моменты времени после включения разряда обе кривые совпадают. Время выхода на стационарный уровень примерно одинаково в обоих случаях (для чистого никеля 8 - 9 с). В наших экспериментах стационарный уровень $0.2I_{\max}$ достигается менее, чем за 10 с. Эти факты позволяют предположить, что первая область кинетической кривой описывает проникновение дейтерия через не закрытую пленкой поверхность мембраны. В первые моменты времени вследствие низкой скорости осаждения пленки лишь малая часть поверхности мембраны покрыта ею. Поэтому кинетика выхода диффузионного потока на стационарный уровень такая же, как и для чистого никеля. Затем пленка закрывает поверхность все больше и больше, что ведет к уменьшению проникающего потока именно за счет уменьшения поверхности для проникновения, хотя сам проникающий поток продолжает расти за счет диффузии. В результате конкурирующего действия указанных двух факторов через 3 - 4 с проникающий поток, достигнув величины $0.6I_{\max}$, перестает увеличиваться, и дальнейшее осаждение пленки приводит к уменьшению значения I , которое к $t = 9$ с стабилизируется на уровне $0.2I_{\max}$.

Важным фактом является то, что проникающий поток остается на данном уровне довольно долгое время (~15 мин), хотя пленка продолжает расти. Это, по-видимому, означает, что пленка не закрывает поверхность сплошным слоем, а растет островками, и ~20% поверхности мембраны остается не закрытой пленкой. Это означает также, что пленка имеет пористую структуру, и дейтерий переносится к незакрытой поверхности мембраны по открытым порам. В противном случае проникающий поток должен был бы уменьшаться во времени, так как толщина пленки увеличивается. Таким образом, открытые поры и не закрытая пленкой поверхность мембраны определяют один из каналов проникновения дейтерия и такую нетипичную диффузионную кинетику, которая приведена на рис. 1. Другим каналом является диффузия по объему пленки, которая определяет вторую область кинетической кривой (рис. 1).

Островковый механизм роста пленки подтверждается также электронно-микроскопическим исследованием поверхности вновь осажденной пленки, которая показана на рис. 3. Видно, что пленка зарождается и растет островками, которые, увеличиваясь в размере по мере осаждения, закрывают поверхность мембраны.

Пористость пленки оказывает также существенное влияние на процессы распыления при взаимодействии с дейтериевой плазмой. Коэффициенты распыления (эрозии) Y , определяемые отношением количества атомов распыляемого вещества N_d к количеству упавших на образец за время облучения (t) ионов и атомов дейтерия N_d , вычислялись из результатов измерений массовой толщины пленки до и после облучения методом электронно-зондового микроанализа. Оказалось, что в контакте с дейтериевой плазмой коэффициенты эрозии малы (на порядок ниже коэффициентов эрозии графитовых материалов) и не зависят от температуры в диапазоне 100 - 500°C (рис. 4, прямая 1). Данные, позволяющие судить о механизме эрозии, были получены из эллипсометрических измерений линейной толщины пленки [8]. Согласно этим измерениям, линейная толщина слабо зависит от дозы облучения (прямая 1 рис. 5), тогда как рассчитанная из данных рентгеновского микроанализа она уменьшается при увеличении дозы (кривая 2 рис. 5). В последнем методе линейная толщина l рассчитывается из убыли массовой толщины h (г/см²) по соотношению $l = h/\rho$, где ρ – плотность пленки (г/см³). Кривая 2 была получена при использовании постоянного значения $\rho = 1.5$ г/см³ независимо от дозы облучения. Однако расхождения в результатах измерений обоими методами можно устранить, если предположить, что плотность пленки уменьшается во время облучения, но это означает развитие пористости.

Таким образом, при взаимодействии с дейтериевой плазмой пленки а-В/С : Н эродируют за счет развития пористости, изначально существующей в пленках. В определенном смысле процесс напоминает питтинговую коррозию.

Эллипсометрия с иммерсией, когда измерения проводятся на пленке, пропитанной веществом с известным коэффициентом преломления (в данном случае использовался гексан, $n = 1.37$), показала, что пористость при облучении увеличивается до 40% при наибольшей дозе облучения (2.5×10^{21} см⁻²), что вполне объясняет расхождение в измерениях толщин. Те же измерения показали, что поры распределены неоднородно – их плотность уменьшается от поверхности в глубину пленки. Размер пор не превышает 50 нм.

Аналогичные измерения, выполненные на пленках, облученных в гелиевой плазме, не выявили изменений оптических характеристик.

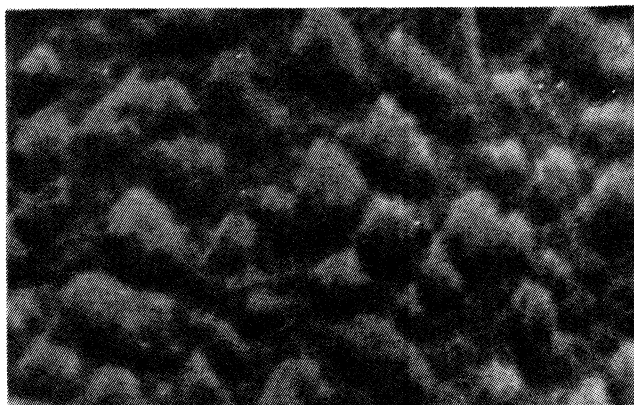


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности осажденной пленки а-В/С : Н, $\times 320000$.

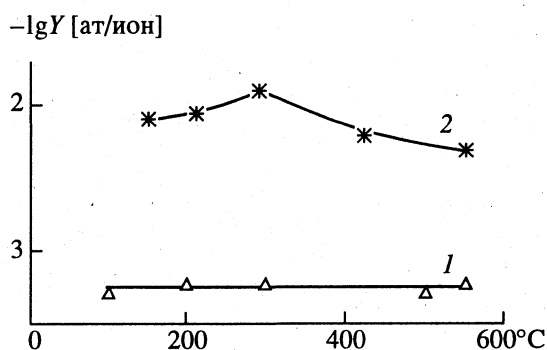


Рис. 4. Температурные зависимости эрозии пленок а-В/С : Н при взаимодействии с дейтериевой плазмой (1) и с атомарным дейтерием (2).

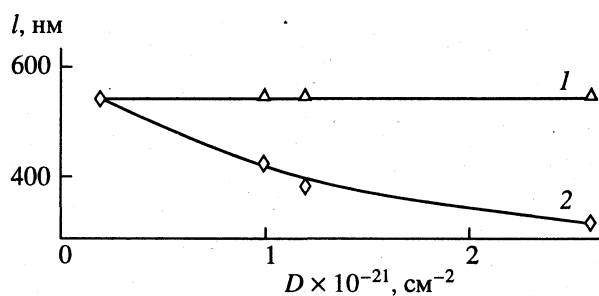


Рис. 5. Зависимости линейной толщины пленки а-В/С : Н от дозы облучения; 1 – из эллипсометрических данных, 2 – из данных электронно-зондового микроанализа.

Следовательно, эрозия пленок при воздействии дейтериевой плазмы имеет химическую природу и происходит за счет развития пор. Поэтому можно было ожидать, что пленки эродируют и при взаимодействии с атомарным дейтерием. Такие эксперименты были проведены. В этом случае образец находился под запирающим положительным потенциалом +80 В и подвергался воздействию в основном тепловых атомов дейтерия.

Коэффициенты эрозии в данном случае оказались почти на порядок выше, чем при взаимодействии с плазмой. Выявлена температурная зависимость с небольшим, но четко выраженным максимумом при 300°C (кривая 2 рис. 4). Различия в эрозии пленок при взаимодействии с плазмой и с тепловыми атомами, на наш взгляд, могут быть объяснены следующим образом.

При химической эрозии происходит образование газовых молекул из взаимодействующих частиц. В [1] сообщается об образовании молекул NH_3 , CH_4 , C_2H_x при взаимодействии тепловых атомов дейтерия с бороуглеродными пленками. Чем больше поверхность для такого взаимодействия, тем выше коэффициенты эрозии. Поэтому открытая пористость, доступная для тепловых атомов, увеличивает эрозию, причем за счет эрозии пористость также увеличивается. При взаимодействии с плазмой эрозия за счет тепловых атомов дейтерия также имеет место. Однако за счет ионной бомбардировки происходит сглаживание поверхностного рельефа, и часть открытых пор оказывается закрытой за счет переосаждения распыляемого материала мишени, что в итоге уменьшает коэффициенты эрозии. Поэтому в плазме коэффициенты эрозии ниже, чем при взаимодействии с тепловыми атомами.

Таким образом, для химически активных газов пористость увеличивает коэффициенты эрозии благодаря увеличению реальной поверхности для химического взаимодействия. По-видимому, пористость может сильно влиять и на другие процессы, происходящие при взаимодействии дейтериевой плазмы с углеродными и бороуглеродными материалами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канаев А.И., Шарапов В.М., Захаров А.П. и др. // Докл. АН СССР. Техн. физика. 1991. Т. 318. № 2. С. 342.
2. Winter J., Esser H.G., Könen L. et al. // J. Nucl. Mater. 1989. V. 162 - 164. P. 713.
3. Winter J., Esser H.G., Reimer H. et al. // Ibid. 1990. V. 176 - 177. P. 14.
4. Sharapov V.M., Mirnov S.V., Grashin S.A. et al. // Ibid. 1995. V. 220 - 222. P. 730.
5. Sharapov V.M., Kanaev A.I., Zakharov A.P., Gorodetsky A.E. // Ibid. 1992. V. 191 - 194. P. 508.
6. Sharapov V.M., Kanaev A.I., Zakharov A.P. // Ibid. 1994. V. 212 - 215. P. 1492.
7. Kompaniets T.N., Kurdyumov A.A. // Prog. in Surf. Sci. 1984. V. 17. № 2. P. 75.
8. Kanaev A.I., Rybakov S.Yu., Churaeva M.N. // J. Phys. IV. 1993. V. 3. P. 183.

**ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УДК 541.123.1/2

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ–ПАР
И РАСЧЕТ СВОЙСТВ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ
ДЛЯ СИСТЕМ МЕТАН–ЭТАН И МЕТАНОЛ–ЭТАН**

© 1996 г. И. Ю. Готлиб, Е. М. Пиотровская

Санкт-Петербургский государственный университет

Поступила в редакцию 23.08.94 г.

Методом Монте-Карло в “гиббсовском” ансамбле рассчитаны составы, плотности и другие термодинамические свойства, а также структурные характеристики сосуществующих фаз в бинарных системах метан–этан при 104 К и метанол–этан при 298 К. Достигнуто удовлетворительное согласие с экспериментальными данными и (для системы $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_6$) результатами расчета по групповой квазихимической дырочной модели, в том числе по давлению трехфазного равновесия жидкость–жидкость–пар в системе метанол–этан.

Результаты моделирования методом Монте-Карло (МК) чистого этана и бинарной смеси метан–этан в каноническом и изотермо-изобарическом ансамблях приведены нами в [1], чистого метанола в “гиббсовском” ансамбле – в [2]. Настоящая работа продолжает эту серию исследований и посвящена расчету свойств сосуществующих фаз в системе метанол–этан в “гиббсовском” ансамбле.

Системы подобного рода, в которых один компонент неполярный, а молекула другого содержит как неполярную, так и полярную, склонную к ассоциации (водородному связыванию) часть, нередко обнаруживают достаточно сложное фазовое поведение. В реальной системе $\text{CH}_3\text{OH}-\text{C}_2\text{H}_6$ при достаточно низких температурах наблюдается трехфазное равновесие жидкость–жидкость–пар. Подробное описание ее фазового поведения дано в [3–5]. На рис. 1 представлены экспериментальные критические линии для этой системы в координатах температура–давление (данные [4]); точка *C*, в которой одна из жидких фаз (с большим содержанием этана) становится критически идентична пару, соответствует температуре $T = 309.6$ К и давлению $p = 5.176$ МПа. Возможность воспроизведения и более глубокого изучения свойств таких систем в численном эксперименте представляет особый интерес. Одна из задач настоящей работы – фиксация перехода от равновесия жидкость–пар к равновесию жидкость–жидкость при повышении давления.

Из посвященных численному моделированию реальных бинарных систем, содержащих углеводороды, следует отметить исследование системы $\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_6$ [6, 7] методом молекулярной динамики (МД). Авторам удалось качественно воспроизвести экспериментально наблюдаемую азеотропию (с максимумом давления). В [8, 9] метод МД при-

менялся для моделирования системы $\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_6$. Особого внимания заслуживает работа [10], где эта система изучается методом МК в “гиббсовском” ансамбле, который позволяет непосредственно моделировать одновременно две сосуществующие фазы. В настоящей работе (как и в [2]) также применялся этот метод. Поскольку в рассматриваемом случае присутствует более одного компонента, здесь можно использовать как NVT -, так и NpT -разновидности “гиббсовского” ансамбля (N – число частиц, T – температура, V – объем, p – давление). Их отличие заключается в том, что “гиббсовский” ансамбль NVT -типа предполагает постоянство общего объема системы, состоящей из двух подсистем, соответствующих каждой из фаз, а в ансамбле NpT -типа задается давление, а общий объем не фиксируется. Исследование достаточно простых систем, в которых имеет место равновесие жидкость–жидкость, показало, что при наличии такого равновесия возможно

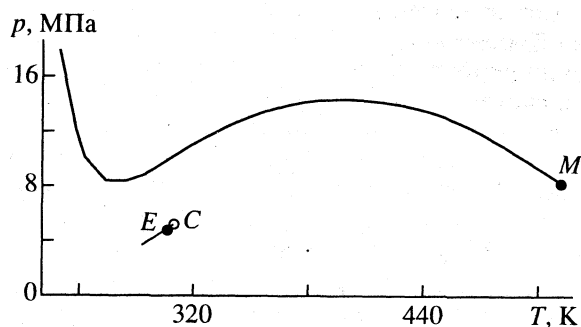


Рис. 1. Экспериментальная критическая диаграмма системы метанол–этан в координатах температура–давление, *M* – критическая точка чистого метанола, *E* – чистого этана, *C* – точка критической идентичности богатой этаном жидкой фазы с паром.

Таблица 1. Рассчитанные методом МК (настоящая работа), методом МД [9] и экспериментальные [9] (в скобках) термодинамические свойства чистых метана, этана и эквимолярной смеси метан–этан при 104 К

Метод	$-E$	V	$-E$	V	$-E$	V	h^E	$-V^E$
	CH ₄		C ₂ H ₆		смесь			
МК	16.51 ± 0.07	46.61 ± 0.14	7.62 ± 0.01	37.15 ± 0.15	12.01 ± 0.09	41.25 ± 0.17	55 ± 90	0.63 ± 0.32
МД	17.21 ± 0.01	47.071 ± 0.003	7.61 ± 0.01	37.105 ± 0.003	12.32 ± 0.01	41.51 ± 0.03	90 ± 10 (74)	0.58 ± 0.025 (0.45)

Обозначения: E – конфигурационная энергия жидкости, кДж/моль; h^E – избыточная энтальпия смешения, Дж/моль; V – молярный объем жидкости, см³/моль; V^E – избыточный объем смешения, см³/моль.

применение обеих модификаций “гиббсовского” ансамбля, но NpT -вариант дает заметно бóльшие флуктуации плотности и состава фаз [11]. Тем не менее, для приблизительной фиксации точки равновесия жидкость–жидкость–пар в системе CH₃OH–C₂H₆ мы использовали NpT -разновидность метода.

В качестве первого шага при расчетах фазового равновесия в бинарных молекулярных системах с помощью “гиббсовского” ансамбля мы предприняли моделирование системы метан–этан при 104 К и сравнили результаты с данными метода МД для этой модели [9]. Молекулы CH₄ считали сферическими, их взаимодействие описывали потенциалом Леннард-Джонса. Молекулы C₂H₆ рассматривали как леннард-джонсовские “гантели”. Параметры потенциалов для C₂H₆: $\epsilon/k = 139.81$ К, $\sigma = 0.3512$ нм, $L(\text{CH}_3\text{--CH}_3) = 0.2353$ нм; для CH₄: $\epsilon/k = 149.92$ К, $\sigma = 0.37327$ нм. Смешанные взаимодействия C₂H₆–CH₄ мы описывали с помощью правил Лорентца–Бертло [12]. Расчеты проводили для чистых компонентов и их эквимолярной смеси. Найденные значения термодинамических функций представлены в табл. 1, там же приведены экспериментальные значения избыточного объема V^E и избыточной энтальпии h^E , а также результаты [9] для тех же значений параметров модельного потенциала. Получено вполне удовлетворительное согласие. Следует отметить, что авторы [9] вводили при описании смешанных взаимодействий отклонения от правил Лорентца–Бертло, причем параметры отклонений подбирали по экспериментальным данным для системы. Это позволило добиться в [9] меньших расхождений с экспериментом при найденных таким образом значениях параметров отклонений. Следует также учесть, что алгоритмы методов МК и МД отличаются достаточно сильно и приводят к различным погрешностям.

Следующей задачей, которая ставилась в работе, было моделирование методом МК в “гиббсовском” ансамбле системы CH₃OH–C₂H₆. Взаимодействие между молекулами компонентов также представлялось с помощью “атом-атомного” потенциала Леннард-Джонса (не учитывающего атомов водорода), однако в сочетании с

моделью точечных кулоновских зарядов для описания электростатических взаимодействий между молекулами метанола (для этана электростатические взаимодействия не учитывались). Более подробно использованная модель CH₃OH описана в [2]. Значения параметров для нее были взяты из [13, 14]:

$$\epsilon(\text{CH}_3\text{--CH}_3)/k = 104.17 \text{ К,}$$

$$\sigma(\text{CH}_3\text{--CH}_3) = 0.3775 \text{ нм,}$$

$$\epsilon(\text{O--O})/k = 85.55 \text{ К,}$$

$$\sigma(\text{O--O}) = 0.3071 \text{ нм,}$$

$$q_{\text{CH}_3} = 0.265e,$$

$$q_{\text{O}} = -0.700e,$$

$$L(\text{CH}_3\text{--O}) = 0.14246 \text{ нм,}$$

$$L(\text{O--H}) = 0.09451 \text{ нм,}$$

$$\angle \text{COH} = 108.53^\circ;$$

а для модельной леннард-джонсовской “гантели”, представляющей молекулу C₂H₆, – из [9, 15] (см. выше). Параметры смешанных леннард-джонсовских взаимодействий определялись на основании правил Лорентца–Бертло.

Необходимо отметить, что вводился радиус сферического обрезания межмолекулярных взаимодействий $r_c = \frac{5}{2}\sigma$, где величина σ относится к взаимодействию между метильными группами молекул метанола, т.е. при расстоянии между “базовыми точками” частиц (группами CH₃ молекул CH₃OH или центрами молекул C₂H₆), большем r_c , взаимодействие между ними не учитывалось. Допустимость такого обрезания, в том числе и для кулоновских взаимодействий, связана с принципиально приближенным, “эмпирическим” характером модели в целом, в силу которого уточнение отдельных деталей, в частности учет дальних взаимодействий, зачастую не дает существенного улучшения результатов (подробнее см. [2]).

Температура моделирования 298.15 К, давление изменялось в интервале от 1.0 до 4.5 МПа (экспериментальное значение p , соответствующее равновесию жидкость–жидкость–пар при

Таблица 2. Рассчитанные методом МК (настоящая работа) и экспериментальные [3] термодинамические свойства бинарной системы метанол–этан вдоль линии равновесия фаза I–фаза II при 298.15 К и давлениях от 1.0 до 3.7 МПа

p , МПа	x^I	x^{II}	$-E^I$	$-E^{II}$	$V^I \pm 0.9$	V^{II}	p^{II}	p , МПа	x^I	V^I
метод МК							опыт [3]			
1.0	0.068 ± 0.013	0.99 ± 0.01	34.0 ± 0.6	0.9 ± 0.5	43.8	2000 ± 250	1.03 ± 0.10	1.0	0.0370	42.01
2.5	0.115 ± 0.013	0.99 ± 0.01	33.8 ± 0.6	1.3 ± 0.4	44.9	700 ± 150	2.51 ± 0.27	2.0	0.0871	43.59
3.5	0.164 ± 0.013	0.99 ± 0.01	31.0 ± 0.5	1.9 ± 0.5	45.8	450 ± 100	3.6 ± 0.5	3.0	0.1665	45.98
3.7	0.239 ± 0.015	0.900 ± 0.013	28.9 ± 0.6	7.4 ± 1.7	48.5	100 ± 20	3 ± 4	4.0	0.3210	50.78

Примечание. Экспериментальные данные по точке равновесия жидкость–жидкость–пар при 298.15 К: $p = 4.128$ МПа, молярная доля этана в фазе I $x^I = 0.3528$, молярный объем фазы I $V^I = 51.61$ см³/моль [3]; $p = 4.107$ МПа, $x^I = 0.3705$, $V^I = 51.9$ см³/моль, молярная доля этана во второй жидкой фазе $x^{II} = 0.9128$, $V^{II} = 79.8$ см³/моль [5]; p^{II} – “вириальное” давление по фазе II, МПа.

Таблица 3. Рассчитанные методом МК в “гиббсовском” ансамбле характеристики водородного связывания для C₂H₆ в фазе I при $p = 3.7$ МПа, $x \approx 0.24$ (данные настоящей работы) и в чистом метаноле [2]

Вещество	n_{cp}	α_0	α_1	α_2	α_3
C ₆ H ₆ (l)	1.805 ± 0.035	2.3 ± 1.0	18.4 ± 2.5	75.5 ± 2.5	3.7 ± 1.1
CH ₃ OH	1.81 ± 0.03	2.1 ± 1.0	22.1 ± 2.6	68.7 ± 3.0	6.9 ± 1.0

Обозначения: n_{cp} – среднее число водородных связей на молекулу CH₃OH, α_n – доля молекул, участвующих в n водородных связях, %.

данной температуре, равно 4.128 МПа). Общее число частиц в модельной системе составляло 216 (140 молекул CH₃OH и 76 молекул C₂H₆). В начальной конфигурации (для давления 1.0 МПа) в каждой из двух рассматриваемых в “гиббсовском” ансамбле подсистем было по 70 частиц метанола и по 38 частиц этана, причем центры молекул C₂H₆ и метильные группы молекул CH₃OH располагались в узлах гранцентрированной кубической решетки, а распределение частиц компонентов по узлам выбиралось случайным образом. Применялись периодические граничные условия.

Для сосуществующих фаз вычислялись плотность, состав, конфигурационная энергия, “вириальное” давление, “атом-атомные” корреляционные функции для корреляций С–С, О–О, Н–Н, О–Н между молекулами метанола (Н – гидроксильный водород) и С–С – между молекулами этана и молекулами метанола и этана, а также характеристики водородного связывания для CH₃OH в богатой метанолом жидкой фазе, в дальнейшем именуемой “фаза I” (подробнее см. [2]). Как и в [2], две молекулы метанола считались связанными водородной связью, если энергия их взаимодействия ниже –12.56 кДж/моль.

Генерировались цепи Маркова длиной 10 – 12 млн. конфигураций. Усреднение производилось по участкам длиной 3 – 5 млн. конфигураций. Алгоритм генерирования цепей соответствовал [16] (как и в [2]), но для ускорения сходимости вводились шаги, при которых предпринимались

попытки поменять местами частицу одного компонента из одной фазы и другого компонента из другой фазы; такие шаги могут рассматриваться как комбинация двух обычных пробных переносов частиц из одной фазы в другую.

Результаты моделирования вместе с экспериментальными данными [3] приведены в табл. 2 (термодинамические свойства) и 3 (характеристики водородного связывания для жидкой фазы I при $p = 3.7$ МПа, молярная доля этана в растворе $x = 0.24$). Фазовая диаграмма при 298.15 К в координатах давление–состав приведена на рис. 2, рассчитанные “атом-атомные” корреляционные функции – на рис. 3, 4.

Можно отметить удовлетворительное согласие полученных данных о фазовом поведении системы с экспериментом, причем наблюдаемые

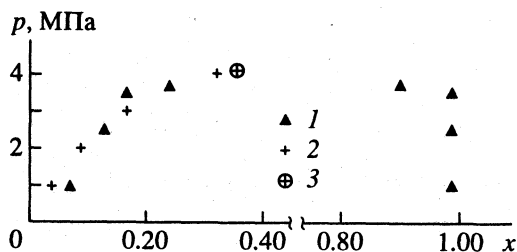


Рис. 2. Диаграмма давление–составы сосуществующих фаз I и II для системы метанол–этан при 298.15 К; 1 – результаты настоящей работы, 2 – экспериментальные данные, 3 – состав фазы I в экспериментальной точке равновесия жидкость–жидкость–пар.

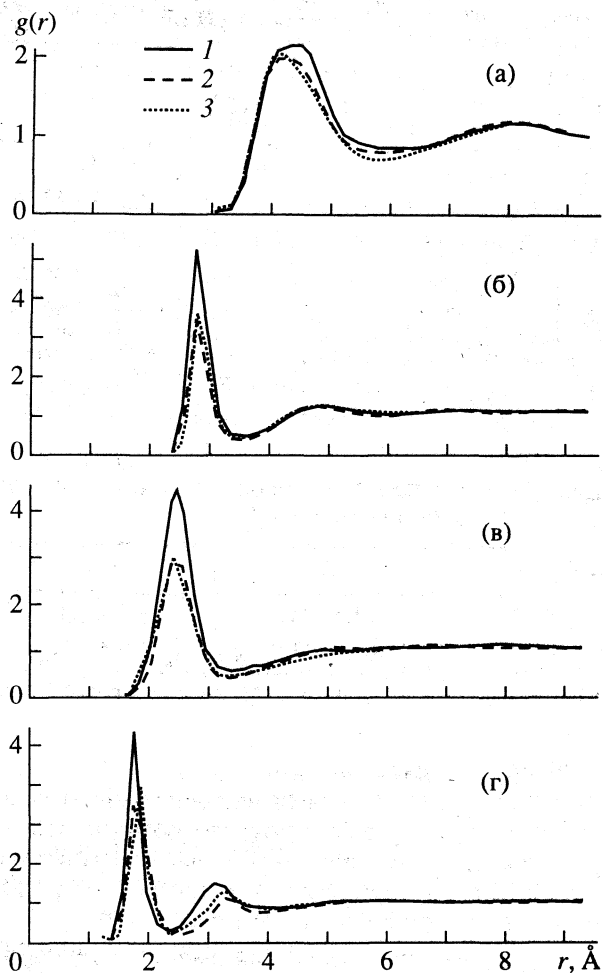


Рис. 3. Корреляционные функции углерод–углерод (а), кислород–кислород (б), водород–водород (в) и кислород–водород (г) для молекул метанола; 1 – для жидкой фазы I при давлении 3.7 МПа, 2 и 3 – соответственно результаты моделирования в “гиббсовском” ансамбле [2] и NpT -ансамбле [13] для чистого CH_3OH .

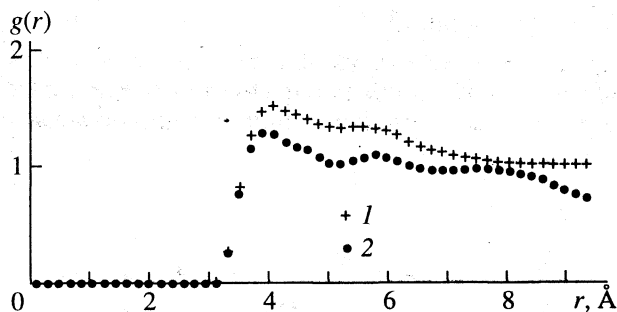


Рис. 4. Корреляционная функция углерод–углерод для молекул этана; фаза II при давлении 3.5 (1) и 3.7 МПа (2).

расхождения близки к полученным в расчетах с использованием групповой квазихимической дырочной модели [17]. Так, оба метода дают значение давления, соответствующее равновесию жидкость–жидкость–пар, ~ 3.7 МПа, что несколько ни-

же экспериментального значения (4.128 МПа). Это различие, как и отклонения от эксперимента для составов фаз, следует интерпретировать с учетом сравнительно малых размеров модельной системы: общее число частиц в богатой этаном фазе (в дальнейшем “фаза II”) оказывается равным 30 - 50, что влечет заметную зависимость рассчитанных свойств от числа частиц. Данный эффект затрудняет, в частности, точный расчет равновесного содержания метанола в фазе II, поскольку единичные молекулы CH_3OH в ней легко образуют трудно разрушаемые кластеры. Это проявлялось уже в [2], где моделировался чистый метанол. Роль данного фактора, естественно, увеличивается при исследовании более тонких особенностей поведения бинарных систем. Разумно предположить, что она будет заметно меньше для системы со значительно большим числом частиц; такие расчеты проводятся нами в настоящее время.

При снижении давления в системе с двумя жидкими фазами “возвращение” к равновесию жидкость–пар оказывается достаточно затруднено, что свидетельствует о плохой эргодичности системы (после снижения p от 3.7 до 2.5 МПа потребовалось генерировать более 2 млн. конфигураций, чтобы достигнуть вновь требуемого порядка плотности фазы II, и еще ~ 5 млн. – чтобы вернуться к составу фазы I, соответствующему равновесию жидкость–пар). При этом моделирование при 3 - 3.5 МПа сопровождается большими флуктуациями плотности фазы II. С учетом [11] отсюда можно сделать вывод, что расчеты в “гиббсовском” ансамбле NVT -типа могли бы дать дополнительную, более точную информацию о свойствах системы в области данного фазового перехода.

Корреляционные функции, характеризующие корреляции между молекулами метанола, для фазы I при 3.7 МПа и $x \approx 0.24$ в целом близки к рассчитанным для чистого метанола [2, 13]. Однако первые пики в присутствии этана оказываются заметно выше и острее (рис. 3), т.е. добавление неполярного компонента (этана) “уплотняет” расположение молекул, особенно гидроксильных групп (пики для корреляций атомов O и H заостряются существенно сильнее, чем для корреляций углерод–углерод). Это можно рассматривать как проявление “лиофобного” эффекта, “выталкивающего” полярные группы из неполярного окружения. Среднее же число водородных связей на молекулу метанола (притом что наличие такой связи определяется по суммарной энергии взаимодействия двух молекул) от добавления C_2H_6 практически не меняется. Уменьшается лишь степень разветвленности цепей молекул CH_3OH , связанных водородной связью (что выражается в росте относительного числа моле-

кул, образующих по две таких связи, и в уменьшении доли молекул, образующих три связи).

Недостаточное число молекул C_2H_6 в фазе II не позволяет достаточно отчетливо выявить изменения структуры при переходе от пара к жидкой фазе. Однако можно заметить некоторое усиление структурированности в области расстояний за первым максимумом "атом-атомной" корреляционной функции CH_3-CH_3 (рис. 4). Оно тем более заслуживает внимания, что число молекул этана в фазе II при соответствующем увеличении давления в моделируемой системе заметно уменьшается за счет их перехода в фазу I (в данном случае от ~49 до 33). Общее уменьшение значений корреляционной функции в той области расстояний, где имеют место реальные корреляции молекул, подтверждает предположение о переходе от рыхлых кластеров, характерных для паровой фазы при малом числе частиц, к "жидкостной", хотя и слабо выраженной, структуре.

В целом по результатам настоящей работы можно сделать вывод, что моделирование системы метанол-этан методом МК в "гиббсовском" ансамбле с использованным достаточно простым модельным потенциалом позволяет прийти к вполне удовлетворительному согласию с экспериментом. При этом разумно предположить, что согласие может быть улучшено при более тщательном приближении к реальной системе, в частности, при увеличении общего числа частиц, а также при применении различных приемов, позволяющих улучшить эргодичность.

Следует также учесть, что при моделировании в более широком интервале температур для достижения желаемого совпадения результатов моделирования с экспериментом необходима модификация значений параметров модельного потенциала. Для чистого метанола это было сделано недавно в работе [18], где применялся метод МК в "гиббсовском" ансамбле, и точность расчета плотностей сосуществующих фаз оказалась значительно выше, чем для ранее использовавшихся наборов параметров взаимодействия, в том числе и при температурах, достаточно близких к критической. В настоящее время мы проводим численное моделирование бинарной системы

со значениями параметров потенциала из [18]. Кроме того, мы планируем провести расчеты для спиртов и углеводородов с большим числом атомов углерода, что позволит оценить влияние длины углеводородных цепей на свойства бинарных систем спирт-алкан.

Работа выполнена в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 94-03-08087).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Готлиб И.Ю., Пиотровская Е.М. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 143.
2. Готлиб И.Ю., Пиотровская Е.М. // Там же. 1994. Т. 68. С. 1936.
3. Ma Y.H., Kohn J.P. // J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 9. P. 3.
4. Brunner E. // J. Chem. Thermodyn. 1985. V. 17. P. 871.
5. Lam D.H., Luks K.D. // J. Chem. Eng. Data. 1991. V. 36. P. 307.
6. Fincham D., Quirke N., Tildesley D.J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 4535.
7. Fincham D., Quirke N., Tildesley D.J. // Ibid. 1987. V. 87. P. 6117.
8. Coon J.E., Gupta S., McLaughlin E. // Chem. Phys. 1987. V. 113. P. 43.
9. Möller D., Óprzynski J., Müller A., Fischer J. // Mol. Phys. 1992. V. 75. P. 363.
10. De Pablo J.J., Prausnitz J.M. // Fluid Phase Equil. 1989. V. 53. P. 177.
11. Van Leeuwen M.E., Peters C.J., de Swaan Arons J., Panagiotopoulos A.Z. // Ibid. 1991. V. 66. P. 57.
12. Gray C.J., Gubbins K.E. Theory of molecular liquids. V. 1. Oxford: Clarendon Press, 1984. 626 p.
13. Jorgensen W.L. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1276.
14. Haughney M., Ferrario M., McDonald I.R. // Ibid. 1987. V. 91. P. 4934.
15. Fischer J., Lustig R., Breitenfelder-Manske H., Lemming W. // Mol. Phys. 1984. Vol. 52. P. 485.
16. Stapleton M.R. Monte Carlo simulations of liquids polydispersity and the Gibbs ensemble. University of Southampton, 1988.
17. Victorov A.I., Fredenslund Aa. // Fluid Phase Equil. 1991. V. 66. P. 77.
18. Van Leeuwen M.E., Smit B. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1831.

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УДК 541.183

РАСЧЕТ КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ИОНИТОВ

© 1996 г. В. С. Солдатов

Академия наук Беларуси, Институт физико-органической химии, Минск

Поступила в редакцию 27.09.94 г.

Процесс нейтрализации ионита описан как равновесный обмен иона водорода (гидриоксила) на противоион. Используя выведенное ранее уравнение зависимости логарифма кажущейся константы ионообменного равновесия от степени обмена, получено уравнение зависимости рН раствора от степени нейтрализации ионита и концентрации фонового электролита. Совместно с условием массового баланса оно использовано для расчета кривой потенциометрического титрования ионитов по параметрам зависимости кажущейся константы равновесия обмена от ионного состава ионита. Показано, что линейная аппроксимация этих зависимостей обеспечивает приемлемую для практических целей точность расчета кривых потенциометрического титрования. Обсуждена возможность применения для расчета обобщенного уравнения Гендерсона–Гассельбаха, связь его констант с кажущейся константой равновесия обмена и установлены пределы его применимости. Предложенный метод проиллюстрирован на примере кривой потенциометрического титрования карбоксильного катионита.

Кривые потенциометрического титрования (КПТ) являются основной первичной характеристикой ионитов. Однако это не означает, что основные вопросы, связанные с их интерпретацией, решены. Уже первые работы (см. обзор [1]) показали, что методы интерпретации, применяемые для титрования обычных кислот и оснований здесь не пригодны, так как найденные формальным расчетом константы диссоциации существенно зависят от концентрации нейтрального электролита в растворе и степени нейтрализации. Об этом же свидетельствуют и неравные единицы константы n известного обобщенного уравнения Гендерсона–Гассельбаха, всегда наблюдаемые для ионитов [2]. Несмотря на это, методы использования кривых потенциометрического титрования ионитов большинством практиков остаются прежними и не учитывают их особенностей.

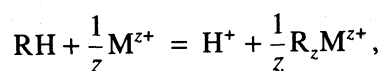
В отличие от низкомолекулярных кислот и оснований, форма и положение КПТ ионитов зависят от концентрации нейтрального электролита в растворе, заряда и свойств сопутствующего иона (катиона щелочи или аниона кислоты).

Кривые потенциометрического титрования используются для определения количества видов функциональных групп в ионите и их кислотности (основности). Для того, чтобы убедиться, что выводы, следующие из кривых потенциометрического титрования, действительно правильно отражают их свойства, необходимо иметь метод их обратного расчета из набора параметров, характеризующих свойства ионита и раствора. В данной работе предлагается метод

такого расчета и пример его применения к карбоксильному иониту.

Кривой потенциометрического титрования называют зависимость рН равновесного раствора от количества милли-эквивалентов (в расчете на грамм некоторой исходной ионной формы) добавленной к иониту кислоты или щелочи (g), $pH = f(g)$. Такие зависимости не являются однозначными характеристиками свойств ионитов, так как на них влияет объем раствора. Для определенности все дальнейшее рассмотрение будет относиться к катионитам. Полученные результаты в равной степени относятся и к анионитам после очевидной замены всех величин, относящихся к катионам H^+ на величины, относящиеся к анионам OH^- .

В основу рассмотрения положим уравнение константы равновесия (K), наступающего при контакте ионита и растворов электролита катиона M^{z+} с различными рН



$$K = \frac{\bar{c}_M^{-1/z} a_H \bar{f}_M^{1/z}}{\bar{c}_H a_M^{1/z} \bar{f}_H} = \tilde{K} \frac{\bar{f}_M^{1/z}}{\bar{f}_H^{1/z}}, \quad (1)$$

$$\tilde{K} = \frac{\bar{x}^{-1/z} a_H}{(1 - \bar{x}) a_M^{1/z}} z^{-1/z} (z \bar{c}_M + \bar{c}_H)^{(1/z-1)}, \quad (2)$$

где \tilde{K} – кажущаяся константа равновесия z и \bar{c}_M – заряд и концентрация (молярность, моляльность, молярная доля) противоиона, \bar{x} – эквивалентная

доля противоиона M , f – коэффициенты активности, надстрочный индекс относится к фазе ионита, индексы M и N относятся к противоионам.

Условие массобаланса можно записать следующим образом:

$$g = \frac{1}{z} (E\bar{x} - Vc_{OH} + Vc_H), \quad (3)$$

где g – количество миллиграмм-эквивалентов кислоты или щелочи, добавленное к одному грамму ионита в H^+ -форме, E – обменная емкость, V – объем раствора в расчете на грамм ионита. Если ионит полифункциональный, то первое слагаемое уравнения (3) должно быть суммой произведений, относящихся к каждому виду функциональных групп. Для расчета g при заданном значении pH необходимо вначале рассчитать величину \bar{x} . Для этого воспользуемся уравнением зависимости кажущейся константы равновесия обмена $H^+ - M^{z+}$ от \bar{x} . В работах [3, 4] было показано, что она имеет вид

$$\lg \tilde{K} = \sum_{j=0}^{i-1} \frac{i!}{(i-j)!j!} y(i-j, j) (1-\bar{x})^{(i-j)} \bar{x}^j, \quad (4)$$

где i, j и $y(i-j, j)$ – константы, имеющие для нашего случая следующий физический смысл: i – максимальное число ближайших соседних обменных центров функциональной группы, участвующей в обмене; j – число ближайших обменных центров, занятых ионом M^{z+} ; $y(i-j, j)$ – логарифмы констант элементарных равновесий обмена $H^+ - M^{z+}$, относящихся к различным комбинациям i и j . В реальных случаях i имеет значение не выше 3, а $y(i-j, j)$ – величина того же порядка, что и логарифмы кажущейся константы равновесия. Комбинируя уравнения (1) и (4), после простых преобразований получаем

$$\begin{aligned} \lg \frac{\bar{x}^{1/z}}{(1-\bar{x})} - pH - \lg a_M - \frac{1}{2} \lg z + \\ + \left(\frac{1}{z} - 1\right) \lg(z\bar{c}_M + \bar{c}_H) - \varphi(\bar{x}) = 0. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь через $\varphi(\bar{x})$ обозначена правая часть уравнения (4).

Для выполнения практических расчетов необходимо знать конкретно вид функции $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$. Простейшим является линейная аппроксимация зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$, что соответствует условию $i = 1$ в уравнении

$$\begin{aligned} \varphi(\bar{x}) &= y(1, 0) (1-\bar{x}) + y(0, 1) \bar{x} = \\ &= (1-\bar{x}) \lg \tilde{K}_0 - \bar{x} \lg \tilde{K}_1, \end{aligned} \quad (6)$$

где \tilde{K}_0 и \tilde{K}_1 значения \tilde{K} в точках $\bar{x} = 0$ и $\bar{x} = 1$. Возможно применение более точного приближе-

ния, которое будет использовано при рассмотрении примера расчета.

Активность противоиона находится из концентрации нейтрального электролита и pH по очевидному уравнению

$$a_M = \frac{1}{z_M} (z_A c_A + 10^{-(14-pH)} - 10^{-pH}) \gamma_{\pm}, \quad (7)$$

где z_A и c_A – заряд и концентрация аниона (ко-иона) в растворе, γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности электролита.

После подстановки в уравнение (5) функции $\varphi(\bar{x})$ в явном виде, оно должно быть решено относительно \bar{x} , что может быть сделано приближенно численными методами. Найденные значения \bar{x} используются для расчета величины g по уравнению (3) при выбранных значениях pH , концентрации нейтрального электролита и объеме раствора, что и требуется для построения расчетной КПТ.

Ниже приводится в качестве примера расчет КПТ промышленного карбоксильного катионита КБ-4, являющегося омыленным сополимером метилметакрилата и дивинилбензола (6%). Хотя этот ионит хорошо изучен, в литературе нам не удалось найти исходных данных, требуемых для расчета, и его КПТ была получена заново.

Применялся метод отдельных точек, титрование проводилось $NaOH$, концентрация фонового электролита ($NaCl$) во всех точках была равна 1.000 моль/л, $t = 20^\circ C$. Значения \tilde{K} рассчитаны из величин g и pH по уравнениям (2), (3) из экспериментальных данных, приведенных на рис. 1.

На рис. 2 приведены значения концентрационной константы равновесия обмена $Na^+ - H^+$ в зависимости от эквивалентной доли ионов Na^+ в фазе ионита и кривые, в различных приближениях аппроксимирующие эту зависимость ($\varphi(\bar{x})$ в уравнении (4)).

Кривая 2 получена путем аппроксимации экспериментальных данных полиномом третьей степени в форме уравнения (4)

$$\begin{aligned} \varphi(\bar{x}) &= y(3, 0) (1-\bar{x})^3 + 3y(2, 1) (1-\bar{x})^2 \bar{x} + \\ &+ 3y(1, 2) (1-\bar{x}) \bar{x}^2 + y(0, 3) \bar{x}^3 \end{aligned} \quad (8)$$

со следующими значениями коэффициентов: $y(3, 0) = -7.70$; $y(2, 1) = 12.78$; $y(1, 2) = -7.05$; $y(0, 3) = -4.61$. Кривая 3 получена аппроксимацией данных полиномом третьей степени вида уравнения (8), имеющего общую точку с прямой уравнения (6), а именно $x = 1/2$ и симметричного относительно этой точки. Его коэффициенты: $y(3, 0) = -4.60$; $y(2, 1) = -6.90$; $y(1, 2) = -4.60$; $y(0, 3) = -6.90$.

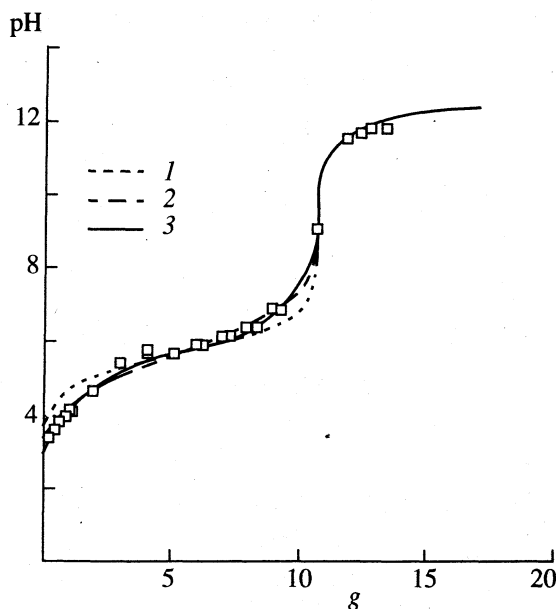


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования ионита КБ-4. Точки – экспериментальные данные. Линии рассчитаны из кажущихся констант равновесия в различных приближениях: 1 – постоянный $\lg K = -5.75$; 2 – $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ – полином первой степени; 3 – $\lg K = f(\bar{x})$ – симметричный полином третьей степени.

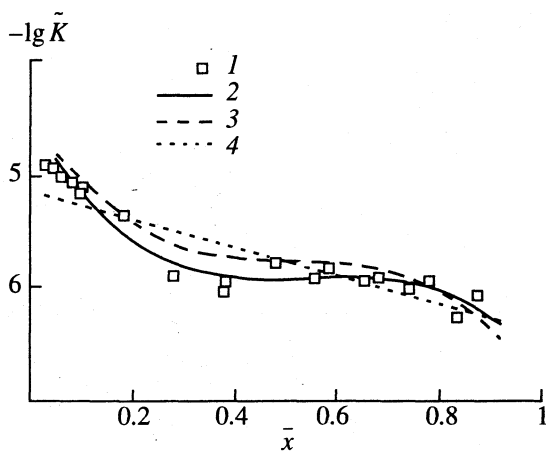


Рис. 2. Зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$: 1 – экспериментальные данные; 2 – максимально приближенный к точкам полином третьей степени; 3 – симметричный относительно $\bar{x} = 1/2$ полином третьей степени; 4 – прямая, найденная по методу наименьших квадратов.

Кривая 4 получена аппроксимацией данных полиномом первой степени в форме (6) с коэффициентами $y(1, 0) = -6.37$ и $y(0, 1) = -5.14$.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные и теоретически рассчитанные КПТ, соответствующие второму и третьему варианту интерполяции. Первый вариант дает полное совпадение расчета с экспериментом, но для его применения необходимо четыре заранее неизвестных

параметра $y(i - j, j)$ и практического интереса он не представляет.

Несмотря на то, что, как видно из рис. 2, аппроксимация реальной S-образной зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ прямой, является заведомо грубым приближением, рассчитанная кривая достаточно хорошо описывает экспериментальные данные. В данном случае требуется знание двух параметров, которые в нашем случае были найдены эмпирически, но в принципе могут быть оценены независимо.

Была сделана попытка увеличить точность расчета без увеличения числа параметров до четырех, как этого требует применение уравнения третьей степени. Это возможно, если для аппроксимации $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ применять уравнение, соответствующее симметричной S-образной кривой $\varphi(\bar{x})$ с перегибом в точке $\bar{x} = 1/2$. В этом случае независимыми являются только коэффициенты $y(3, 0)$ и $y(2, 1)$, а остальные параметры могут быть найдены из условия симметрии функции $\varphi(\bar{x})$ относительно ее значения при $\bar{x} = 1/2$, которое и является третьим параметром.

Из рис. 1 следует, что точность описания несколько увеличилась, однако для практических расчетов во многих случаях достаточно точности линейного приближения зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$.

Кривая потенциметрического титрования, рассчитанная в предположении постоянства константы K , равной среднему значению, не описывает экспериментальные данные с достаточной точностью.

Поскольку линейное приближение зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ обеспечивает достаточную для большинства практических целей точность описания зависимости $pH = f(g)$, для воспроизведения всей кривой потенциметрического титрования достаточно экспериментально определить две точки этой зависимости. Для обеспечения наибольшей точности они должны быть расположены в областях наименьших экспериментальных ошибок и находиться на максимальном расстоянии друг от друга. Это соответствует значениям $\bar{x}_1 = 0.1 - 0.3$ и $\bar{x}_2 = 0.7 - 0.9$. По этим данным возможен также расчет КПТ при других концентрациях фонового электролита с использованием уравнения (5). Такой расчет дает приемлемую точность, если изменение концентрации электролита мало влияет на соотношение коэффициентов активности обменивающихся ионов в фазе ионита и кажущаяся константа мало зависит от общей концентрации электролита. Это должно соответствовать сдвигу pH на единицу при изменении концентрации фонового электролита на порядок при его достаточно высоких concentra-

циях и обычно приближенно справедливо при ее изменении на 1 - 2 порядка [2, 5].

Практическое значение предлагаемого метода состоит в том, что он позволяет по двум реперным точкам найти любую из трех важнейших величин, характеризующую равновесие в системе ионит-раствор: рН, концентрация электролита, содержание металлического иона в фазе ионита, если заданы две из этих величин.

Представляет интерес рассмотреть возможность применения для аналогичных расчетов обобщенного уравнения Гендерсона-Гассельбаха

$$pH = pK_H + n \lg(\alpha/(1 - \alpha)), \quad (9)$$

где α - степень диссоциации функциональных групп ионита, n и pK_H - постоянные.

Степень диссоциации α не идентична эквивалентной доле противоиона M^+ в ионите. Различия, очевидно, невелики только для слабо диссоциирующих ионитов в области достаточно больших содержаний противоионов M^+ в ионите. Это необходимо принимать во внимание, так как способов определения величины α в фазе ионита не существует и вместо этой величины всегда используется эквивалентная доля \bar{x} . Поэтому в дальнейшем мы будем использовать \bar{x} вместо α .

Уравнение (9) широко используется для характеристики ионитов, хотя физический смысл постоянных n и pK_H до последнего времени не был ясен. В нашей недавней работе [6] был установлен физический смысл этих постоянных и показано, что зависимость рН от $\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x}))$ не прямолинейна, а является кривой с двумя асимптотами, имеющими наклон равный единице:

$$pH = \lg \bar{x} - \lg a_M + p\tilde{K}_0, \quad \bar{x} \rightarrow 0, \quad (10)$$

$$pH = -\lg(1 - \bar{x}) - \lg a_M + p\tilde{K}_1, \quad \bar{x} \rightarrow 1. \quad (11)$$

Вблизи точки $\alpha = 1/2$ кривая $pH = f(\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x})))$ имеет точку перегиба, участок вокруг которой (обычно $\alpha = 0.2 - 0.8$) хорошо аппроксимируется прямой (9). Характер зависимости $pH = f(\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x})))$ определяется видом функции $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$. В простейшем случае, когда зависимость $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ линейна, кривая $pH = f(\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x})))$ имеет одну точку перегиба при $\bar{x} = 1/2$. В этом случае константа обобщенного уравнения Гендерсона-Гассельбаха pK_H очень просто связана с кажущейся константой равновесия:

$$pK_H = (p\tilde{K}_0 + p\tilde{K}_1) / 2, \quad (12)$$

совпадая со значением $p\tilde{K}$ кажущейся константы ионообменного равновесия $H^+ - M^+$ при $\bar{x} = 1/2$. Значение второй константы n зависит от интервала значений \bar{x} , в котором производится аппрок-

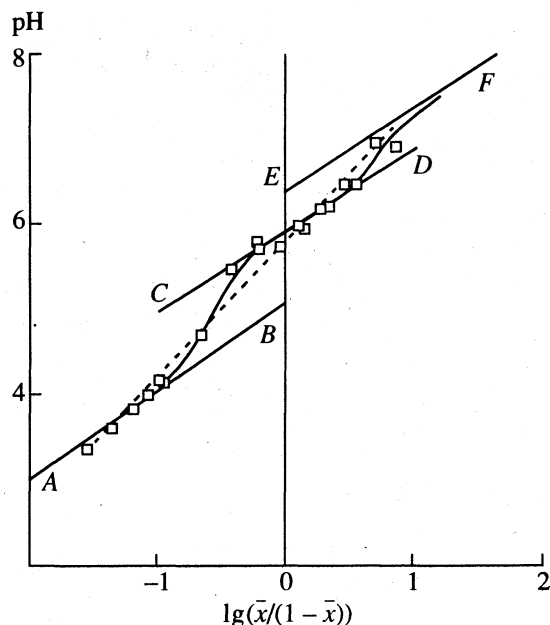


Рис. 3. Зависимости $pH = f(\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x})))$. Точки - экспериментальные данные. См. пояснения в тексте.

симация экспериментальных данных прямой, проходящей через точку $pH = pK_H$ при $\bar{x} = 1/2$. При расширении этого интервала при $\bar{x} \rightarrow 0$ и $\bar{x} \rightarrow 1$ константа n стремится к единице. При сужении интервала ($\bar{x} \rightarrow 1/2$) величина n стремится к значению производной $d(pH)/d\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x}))$. Определяемые из экспериментальных данных значения n как угла наклона аппроксимирующей прямой в интервале \bar{x} от 0.1 - 0.2 до 0.8 - 0.9 бывают близки к величине этой производной, так как кривизна кривой $pH = f(\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x})))$ обычно невелика. Считая, что $d(pH)/(d\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x}))) \cong n$,

$$n = 1 + \frac{\ln 10}{4} (p\tilde{K}_1 - p\tilde{K}_0). \quad (13)$$

Таким образом, константа n является мерой отклонения кажущейся константы равновесия от постоянного значения (неидеальности обмена).

В случае нелинейности зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$ уравнения связи более сложны. Например, в нашем случае эта зависимость более точно описывается S-образной кривой третьего порядка (уравнение (8)) и зависимость $pH = f(\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x})))$ имеет значительно более сложный вид. Она имеет три точки перегиба и величины n , определенные в разных интервалах \bar{x} , могут существенно различаться.

На рис. 3 приведена зависимость $pH = f(\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x})))$ вместе с асимптотами и аппроксимирующими прямыми. Точки, лежащие в интервале $\bar{x} = 0.2 - 0.8$ (отрезок CD), описываются прямой с

наклоном, равным 1.02, и $pK_H = 5.90$. Если описать прямой все полученные в нашем эксперименте результаты ($\bar{x} = 0.05 - 0.95$), то прямая, найденная методом наименьших квадратов (пунктирная линия), имеет наклон $n = 1.57$ и $pK_H = 5.78$. Экспериментальные точки практически приближаются к асимптотам AB и EF при $\bar{x} < 0.15$, $\bar{x} > 0.85$. В общем, можно заключить, что зависимость Гендерсона–Гассельбаха мало чувствительна к деталям зависимости $\lg \tilde{K} = f(\bar{x})$. То обстоятельство, что ее применение для нахождения константы n приводит к разным численным величинам в зависимости от выбора интервала значений \bar{x} создает неопределенность при его практическом применении. Осцилляции кривой $pH = f(\lg(\bar{x}/(1 - \bar{x})))$ обычно воспринимаются как разброс точек вокруг прямой и не принимаются во внимание. В некоторых работах [7, 8] обнаружены отклонения от линейности и S-образная форма кривых в координатах Гендерсона–Гассельбаха. Однако обычно эти зависимости недостаточно подробно изучены, а интервал изменения величины \bar{x} слишком узок, чтобы можно было заметить описанные выше эффекты.

Несмотря на это, можно считать, что обобщенное уравнение Гендерсона–Гассельбаха в области $\bar{x} = 0.2 - 0.8$ обычно соблюдается и может быть использовано для расчета участка КПП в соответствующем интервале значений g . Однако мы не рекомендуем его применять как универсальное средство расчетов, так как оно имеет свойства, ограничивающие его применение: неприменимость к сильно диссоциирующим ионитам; отсутствие связи величин pH и \bar{x} с концент-

рацией фонового электролита, зарядом противоиона и его сродством к иониту, обменной емкостью и набуханием ионита.

Влияние этих факторов учитывается уравнением (5), которое и рекомендуется применять для расчета КПП или любой из основных характеристик системы ионит–раствор (pH , c_M , g , \bar{x}) по заданным остальным параметрам.

Автор благодарит сотрудника Института физико-органической химии АН Беларуси З.И. Солинович за разрешение использовать для расчетов данные по КПП ионита КБ-4 и Фонд фундаментальных исследований Республики Беларусь за материальную поддержку работы (грант № Ф216-181).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Katchalsky A.* Polyelectrolyte Gels. From Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry. V. 4. L.: Pergamon Press Ltd., 1954.
2. *Хорошевский Ю.М., Зареченский В.М.* Кислотно-основные свойства ионообменных материалов. Харьков. 1987. 84 с. – Деп. в Укр. НИИНТИ 16.03.87. № 4058.
3. *Солдатов В.С.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 3. С. 664.
4. *Soldatov V.S.* // React. Polymers. 1993. V. 19. № 1. P. 105.
5. *Солдатов В.С.* Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. С. 170.
6. *Солдатов В.С.* // Докл. РАН. 1994. Т. 336. С. 782.
7. *Strobel H.A., Gable R.W.* // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 23. P. 5911.
8. *Ушакова Т.И., Знаменский Ю.П., Артюшин Г.А.* // Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 9. С. 2392.

УДК 541.64.133

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 1996 г. Г. М. Мокроусов, Н. А. Гавриленко

Томский государственный университет

Поступила в редакцию 20.12.94 г.

Исследованы электропроводящие свойства полиметилметакрилата, модифицированного ионами различных металлов. Впервые показано, что при введении *s*- и *p*-элементов электропроводность органического стекла может быть увеличена до 10^{-6} - 10^{-8} см/м при сохранении прозрачности полимерной матрицы.

В настоящее время активно ведется разработка электропроводящих полимеров (органических металлов и полупроводников), в том числе оптически прозрачных. Однако для достижения порога проводимости необходимо либо добавлять большое количество проводящего наполнителя, либо создавать высокоразвитую область полиспряжения, что приводит к поглощению электромагнитного излучения в видимом диапазоне длин волн [1].

Проводимость оргстекла можно также изменять введением карбоксилатов металлов в полимерную структуру путем сополимеризации. Например, авторы работы [2], вводя таким образом металлы в форме (мет)акрилатов, получили органическое стекло с проводимостью 10^{-9} см/м при содержании металла 7.70 мас. %.

В данной работе изучена возможность изменения электропроводящих свойств полиметилметакрилата путем гомогенного растворения в нем различных ионов металлов в солеобразной форме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы модифицированного полиметилметакрилата (ПММА), синтезированного радикальной полимеризацией. Их получали по известной методике [3] путем растворения карбоксилатов металлов (Ag, Mn, Cd, Na, K, Li) в жидком мономере (ММА) с последующей полимеризацией раствора. Это позволило получить материалы с гомогенным распределением модификатора, что способствовало наиболее полному проявлению свойств вводимых ионов металлов; при этом основные свойства исходной полимерной матрицы не изменялись, в частности прозрачность, если вводился ион металла не поглощающей излучение в видимой области спектра.

Исследованные образцы представляли собой пластины толщиной 1.5 - 2.0 мм. Измерение объ-

емной электропроводности и ее температурной зависимости проводили с помощью термостата ИТИ-4 и тераомметра Е6-13А по методике [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1, 2, 3 приведены температурные зависимости удельной объемной электропроводности (κ_v) для ПММА, модифицированного ионами различных металлов. Из приведенных зависимостей видно, что удельная электропроводность полимерной системы определяется природой и концентрацией вводимого иона металла. При введении

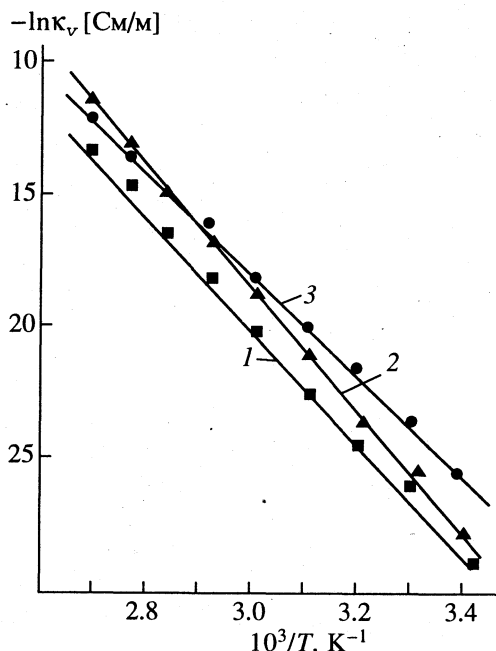


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности ПММА, модифицированного ионами серебра (1), марганца (2), гадолиния (3), соответственно для концентраций (мас. % по металлу): 1 - 14.8; 2 - 5.5; 3 - 11.1.

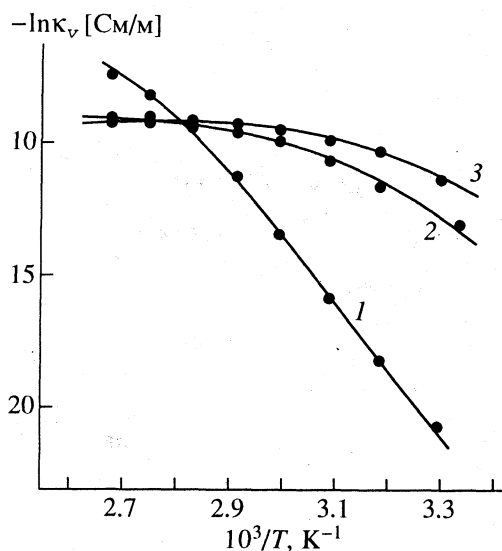


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости ПММА, модифицированного ионами лития (1), натрия (2), калия (3), соответственно для концентраций (мас. % по металлу): 1 – 2.2; 2 – 4.8; 3 – 11.4 (это составляет 5.3 моль на 1000 г ММА).

серебра (I), марганца (II), гадолиния (III) в ПММА электропроводность материала существенно не изменялась по сравнению с исходной матрицей. При комнатной температуре ее величина обычно находилась в диапазоне 10^{-13} – 10^{-11} см/м, а при 100°C она возрастала до 10^{-6} см/м. При введении в полимерную матрицу соединений *s*- и *p*-металлов электропроводность органического стекла увеличилась до 10^{-6} см/м при комнатной температуре;

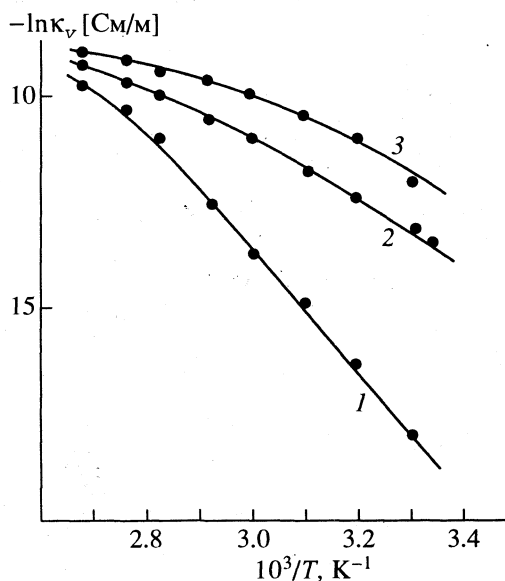


Рис. 3. Температурные зависимости проводимости ПММА, модифицированного ионами калия, с концентрацией (мас. % по металлу): 1 – 5.5; 2 – 10; 3 – 11.4.

при температуре 100°C проводимость возрастала до 10^{-4} – 10^{-5} см/м.

Лучшие результаты были достигнуты при введении ионов щелочных металлов. Последние, вероятно, связывают молекулу метилметакрилата в сольваты преимущественно посредством электростатического ион-дипольного взаимодействия, сила которого зависит от радиуса катиона (рис. 2). Сила взаимодействия ионов одного заряда с молекулами растворителя обратно пропорциональна радиусам ионов [5]. Таким образом, сила связи иона лития с растворителем (ММА) больше, чем ионов калия, поэтому литий более прочно связан с молекулой мономера, что способствует уменьшению электропроводности системы.

Между ионами серебра (I), марганца (II), гадолиния (III) и молекулой метилметакрилата возникает, благодаря наличию вакантных атомных орбиталей у катионов и неподеленных пар электронов молекулы растворителя, большая склонность к комплексообразованию. Вероятно, этим обусловлена низкая электропроводность исследуемой системы, модифицированной *d, f*-металлами.

Температурный коэффициент удельной электрической проводимости κ_v во всех случаях отрицателен. С повышением температуры нарушаются слабые силы межионного и межмолекулярного взаимодействия, что способствует увеличению электропроводности полимерной композиции.

Из прямолинейных участков температурных зависимостей электропроводности были найдены величины энергии активации электрической проводимости для модифицированного ионами

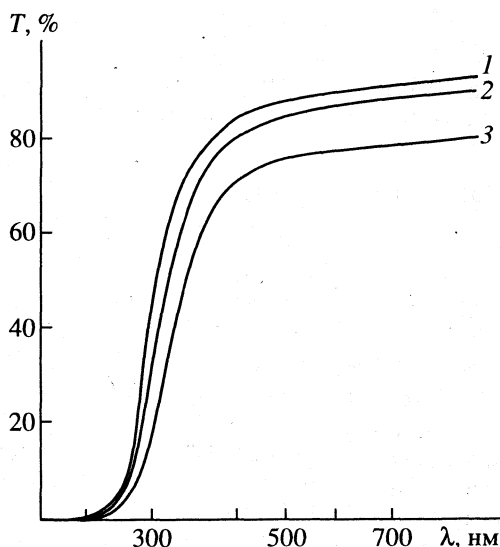


Рис. 4. Спектры пропускания в УФ- и видимой области спектра ПММА (1) и ПММА, модифицированного ионами калия (2), натрия (3), соответственно для концентраций (мас. % по металлу): 2 – 11.4; 3 – 4.8.

металлов ПММА. Величины энергии активации проводимости зависят от природы вводимого иона металла. Значения энергии активации для *s*-элементов находятся в интервале от 0.4 до 0.8 эВ, а для *d*- и *f*-элементов – от 1.5 до 2.0 эВ. Эти значения соответствуют выше приведенным предположениям: для преодоления взаимодействия ионов *s*-металлов с его окружением требуется меньше энергии, чем для ионов переходных металлов.

Сохранение прозрачности ПММА при введении в него ионов металлов, не поглощающих излучение в видимой области спектра, иллюстрируется на примере щелочных металлов (рис. 4).

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность получения прозрачного полимерного материала с удельной

электропроводностью 10^{-6} см/м путем гомогенного введения ионов щелочных металлов в ПММА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1986. С. 224
2. *Higgy Sayyah et al.* // *Acta Polymerica*. 1986. V. 37. № 10. P. 606.
3. *Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А.* Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов: Патент SU 1806152 АЗ. Оpubл. 30.03.93. Бюл. № 12.
4. *Сажин Б.И.* Электропроводность полимеров. Л.: Химия, 1964. С. 116.
5. *Левин А.И.* Теоретические основы электрохимии. М.: Металлургия, 1972. С. 344.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 54-165:537.538

**РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЙ РАСПАД ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОГЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ**

© 1996 г. Г. Е. Гладышев, Е. С. Шахетова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Экспериментально и расчетным методом исследована кинетика распада пересыщенных твердых растворов на основе щелочно-галогенных кристаллов без облучения и при облучении. Показано, что изменение вида кинетической зависимости под воздействием излучения может быть связано как с радиационным изменением коэффициента диффузии примеси, так и с радиационным изменением растворимости примеси. Установлено, что величина и знак радиационного влияния на параметры кинетики распада раствора зависят от кристаллохимических свойств матрицы и примеси.

Установлено [1 - 3], что облучение пересыщенных твердых растворов при определенных условиях приводит к интенсификации процессов, определяющих переход раствора из неустойчивого состояния в равновесное. Так, при комнатной температуре в поле ионизирующего излучения скорость распада твердого раствора галогенид щелочного металла – европий в несколько раз выше, чем в отсутствие облучения. Причиной ускорения распада щелочно-галогенных кристаллов (ЩГК), легированных европием, авторы [4, 5] считают радиационное увеличение коэффициента диффузии европия. Однако кинетика переходных процессов определяется не только значением коэффициента диффузии. В работе [6] предполагается, что облучение может влиять не только на эффективность переноса примеси, но и на ее растворимость, т.е. на степень пересыщения раствора. Экспериментально оценить вклад каждого из вышеназванных факторов представляется довольно трудной задачей.

Для решения этой задачи в данной работе использован метод сравнения экспериментальных результатов с расчетными. Теоретические зависимости были получены по интегральному уравнению кинетики агрегации второго порядка с учетом обратного процесса – растворения димеров [7]:

$$n_t \equiv \frac{n_p(n_0 + a)}{n_p - n_0 + a},$$

где n_p и n_0 – равновесная и исходная концентрации примеси соответственно, $a \equiv n_p^2 \exp[kn_p t(n_0 + b)/b]/b$, k – константа скорости агрегации, $b \equiv n_0 - n_p$. Предполагается, что данное уравнение применимо к процессу радиационно-стимулированного распада твердых растворов на основе ЩГК.

Константы скорости и равновесные концентрации примеси определялись путем подбора их значений при наилучшем согласии расчетных кривых с экспериментальными по критерию Гаусса. Рассчитанные таким образом параметры (n , k) в виде отношения их значений с учетом радиационного дефектообразования и без него представлены в таблице.

Полученные расчетным путем данные свидетельствуют о том, что облучение приводит к изменению и растворимости, и константы скорости агрегации. При этом все исследованные твердые растворы можно разделить на три группы по радиационному воздействию на кинетику распада. Для одной группы (ЩГК, легированные

Относительные равновесные концентрации и константы агрегации примеси (n_p^* и k^* – концентрации и константы при облучении)

ЩГК–М	T, K	n_p^*/n_p	k^*/k
KCl–Sn ²⁺	293	0.84	1.76
KBr–Sn ²⁺	393	1.00	1.48
KBr–Sn ²⁺	413	0.88	4.19
KBr–Sn ²⁺	423	0.83	1.19
KI–Sn ²⁺	373	0.56	1.13
CsBr–Ga ⁺	413	0.60	0.39
CsBr–Ga ⁺	453	0.51	0.35
NaCl–Cu ⁺	403	1.16	1.00
NaCl–Cu ⁺	423	1.05	0.72
KCl–Cu ⁺	393	1.07	0.74
KCl–Cu ⁺	413	1.24	0.73
KCl–Cu ⁺	433	1.22	0.64
KCl–Cu ⁺	453	1.08	0.60

двухвалентными примесями) характерно понижение растворимости примеси и увеличение константы скорости агрегации. Для другой группы (ЩГК с примесью меди) наблюдается обратный эффект. В случае бромида цезия, легированного галлием, облучение приводит к снижению и растворимости, и константы скорости агрегации.

Ранее в работе [6] теоретически было рассмотрено влияние радиационного дефектообразования на растворимость примесей в ЩГК. Показано, что облучение может как понижать, так и повышать растворимость. Это зависит от энергии связи примеси с радиационным дефектом. Если эта энергия меньше некоторого критического значения, то образование комплексов примесь–радиационный дефект термодинамически не выгодно, и растворимость понижается. В противном случае, когда она велика и образование комплексов приводит к понижению свободной энергии твердого раствора, растворимость повышается. Исходя из этого, можно сделать вывод, что энергия связи олова и свинца в комплексах примесь–радиационный дефект для исследованных ЩГК невелика. Медь же в ЩГК образует более устойчивые примесные радиационные дефекты.

Радиационное изменение константы скорости агрегации связано, прежде всего, с изменением коэффициента диффузии. Перенос двухвалентных катионов в ЩГК осуществляется по вакансионному механизму [8]. Поэтому генерация вакансий увеличивает вероятность перескока диффузанта и тем самым константу скорости агрегации. Именно этот процесс, по-видимому, доминирует в кристаллах ЩГК– M^{2+} (M – металл).

В кристаллах с примесью одновалентных металлов малого радиуса (для галлия и меди это $\sim 1 \text{ \AA}$) облучение приводит к понижению константы скорости агрегации. Такое влияние радиационного дефектообразования можно объяснить следующим образом. Малый размер примесного иона приводит к тому, что он занимает нецент-

ральное положение в узле решетки или даже располагается в междоузлии. А следовательно, и перенос катионов малого радиуса будет осуществляться с участием междоузлий. Тогда генерация Н-центров и других дефектов, включающих Н-центры, будет уменьшать число междоузлий и тем самым коэффициент диффузии. Вероятно, по этой причине наибольший радиационный эффект в понижении константы скорости агрегации наблюдается в комплексе CsBr–Ga, так как радиус галлия значительно меньше радиуса цезия.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что на кинетику распада твердых растворов на основе ЩГК при облучении оказывает влияние как радиационное изменение коэффициента диффузии, так и радиационное изменение равновесной концентрации примеси. Величина и знак радиационного влияния на параметры кинетики распада раствора зависят от кристаллохимических свойств матрицы и примеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фазовые превращения при облучении / Под ред. Ф.В. Нолфи. Челябинск: Металлургия, 1989. 311 с.
2. Гладышев Г.Е., Джелепов И.Б., Плаченков Б.Т., Сыротюк О.С. // Физика твердого тела. 1977. Т. 19. № 7. С. 2194.
3. Garcia J.M., Hernandez J.A., Murrieta H.S., Rubio J.O. // Solid state communication. 1983. V. 47. № 7. P. 515.
4. Opyrchal H., Nierzewski K.D., Macalik B., Mladenova M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V. 135. № 1. P. 141.
5. Aguilar M.G., Garcia J.M., Murrieta H.S., Rubio J.O. // Radiation Effects. 1983. V. 73. P. 53.
6. Гладышев Г.Е. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 2. С. 541.
7. Dienes G.J. // Semicond. and insulators. 1978. V. 4. № 1/2. P. 159.
8. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 222 с.

УДК 547.979.733

О КИНЕТИКЕ ТУШЕНИЯ СИНГЛЕТНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В РАСТВОРЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ДИМЕРЫ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

© 1996 г. Е. А. Венедиктов, О. А. Голубчиков

Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 16.05.94 г.

Исследовано тушение синглетного молекулярного кислорода ($^1\text{O}_2$) в растворе, содержащем металлокомплексы циклофанового димера с Zn^{2+} и Cu^{2+} . Определены константы скорости процесса. Проведено сравнение полученных результатов с данными для родственных соединений. Показано, что димеры обладают большей активностью, чем мономерные металлопорфирины. Сделан вывод, что тушение обусловлено образованием комплекса с переносом заряда между $^1\text{O}_2$ и димерами металлопорфиринов.

Интерес к фотохимическим реакциям порфиринов с кислородом исторически был обусловлен изучением механизма функционирования хлорофилла при фотосинтезе [1]. Внимание к этим процессам в последнее десятилетие связано главным образом с перспективой использования порфиринов и родственных соединений для решения целого ряда практических задач в области медицины, в частности для лечения злокачественных новообразований методом фототерапии [2]. Полагают, что изменения, происходящие при этом в клетке, обусловлены реакциями синглетного молекулярного кислорода ($^1\text{O}_2$), который образуется в результате тушения фотовозбужденных порфиринов растворенным в системе кислородом воздуха. Вместе с тем хорошо известно, что образование $^1\text{O}_2$ конкурирует с процессами его гибели на порфиринах [3, 4]. Факторы, определяющие

динамику последних, изучены недостаточно полно. В связи с этим, учитывая важную роль ассоциативных взаимодействий в химии тетрапиррольных макроциклов [1], в настоящей работе мы попытались оценить эффективность тушения $^1\text{O}_2$ в растворе, содержащем димеры порфиринов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили на примере комплексов тетра-(3-бутоксифенил)-порфина и его циклофанового димера с Zn^{2+} и Cu^{2+} , которые получали согласно [5]. Молекулярная структура димера приведена на рис. 1.

Синглетный молекулярный кислород генерировали фотохимическим способом, используя в качестве сенсibilизатора антрацен ($c_0 = 1 \times 10^{-4}$ моль/л). За концентрацией $^1\text{O}_2$ следили по

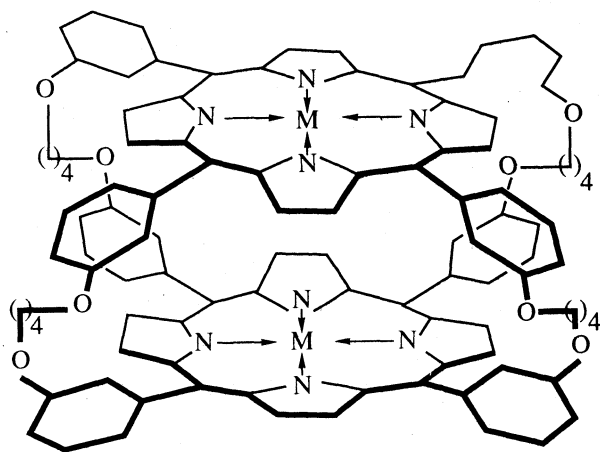


Рис. 1. Молекулярная структура циклофановых димеров металлопорфиринов (M – ион металла).

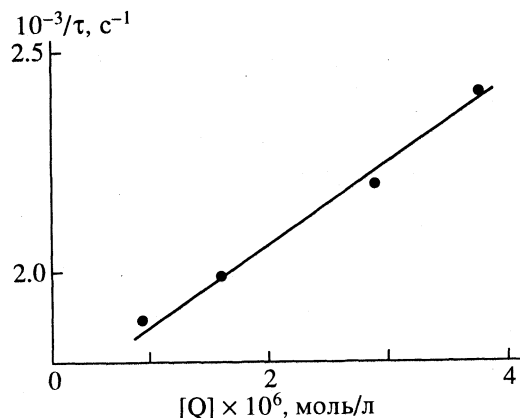


Рис. 2. Кинетика тушения люминесценции синглетного молекулярного кислорода в бензоле- d_6 , содержащем комплекс циклофанового димера порфирина с Cu^{2+} .

интенсивности люминесценции в области 1270 нм, измеренной с помощью лазерного импульсного флуориметра LIF-200. Источником света служил импульсный азотный лазер IGT-50 ($\lambda_r = 337.1$ нм; энергия, частота повторения и длительность импульса составляли 20 мкДж, 30 Гц и 1 нс соответственно). В качестве фотоприемника использовали германиевый фотодиод ФД-10Г. Подробное изложение методики измерения люминесценции $^1\text{O}_2$ дано в работе [6]. Все измерения проводили при комнатной температуре в бензоле- d_6 ("Изо-топ", Санкт-Петербург).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Временные зависимости интенсивности люминесценции $^1\text{O}_2$ не отличаются от рассмотренных ранее [6]. Затухание свечения в бензоле- d_6 описывается экспоненциальным законом с константой скорости, равной $1.7 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ и временем жизни 580 мкс.

Добавки тетрапиррольных соединений приводят к сокращению характеристического времени жизни. Наблюдаемый эффект, обсуждаемый в литературе как тушение, обусловлен взаимодействием $^1\text{O}_2$ с порфиринами и является результатом бимолекулярных соударений в растворе. Линейный характер концентрационных зависимостей $1/\tau$ (рис. 2) позволяет определить константы скорости этого процесса k_q , используя уравнение Штерна-Фольмера

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_q [Q],$$

где τ_0 и τ – времена жизни люминесценции $^1\text{O}_2$ в отсутствие и в присутствии порфирина; $[Q]$ – концентрация порфирина. Результаты расчета представлены в таблице.

Сопоставление величин k_q позволяет сделать вывод о том, что циклофановые димеры металлопорфиринов обладают большей активностью, чем соответствующие мономеры. В случае комплекса с Zn^{2+} скорость процесса близка к диффузионно-контролируемому пределу. Можно отметить также, что за время эксперимента окисления порфиринов не наблюдается. Из этого следует, что физический процесс вносит основной вклад в тушение $^1\text{O}_2$. К сожалению, отсутствие прямых данных по электронодонорным свойствам димеров не позволяет провести более глубокий анализ

Константы скорости тушения синглетного молекулярного кислорода металлопорфиринами

Порфирин	$k_q \times 10^{-6}, \text{M}^{-1} \text{с}^{-1}$
Cu-тетрафинилпорфирин	4 [3, 4]
Zn-тетрафинилпорфирин	40 [3, 4]
Cu-тетра-(3-бутоксифенил)-порфин	28
Cu-циклофановый димер порфирина	200
Zn-циклофановый димер порфирина	990

Примечание. Погрешность в определении k_q не превышала 20%.

механизма этого процесса. Однако ряд косвенных результатов исследования основности [7] и кинетики комплексообразования димера [8], а также диссоциации его металлокомплексов [9] свидетельствует об их усилении. Это позволяет заключить, что тушение обусловлено обратимым образованием комплекса с переносом заряда между $^1\text{O}_2$ и димерами металлопорфиринов.

Авторы выражают благодарность Е.М. Кувишиновой, С.Г. Пуховской и А.С. Семейкину за синтез и подготовку металлопорфиринов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Красновский А.А.* Преобразование энергии света при фотосинтезе. М.: Наука, 1974.
2. *Ярцев Е.И., Аскарков К.А., Пономарев Г.В.* // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. М.: Наука, 1987. С. 262.
3. *Красновский А.А. (мл.), Венедиктов Е.А.* // Биофизика. 1978. Т. 23. № 2. С. 387.
4. *Красновский А.А. (мл.), Венедиктов Е.А., Черненко О.М.* // Биофизика. 1982. Т. 27. № 6. С. 966.
5. *Голубчиков О.А., Коровина С.Г., Кувишинова Е.М. и др.* // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. № 11. С. 2378.
6. *Венедиктов Е.А., Липатов Н.Г., Березин Б.Д.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 5. С. 611.
7. *Коровина С.Г., Шейнин В.Б., Голубчиков О.А. и др.* // III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений. Иваново, 1988. С. 170.
8. *Голубчиков О.А., Кувишинова Е.М., Коровина С.Г. и др.* // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 4. С. 912.
9. *Пуховская С.Г., Голубчиков О.А., Березин Б.Д.* // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33. № 1. С. 21.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.67+541.427

ДИЭЛЕКТРОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
РАСТВОРИМОСТИ ПОЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

© 1996 г. А. Н. Федотов*, А. П. Симонов*, В. К. Попов**, В. Н. Баграташвили**

*Государственный научный центр Российской Федерации

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

**Центр лазерохимических исследований "Лазерохим", Москва

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Метод диэлектрометрии адаптирован для изучения сред, находящихся в сверхкритическом состоянии. Изучена растворимость ацетонитрила, дигексафторацетилацетоната меди(II) и циклопентадиенмарганецтрикарбонила в сверхкритическом CO_2 в широком диапазоне давлений.

В последнее время большое количество работ посвящено исследованию физико-химических процессов в сверхкритических жидкостях (СКЖ), т.е. в средах с температурами T и давлениями p , выше критических значений. Это обусловлено все возрастающим применением СКЖ в хроматографии, процессах экстракции, импрегнации [1, 2], в основе которого лежат уникальные свойства этих сред (большая растворяющая способность, высокие коэффициенты диффузии, низкая вязкость и т.д.). Исследования растворимости различного рода соединений в СКЖ важны как в теоретическом плане – для выяснения особенностей сольватации в таких системах, так и для сугубо практических применений. В основном исследования равновесной растворимости осуществляют методами УФ- и ИК-спектроскопии [3]. Однако применение этих методов сопровождается рядом экспериментальных трудностей, поскольку зачастую относительно небольшие изменения давления p (несколько десятков атмосфер) вызывают изменения растворимости на несколько порядков, что осложняет измерения в силу эффекта оптически толстого слоя. При концентрациях более 10^{-1} М оптические методы вообще практически неприменимы, и приходится использовать обычные гравиметрические методы. Однако последние весьма трудоемки, поскольку для каждого заданного давления и температуры необходима новая загрузка системы. Кроме того, имеет место погрешность, связанная с повторным осаждением вещества в емкости с навеской при сбросе давления.

Между тем известно, что при высоких концентрациях растворенных полярных молекул ($>10^{-2}$ М) имеет место заметное изменение диэлектрической проницаемости ϵ среды, которое можно измерить современными средствами диэлектрометрии [4]. В данной работе изучена воз-

можность использования диэлектрометрии для изучения растворимости в СКЖ (CO_2) различных полярных соединений. В качестве последних были взяты ацетонитрил (АН) как модельное полярное соединение, а также металлоорганические соединения – дигексафторацетилацетонат меди(II) (гидрат) (ДГМ) и циклопентадиенилмарганецтрикарбонил (ЦТМ), используемые для импрегнации пористых материалов [3] и осаждения тонких пленок [5] с применением СКЖ.

Для проведения экспериментов была создана установка для измерения диэлектрической проницаемости сверхкритических сред (рис. 1). Основой установки является разборная ячейка (ЯЧ) из нержавеющей стали, оборудованная измерительным конденсатором (ИК) емкостью 40 пФ в виде двух коаксиальных металлических цилиндров; медь-константановой термопарой (Т), подсоединенной к цифровому вольтметру (ЦВ); а также выходным вентилем ВВ2. Конденсатор включен

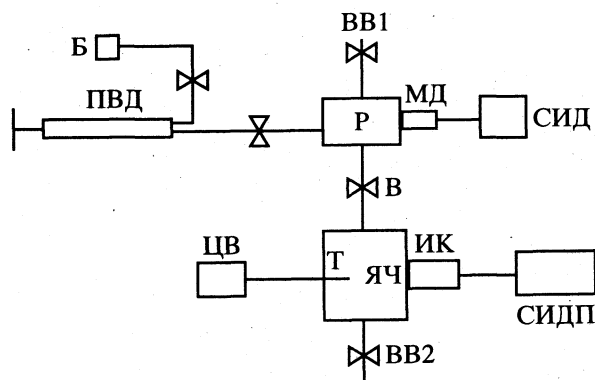


Рис. 1. Блок-схема установки для измерения диэлектрической проницаемости сверхкритических жидкостей (обозначения пояснены в тексте).

в контур генератора системы измерения диэлектрической проницаемости (СИДП), позволяющей определять изменения величины ϵ в объеме ячейки по уходу частоты задающего генератора (1 МГц). Градуировку СИДП производили при различных давлениях (1 - 10 МПа) азота, исходя из величины мольной поляризуемости N_2 (4.9 см^3) в предположении справедливости уравнения состояния идеального газа.

Давление СКЖ в ячейке создается внешней системой, основным элементом которой является поршень высокого давления ПВД, соединенный с баллоном Б – источником газа и распределителем Р с выходным вентилям ВВ1 и манометрическим пьезоэлектрическим датчиком МД с системой измерения давления (СИД). Измерительная ячейка, поршень и распределитель снабжены регулируемыми нагревательными элементами (на рисунке не показаны). Рабочий объем ячейки составлял 11 см^3 .

При исследовании растворимости в ячейку загружали навески исследуемых соединений, задавали во внешней системе нужное избыточное давление, открывали вентиль В и сразу же после выравнивания давления закрывали его. Таким образом обеспечивалось отсутствие выхода растворенного вещества из объема ячейки. После установления стабильных показаний по ϵ давление во внешней системе поднимали и повторяли операции. Эксперименты проводили при постоянной температуре $40 \pm 0.3^\circ\text{C}$.

На рис. 2а представлены зависимости $\Delta\epsilon$ (изменения относительно величины ϵ при атмосферном давлении) от давления для CO_2 в присутствии в ячейке АН (кривая 1), ЦТМ (кривая 2) и ДГМ (кривая 3). На рис. 2б представлены аналогичные зависимости $\overline{\Delta\epsilon}-p$ ($1'$, $2'$ и $3'$ соответственно) с вычетом фоновой зависимости $\Delta\epsilon-p$ для чистого CO_2 ($\overline{\Delta\epsilon} = \Delta\epsilon - \Delta\epsilon_{\text{CO}_2}$). Как видно, при малых давлениях ($p < 7 \text{ МПа}$) величины $\Delta\epsilon$ соответствующих систем в пределах ошибки измерения практически не отличаются от таковых для чистого CO_2 (кривая 4). Это свидетельствует о том, что в данном диапазоне давлений концентрации растворенных веществ не превышают 10^{-2} М , что соответствует результатам наших предварительных экспериментов по определению равновесных растворимостей данных соединений методами ИК- и УФ-абсорбционной спектроскопии. Заметные отклонения наблюдаются после прохождения $p_{\text{кр}}$ (7.28 МПа), причем при различных давлениях: $\sim 8 \text{ МПа}$ для АН, $\sim 9 \text{ МПа}$ для ЦТМ и $\sim 10 \text{ МПа}$ для ДГМ. Диапазон давлений, в котором достигается максимальное изменение концентраций растворенных веществ весьма узок ($\sim 2 \text{ МПа}$). После резкого скачка растворимости кривые $\Delta\epsilon-p$

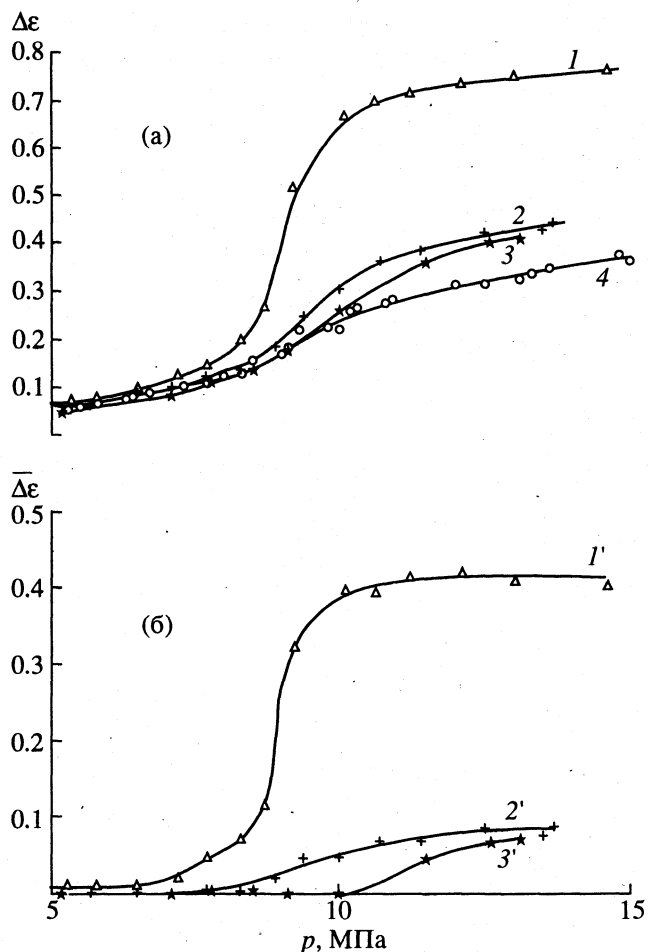


Рис. 2. Зависимости $\Delta\epsilon$ (а) и $\overline{\Delta\epsilon}$ (б) от давления для систем: АН- CO_2 (1, 1'), ЦТМ- CO_2 (2, 2'), ДГМ- CO_2 (3, 3'), чистый CO_2 (4). Навески АН, ЦТМ и ДГМ составляют 0.148 , 0.256 и 0.235 г соответственно.

выходят на зависимость, параллельную кривой роста ϵ с давлением для чистого CO_2 .

На основании отклонений Δf значений функций Дебая $f = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2)$ смеси от величин f для чистого CO_2 можно оценить концентрацию растворенного вещества (c , М) на основе его мольной поляризации P_m по соотношению $c = 1000\Delta f/P_m$. Величины P_m легко получить из данных по дипольным моментам и молекулярным рефракциям молекул [6]. Так, для АН и ЦТМ эти величины составляют 306 и $252 \text{ см}^3/\text{моль}$ соответственно. Таким образом, например, при давлении 10 МПа концентрации этих соединений составляют 0.33 и 0.07 М , т.е. весьма велики, учитывая то, что CO_2 является неполярной средой. Мало того, растворимость соединений увеличивается с ростом их дипольных моментов μ ($\mu_{\text{АН}} = 3.9 \text{ Д}$, $\mu_{\text{ЦТМ}} = 3.3 \text{ Д}$, $\mu_{\text{ДГМ, безводн}} = 1.5 \text{ Д}$). Вообще говоря, проблема растворимости химических соединений в СКЖ в

настоящее время находится в стадии широкомаштабного изучения (см., например, [7]) и требует как проведения дополнительных экспериментальных исследований, так и разработки новых теоретических подходов.

Таким образом, в данной работе показана принципиальная возможность и эффективность использования диэлектromетрии для изучения сред, находящихся в сверхкритическом состоянии. Определены равновесные растворимости АН, ЦТМ и ДГМ в сверхкритическом CO_2 в широком диапазоне давлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-03-08457).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chemical Engineering at Supercritical Fluid Condition* / Ed. by M.E. Paulaitis, J.M.L. Penninger, R.D. Gray, Jr, P. Davidson. N.Y.: Ann. Arbor Science Publishers, 1983.
2. *McHugh M.A., Krukonis V.* Supercritical Fluid Extraction. Boston: Butterworth, 1986.
3. *Jobling M., Howdle S.M., Poliakov M.J.* // Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. P. 1762.
4. *Franck E.U.* // Pure and Appl. Chem. 1987. V. 59. № 1. P. 25.
5. *Antonov E.N., Bagratashvili V.N., Lonchev O.A. et al.* // Proc. III Internat. Symp. on Supercritical Fluids. Strasbourg, France, 1994. V. 3. P. 369.
6. *Осипов О.А., Минкин В.И., Гарновский А.Д.* Справочник по дипольным моментам. М.: Высш. шк., 1971. 414 с.
7. *Politzer P., Murray J.S., Lane P., Brinck T.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 3. P. 729.

УДК 678.742.2:548.33

ОСОБЕННОСТИ КРИВЫХ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА
НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ ПО ДАННЫМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ
СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

© 1996 г. Л. Н. Мизеровский*, В. В. Афанасьева**

*Ивановская государственная химико-технологическая академия

**Российская академия наук, Институт химии неводных растворов, Иваново

Поступила в редакцию 12.01.95 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии получено доказательство того, что кристаллизация полиэтилена низкой плотности, характеризующегося индексом расплава 26.5 ± 3 г/10 мин и степенью разветвленности ~ 2.6 CH_3 -групп на 100 атомов углерода основной цепи, сопровождается образованием трех типов упорядоченных структур с температурами плавления 343, 368 и 385 К и удельными (в расчете на грамм полимера) теплотами плавления 10.7, 25.3 и 54.3 Дж.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) отличается, как известно [1 - 4], очень широким температурным интервалом плавления, существование которого принято [1, 2] объяснять дефектностью кристаллической фазы полимера, вызванной наличием в макромолекулах большего или меньшего числа разветвлений. Однако опубликованные недавно [4] результаты калориметрического исследования процесса плавления ПЭНД дают основание предполагать, что причиной указанного явления может быть и незавершенность формирования при кристаллизации полимера нескольких типов упорядоченных структур.

Для проверки справедливости этого предположения мы приготовили образцы ПЭНП с различной термической предысторией и проанализировали их методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

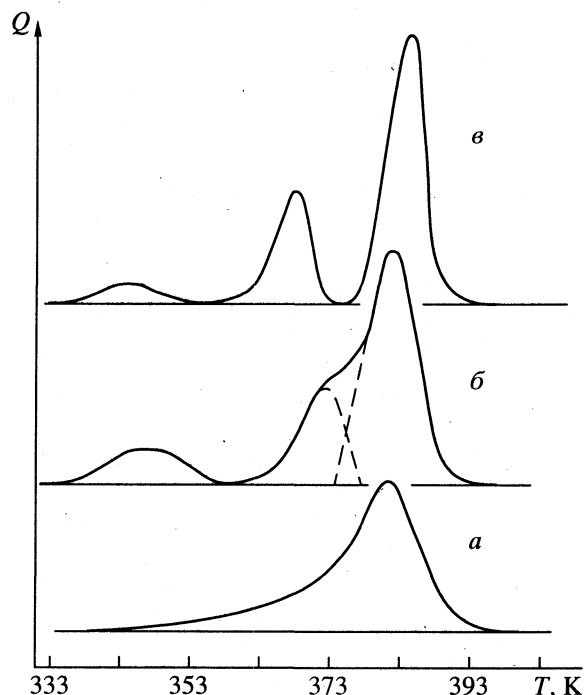
В работе использовали полимер марки 12203-320 (индекс расплава 26.5 ± 3 г/10 мин, плотность при 298 К – 911.2 кг/м^3 , степень разветвленности ~ 2.6 CH_3 -групп на 100 атомов углерода основной цепи) и микрокалориметр ДСМ-2М.

Все опыты проводили при скорости нагрева 8 К/мин, а тепловой контакт образца с калориметрической капсулой достигался за счет его предварительного плавления и последующего охлаждения непосредственно в этой капсуле. В качестве реперного вещества использовали нафталин, масса образцов 1 - 17 мг. Исследовали изотропные образцы трех типов: полученные охлаждением расплава в калориметрической капсуле со скоростью $\sim 8 - 16$ К/мин, полученные отжигом этих образцов при 353 К в течение 7 - 45 сут и полученные их ступенчатым отжигом по различным режимам (2 сут – 373 К, 10 сут – 353 К и 10 сут – 333 К).

Образец первого типа (рисунок, кривая а) характеризуется, как и в работе [4], одним несим-

метричным (вследствие наличия широкого низкотемпературного плеча) пиком плавления, положение которого не зависит от числа циклов плавление-кристаллизация, а площадь пропорциональна массе образца и соответствует удельной теплоте плавления 69.0 ± 2.0 Дж/г.

Отжиг ПЭНП при температуре, примерно на 30 К меньшей температуры, соответствующей максимуму пика плавления быстро охлажденного



Кривые плавления исходного (а), отожженного при 353 К в течение 45 сут (б) и при ступенчатом изменении температуры (в) образцов полиэтилена низкой плотности.

образца, сопровождается (рисунок, кривая б) появление четкого низкотемпературного пика плавления с максимумом при 343 К и разделением высокотемпературного на два пика с максимумами при ~373 и 382 К. При этом характер кривой плавления и величины удельных теплот плавления всех трех формирующихся при отжиге структур не зависят от длительности последнего, если она превышает 7 сут, и равны соответственно 14.3 ± 3.0 , 26.7 ± 2.0 и 54.6 ± 4.0 Дж/г.

Ступенчатый отжиг (рисунок, кривая в) приводит к формированию трех симметричных пиков плавления с температурами максимумов 343, 368 и 385 К и удельными теплотами плавления 10.7 ± 2.4 , 25.3 ± 1.0 и 54.3 ± 1.5 Дж/г.

Сопоставление этих результатов с приведенными выше показывает, что изменение условий отжига, хотя и способствует четкому разделению сосуществующих кристаллических форм, практически не сказывается на их соотношении в полимере и его средней степени кристалличности.

Необходимо также подчеркнуть, что структура отожженного полимера, разрушенная в процессе его плавления в калориметре, при быстром

охлаждении образовавшегося расплава не восстанавливается, и в повторном эксперименте фиксируется кривая плавления, характерная для исходного образца (рисунок, кривая а).

Таким образом, полученные данные позволяют утверждать, что широкий интервал плавления ПЭНП, фиксируемый в dilatометрических [1, 2] и калориметрических [4] экспериментах, действительно является результатом присутствия в нем нескольких упорядоченных структур, существенно отличающихся друг от друга температурами и, возможно, теплотами плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Манделькern Л.* Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966. С. 112.
2. Полиэтилен и другие полиолефины / Под ред. В.П. Козлова, Н.А. Платэ. М.: Мир, 1964. С. 465.
3. *Поляков А.В., Дунтов Ф.И., Софиев А.Э. и др.* Полиэтилен высокого давления. Л.: Химия, 1988. С. 142.
4. *Замотаев П.В., Митюхин О.П., Усенко А.А.* // Высокомолекуляр. соединения. 1992. Т. 34. № 6Б. С. 18.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 543.2+546.21'241

МЕТОД НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГИСТРАЦИИ ОЗОНА
ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 1996 г. А. Н. Романов; Ю. Н. Руфов

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

Поступила в редакцию 16.01.95 г.

Описан простой хемилюминисцентный прибор для измерения содержания озона в газах на уровне десятков ррб, при скорости прокачки около $4 \text{ см}^3/\text{с}$. В результате практического сравнения многочисленных вариантов хемилюминисцентных детекторов предпочтение отдано проточной ячейке со спиртовым раствором озона в качестве реагента благодаря высокой чувствительности и небольшому расходу газа. Предложено использовать данную конструкцию при изучении явления термической генерации озона некоторыми оксидами металлов.

Описываемый в данной работе прибор был создан для исследования явления термической генерации озона на твердых телах [1], так как применяемый ранее спектрофотометрический метод не давал возможности контролировать выделение озона в реальном промежутке времени. Кроме того, как и все приборы, основанные на регистрации хемилюминисценции, он обладает повышенной чувствительностью и быстрым временным откликом ($\sim 1 \text{ с}$).

Непрерывное определение минимальных концентраций озона является важной задачей при проведении исследований верхней части атмосферы, городского смога и других экологических проблем.

Наиболее известные методы определения озона можно разделить на три группы: спектрофотометрические (обесцвечивание растворов красителей и НКК-метод), измерение поглощения в полосе 250 нм (в последнее время появились приборы, использующие поглощение в ИК-области) и хемилюминисцентные (ХЛ). Спектрофотометрические методы, однако, не позволяют проводить анализ в реальном промежутке времени, они инерционны и недостаточно чувствительны.

Измерение поглощения в области 250 нм является прямым методом, однако для обнаружения минимальных концентраций требуется большая длина оптического пути, что вызывает увеличение размеров кюветы и, соответственно, инерционность метода.

Наиболее чувствительными на сегодняшний день являются хемилюминисцентные методы определения озона. Первым по времени разработки является газофазный метод: с использованием этилена [2] и оксида азота NO [3]. По соображениям безопасности этилен предпочтительнее, хотя NO дает несколько лучшие результаты. Типичные характеристики промышленного прибора: скорость прокачки исследуемого воздуха (газа)

$1000 \text{ см}^3/\text{с}$, предел детектирования 2 ррб , сигнал пропорционален концентрации озона вплоть до 1000 ррм .

Хемилюминисценция сухого Родамина В (торговая марка в России "Родамин С"), осажденного с галловой кислотой на силикагеле или других носителях, используется в другом типе ХЛ-детектора [3 - 5]. Он более чувствителен, чем этиленовый детектор (0.1 ррб), обладает линейным откликом до 400 ррб , что вполне достаточно в большинстве приложений. Недостатками являются: зависимость показаний от влажности, предыстории измерений, инерционность.

В последнее время наметилась тенденция использовать жидкостные проточные ячейки для детектирования озона. По чувствительности они превосходят Родамин В, вместе с тем, обладают низкой инерционностью (в работе [6] была достигнута частота отклика 7 Гц). Быстрая смена жидкости в ячейке исключают эффекты предыстории и влияние влажности. Детекторы не реагируют на NO_2 и пероксиацетилнитрат, линейный отклик до 400 ррб [6]. Диапазон использованных красителей широк: родамин В, флуоресцин, эозин, сафранин, метиленовый фиолетовый [6], индигодисульфонат [7], кумарин 47 [8]. В качестве растворителей использовались спирты, этиленгликоль, вода [6], фосфатный буфер [7].

Учитывая изложенное выше, был сделан выбор в пользу хемилюминисцентной жидкостной проточной ячейки, как обладающей наибольшей чувствительностью, стабильностью, частотой отклика.

Приступая к работе мы провели предварительный отбор из имеющихся в распоряжении красителей. Были испытаны: эозин (Реахим) в метаноле, этаноле, изопропанол, бутаноле, этиленгликоле, воде, а также в смесях бутанол-гексакан и этанол-этиленгликоль; индигодисульфонат

(“Индигокармин” предоставлен ВНИИОПИК) в фосфатном буфере по методике [7], Родамин Ж в этаноле и метаноле, дифенилизобензофуран в гексадекане. Все вещества использовались без предварительной очистки.

Растворы перечисленных выше красителей давали хемилюминисценцию при продувке озонированным воздухом в реакторе барботажного типа. Однако наилучшие результаты были получены с эозином в этаноле и метаноле.

Вопреки результатам работы [6] мы нашли этиленгликоль малоподходящим растворителем для эозина, смесь этиленгликоль-этанол (1 : 1) дает промежуточный результат. При использовании спиртов интенсивность хемилюминисценции падает с увеличением углеводородной цепи в ряду метанол-этанол-изопропанол-бутанол в отношении (1 : 1 : 0.5 : 0.3); добавление гексадекана в спирты ухудшает результаты, равно как и добавление воды. Раствор эозина в дистиллированной воде обнаруживает лишь очень слабую ХЛ. Растворы Родамина Ж, индигодисульфоната [7] и дифенилизобензофурана также дают сравнительно слабую ХЛ по сравнению с этанольным раствором эозина.

Таким образом, наилучшим красителем оказался эозин; наилучшими растворителями: метанол и этанол. Выбор был сделан в пользу этанола, как наименее токсичного. Оптимальная концентрация оказалась 1 г/л в полном соответствии с результатами [6].

Хемилюминесцентная ячейка была изготовлена из дюралюминия и содержала кружок фильтровальной бумаги диаметром 12 мм в цилиндрической камере несколько большего диаметра и высотой от 1 до 2.5 мм. Камера продувалась газом, кроме того, фильтровальная бумага постоянно подпитывалась раствором эозина со скоростью 10 мл/ч. Излишки раствора, стекающего с бумаги, уносятся потоком газа через отверстие внизу ячейки. Один торец камеры прозрачный и служит для вывода излучения. Ячейка нормально работает при скоростях прокачки газа от 0.5 до 10 см³/с (обычно 2 - 4 см³/с).

Для регистрации излучения использовался прибор ФЭУ-79 ($U_{пит} = 1.6$ кВ). Сигнал с нагрузочного сопротивления усиливался и детектировался селективным нановольтметром на частоте $1/RC$ и селективностью 36дБ на октаву.

Описанный простой метод позволяет регистрировать только сигнал, порождаемый сравнительно высокочастотными одноэлектронными им-

пульсами, он малочувствителен к внешним наводкам. Применение обычного электрометрического усилителя на выходе ФЭУ приводило к постоянным сбоям в регистрации во время включения и выключения расположенной близко электроаппаратуры, несмотря на тщательное заземление. Такое преимущество предлагаемого метода особенно существенно при многочасовой работе.

Для калибровки детектора использовался самодельный генератор озона на основе ртутной лампы низкого давления. Содержание озона на выходе генератора определялось спектрофотометрически, по обесцвечиванию забуференного раствора индигосульфоната в соответствии с процедурой, описанной в [9]. Использование индиго предпочтительнее НКК-метода вследствие неопределенности стехиометрии окисления К1 озонном. Предел измерения был оценен в 3 ррб, что является неплохим результатом, учитывая сравнительно небольшую (2 - 4 см³/с) скорость прокачки анализируемого газа, по сравнению с другими детекторами озона. Повышение долговременной стабильности источника высокого напряжения и охлаждение ФЭУ может уменьшить предел измерения еще на порядок.

Детектор был опробован в схеме измерения озона, термически генерированного на Bi_2O_3 , Y_2O_3 , продемонстрировал устойчивую многочасовую работу. Не было обнаружено ХЛ-сигнала от окислов азота N_2O и NO_2 при подмешивании их в анализируемый воздух даже в очень больших концентрациях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08635).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катуюшонок А.Н., Руфов Ю.Н. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 2. С. 207.
2. Nederbragt G.W. // Nature. 1965. № 4979. P. 87.
3. Van Heusden S. // Philips tech. Rev. V. 34. № 2/3. P. 74.
4. Regener V.H. // J. Geophys. Res. 1964. V. 65. P. 3975.
5. Hodgeson J.A., Krost K.J. // Anal. Chemistry. 1970. V. 42. № 14. P. 1795.
6. Ray J.D., Stedman D.H. // Ibid. 1986. V. 58. № 3. P. 598.
7. Takeuchi K., Kutsuna S. // Anal. Chim. Acta. 1990. V. 230. P. 183.
8. Guesten H., Schurath U. // PTB-Mitt. 1993. V. 103. № 4. P. 324.
9. Bergshoeff G., Lanting R.W. // Analyst. 1984. V. 109. P. 1165.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ УГЛЕВОДОРОД-ЦЕОЛИТ ТИПА X ПО ДАННЫМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 1996 г. Т. Г. Андроникашвили, Л. Г. Эприкашвили, Г. З. Иоселиани

Академия наук Грузии, Институт физической и органической химии, Тбилиси

Поступила в редакцию 01.09.94 г.

На основании данных газовой хроматографии определены теплоты адсорбции, изменения стандартной мольной энтропии и стандартной мольной энергии Гиббса предельных и неперельных углеводородов C_2-C_3 в процессе их хроматографирования на катион-модифицированных формах цеолита NaX. Установлено влияние катионной формы сорбента на термодинамические характеристики исследованных сорбентов.

Для установления адсорбционно-селективных особенностей адсорбента относительно молекул адсорбата различного строения необходимо иметь представление о природе и характере взаимодействия в исследуемой системе. Этого можно достигнуть посредством вычисления таких физико-химических характеристик, как теплота адсорбции, изменение стандартной мольной энтропии и стандартной мольной энергии Гиббса в адсорбционных процессах.

Для определения указанных величин широко используется метод газовой хроматографии [1]. Его преимущество заключается в том, что он позволяет вести исследования при высоких температурах и низких степенях заполнения поверхности сорбента адсорбатом, когда практически исключено взаимодействие молекул сорбата между собой [2]. Точность вычисления термодинамических характеристик методом газовой хроматографии составляет $\pm 2 - 5\%$ от определяемой величины, а в некоторых случаях $\pm 1\%$ [3].

Величины теплот адсорбции были рассчитаны графическим путем по углу наклона зависимости логарифма удерживания ($\lg V_g$) от обратной температуры хроматографической колонки ($1/T$).

Изменение мольной энергии Гиббса в хроматографическом процессе вычисляется по формуле

$$-\Delta G^\circ = 2.303RT \lg V_g, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, V_g – исправленный удерживаемый объем адсорбата на единицу объема заполненной хроматографической колонки, T – температура хроматографической колонки.

Изменение мольной энтропии рассчитывается по формуле

$$-\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T, \quad (2)$$

где $-\Delta S^\circ$ – изменение мольной энтропии (разность энтропии адсорбата в газообразном и адсорбированном состояниях); $-\Delta G^\circ$ – изменение мольной энергии Гиббса; ΔH° – теплота адсорбции. Изменения значений энергий Гиббса и энтропии относятся к стандартным состояниям и обозначаются соответственно индексом “°” [4].

Объектом исследования служили адсорбенты – цеолиты типа X, содержащие катионы щелочных металлов: Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ . Введение катионов Li^+ , K^+ , Cs^+ в исходную натриевую форму осуществлялось методом ионного обмена [5]. Данные химического анализа показывают, что степень замещения катионов в цеолите составляет в среднем 60 - 80%. В качестве адсорбатов использовались углеводородные газы: этан, этилен, пропан и пропилен.

Эксперименты проводились на хроматографе марки ЛХМ 8МД, модель 5 с детектором – катарометром. Длина хроматографической колонки составляла 1 м, диаметр 0.003 м, температура колонки менялась в диапазоне 70 - 200°C, режим нагрева колонки – изотермический, расход газа-носителя (гелия) 50 мл/мин.

Адсорбенты, предварительно активированные при 450°C в течение 4 - 5 ч, загружались в хроматографическую колонку как в виде гранул зернением 0.315 - 0.25 $\times 10^{-3}$ м (объемные сорбенты – об.), так и в виде порошка (размер зерна 5 мкм) цеолита, нанесенного на твердый носитель (поверхностно-слоистые сорбенты – п.с.). Степень нанесения цеолита на твердый носитель Хроматон N AW-DMCS производства фирмы ЛАХЕМА (Чехия) составляла ~17% [6].

При определении теплоты адсорбции на объемных цеолитовых адсорбентах исследования проводились при высоких температурах (100 - 200°C), в области, где хроматографические

Таблица 1. Теплоты адсорбции (ΔH° , кДж/моль) этана, этилена, пропана и пропилена на цеолитах типа X различных катионообменных модификаций

Сорбент	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄		C ₃ H ₈		C ₃ H ₆	
	об.	п. с.	об.	п. с.	об.	п. с.	об.	п. с.
LiX	22.0	22.7	39.4	40.2	29.8	30.5	45.4	46.2
NaX	26.7	26.3	38.1	38.7	33.7	33.5	44.3	45.0
KX	29.7	28.6	35.4	35.5	36.1	35.7	42.4	42.7
CsX	30.5	29.7	31.4	31.0	37.6	36.9	39.3	38.7

пики симметричны и для которых отношение $\mu_{\text{осн}}/\mu_{0,5}$ ($\mu_{\text{осн}}$ и $\mu_{0,5}$ – характеристики ширины пика у основания и на половине высоты) находится в интервале 1.68 - 1.70 [7]. Таким образом, можно предположить, что эксперимент проводился в области, близкой к равновесной хроматографии (области Генри) [8].

Расчет критериев Эттре [9] показывает, что на поверхностно-слоистых сорбентах пики симметричны и в области более низких температур. По-видимому, термодинамическое равновесие достигается более полно на поверхностно-слоистых сорбентах, где процессы сорбции–десорбции про-

исходят лишь в тонком слое активного сорбента и изотерма адсорбции соответствует изотерме адсорбции Генри.

В табл. 1 приведены теплоты адсорбции этана, этилена, пропана и пропилена на цеолитах, содержащих катионы щелочных металлов, как для объемных, так и для поверхностно-слоистых образцов.

Известно, что обменные катионы в структуре цеолита оказывают существенное влияние на его свойства [10]. Как видно из табличных данных, теплота адсорбции этана несколько возрастает при переходе от литиевой формы цеолита к цезиевой. По-видимому, взаимодействие между предельными углеводородами и сорбентом обусловлено, в основном, дисперсионными силами, которые усиливаются с “утяжелением” катиона, так как с увеличением его диаметра соответственно возрастает и поляризуемость. Еще в большей степени указанная зависимость характерна для пропана [10].

Теплоты адсорбции этилена заметно понижаются в последовательности LiX > NaX > KX > CsX. Это, по всей вероятности, связано с тем, что с увеличением радиуса катиона цеолита и различным расположением его в кислородных кольцах

Таблица 2. Изменение мольной стандартной энергии Гиббса ($-\Delta G^\circ$, кДж/моль), изменение мольной стандартной энтропии ($-\Delta S^\circ$, кДж/(моль К)) и стандартная энтропия в адсорбированном состоянии ($S^\circ_{\text{адс}}$, кДж/(моль К)) для этана, этилена, пропана и пропилена на цеолитах типа X различных катионообменных модификаций

Характеристика	C ₂ H ₆ (0.247)		C ₂ H ₄ (0.234)		C ₃ H ₈ (0.294)		C ₃ H ₆ (0.288)	
	об.	п. с.	об.	п. с.	об.	п. с.	об.	п. с.
	LiX							
$-\Delta G^\circ$	7.460	7.830	12.290	13.520	12.260	12.510	16.870	17.320
$-\Delta S^\circ$	0.036	0.037	0.066	0.067	0.044	0.045	0.071	0.072
$S^\circ_{\text{адс}}$	0.211	0.210	0.168	0.167	0.250	0.249	0.217	0.216
	NaX							
$-\Delta G^\circ$	9.180	8.930	12.570	12.790	14.290	14.270	20.310	20.870
$-\Delta S^\circ$	0.044	0.044	0.064	0.065	0.049	0.047	0.060	0.060
$S^\circ_{\text{адс}}$	0.203	0.203	0.170	0.169	0.245	0.247	0.228	0.228
	KX							
$-\Delta G^\circ$	9.240	9.030	11.880	11.770	15.670	15.580	19.530	18.980
$-\Delta S^\circ$	0.050	0.049	0.059	0.059	0.051	0.050	0.057	0.059
$S^\circ_{\text{адс}}$	0.197	0.198	0.174	0.174	0.243	0.244	0.231	0.229
	CsX							
$-\Delta G^\circ$	10.230	9.740	10.910	10.540	16.580	16.340	20.530	20.120
$-\Delta S^\circ$	0.051	0.050	0.051	0.050	0.053	0.051	0.047	0.046
$S^\circ_{\text{адс}}$	0.196	0.197	0.183	0.184	0.241	0.243	0.241	0.242

Примечание. В скобках указаны значения S° при 130°C [4].

алюмосиликатного каркаса [10] происходит ослабление электростатических взаимодействий между молекулами этилена (и пропилена) и адсорбентом. Из разностей теплот адсорбции этилена и этана, пропилена и пропана, приведенных в табл. 1, видно, что взаимодействие, связанное с наличием π -электронов в молекулах, весьма существенно. Особенно ярко оно проявляется в цеолитах, содержащих катионы с малыми радиусами. С увеличением радиусов катионов указанная разность резко уменьшается.

Указанные закономерности в изменении теплот адсорбции для этана и этилена, пропана и пропилена одинаково характерны и для объемных, и для поверхностно-слоистых сорбентов.

По формуле (1) из величин удерживаемых объемов этана, этилена, пропана и пропилена при разных температурах были рассчитаны изменения их мольной энергии Гиббса ($-\Delta G^\circ$), а затем по формуле (2) – изменения энтропии ($-\Delta S^\circ$). Зная энтропию S° исследуемых компонентов в газообразном состоянии при различных температурах [4], можно по сумме $S^\circ + \Delta S^\circ$ определить их энтропию в адсорбированном состоянии $S_{\text{адс}}^\circ$ при средней температуре интервала (130°C). В принятом приближении (формула (1)) величина ΔS° не зависит от температуры. Рассчитанные данные сведены в табл. 2.

Анализ данных табл. 2 показывает, что с увеличением радиуса катиона в цеолите изменение мольной энергии Гиббса ($-\Delta G^\circ$) и мольной энтропии ($-\Delta S^\circ$) для предельных углеводородов увеличивается в ряду $\text{LiX} < \text{CsX}$, а для непредельных углеводородов уменьшается. Значение же энтропии адсорбции ($S_{\text{адс}}^\circ$) алканов с утяжелением катиона уменьшается, а алкенов – увеличивается.

Найденные закономерности объясняются как природой и размером молекул, так и изменением электростатических и дисперсионных взаимодействий в системе адсорбат–катион, входящий в каркас цеолита.

Практическая идентичность величин теплот адсорбции и других термодинамических характеристик исследуемых сорбентов на поверхностно-слоистых и объемных сорбентах подтверждает предположение о том, что адсорбционные процессы при хроматографии происходят главным образом не в глубине зерна цеолита, а в его поверхностном слое при низком заполнении объема его полостей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 352.
2. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С. 256.
3. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. М.: Мир, 1988. С. 508.
4. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1960. С. 342.
5. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Лаперашвили Л.Я., Геджадзе Ц.А. // Сообщ. АН ГССР. 1961. Т. 27. № 4. С. 403.
6. Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г. // Там же. 1980. Т. 100. № 1. С. 109.
7. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. С. 260.
8. Кейбал В.Л., Щербакова К.Д. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1984. Т. 25. № 3. С. 236.
9. Эттре Л.С. // Успехи химии. 1966. Т. 35. С. 1885.
10. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. школа, 1986. С. 360.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 541.11:(543.544+541.183)

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
АДСОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВОГО
ДЕЙСТВИЯ АДСОРБЕНТА

© 1996 г. Н. В. Пирцхалава, Л. Г. Эприкашвили, Т. Г. Андроникашвили

Академия наук Грузии, Институт физической и органической химии, Тбилиси

Поступила в редакцию 01.09.94 г.

По методике, используемой в практической газовой хроматографии, рассчитаны изменения мольной энергии Гиббса и мольной энтропии в процессе хроматографирования *o*-, *m*-, *p*-изомеров некоторых производных бензола на кремнеземных и алюмофосфатных молекулярных ситах. Установлена связь между структурой сорбентов и геометрической конфигурацией изомерных молекул.

Задача газохроматографического разделения смеси, особенно при анализе изомерных соединений, часто не может быть решена, если использовать сорбенты с индивидуальной неподвижной фазой. Необходимо применение комбинированных, последовательно или параллельно соединенных колонок. Обычно насадкой первой колонки служит сорбент, обладающий селективностью по отношению к определенным соединениям, что в значительной степени исключает возможное перекрытие хроматографических пиков во второй колонке, работающей по принципу газожидкостной хроматографии [1]. К селективным сорбентам относятся бентониты, жидкие кристаллы и цеолиты (молекулярные сита).

Бентониты – продукты взаимодействия природного бентонита с аммониевыми основаниями, – характеризуются явно выраженной избирательностью по отношению к *meta*-замещенным бензола [2, 3]. Жидкие кристаллы, наоборот, проявляют селективность к *para*-замещенным бензола, так как эти соединения, благодаря геометрическим особенностям, легче проникают в решетку кристалла и сильнее в ней удерживаются, чем соответствующие *m*- и *o*-изомеры [4]. В ряде случаев однако возникает избирательность по отношению к изомерам ароматических соединений с заместителями в *ortho*-положении [5]. Наиболее ярко селективность поглощения (так называемый молекулярно-ситовый эффект) выявлена на цеолитах как по отношению к углеводородам нормального строения [6], так и по отношению к изомерным ароматическим соединениям с заместителями, расположенными в *para*-положении [1, 7].

В данной работе методом газовой хроматографии были определены изменения мольной энергии Гиббса и энтропии адсорбции изомеров ксилола, хлортолуола и дихлорбензола в процессе их

хроматографирования на адсорбентах, характеризующихся наличием молекулярно-ситового эффекта. Исследовали молекулярные сита (кремнеземы, алюмофосфаты), синтезированные в Институте прикладной минералогии Болгарской АН, высококремнистые адсорбенты – микропористые кристаллические кремнеземы с высоким отношением кремния к алюминию в каркасе [8]. Три образца этих адсорбентов отличались друг от друга отношением Si/Al:

Сорбент	I (силикалит)	II	III
Si/Al	→ ∞	195	27

Также исследовали алюмофосфатные молекулярные сита, известные под названием $AlPO_4-5$ с диаметром входного окна $\sim 8 \text{ \AA}$ и $AlPO_4-11$ с

Таблица 1. Относительные объемы удерживания изомерных соединений (по бензолу) при 200°C на сорбентах I - V

Сорбат	I	II	III	IV	V
Бензол	1	1	1	1	1
<i>o</i> -Ксилол	0.24	1.21	1.4	1.13	1.09
<i>m</i> -Ксилол	0.22	1.79	1.4	1.0	0.71
<i>p</i> -Ксилол	1.47	1.74	1.3	1.13	0.94
<i>o</i> -Хлортолуол	0.21	1.32	1.4	1.13	1.12
<i>m</i> -Хлортолуол	0.22	0.89	1.9	1.04	1.12
<i>p</i> -Хлортолуол	3.43	3.07	1.8	1.33	1.16
<i>o</i> -Дихлорбензол	0.29	2.6	0.84	1.25	2.65
<i>m</i> -Дихлорбензол	0.18	2.3	0.79	1.04	1.76
<i>p</i> -Дихлорбензол	4.76	3.0	0.97	1.30	7.65

Таблица 2. Изменения мольной энергии Гиббса ($-\Delta G^\circ$, кДж/моль) и мольной энтропии ($-\Delta S^\circ$, Дж/(моль К)) изомерных соединений на сорбентах I - V

Сорбат	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta S^\circ$	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta S^\circ$	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta S^\circ$	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta S^\circ$	$-\Delta G^\circ$	$-\Delta S^\circ$
	I		II		III		IV		V	
Бензол	20.09	0.063	13.98	0.039	11.63	0.029	15.01	0.042	13.64	0.037
<i>o</i> -Ксилол	14.46	0.041	14.90	0.042	12.75	0.034	15.29	0.044	13.41	0.036
<i>m</i> -Ксилол	14.42	0.040	15.14	0.043	12.74	0.034	15.01	0.043	13.29	0.035
<i>n</i> -Ксилол	21.582	0.069	18.13	0.048	16.06	0.039	18.78	0.050	16.89	0.043
<i>o</i> -Хлортолуол	13.93	0.039	15.05	0.043	12.76	0.034	15.19	0.044	14.09	0.038
<i>m</i> -Хлортолуол	14.12	0.040	14.89	0.042	13.04	0.035	15.06	0.043	14.15	0.038
<i>n</i> -Хлортолуол	27.91	0.082	20.36	0.051	18.74	0.043	20.25	0.053	18.94	0.046
<i>o</i> -Дихлорбензол	15.11	0.039	17.71	0.054	10.75	0.030	15.88	0.046	17.28	0.052
<i>m</i> -Дихлорбензол	14.93	0.038	17.53	0.053	10.72	0.030	15.76	0.045	16.97	0.050
<i>n</i> -Дихлорбензол	29.21	0.088	21.17	0.058	20.03	0.047	22.83	0.056	30.65	0.086

диаметром входного окна $\sim 6.1 \text{ \AA}$ [9] – соответственно сорбенты IV и V.

Мелкие кристаллы молекулярных сит (размером $\sim 5 \text{ мкм}$) наносили на поверхность крупнопористого носителя целита-545 с размером зерна 50 - 60 меш (поверхностно-слойные сорбенты) [10]. Молекулярные сита ($\sim 20 \text{ мас. \%}$) наносили на целит. Поверхностно-слойные сорбенты, подготовленные для хроматографических исследований, загружали в колонку длиной 0.5 м, внутренним диаметром 0.004 м. Использовали хроматограф марки "Хром-4", детектор – катарометр, газ-носитель – гелий (скорость 20 мл/мин). Хроматографировали *o*-, *m*-, *n*-изомеры ксилола, хлортолуола, дихлорбензола. Режим работы изотермический.

В табл. 1 приведены относительные удерживаемые объемы изомерных соединений на исследованных образцах молекулярных сит при 200°C , в качестве стандарта выбран бензол. Как следует из данных табл. 1, молекулярно-ситовой эффект наиболее четко проявляется по отношению к *n*-изомерам производных бензола на сорбенте I, т.е. они задерживаются, по-видимому, внутри каналов силикалита. Что касается *m*- и *o*-изомеров, то молекулы их, по всей вероятности, диффундируют по внешней поверхности адсорбента. С уменьшением отношения Si/Al селективность адсорбента по отношению к *n*-изомерам ослабевает, и качество разделения ухудшается. В случае алюмофосфатных молекулярных сит молекулярно-ситовой эффект имеет место только по отношению к изомерам дихлорбензола на сорбенте V с меньшим размером входного окна (6.1 \AA). Таким образом, молекулярно-ситовой эффект сорбента определяется как диаметром входных окон и каналов адсорбента, так и размером и конфигурацией молекулы адсорбата.

Выбором оптимальной скорости потока практически неадсорбирующегося газа-носителя (He , H_2) и достаточно высокой температуры можно приблизиться к равновесным условиям работы хроматографической колонки [11]. Для таких условий из хроматографических данных были рассчитаны изотермы адсорбции, вид которых свидетельствует о том, что исследования проводились в области Генри [12]. Для этой области были определены термодинамические характеристики адсорбции (изменения стандартной энергии Гиббса и энтропии) [13]. Полученные значения ΔG° и ΔS° для разных веществ и адсорбентов приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что на адсорбенте I изменения мольной стандартной энергии Гиббса ($-\Delta G^\circ$) и мольной стандартной энтропии ($-\Delta S^\circ$) для *o*- и *m*-изомеров практически одинаковы. Что же касается *n*-изомеров, то для них изменения указанных величин более значительны, причем эти изменения растут с увеличением молекулярной массы. В случае сорбентов II, III, IV для всех изомеров нет ярко выраженного различия величин $-\Delta G^\circ$ и $-\Delta S^\circ$, но отмеченная закономерность наблюдается и в данном случае. Для дихлорпроизводных на сорбенте V величина $-\Delta S^\circ$ для *n*-изомеров больше по сравнению с полученными для *m*- и *o*-изомеров, что указывает либо на проявление молекулярно-ситового эффекта, либо на более сильные взаимодействия адсорбент-адсорбат.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 6. С. 1401.
2. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990. С. 351.

3. Березкин В.Г., Гавричев В.С., Коломиец Л.В. и др. Газовая хроматография в нефтехимии. М.: Наука, 1975. С. 271.
4. Вигдергауз М.С. Газовая хроматография как метод исследования нефти. М.: Наука, 1973. С. 254.
5. Андроникашвили Т.Г., Арустамова Л.Г., Султанов Н.Т., Маркарян К.Г. Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии. Тбилиси: Мецниереба, 1982. С. 98.
6. Brenner N., Coates V.J. // Nature. 1958. V. 181. № 3082. P. 1401.
7. Andronikashvili T.G., Eprikashvili L.G., Pirtskhalava N.B. et al. // Chromatographia. 1994. V. 38. № 9/10. P. 613.
8. Flanigen E.M., Bennett J.M., Grosse R.W. et al. // Nature (L.). 1978. V. 257. P. 512.
9. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985. С. 420.
10. Tombaugh K.J. // Nature. 1963. V. 197. P. 1102.
11. Кейбал В.Л., Шербакова К.Д. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1984. Т. 25. № 3. С. 236.
12. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1987. С. 260.
13. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978. С. 247.

**КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.183:66.093.6.

**ВЛИЯНИЕ КАТИОННОЙ ФОРМЫ КЛИНОПТИЛОЛИТА
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ОБЕЗВОЖИВАНИЯ
ДИМЕТИЛФОРМАМИДА**

© 1996 г. Т. Н. Кордзахия, Л. А. Гамкрелидзе,
Л. Г. Эприкашвили, Т. Г. Андроникашвили

Академия наук Грузии, Институт физической и органической химии, Тбилиси

Поступила в редакцию 01.09.94 г.

Установлено влияние катионной модификации природного клиноптилолитсодержащего туфа на кинетику адсорбционной осушки. Найдено, что наилучшими показателями обладают калиевая и водородная формы клиноптилолита.

Безводные органические растворители и другие жидкости широко используются в лабораторной практике. Для обезвоживания растворителей применяются адсорбционные процессы (например, [1]). Цеолиты высоко селективны в отношении адсорбции воды [2].

Цель данной работы – выявление роли природы катиона, компенсирующего заряд алюмосиликатного каркаса цеолитов, а именно клиноптилолитсодержащих туфов, в обезвоживании диметилформамида, который используется для жидкостной хроматографии в качестве подвижной фазы [3].

Клиноптилолитсодержащий туф месторождения Дзегви (Грузия) с содержанием цеолита 70 - 80% обогащали катионами щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, K, Cs, Ca, Ba) методом ионного обмена, обрабатывая гранулы (0.5 - 1.0 мм) цеолита 0.1 н. растворами хлоридов соответствующих металлов по методике [4] до достижения максимально возможного замещения. Была получена также водородная форма клиноптилолита путем прокаливании его аммониевой модификации.

Осушающую способность клиноптилолитсодержащих туфов определяли на специально сконструированной установке проточного типа [5]. Через слой сорбента, предварительно активированного при 300°C в течение трех часов в токе сухого азота, с размером зерен 0.5 - 1.0 мм пропускали со скоростью 2 см³/мин жидкий диметилформамид, начальная концентрация воды в котором составляла 2.48 мас. %. Проскоковая концентрация была равна 0.02%. Во время опытов влагосодержание продуктов определяли хроматографическим методом. Основная информация о работе слоя сорбента – выходные кривые (изопланы) строили в координатах c/c_0 - τ , где c –

концентрация, τ – время. Опыты проводили до полной отработки слоя цеолита (до появления за сном концентрации воды, равной ее концентрации в исходной смеси (c_0)). При 25 и 70°C определены равновесная адсорбционная активность сорбента (a_p , г/100 г) и динамическая адсорбционная активность (a_d , г/100 г) [1].

Расчет равновесной активности цеолита проводили по уравнению

$$a_p = [\omega\tau_{pp}c_0 + \omega(\tau_p - \tau_{pp})c_0\phi] / v,$$

где ω – объемная скорость потока раствора (см³/мин); τ_{pp} – время работы слоя сорбента до “проскока” (мин); τ_p – время работы слоя сорбента до полного насыщения (мин); c_0 – начальная концентрация воды (мас. %); v – масса адсорбента (г); ϕ – доля неиспользованного слоя сорбента.

Динамическая адсорбционная активность слоя сорбента характеризуется количеством вещества,

Равновесная и динамическая адсорбционная активность слоя клиноптилолитсодержащего туфа по воде в зависимости от температуры адсорбции и природы катиона, входящего в состав каркаса цеолита

Сорбент	a_p , г/100 г		a_d , г/100 г	
	25°C	70°C	25°C	70°C
Кл (исх.)	7.0	8.0	5.2	5.9
ВаКл	7.2	7.8	4.8	5.8
NaКл	7.6	8.1	5.1	6.2
CaКл	8.2	9.4	5.5	7.0
CsКл	9.6	11.6	6.5	8.5
НКл	12.0	12.6	8.8	10.5
ККл	12.6	13.2	9.7	10.8

поглощенного до момента “проскока” и отнесенного к массе загрузки всего адсорбента, и рассчитывалась по формуле

$$a_d = a_p(1 - \varphi L_0/L),$$

где L – длина слоя сорбента (см); L_0 – длина зоны массообмена (см). Полученные результаты представлены в таблице.

Как видно из полученных данных, равновесная и динамическая адсорбционная активность наиболее высока у калиевой и водородной формы клиноптилолита. По-видимому, это можно объяснить большей доступностью входных окон цеолита. При получении калиевой формы в одинаковой степени замещаются катионы натрия и кальция. Катионы калия в каркасе кристалла клиноптилолита занимают несколько отличные от катионов Na и Ca позиции, локализуясь в канале “С” вблизи центра восьмичленных колец, в глубине каркаса, в результате чего увеличивается и эффективный диаметр “входных окон” [6].

В обогащенной крупными, но слабо гидратирующимися катионами калия (ионный радиус 1.33 Å, теплота гидратации 334.9 кДж) форме клиноптилолита, плотность заселенности ячейки хотя и растет, но, вероятно, занимая глубинные позиции, катионы калия тем самым несколько увеличивают адсорбционную емкость ячейки клиноптилолита [7]. На калиевой форме клиноптилолита значения величин равновесной адсорбции самые высокие по сравнению с другими катионмодифицированными формами. Водородная форма также имеет открытую структуру, что повышает эффективность адсорбции. Катионы цезия и бария вследствие своих размеров не могут проникать в глубинные позиции каналов цеолита и блокируют “входные окна”.

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что с повышением температуры от 25 до 70°C возрастает не только равновесная адсорбционная активность, но увеличивается и динамическая активность. Это связано с увеличением коэффициента диффузии, улучшением мас-

сообмена, что в целом положительно сказывается на динамической адсорбционной активности. Кроме того, для жидкофазных адсорбционных процессов, связанных с осушкой диметилформамида, молекулы которого образуют с молекулами воды ассоциированные системы, повышение температуры адсорбции способствует разрушению указанных ассоциатов и, таким образом, улучшает показатели процесса адсорбции. Этот anomальный факт в литературе [8] объясняется тем, что в связи с разрушением ассоциатов увеличивается концентрация “свободной воды” в жидкой фазе и усиливается контакт между катионами цеолита и молекулами воды.

Полученные результаты указывают на то, что обезвоживание диметилформамида при адсорбции из жидкой фазы целесообразно проводить с использованием калиевой или водородной формы клиноптилолита при температуре 70°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 511 с.
2. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. М.: Химия, 1985. 224 с.
3. Стыскин Е.Л., Ицксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1978. 288 с.
4. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Сабелашвили Ш.Д. и др. А. с. № 49200. 1968.
5. Цицишвили Г.В., Сабелашвили Ш.Д., Кордзахия Т.Н., Андроникашвили Т.Г. // Сообщ. АН ГССР. 1979. Т. 95. № 2. С. 349.
6. Alberti A. // *Tschermak Min. Petr. Mitt.* 1975. V. 22. P. 25.
7. Кордзахия Т.Н. Осушка C₁-C₄ спиртов природным и модифицированным клиноптилолитсодержащим туфом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Тбилиси, 1989.
8. Селин М.Е., Лаврухин Д.С., Кулемина Л.Б. // Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.: Наука, 1965. С. 304 - 306.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК 539.19

РАСЧЕТ СТРОЕНИЯ ГИПОТЕТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЫ OPH_3
ПРИ ВАРИАЦИЯХ БАЗИСА АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

© 1996 г. Л. Н. Алексейко, Ю. В. Бабин

Дальневосточный коммерческий институт, Владивосток

Поступила в редакцию 22.11.94 г.

Проведено сравнение моделей строения гипотетической молекулы OPH_3 при добавлении различных атомных орбиталей в базис 4-31G. Показано, что только включение 3d-орбиталей фосфора оказывает существенное влияние на результаты расчета пространственного строения и энергии молекулы.

Гипотетическая молекулярная система OPH_3 является наиболее часто используемым модельным объектом неэмпирических квантово-химических расчетов при рассмотрении проблем электронного строения гипервалентных соединений фосфора, в том числе центрального вопроса о роли 3d-вакантных орбиталей (АО) фосфора в образовании химических связей [1 - 5]. Однако, несмотря на большое количество выполненных расчетов, до настоящего времени остаются актуальными два аспекта проблемы:

– сопоставление влияния 3d-АО фосфора на характеристики молекулярной системы (МС) с влиянием других вакантных орбиталей атома фосфора;

– сравнение эффектов 3d-АО фосфора и “поляризованных” орбиталей d-типа на атоме кислорода (впервые задача сформулирована Коулсоном еще в 1969 году [6]).

С целью анализа указанных вопросов мы выполнили неэмпирические квантово-химические расчеты молекулы OPH_3 , используя комплекс программ HONDO [7]. Поскольку результаты вычислений в валентном приближении оказались практически совпадающими с данными расчетов с учетом всех электронов молекулы (см. табл. 1), все дальнейшие вычисления выполнялись в рамках валентного приближения, при этом поле атомного остова аппроксимировалось эффективным потенциалом [7]. Использовался базис 4-31G с добавлением различного сочетания вакантных АО атомов фосфора и кислорода. Было обнаружено пренебрежимо малое влияние включения в базис вакантных орбиталей фосфора s-типа, поэтому из дальнейшего рассмотрения они исключены.

В табл. 2 приведены некоторые результаты расчетов пространственных, энергетических и электронных характеристик молекулы. Анализ представленных результатов позволяет сделать следующие выводы:

– значимым является участие в базисном наборе только орбиталей d-типа на атомах фосфора и/или кислорода;

– резкое понижение полной энергии молекулы при заметной перестройке одноэлектронных уровней происходит только при включении в базис 3d-АО фосфора; суммарная заселенность этих орбиталей превышает 1 а. е. (понятно, что эта величина в зависимости от алгоритма расчета может меняться, но в нашем анализе важна качественная тенденция и сопоставление в рамках одной и той же расчетной схемы результатов для различных базисных наборов);

– изменение пространственных (длина связи) и электронных (дипольный момент) характеристик фосфорильной связи примерно одинаково при включении в базис 3d-АО как на атоме фосфора, так и на атоме кислорода.

На основании вышесказанного, а также в соответствии с ранее описанными нами представлениями о природе химических связей в фосфорильных соединениях $OPXYZ$ [8], можно сделать следующие обобщения: включение в базис 3d-орбиталей атома фосфора позволяет снять избыточные напряжения вследствие межэлектронной корреляции, проявляющиеся при моделировании строения гипервалентных соединений фосфора в рамках минимального базиса [8]. Включение в базис других вакантных орбиталей фосфора (4s и

Таблица 1. Сравнение результатов расчета молекулы OPH_3 в валентном приближении с результатами расчета, учитывающего все электроны

Количество электронов	$\angle OPH$, град	$r(O=P)$, Å	$r(P-H)$, Å	μ, D
Все электроны	111.7	1.600	1.412	5.46
Валентные электроны	117.0	1.581	1.416	5.62

Таблица 2. Характеристики молекулы OPH_3 по результатам неэмпирических квантово-химических расчетов (комплекс программ HONDO) в базисе 4-31G с добавлением вакантных орбиталей на атомах фосфора и кислорода

Свойство	4-31G	4-31G + 4p(P)	4-31G + 3d(P)	4-31G + 3d(P), 4p(P)	4-31G + 3d(O)	4-31G + 3d(P), 3d(O)
E_t , а. е.	-23.40	-23.40	-23.65	-23.66	-23.47	-23.69
$S(3d\text{-AO})$, а. е.			1.250	1.255	0.228	1.202(P) 0.225(O)
μ , D	5.62	5.78	4.54	4.68	4.66	4.13
$r(\text{P=O})$, Å	1.581	1.585	1.466	1.469	1.480	1.448
$r(\text{P-H})$, Å	1.416	1.407	1.394	1.393	1.415	1.396
$\angle \text{OPH}$, град	117.0	116.4	117.2	117.1	117.6	117.4

Обозначения: E_t – полная энергия, $S(3d\text{-AO})$ – заселенность вакантных $3d\text{-AO}$, μ – дипольный момент.

4p) практически не влияет на результаты расчета (см. табл. 2). Добавка в базис $3d\text{-AO}$ кислорода оказывает локальное влияние, приводя к незначительному понижению полной энергии и сокращению длины связи P=O . Заселенность этих орбиталей невелика. В результате включения в базис $3d\text{-AO}$ фосфора энергия МС понижается на 0.25 а. е., длины всех связей заметно сокращаются, уменьшается энергетическая щель между верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями. Суммарная заселенность этих орбиталей достигает 1.25 а. е. Таким образом, заметное понижение полной энергии МС и сокращение длин связей достигается только при включении в базис $3d\text{-AO}$ фосфора, однако для улучшения описания параметров фосфорильной связи P=O можно рекомендовать включение в базисный набор функций d -типа на атоме кислорода.

В заключение отметим, что заселенность $3d\text{-AO}$ фосфора в гипервалентных соединениях можно оценивать методами рентгеновской спектроскопии. В дополнение к известным работам [9, 10] мы провели несколько измерений рентгеновских $PL_{2,3}$ -спектров ряда молекул типа PXYZ , RPXYZ методом рентгено-флюоресцентного анализа (РФС) и интерпретировали результаты методом ССП $X_\alpha\text{-PW}$ [11]. Результаты этих измерений также указывают на заметную роль $3d\text{-AO}$ фосфора при описании электронного строения гипервалентных соединений фосфора в рамках формализма MO LKAO .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt M.W., Yabushita S., Gordon M.S. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 3. P. 382.
2. Schmidt M.W., Gordon M.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 7. P. 1922.
3. Boatz J.A., Gordon M.S. // J. Comp. Chem. 1986. V. 7. № 3. P. 306.
4. Schneider W., Thiel W., Komornicki A. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 20. P. 5611.
5. Breidung J., Schneider W., Thiel W., Schaefer III H.F. // J. Mol. Spectrosc. 1990. V. 140. № 2. P. 226.
6. Coulson C.A. // Nature. 1969. V. 221. P. 1106.
7. Quantum Chemistry – Basic Aspects, Actual Trends, Proceedings of an International Workshop on Quantum Chemistry, Girona, Spain, 13 - 18 June 1988 // Ed. by R. Garbo. Studies in Physical and Theoretical Chemistry. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 1989. V. 62. P. 59 - 71.
8. Рентгеновские, электронные спектры и химическая связь / Под ред. В.В. Горчакова. Владивосток: Изд-во ДВГУ, 1986. С. 6 - 30.
9. Тополь И.А., Кондратенко А.В., Мазалов Л.Н. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 4. С. 776.
10. Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры и химическая связь. Новосибирск: Наука, 1982. С. 111.
11. Алексейко Л.Н., Щека О.Л., Тополь И.А. и др. ССП- $X_\alpha\text{-PW}$ и рентгеноспектральное исследование электронной структуры фосфорсодержащих соединений: Препринт. Ч. 1, 2. Владивосток: Изд-во ДВО АН СССР, 1990.

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ

УДК (539.192+541.124+541.128):547.412.4

МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ВОДЫ
В ЖИДКОФАЗНОМ ХЛОРИРОВАНИИ ОЛЕФИНОВ

© 1996 г. В. А. Тихомиров*, В. В. Смирнов**, И. В. Ростов*

* Государственный научный центр Российской Федерации

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

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

Поступила в редакцию 17.04.95 г.

Полуэмпирическим методом AM1 выполнен расчет переходных состояний (ПС) реакции присоединения хлора к этилену в газовой фазе и в полярной среде с участием молекулы воды в реакционном комплексе, которая, как предполагалось, оказывает каталитическое влияние на процесс. Найдено, что участие молекул воды действительно понижает энергии ПС, но это влияние оказывается слабым, и вычисленные энергии ПС не объясняют низких энергий активации, наблюдаемых в эксперименте.

Механизм хлорирования олефинов до настоящего времени не может считаться окончательно установленным. Во многом это связано с трудностями экспериментального кинетического исследования: жидкофазное хлорирование может одновременно осуществляться по нескольким конкурирующим маршрутам, к тому же оно проявляет сильную чувствительность к микропримесям воды, кислорода и других веществ. Поэтому перспективным представляется использование квантово-химических методов.

Ранее в работе, посвященной квантово-химическому исследованию жидкофазного хлорирования с учетом влияния растворителя, было рассмотрено комплексообразование хлора с этиленом [1]. Оказалось, что метод AM1 дает описание комплекса в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Возможные пути хлорирования этилена и *цис*-2-бутена рассмотрены с использованием того же метода в работе [2]. Неожиданно оказалось, что в модельном растворителе средней полярности ($\epsilon = 10$) как молекулярной перегруппировке через четырехцентровое переходное состояние (ПС), так и процессу, проходящему через сильно поляризованное ПС, близкое к ионной паре, расчет предсказывает высокие энергетические барьеры. Этот результат заставляет предполагать, что хлорирование олефинов в растворах, характеризующиеся, как известно, небольшими эффективными энергиями активации (от ~ 15 ккал/моль до ~ 0 и даже формально отрицательных величин [3]), реально развивается по каталитическому механизму. Одним из возможных катализаторов жидкофазного галогенирования является вода, присутствующая в микроколичествах даже в тщательно осушенных растворах. Важная роль микропримесей

воды в жидкофазном галогенировании показана в частности в работах [4 - 6].

В настоящей работе представлены результаты расчетов предполагаемого каталитического влияния воды.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В качестве метода расчета выбран полуэмпирический метод AM1 [7, 8]. Расчеты проводились как без учета, так и с учетом влияния среды. При поиске ПС в газовой фазе седловые точки на поверхности потенциальной энергии идентифицировались по наличию одного отрицательного собственного значения матрицы вторых производных по геометрическим параметрам. Процедура учета эффектов растворителя детально описана ранее [9 - 11]. Свойства растворителя учитываются в расчете через диэлектрическую проницаемость ϵ и эмпирическую константу S . Их величины приняты равными $\epsilon = 10$ (типично для растворителей, в которых проводится хлорирование) и $S = 1.2$. При расчете в растворителе в полость помещалась супермолекула $H_2C = CH_2 + Cl_2 + H_2O$. ПС реакций в растворителе устанавливалось по положению седловой точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), которая вычислялась путем добавления к энергиям структур, представляющих точки ППЭ реакции в газовой фазе, энергий сольватации этих же структур [2].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система хлор-этилен при увеличении расстояния Cl-Cl поляризуется таким образом, что положительный заряд сосредоточивается на этиленовом фрагменте, отрицательный - на удаленном

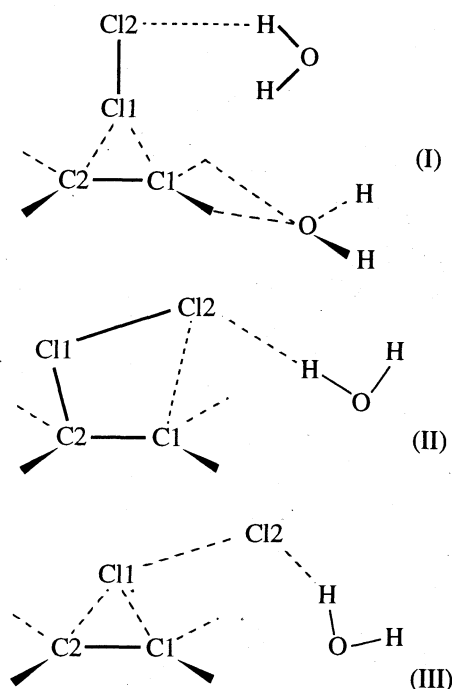


Рис. 1.

атоме хлора. Естественно предположить, что энергетический выигрыш достигается при взаимодействии этой системы с водой как акцептором электрона с образованием водородной связи $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$, а также при взаимодействии ее с водой как донором электронов, ориентирующей атомом кислорода к положительно заряженным атомам H этиленового фрагмента, как показано на рис. 1 (схема I). Именно такова геометрия комплекса хлор-этилен-две молекулы воды, рассчитанного методом АМ1 в газовой фазе. Он имеет энергию стабилизации относительно изолированных фрагментов, равную -2.2 ккал/моль. Геометрия фрагмента хлор-этилен в комплексе с молекулами воды почти в точности совпадает с

геометрией аксиального комплекса без воды, энергия стабилизации которого составляет -1.2 ккал/моль [1]. Расстояния $\text{C}-\text{Cl}$ до ближайшего атома Cl составляют 2.59 Å, $\text{H}-\text{Cl}$ 2.90 Å, $\text{C}-\text{O}$ (донорной молекулы воды) — 4.06 Å, дополнительная по сравнению с комплексом без молекул воды поляризация незначительна. Энергетический выигрыш почти целиком достигается за счет образования водородной связи $\text{Cl}\cdots\text{H}-\text{O}$, взаимодействие со второй молекулой воды согласно расчету практически отсутствует. Энергия стабилизации комплекса хлор-этилен-одна (акцепторная) молекула воды составляет -2 ккал/моль. Общие геометрические параметры комплексов с одной и с двумя молекулами воды практически совпадают. Они приведены в табл. 1. Дальнейшие расчеты проводились для системы с одной молекулой воды.

Естественно предположить, что влияние воды, столь незначительное в молекулярном комплексе, на ПС реакции присоединения окажется сильнее. Это предположение согласуется с оценочными расчетами энергий систем хлор-этилен и хлор-этилен-вода без учета влияния растворителя в зависимости от расстояния $\text{Cl}-\text{Cl}$. В качестве исходных были использованы структуры комплексов. Результаты приведены в табл. 2. Как следует из этих оценок, влияние воды мало в неполярной системе и растет с увеличением длины и поляризации связи $\text{Cl}-\text{Cl}$. Понижение энергии на расстояниях $\text{Cl}-\text{Cl}$, равных $2.8 - 3.0$ Å (характерные расстояния в ПС ионного механизма), составляет $10 - 12$ ккал/моль. Кроме того, заметно увеличивается поляризация связи $\text{Cl}-\text{Cl}$, что могло бы дополнительно привести к понижению энергии при учете влияния полярной среды.

ПС молекулярного механизма присоединения хлора к этилену в газовой фазе с участием молекулы воды изображено на схеме II, энергия и геометрические параметры его приведены в табл. 1 вместе с данными для некаталитического (т.е. без

Таблица 1. Энергии (E , ккал/моль) относительно изолированных реагентов, длины связей (Å) и заряд на атоме $\text{Cl2}(q, \text{ а. е.})$ комплексов хлор-этилен и ПС реакции присоединения без [2] и с участием одной молекулы воды

Структура	E	$\text{C1}-\text{C2}$	$\text{C2}-\text{Cl1}$	$\text{Cl}-\text{Cl}$	$\text{C1}-\text{Cl2}$	$\text{Cl2}-\text{H}$	$-q$
Некаталитический комплекс	-1.2	1.33	2.67	1.93	4.55	-	0.063
Комплекс с одной молекулой воды	-2.0	1.33	2.61	1.93	4.51	2.93	0.081
ПС некаталитического присоединения (I)	56.3	1.43	1.89	2.09	2.36	-	0.155
ПС присоединения с одной молекулой воды (I)	53.8	1.42	1.89	2.10	2.41	2.66	0.204
ПС некаталитического присоединения (II)	70.2	1.46	1.84	2.55	2.74	-	0.732
ПС присоединения с одной молекулой воды (II)	60.2	1.45	1.83	2.60	2.83	2.05	0.776
ПС некаталитического присоединения (III)	45.3	1.45	1.88	2.85	3.28	-	0.963
ПС присоединения с одной молекулой воды (III)	41.0	1.45	1.85	2.95	3.39	1.95	0.926

Примечание. I — молекулярный механизм в газовой фазе, II — ионный механизм в газовой фазе, III — ионный механизм сольватацией.

участия молекул воды) присоединения [2]. Как видно из табл. 2, геометрические параметры фрагментов хлор–этилен в обоих расчетах совпадают. Близкими оказываются также их электронные распределения. Понижение барьера при участии воды составляет всего 2.5 ккал/моль. Энергия ПС молекулярного механизма присоединения в растворителе (53.8 ккал/моль) совпадает с энергией ПС некаталитической реакции. Расчет подтверждает предварительные оценки.

ПС ионного механизма присоединения хлора к этилену в газовой фазе с участием молекулы воды изображено на схеме III, энергия и геометрические параметры его приведены в табл. 1 вместе с данными для некаталитического присоединения [2]. В этом случае влияние воды заметно сильнее. Энергия ПС понижается на 10 ккал/моль при практически неизменной геометрии. И все же такого понижения недостаточно, чтобы изменить выводы из наших прежних расчетов [2]. Более того, в растворителе влияние воды вопреки ожиданию дальнейшего понижения энергии ПС в связи с увеличением его поляризации на самом деле оказывается еще меньше. В табл. 1 приведены также результаты расчета ПС ионного механизма (с сольватацией) в среднеполярном растворителе ($\epsilon = 10$). Взаимодействие с молекулой воды согласно расчету понижает энергию ПС реакции присоединения с учетом влияния среды всего на 4.3 ккал/моль. Ослабление эффекта влияния воды в этом случае происходит в результате абсолютного и относительного уменьшения энергии сольватации системы. Во-первых, увеличение поляризации системы с участием молекулы воды действительно увеличивает энергию сольватации, но увеличение размера полости ее уменьшает. В результате этих противоположных эффектов энергия сольватации в системе с молекулой воды (–28.6 ккал/моль) оказывается на 2.7 ккал/моль меньше, чем в той же системе без участия воды. Во-вторых, еще на 4 ккал/моль понижается энергия изолированных частиц, если учесть сольватацию молекулы воды.

Итак, расчеты показывают, что каталитический эффект микропримесей воды мал, и найденная высота потенциального барьера в полярной среде остается много выше экспериментальных энергий активации. Хотя вопрос об адекватности современных полуэмпирических методов квантовой химии при расчетах хлорирования олефинов остается открытым [2], эффект участия молекулы воды в реакционном комплексе, по-видимому, здесь оценивается правильно. Расчет методом РМЗ [12] дает следующие результаты. Участие молекулы воды в ПС молекулярного механизма присоединения хлора к этилену понижает его энергию от 41.9 до 39.7 ккал/моль. Энергия ПС ионного механизма в газовой фазе понижается от 50.5 до 40.2 ккал/моль. При более низких абсо-

Таблица 2. Относительные энергии (E , ккал/моль) и заряд (q , а. е.) на атоме Cl2 в системе хлор–этилен (1) и хлор–этилен с одной молекулой воды (2) в зависимости от расстояния $R(\text{Cl}-\text{Cl})$

$R, \text{Å}$	1		2	
	E	$-q$	E	$-q$
2.0	3.2	0.085	1.5	0.151
2.2	20.4	0.165	16.9	0.247
2.4	39.6	0.238	33.7	0.379
2.6	55.4	0.428	46.9	0.532
2.8	68.5	0.542	58.1	0.627
3.0	79.9	0.616	67.9	0.694

лютных величинах барьеров, которые дает метод РМЗ, относительное влияние молекулы воды в реакционном комплексе оказывается равным рассчитанному методом АМ1. Геометрические параметры обоих ПС, вычисленные методами АМ1 и РМЗ почти совпадают.

На этом основании мы провели оценку энергии ПС реакции присоединения хлора к этилену в растворителе с $\epsilon = 10$ с использованием метода РМЗ. Были вычислены энергии седловых точек потенциальных поверхностей этой реакции, найденных с использованием метода АМ1, как без, так и с участием молекулы воды в реакционном комплексе. Они оказались равными соответственно 26.7 и 27.3 ккал/моль. Повышение энергии на 0.6 ккал/моль, скорее всего, – артефакт, связанный с неточностью принятой геометрии, но с расчетом методом АМ1 согласуется то, что влияние молекулы воды, заметное в газовой фазе, в растворителе сильно ослаблено. Во всяком случае участие молекул воды в реакционном комплексе не компенсирует превышения вычисленных барьеров над экспериментальными величинами энергий активации реакций хлорирования олефинов, достигающее 20–40 ккал/моль. Скорее всего, каталитический эффект воды – не единственный и не главный фактор, способствующий реакциям хлорирования олефинов. Ряд экспериментальных результатов это подтверждает. Показано [5, 6], что вода сама по себе оказывает не слишком сильный каталитический эффект на галогенирование олефинов и диенов в среде четыреххлористого углерода. Действительно сильным катализатором является ассоциат воды и образующегося на начальной стадии реакции в виде побочного продукта галогеноводорода. В этом ассоциате, содержащем не менее трех молекул, атом галогена несет, вероятно, значительный отрицательный заряд, что делает ассоциат потенциально сильным нуклеофильным катализатором. Механизм хлорирования непредельных соединений в присутствии систем, содержащих отрицательно

заряженный галоген, мы предполагаем исследовать.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-4276) и Международного научного фонда (проект M2G000).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов В.В., Тихомиров В.А., Чудинов Г.Э. // Журн. структур. химии. 1993. Т. 34. № 4. С. 14.
2. Тихомиров В.А., Судаков А.В., Ростов И.В. и др. // Журн. физ. химии. В печати.
3. Сергеев Г.Б., Смирнов В.В. Молекулярное галогенирование олефинов. М.: Изд-во МГУ, 1985. 240 с.
4. Сергеев Г.Б., Смирнов В.В., Ростовщикова Т.Н. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 1047.
5. Смирнов В.В., Мирошниченко А.Н., Шилина М.И. // Там же. 1990. Т. 31. С. 553.
6. Смирнов В.В., Мирошниченко А.Н., Шилина М.И. // Там же. 1990. Т. 31. С. 558.
7. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. № 13. P. 3902.
8. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G. // J. Mol. Struct. 1988. V. 180. P. 1.
9. Chudinov G.E., Napolov D.V., Basilevsky M.V. // Chem. Phys. 1992. V. 160. P. 41.
10. Базилевский М.В., Чудинов Г.Э., Наполов Д.В. // Хим. физика. 1992. Т. 11. С. 691.
11. Basilevsky M.V., Chudinov G.E., Napolov D.V., Timofeeva L.M. // Chem. Phys. 1993. V. 173. P. 345.
12. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209.

ПИСЬМА
В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.11

К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТРИИОДИДОВ ЛАНТАНИДОВ

© 1996 г. В. Я. Леонидов, М. Ю. Фуркалюк

Российская академия наук, Институт высоких температур, Москва

Поступила в редакцию 01.03.95 г.

На основании полученных авторами экспериментальных данных обсуждены закономерности изменения энтальпий образования ($\Delta_f H^\circ$) кристаллических трииодидов лантанидов в зависимости от порядкового номера редкоземельного металла в Периодической системе элементов. Методом интерполяции выполнен приближенный расчет значений $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К) для $DyI_3(k)$, $HoI_3(k)$ и $TmI_3(k)$. Сделан вывод о целесообразности нового экспериментального определения указанных величин.

В последние годы в Термоцентре Российской академии наук при использовании калориметра растворения с изотермической оболочкой и выбранных термохимических циклов реакций были получены следующие значения энтальпий образования [1 - 3]:

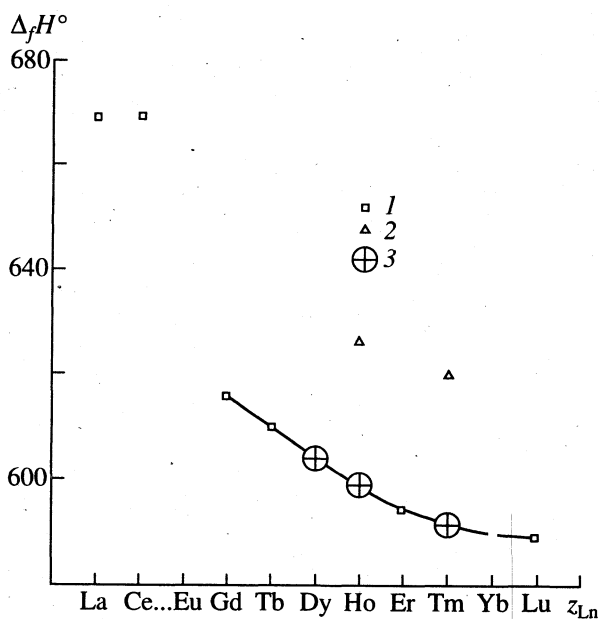
Соединение	$CdI_3(k)$	$TbI_3(k)$	$ErI_3(k)$	$LuI_3(k)$
$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	615.7 ± 1.1	610.0 ± 1.1	594.2 ± 1.1	589.0 ± 1.0

В результате совместной работы с голландскими исследователями из Энергетического центра Нидерландов методом калориметрии растворения были определены значения $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К) для $LaI_3(k)$ и $CeI_3(k)$, равные соответственно -668.9 ± 1.2 и -669.3 ± 0.8 кДж/моль [4].

Согласно полученным данным (рисунок), в ряду трииодидов "тяжелых" лантанидов наблюдается монотонное изменение значений $\Delta_f H^\circ$ ($LnI_3, k, 298.15 K$), где Ln – редкоземельный металл (РЗМ), при переходе от GdI_3 к ErI_3 и далее к LuI_3 , причем отрицательные значения энтальпий образования LnI_3 по абсолютной величине несколько уменьшаются с ростом порядкового номера РЗМ (z_{Ln}) в Периодической системе элементов. В случае трииодидов "легких" лантанидов для многих из них надежные значения $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К) отсутствуют, однако можно предположить, что в направлении от LaI_3 к SmI_3 будет наблюдаться тенденция к более или менее монотонному уменьшению отрицательных значений энтальпий образования. Такое заключение основано, в частности, на ходе изменения значений $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К) для трихлоридов соответствующих РЗМ [6].

Хотя значения энтальпий образования $EuI_3(k)$ и $YbI_3(k)$ экспериментально не определялись, можно ожидать, что именно в этих точках будет наблюдаться заметное отклонение от монотонного

характера зависимости $\Delta_f H^\circ$ ($LnI_3, k, 298.15 K$) = $f(z_{Ln})$. Это предположение обусловлено особенностями электронного строения Eu и Yb, у которых 4f-электронная оболочка заполнена либо наполовину (Eu), либо полностью (Yb), а на 5d-оболочке электронов вообще нет. Электронные же конфигурации f^7 (Eu) и f^{14} (Yb) отличаются особой устойчивостью. В случае трифторидов РЗМ аналогичное "нарушение" хода кривой $\Delta_f H^\circ$ ($LnF_3, k, 298.15 K$) = $f(z_{Ln})$ в точках, отвечающих EuF_3 и YbF_3 , отмечалось в работе [7]. За исключением упомянутых данных по величинам



Зависимость энтальпий образования трииодидов лантанидов ($\Delta_f H^\circ$ ($LnI_3, k, 298.15 K$), кДж/моль) от порядкового номера РЗМ: 1 – экспериментальные данные авторов настоящей работы, 2 – экспериментальные данные Лежава [5], 3 – результаты расчета методом интерполяции.

$\Delta_f H^\circ$ (EuI_3 , к, 298.15 К) и $\Delta_f H^\circ$ (YbI_3 , к, 298.15 К), вряд ли есть основания ожидать каких-либо других отклонений от монотонного характера зависимости $\Delta_f H^\circ$ (LnI_3 , к, 298.15 К) = $f(z_{\text{Ln}})$. Поэтому полученные в наших работах значения энтальпий образования $\text{LnI}_3(\text{к})$, где $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Lu}$, позволяют приближенно оценить соответствующие величины для триодидов других “тяжелых” лантанидов.

В результате выполненной интерполяции с использованием полинома третьей степени (см. рисунок) были найдены следующие значения энтальпий образования кристаллических LnI_3 (кДж/моль): -604 (DyI_3), -599 (HoI_3) и -592 (TmI_3). Погрешности полученных величин оцениваются нами в $\pm(5 - 6)$ кДж/моль. При использовании метода линейной интерполяции рассчитанные значения $\Delta_f H^\circ$ (298.15 К) для указанных триодидов оказались достаточно близки к приведенным выше (разница не превышала 2 - 3 кДж/моль).

Следует отметить, что найденные при этом значения энтальпий образования триодидов гольмия и тулия оказались существенно менее отрицательными, чем результаты измерений тех же величин, выполненных в 1993 г. в лаборатории термодинамики МГУ (экспериментально было получено: $\Delta_f H^\circ$ (HoI_3 , к, 298.15 К) = -626.3 ± 1.9 кДж/моль; $\Delta_f H^\circ$ (TmI_3 , к, 298.15 К) = -619.7 ± 2.3 кДж/моль [5]). Найти объяснение указанному “несоответствию” в настоящее время не представляется возможным. Для внесения ясности в этот вопрос и установления надежных значений энтальпий образования $\text{HoI}_3(\text{к})$ и $\text{TmI}_3(\text{к})$, по-видимому, требуется проведение новых экспериментальных измерений.

Укажем также, что в 1991 г. была опубликована работа Струка и Баглио [8], в которой

выполнены оценки энтальпий образования тригалогенидов РЗМ с использованием цикла Борна-Габер. Результаты этих оценок рекомендуются авторами [8] в качестве наиболее предпочтительных из известных данных по величинам $\Delta_f H^\circ$ ($\text{Ln}\Gamma_3$, к, 298.15 К), где Γ – галоген. Однако сравнение упомянутых рекомендаций [8] со значениями $\Delta_f H^\circ$ (LnI_3 , к, 298.15 К), установленными нами экспериментально, показывает, что имеет место значительное расхождение, достигающее 20 - 30 кДж/моль. Поэтому представляется, что к принятым в работе [8] значениям энтальпий образования кристаллических тригалогенидов лантанидов следует относиться с осторожностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фуркалюк М.Ю., Ефимов М.Е., Горюшкин В.Ф. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 5. С. 1180.
2. Фуркалюк М.Ю., Леонидов В.Я., Горюшкин В.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. № 7. С. 1361.
3. Фуркалюк М.Ю., Леонидов В.Я., Горюшкин В.Ф. // Там же. 1993. Т. 67. № 9. С. 1947.
4. Furkaliuk M.Yu., Booiij A.S., Cordfunke E.H.P. // J. Chem. Thermodyn. In press.
5. Лежава С.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1993.
6. Термические константы веществ. Вып. 8. Ч. 1 и 2 / Отв. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1978.
7. Резухина Т.Н., Холохонова Л.И. // Химическая термодинамика (экспериментальные исследования) / Под ред. Я.И. Герасимова, П.А. Акишина. М.: Изд-во МГУ, 1984. С. 107 - 156.
8. Struck C.W., Baglio J.A. // High Temp. Sci. 1991. V. 31. № 3. P. 209.

**РЕЦЕНЗИЯ НА КНИГУ “ТЕРМИЧЕСКИЕ ПЛАЗМЫ.
ОСНОВЫ И ПРИЛОЖЕНИЯ”. Т. 1**

**(M.I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender. Thermal Plasmas.
Fundamentals and Applications. V. 1. N.Y.; L.: Plenum Press, 1994. 452 p.)**

Книга адресована исследователям и практикующим инженерам в области плазменной технологии, а также студентам и аспирантам. Первая часть двухтомного издания содержит фундаментальные основы физики плазмы, газовой электроники, теории термодинамических и транспортных свойств плазмы, в то время как второй том посвящен технологическим аспектам.

В целом книга представляет справочное издание, позволяющее читателю ориентироваться в данной области знания, находящейся на перекрестке атомной и молекулярной физики, статистической термодинамики, высокотемпературной химической кинетики и материаловедения.

Первый том содержит восемь глав и обширное приложение – таблицы термодинамических и транспортных свойств некоторых газов (аргона, гелия, водорода, азота, кислорода) и газовых смесей при атмосферном давлении и температурах от 500 до 24000 К.

В главе 1 дано определение плазменного состояния, описаны методы генерации плазмы и принципы ее технологического использования. Глава 2 посвящена основам атомной и молекулярной теории основных и возбужденных состояний ядерно-электронных систем. Глава 3 содержит сведения об элементарных процессах в плазме и кинетических уравнениях. Глава 4 – о газовых разрядах и основах газовой электроники. Далее в главе 5 приведены выводы основных уравнений, определяющих состояние плазмы, а главы 6 и 7 описывают термодинамические и транспортные свойства. Глава 8 посвящена радиационным явлениям в плазме.

В книге собрано большое число библиографических ссылок. Удачное построение материала, а также ясное и четкое изложение делают книгу достаточно привлекательной для широкого круга физикохимиков.

А.В. Немухин

**РЕЦЕНЗИЯ НА СБОРНИК ОБЗОРОВ
“КАТИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА:
АНАЛИТИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА”**

**(Cationic surfactants: analytical and biological evaluation /
Ed. by J. Cross, E.J. Singer. N.Y.: Marcel Dekker, 1994)**

Данный тематический сборник является составной частью триады, посвященной катионным поверхностно-активным веществам (ПАВ) и включающей уже вышедшие в этой серии сборники обзоров “Катионные поверхностно-активные вещества”, “Органическая химия” (т. 34) и “Физическая химия” (т. 37).

Сборник состоит из двух частей. Первая часть содержит три обзора по биологическим свойствам катионных ПАВ: биологической активности и токсичности (главным образом по их антимикробному действию), а также нахождению в ок-

ружающей среде. Во второй части рассмотрены химические и физико-химические методы анализа катионных ПАВ (семь обзоров).

Книги данной серии характеризуются добротностью подбора материалов и квалифицированным их изложением, поэтому имеют заслуженно высокую репутацию в соответствующей научной аудитории и рассматриваются как справочная литература.

В переводе на русский язык необходимости нет.

А.В. Левашов

СООБЩЕНИЕ О ВТОРОМ ИЗДАНИИ КНИГИ “ВЕЛИЧИНЫ, ЕДИНИЦЫ, СИМВОЛЫ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ”

В 1993 г. Комиссия по величинам, единицам и символам Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) выпустила 2-е издание справочника “Величины, единицы, символы в физической химии” [1]. Первое издание вышло в 1988 г., Комиссия по номенклатуре ИЮПАК НКСХ (сейчас российских – НКРХ) перевела этот сборник и издала на русском и английском языках в том же 1988 г. [2].

Второе издание – расширенная и исправленная версия предыдущего издания. Исправления основаны на недавнем решении Bureau International des Poids et Mesures [3], новых рекомендациях ИЮПАП [4], новых международных стандартах ISO-31 [5], рекомендациях других комиссий ИЮПАК и многочисленных замечаниях, полученных от химиков всего мира. Больше всего были переработаны разделы: 2.4 “Квантовая механика и квантовая химия”, 2.7 “Электромагнитное излучение” и 2.12 “Химическая кинетика”, чтобы включить величины, используемые в быстро развивающихся областях квантово-химических расчетов, лазерной физики и рассеяния молекулярного пучка. В настоящем издании добавлены раздел 3.9 “Безразмерные величины”, а также предметный указатель, список сокращений и акронимов, используемых в физической химии.

В книге впервые даются следующие определения экстенсивной и интенсивной величин: “Величина, чье значение можно получить сложением значений составляющих, называется экстенсивной, примерами служат масса m , объем V , энергия Гиббса G . Величина, чье значение не зависит от размера системы, называется интенсивной, например, температура T , давление p , химический потенциал (парциальная молярная энергия Гиббса) μ ”.

ISO [5a] рекомендует давать систематические названия физических величин, полученных делением на массу, объем, площадь и длину, используя прилагательные массовый, объемный, поверхностный и массовый соответственно. Так, например, удельный объем называется массовым, а плотность заряда на поверхности – поверхностным зарядом.

Особенные трудности возникают при переводе главы 8 “Сокращения и акронимы”. Список их достаточно велик, многие из них редко встречаются в литературе, особенно русскоязычной. Авторы справочника рекомендуют использовать их умеренно. Если они не являются хорошо установленными (например, ЯМР, ИК), их следует определить один раз в статье, но следует избегать в заглавиях и аннотациях. Сокращения, используемые для обозначения физических величин, следует заменить, если это возможно, рекомендуемым символом этой величины (например, E_i лучше, чем ЭИ для энергии ионизации, для массовой плотности лучше использовать символ ρ и т.д.).

Все дополнения и изменения, которые были включены во 2-е издание, переведены на русский язык и в настоящее время русские термины обсуждаются членами Комиссии. Для обсуждения материала более широким кругом химиков предполагается депонировать текст, чтобы все заинтересованные ученые могли прислать свои замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Quantities, Units and symbols in Physical Chemistry. IUPAC. 2 ed. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1993.
2. Номенклатурные правила ИЮПАК. Т. 6. Физическая химия. Фотохимия. М.: ВИНТИ, 1988.
3. Bureau International des Poids et Mesures, Le Systeme International d'Unites (SI), 6th French and English Edition. Sevres: BIPM, 1991.
4. Cohen E.R., Giacomo P. Symbols, Units, Nomenclature and Fundamental Constants in Physics. 1987 Revision. Document I.U.P.A.P.-25 [IUPAP-SUNAMCO 87-1] also published in: Physica. 1987. V. 146A. P. 1 - 68.
5. International Standards ISO
International Organization for Standardization, Geneva
(a) ISO 31-0: 1992. Quantities and Units. Part 0. General Principles Units and Symbols.
(b) ISO 31-1: 1992. Quantities and Units. Part 1. Space and Time.
(c) ISO 31-2: 1992. Quantities and Units. Part 2. Periodic and Related Phenomena.
(d) ISO 31-3: 1992. Quantities and Units. Part 3. Mechanics.

- (e) ISO 31-4: 1992. Quantities and Units. Part 4. Heat.
- (f) ISO 31-5: 1992. Quantities and Units. Part 6. Electricity and Magnetism.
- (g) ISO 31-6: 1992. Quantities and Units. Part 6. Light and Related Electromagnetic Radiations.
- (h) ISO 31-7: 1992. Quantities and Units. Part 7. Acoustics.
- (i) ISO 31-8: 1992. Quantities and Units. Part 8. Physical Chemistry and Molecular Physics.
- (j) ISO 31-9: 1992. Quantities and Units. Part 9: Atomic and Nuclear Physics.
- (h) ISO 31-10: 1992. Quantities and Units. Part 10: Nuclear Reactions and Ionizing Radiations.
- (m) ISO 31-11: 1992. Quantities and Units. Part 11: Mathematical Signs and Symbols for Use in the Physical Sciences and Technology.
- (n) ISO 31-12: 1992. Quantities and Units. Part 12: Characteristic Numbers.
- (o) ISO 31-13: 1992. Quantities and Units. Part 13: Solid State Physics.
6. ISO 1000: 1992, SI Units and Recommendations for the Use of Their Multiples and of Certain Other Units.

Н.А. Голубкова

*Комиссия по номенклатуре ИЮПАК
Национального комитета российских химиков*

Сдано в набор 27.07.95 г.

Подписано к печати 26.10.95 г.

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 183 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 751 экз.

Зак. 3352
